

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Ю. А. Родионов



ЛАНЬ



E.LANBOOK.COM

Ю. А. РОДИОНОВ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Учебное пособие



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2021 •

УДК 54:621.38
ББК 32.85я73

Р 60 **Родионов Ю. А.** Химические технологии в производстве микро-электромеханических систем : учебное пособие для вузов / Ю. А. Родионов. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 220 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5788-5

Рассмотрены основные положения общей и физической химии в технологических процессах интегральных микросхем и микроэлектромеханических систем. Основное внимание уделено химическим процессам в серийном производстве микро- и наноэлементов, материалам и оборудованию, обеспечивающему данные процессы. Приводятся конкретные технологические процессы химической подготовки и обработки технологических слоёв и их особенности в серийном производстве.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата и магистратуры «Электроника и нанoeлектроника», «Конструирование и технология электронных средств».

УДК 54:621.38
ББК 32.85я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2021
© Ю. А. Родионов, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) представляют собой объединение трех элементов твердотельной электроники: 1) датчики (информационные преобразователи энергии неэлектрических явлений и величин (давление, температура, влажность, ...) в электрический сигнал); 2) интегральные микросхемы (ИМС), обеспечивающие обработку электрического сигнала, имеющего три параметра (напряжение, ток, частоту), что сегодня не представляет принципиальных трудностей ввиду огромного опыта в этой области; 3) актюаторы (преобразователи электрической энергии в механическую (выключатели, устройства поворота, изгиба, ...)).

Каждый из указанных элементов, в свою очередь, построен на технологических слоях (полупроводниковых, проводящих и диэлектрических). Эти слои всех трех элементов создаются практически одинаковыми технологиями. Однако толщина этих слоев варьируется от нанометров до долей микрон (в ИМС) и от долей микрона до сотен микрон (в датчиках и актюаторах). Это обуславливает разные технологические варианты производства (высокотемпературные, вакуумно-плазменные, электрохимические, ...) и имеет свои особенности.

В настоящее время по степени интеграции и минимальным размерам топологии ИМС практически подходят к пределу реальной возможности их изготовления, и из-за повышенного тепловыделения МЭМС вынуждена переходить с 2D- на 3D-структуры корпусирования.

Все это приводит к тому, что ужесточаются требования к размерам повреждающих дефектов, а их возможная концентрация в технологическом пространстве увеличивается.

Несмотря на значительные усилия по обеспечению чистоты производственных помещений, рабочих газов, технологических растворов, а также достижения в области снижения уровня загрязняющих частиц от оборудования и оснастки, химическая обработка подложек и технологических слоев остается ключевым процессом, влияющим на эффективность производства ИМС и МЭМС.

Снизить уровень дефектности слоев можно только при условии качественного выполнения операций химической обработки. Это, в свою очередь, осуществимо лишь при правильном выборе состава технологических растворов, оптимальных режимов проведения процессов и соответствующих методик контроля качества выполнения операций.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

1.1. Деионизованная вода

Получение чистой воды в технологии изготовления интегральных микросхем является очень важным и серьезным вопросом. Качество деионизованной воды, которая является самой важной технологической жидкостью, определяет качество и надежность изготавливаемой продукции. В технологии изготовления интегральных микросхем деионизованная вода используется для приготовления технологических растворов, протирки технологического оборудования, стирки технологической одежды, а также служит основным промывочным реагентом для удаления с поверхности полупроводниковой пластины химических веществ, используемых в технологическом процессе в качестве технологических растворов и образующихся в процессе взаимодействия химических растворов с технологическим слоем или примесью на поверхности пластины. Деионизованная вода — жидкость высокой степени чистоты, так как из нее практически полностью удалены соли металлов, растворенные газы, примеси механических веществ, микроорганизмы.

В настоящее время средний уровень чистоты деионизованной воды составляет 99,9999%, что соответствует концентрации остаточных ионов $2 \cdot 10^{-6}\%$ или уровню удельного сопротивления 17–18 МОм·см. (Удельное сопротивление теоретически чистой деионизованной воды при температуре 25°C составляет 18,24 МОм·см.)

Сверхчистая вода является сильным растворителем, и это приводит к положительным и отрицательным моментам в процессе ее использования.

Положительные моменты: деионизованная вода растворяет практически все химические соединения, адсорбированные на поверхности пластин.

Отрицательные моменты: сверхчистая вода может собирать грязь из распределительной системы (трубопроводов, ионообменных смол, фильтродержателей, ванн и т. д.), растворять и уносить с собой вещества пластмассовых магистралей воды, что приводит к ухудшению качества обрабатываемых изделий.

1.1.1. Требования к качеству деионизованной воды

В мировой практике не установлены однозначные количественные характеристики, соответствующие термину «ультрачистая вода». В разных странах и даже в одной стране существует несколько стандартов, определяющих качество деионизованной воды для электронной промышленности. В таблице 1.1 приведено сравнение спецификаций ASTM (Американское общество по испытанию материалов) и SEMI (Институт полупроводниковых материалов и оборудования США) на сверхчистую воду.

В Японии существует определенная взаимосвязь между степенью интеграции микросхем и параметрами воды, применяемой при производстве этих микросхем. В таблице 1.2 приведен пример подобной взаимосвязи.

Таблица 1.1

Сравнительные данные по требованию к качеству деионизированной воды для электронной промышленности США в соответствии со стандартами ASTM и SEMI

Контролируемый параметр	Единица измерения	ASTM тип E-1	SEMI Super Quality
Удельное сопротивление	МОм·см	18 (90% времени)	17
SiO ₂ (общее)	ppb	5	5
Число частиц размером более 1 мкм	шт./мл	2	1
Живые организмы	шт./100 мл	100	50
Углерод органический (ТОС)	ppb	50	75
Медь	ppb	1	2
Хлориды	ppb	2	20
Калий	ppb	2	1
Натрий	ppb	1	1
Цинк	ppb	5	1
Общее количество твердых веществ	ppb	10	15

Таблица 1.2

Качество ультрачистой воды, применяемой для производства микросхем в Японии

Контролируемый параметр	Степень интеграции			
	64 Кбит	256 Кбит	1 Мбит	4 Мбит
Удельное сопротивление (МОм·см)	15–16	17–18	17,5–18,0	18,0
Микрочастицы (шт./мл)	0,2 мкм 50–150	0,2 мкм 30–50	0,1 мкм 10–20	0,1 мкм 5–10
Бактерии (шт./100 мл)	50–100	5–20	1–5	1
Общий органический углерод (ppb)	50–200	50–100	30–50	20–30
SiO ₂ (ppb)	20–30	10	5	5
Растворенный кислород (ppb)	100	100	50–100	50

Требования отечественных стандартов, определяющих качество деионизированной воды марки А, применяемой для работы с полупроводниковыми пластинами в электронной промышленности, приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Требования отечественных стандартов к качеству деионизированной воды марки А

Контролируемый параметр	Максимально допустимое значение
Удельное сопротивление при $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, (МОм·см)	18,0
Перманганатная окисляемость в пересчете на кислород (ppb)	200
Кремниевая кислота (ppb)	9
Железо (ppb)	2
Медь (ppb)	2
Микрочастицы размером 2 мкм (шт./мл), не более	10
Бактерии (шт./мл)	1

Из данных таблиц 1.1–1.3 видно, что требования к качеству сверхчистой воды, применяемой для производства интегральных микросхем, разных стандартов имеют различия. Очевидно, что требования отечественных стандартов менее жесткие по допустимой величине значений контролируемых параметров и по количеству параметров, подлежащих контролю.

Значения количества примесей в деионизованной воде, приведенные в таблицах 1.1 и 1.2, могут служить опорными значениями при определении качества воды для соответствующей степени интеграции изготавливаемых микросхем.

Создавая источник сверхчистой воды для производств по изготовлению интегральных микросхем, необходимо ставить перед собой двойную задачу: очищать воду до требуемого уровня чистоты, а затем следить за тем, чтобы сверхчистая вода подавалась в место ее использования без потерь качества. Для осуществления такой задачи существует три вида систем (технологий): очистительная система, которая создает сверхчистую воду; распределительная система, которая подает эту сверхчистую воду в место ее использования; система контроля качества воды на разных этапах ее изготовления и распределения.

1.1.2. Получение деионизованной воды

Технология получения деионизованной воды при любой схеме ее реализации состоит из четырех основных этапов: предварительной обработки, деионизации, хранения и финишной деионизации.

Принцип деионизации представлен на рисунке 1.1. Типичная внутрипроизводственная система очистки для получения сверхчистой воды приведена на рисунке 1.1.



Рис. 1.1

Блок-схема типичной внутрипроизводственной системы для получения сверхчистой воды

Системы для получения деионизованной воды по схеме, указанной на рисунке 1.1, как правило, высокопроизводительные и требуют значительных финансовых затрат. Для решения вопроса по обеспечению одной или нескольких единиц технологического оборудования существуют локальные системы финишной очистки деионизованной воды. Эти системы имеют свой накопительный резервуар, четырехпозиционный блок для патронных фильтров и измеритель удельного сопротивления воды (рис. 1.2).

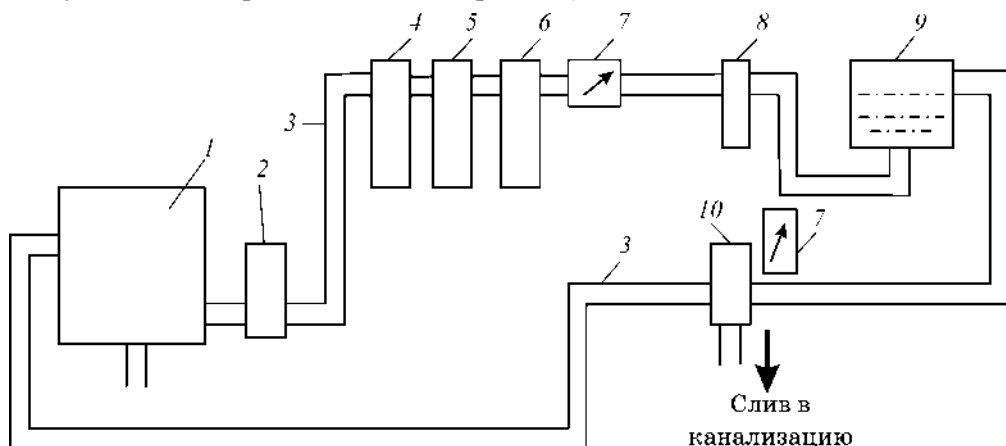


Рис. 1.2

Вид локальной системы фильтрации воды:

1 — накопительная емкость; 2 — водяной насос; 3 — трубопровод; 4 — фильтр предварительной очистки; 5 — фильтр очистки от углеродсодержащей органики; 6 — фильтр смешанного действия; 7 — измеритель удельного сопротивления; 8 — фильтр тонкой очистки; 9 — потребитель; 10 — система возврата воды на повторное использование.

Фильтрация воды в локальной системе производится через:

- фильтр предварительной очистки;
- фильтр очистки от углеродсодержащей органики (патрон заполнен специальной смесью на основе активированного угля);
- фильтр смешанного действия (патрон заполнен смесью катионита и анионита в определенном соотношении);
- фильтр тонкой очистки.

Рассмотрим более подробно стадии получения сверхчистой воды. Системы предварительной очистки используют сырую воду и создают в ней определенные условия, благодаря которым более эффективно работает главная очистительная система. Большинство из используемых на данной стадии очистки воды методов предназначены для удаления из водопроводной воды примесей, которые могут присутствовать в виде частиц, органических соединений, коллоидов или растворенных солей.

Основное назначение операции предварительной очистки — улучшение качества воды, поступающей на установку обратного осмоса (весьма дорогостоящую), с целью увеличения долговечности и эффективности мембран последней. Точная конструкция модуля предварительной обработки определяется как характеристиками источника сырой воды, так и конструкцией главной очи-

стительной системы. При предварительной очистке используются такие методы, как фильтрация через различные среды, адсорбция, ультрафильтрация, удаление органических веществ и размягчение путем катионообмена или добавления кислоты.

В процессе обратного осмоса вода поступает под давлением и накачивается в модуль, который содержит в себе полунепроницаемую мембрану. Часть сырой воды проходит через мембрану, очищается от большинства имеющихся в ней загрязнений, образуя при этом пермеат (растворенное вещество). Загрязнения накапливаются в оставшемся потоке, который называется концентрат, и сливаются в установки в виде отходов.

При данном способе очистки чем выше пропорция поступающей воды, восстановленной в виде пермеата, тем больше загрязнений накапливается в потоке концентрата. В связи с этим, модуль очистки с помощью обратного осмоса должен быть точно спроектирован, чтобы исключить накопления на мембранах загрязнений, присутствующих в очищаемой сырой воде (в процессе очистки на мембранах установки обратного осмоса часто образуется пленка из твердых солей, соединений железа, частиц и коллоидов).

Большинство мембран обратного осмоса, используемых в современных системах по очистке воды, изготавливаются из полиамидных материалов, которые не разрушаются под воздействием биологических материалов, а также устойчивы к изменению pH, т. е. могут работать как в кислой, так и в щелочной среде. Иногда в качестве мембран используются целлюлозные пленки. Однако они могут разрушаться под воздействием как химических, так и биологических веществ и работают только в ограниченном диапазоне величин pH.

Тонкопленочные волокнистые полиамидные мембраны установок обратного осмоса в настоящее время заменяются полиамидными мембранами, имеющими конфигурацию намотанной спирали. Композитные мембраны со спиральной намоткой имеют меньшую площадь поверхности относительно единицы объема фильтруемой воды, чем пористые волокна. Однако они менее подвержены образованию пленок из органических веществ после прохождения воды. Кроме того, их можно использовать при меньших давлениях, так как они более устойчивы к щелочным очистным агентам.

С помощью метода обратного осмоса удаляется 95% бактерий, твердых частиц и растворенных органических примесей, а также до 90% ионизируемых примесей, что в значительной мере продлевает срок службы ионообменных колонок.

После процесса дегазации, при котором удаляется растворенная двуокись углерода, вода подвергается первичной деионизации в установках ионного обмена.

Ионный обмен — это обратимый взаимообмен ионов с одноименными зарядами, протекающий между раствором и твердым веществом, находящимся в контакте с этим раствором (рис. 1.3).

Твердое вещество, осуществляющее обмен ионов, называется ионитом, ионообменником или ионообменной смолой. Если обменивающиеся ионы заряжены положительно, ионит представляет собой катионный ионообменник — катионит, если же они заряжены отрицательно — анионный ионообменник или анионит.

Деионизованную воду получают методом ионного обмена, сущность которого состоит в том, что в системе вода — ионит происходит обмен ионами. В качестве ионитов используют различные ионообменные смолы.

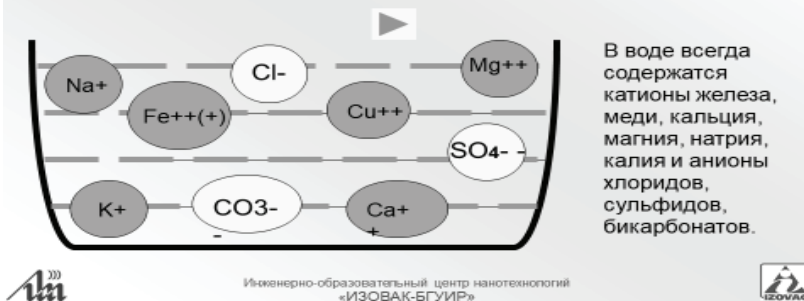


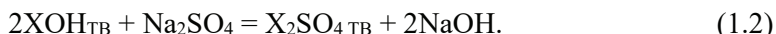
Рис. 1.3

Сущность ионного обмена

В качестве типичной реакции катионного обмена может служить реакция



Примером анионного обмена является реакция



В качестве ионитов в технологии получения деионизованной воды используются синтетические ионообменники смолы. Смолы поставляются в виде сферических зерен $\varnothing 0,5$ мм.

Каркасы — матрицы синтетических ионообменных смол состоят из неправильной высокомолекулярной сетки углеводородных цепей. В матрице закреплены группы несущих заряд фиксированных ионов, в качестве которых наиболее часто встречаются:

- у катионитов: SO_3^- ; PO_3^{2-} ; COO^- и AsSO_3^{2-} ;
- у анионитов: NH_3^+ ; NH_2^+ ; N^+ и S^+ .

Свойства синтетических ионообменных смол в основном определяются числом и типом фиксированных ионов, а также строением матрицы и в первую очередь плотностью ее пространственной решетки, т. е. числом поперечных связей. Эта плотность, наряду с другими факторами, определяет степень набухания ионообменной смолы, от которой зависит подвижность ионов, а следовательно, и скорость их обмена.

На рисунке 1.4 в качестве примера дано строение молекул ионитов, изготовленных на основе синтетических смол. В одном из них противоионами являются отрицательно заряженные ионы гидроксильной группы, а в другом эту роль выполняют катионы водорода.

Структурная формула катионита служит примером того, каким образом структура молекулы позволяет противоионам совершать движения внутри смо-

лы и из нее. Здесь цепи атомов, несущих отрицательный заряд, удерживаются на определенном расстоянии мостиками бензольных колец.

В данном случае расстояния между молекулярными цепями достаточно велики, чтобы ионы металлов и даже сравнительно крупные группировки могли легко диффундировать внутрь катионита и в окружающий его раствор.

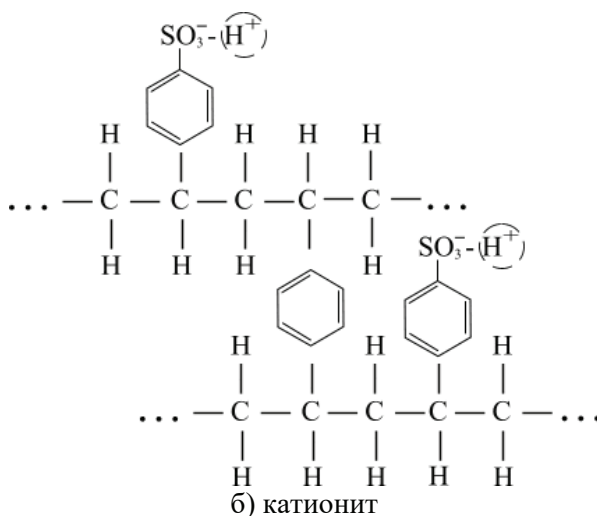
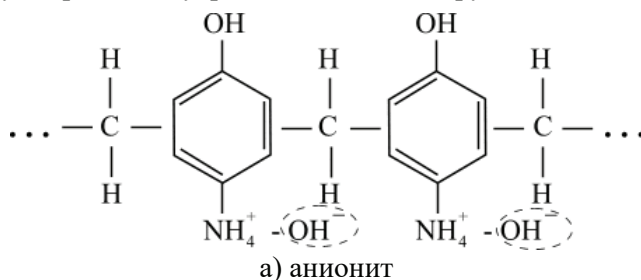


Рис. 1.4

Строение молекул типичных ионитов

На практике для получения деионизованной воды чаще всего используются синтетические ионообменные смолы на основе полистирола, а для сшивки основных цепей — молекулы дивинилбензола. От количества молекул дивинилбензола в структуре ионообменной смолы зависит степень ее набухания в процессе эксплуатации. Содержание дивинилбензола указывается в маркировке ионообменной смолы. Например:

а) КУ-2-8 — катионит универсальный, 2-я модель, содержание дивинилбензола 8%;

б) АВ-17-8 — анионит высокоосновной, 17-я модель, содержание дивинилбензола 8%.

Важнейшей физико-химической характеристикой ионообменных смол является емкость ионита, под которой понимают количественную меру способности ионита поглощать противоионы. От емкости ионита зависит срок службы ионообменных колон до последующей регенерации.

Итак, после декарбонизации вода поступает в колонну с катионитом, на котором происходит улавливание всех катионов растворенных в воде солей и замещение их на положительно заряженный ион водорода, т. е. соли превращаются в кислоты с различным кислотным остатком (HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и т. д.).

Следующий этап очистки, анионная очистка на высокоосновных анионитах, предназначен для удаления из воды слабых и сильных кислот.

В основном чистая от анионов и катионов вода проходит последнюю стадию очистки на фильтре со смешанным слоем ионитов, который обычно представляет смесь катионита и анионита в объемном соотношении 1:2 (соотношение 1:2 выбрано из-за того, что обменная емкость катионита в два раза выше, чем обменная емкость анионита). На данном фильтре из воды удаляются практически все анионы и катионы. Фильтром смешанного действия заканчивается первая стадия получения деионизованной воды, и вода, имеющая удельное сопротивление в пределах 12–16 МОм·см, поступает в накопительные емкости, начиная с которых уже происходит финишная доочистка деионизованной воды.

Время от времени ионообменные смолы становятся насыщенными улавливаемыми примесями и их следует подвергать регенерации. Использованная катионообменная смола восстанавливается до водородной формы путем промывки ее соляной кислотой, а использованная анионообменная смола может быть восстановлена до гидроксильной формы с помощью гидроксида натрия. Современные деионизаторы самостоятельно производят автоматическую регенерацию, как только качество воды падает ниже заданного для такой системы уровня.

Системы финишной доочистки деионизованной воды, как правило, включают в себя ультрафиолетовые стерилизаторы, предфильтры и ультрафильтры, финишные фильтры со смешанным слоем катионита и анионита. Обязательным условием для систем финишной доочистки является наличие системы рециркуляции, т. е. неиспользованная в точке потребления деионизованная вода должна в обязательном порядке вернуться в накопительный резервуар.

Ультрафиолетовая стерилизация в системе финишной доочистки деионизованной воды предназначена для уничтожения живых микроорганизмов. Обработка воды ультрафиолетовыми лучами в диапазоне 240–280 нм обеспечивает полное истребление и инактивацию всех микробов, бактерий и вирусов, находящихся в ней. Обычно источником энергии являются ртутные лампы низкого давления, расположенные по диаметру кварцевой трубы, по которой протекает деионизованная вода.

Стерилизацию воды можно осуществлять с помощью озона. Растворенный в воде озон (легко разлагающийся на кислород при УФ-облучении) окисляет не только микробы, но и продукты их размножения, а также непрерывно дезинфицирует трубопроводы, по которым циркулирует вода, и окисляет растворенные в воде органические вещества, образующиеся в производственных циклах отмывки пластин. Однако к такому способу стерилизации воды нужно относиться очень осторожно, так как не все трубопроводы выдерживают длительное воздействие озона. Известно, что озон разрушает трубопроводы из поливинилхлорида (ПВХ), образуя углубления, в которых могут скапливаться бактерии.

Фильтры смешанного действия на стадии финишной очистки деионизованной воды, как правило, заполняются специальной ионообменной смолой «ядерной» степени чистоты, так как предназначены для получения воды высокой степени чистоты. Ионообменные смолы «ядерной» степени чистоты могут быть использованы только для одного рабочего цикла и не подлежат регенерации. Однако использование таких смол не влечет за собой особых затрат, поскольку финишные системы устанавливаются после первичного деионизатора и срок их службы продолжается несколько лет.

Микро- и ультрафильтрация в системах финишной доочистки деионизованной воды представляют собой сложное физическое просеивание через фильтры с размером пор от 1 до 0,1 мкм. Эти фильтры способны удалять из поступающей воды три типа загрязнений:

- частицы и микроорганизмы;
- коллоиды;
- органические макромолекулы.

1.1.3. Транспортировка и распределение деионизованной воды

Не менее важной задачей, чем получение деионизованной воды высокой чистоты, является сохранение достигнутого уровня в процессе ее расходования. При движении деионизованной воды в длинных и сложных трубопроводах, длина которых в ряде случаев достигает нескольких сотен метров, и при наличии на пути воды множества клапанов и фиттингов возможно ее загрязнение. Основными причинами загрязнения воды являются:

- рост бактерий;
- выделение примесей и микрочастиц из материала трубопроводов;
- проникновение в трубопроводы воздуха и газов.

Правильное проектирование распределительной системы позволяет поддерживать высокое качество очищенной воды в точках ее потребления. Обычная схема такой системы включает в себя подачу деионизованной воды в резервуар для рециркуляции с постоянной подачей этой воды в круговую распределительную систему, соединенную с данным резервуаром.

Важным условием работы распределительной системы является постоянная циркуляция воды с определенной скоростью. Как показывают многочисленные исследования, при скорости потока воды по трубопроводам, в 1,5 раза превышающей скорость поступления воды на рабочие позиции, с единовременной рециркуляцией неиспользованной воды предотвращается зарастание трубопроводов и размножение бактерий.

Основным источником загрязнений воды в процессе транспортировки является распределительный трубопровод. Если на стенках имеются загрязнения или частицы, то они опадают в циркулирующую воду. Таким образом, материал, из которого изготавливаются трубопроводы, краны, прокладки, клапаны, держатели фильтров, является ключевым фактором, определяющим уровень загрязнения воды. В идеальном случае такой материал должен быть совершенно гладким и полностью инертным. Что касается химической стойкости материала трубопроводов, то обязательным условием является отсутствие вымывания ос-

нового компонента и добавок, входящих в состав материала, в воду в процессе эксплуатации, а также материал трубопровода не должен терять свое качество при контакте с химреактивами, особенно с окислителями и горячей водой, которые используются для дезинфекции трубопроводов.

Что касается физической стабильности, то требуется, чтобы материалы выдерживали без деформации в течение длительного времени давление воды в диапазоне от 5 до 10 кг/см². Кроме того, следует отметить, что материал для изготовления труб должен иметь небольшой коэффициент теплового расширения, так как изменение размеров (удлинение или сужение) отрицательно влияет на конструкции с зафиксированными трубами (появление трещин, негерметичностей соединений, изгибов и т. д.).

Наиболее часто в качестве материала для труб, предназначенных для транспортировки сверхчистой воды, используется поливинилхлорид (ПВХ). Это обусловлено его низкой стоимостью, легкостью монтажа трубопроводов, достаточной механической прочностью и приемлемой химической стойкостью. Широкое применение для этой цели также находят трубы из полипропилена (ПП) и поливинилидендифторида (ПВДФ). В последнее время начались работы по применению труб из перфторалкоксивинилового эфира (ПФА) и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

Пластики, из которых в дальнейшем делают трубы, обычно проходят следующую технологическую цепочку:

- синтез из мономера порошкообразной смолы;
- грануляция смолы;
- плавление гранул при высокой температуре в экструдере;
- формирование изделий.

В зависимости от типа материала и качества выполнения вышеуказанных технологических операций получаемые изделия имеют внутреннюю поверхность разной степени шероховатости. Поры на поверхности изделия из пластика чаще всего наблюдаются на границе гранул, которые при сплавлении не были переведены в истинное вязкотекучее состояние.

В общем, понятно, что трубы с гладкой внутренней поверхностью и меньшим количеством пор имеют преимущества при подаче сверхчистой воды, так как не сорбируют на себя частицы и препятствуют адгезии бактерий.

Классификация материалов для труб и их сортировка требуют способов оценки числа и размеров пор. Наиболее простой метод оценки качества материалов, используемых для изготовления труб, заключается в исследовании состояния их внутренней поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Метод СЭМ позволяет оценить количество частиц на поверхности материала и состояние (гладкость) внутренней поверхности изделия.

В таблице 1.4 приведены данные по состоянию поверхности различных материалов: исходных и после выдержки их в воде в течение одного дня при $T = 20^{\circ}\text{C}$ и в течение 1 дня при 80°C (результаты исследования японских специалистов). Из таблицы 1.4 видно, что материалы ПВДФ и ПЭЭК наиболее устойчивы к образованию пор и имеют более гладкую поверхность.

Результаты исследований стойкости материалов при выдержке в воде

Наименование материала	Состояние внутренней поверхности	Микропоры		
		Исходный образец	Образец после выдержки при 20°C в течение дня	Образец после выдержки при 80°C в течение дня
ПВХ	XXX	+	+	++
ПП	X	+	+	+
ПВДФ	XX	—	—	—
ПЭК	XXX	—	—	—

Гладкость поверхности:

XXX — превосходная;

XX — хорошая;

X — плохая.

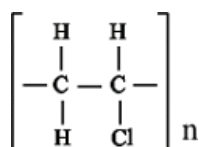
Микропоры:

+ — много;

— — мало.

Рассмотрим более подробно свойства каждого материала, рекомендуемого для изготовления трубопроводов подачи сверхчистой воды.

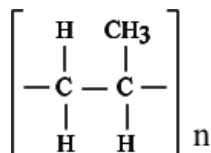
Поливинилхлорид. Основным компонентом ПВХ является смола на основе винилхлорида. Молекулярная структура ПВХ имеет вид:



Кроме того, в композицию входят добавки в виде сульфатов четырех- и двухвалентного свинца, стеараты свинца, кальция и бария, а также пигменты (белая двуокись титана) и воск. Соотношение этих добавок меняется от изготовителя к изготовителю. В результате этого в воду, контактирующую с материалом, выделяются различные количества примесей.

Трубы из ПВХ характеризуются большим количеством пор, низкой стойкостью к озону. Кроме этого, при использовании труб из ПВХ наблюдается выделение в воду хлора. Установлено, что концентрация хлорид-ионов после 25 дней выдержки составляла 290 ppt. Эта величина соответствует количеству выделяющихся примесей в 1,7 мг на 1 м² внутренней поверхности. Максимальная температура воды при использовании труб из ПВХ не должна превышать 60°C. Трубы из ПВХ обычно используются при создании приборов с топологическими нормами 2 мкм и более.

Полипропилен. Молекулярная формула полипропилена (ПП) имеет вид:



Полипропилен — достаточно пластичный материал при повышенных температурах и хорошо поддается сварке.

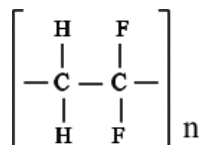
Трубы из полипропилена характеризуются высокой степенью шероховатости и большим содержанием пор на внутренней поверхности. При прохожде-

нии воды через трубки из полипропилена в первоначальный момент в ней обнаруживаются ионы натрия, кальция и сульфат ионы. С повышением температуры количество вышеназванных ионов увеличивается. В процессе эксплуатации трубопровода концентрация этих ионов снижается.

В связи с этим следует, что вводу в эксплуатацию системы раздачи из полипропиленовых труб, должны предшествовать длительная и тщательная промывка.

Максимальная температура использования труб из полипропилена — 100°C.

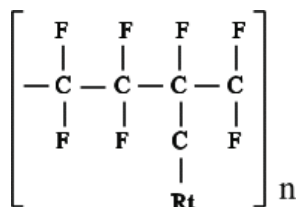
Поливинилидендифторид. Молекулярная формула поливинилидендифторида (ПВДФ) имеет вид:



Поливинилидендифторид достаточно инертный материал. Трубы, изготовленные из ПВДФ, имеют очень гладкую внутреннюю поверхность, на ней практически отсутствуют поры.

Материал устойчив в процессе периодической очистки к окислителям. Преимущества ПВДФ особенно очевидны при конструировании системы с использованием озона, для которой этот материал вне конкуренции. При прохождении воды по трубам из ПВДФ в воду выделяются незначительное количество фтор-иона. При повышении температуры воды концентрация фтор-иона увеличивается. В связи с этим необходимо быть предельно внимательным при использовании труб из ПВДФ в системах, непрерывно используемых при повышенной температуре. Температура эксплуатации ПВДФ до 140°C.

Перфторалкоксивиниловый эфир. Молекулярная формула перфторалкоксивинилового эфира (ПФА) имеет вид:

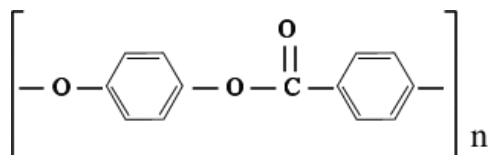


ПФА практически инертный материал. Он широко используется в технологии изготовления интегральных микросхем для изготовления ванн и кассет для химической обработки пластин в агрессивных жидкостях при повышенных температурах.

Трубы, изготовленные из ПФА имеют гладкую внутреннюю поверхность. Аналогично трубам из ПВДФ трубы из ПФА способны выделять в таких же количествах фтор-ион. Предельная температура эксплуатации материала ПФА — 260°C.

Следует отметить, что для соединения труб из ПФА между собой требуются особые сложные технологии.

Полиэфирэфиркетон. Молекулярная формула полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) имеет вид:



ПЭЭК — достаточно инертный и прочный материал. Обладает высокой теплопроводностью, успешно выдерживает тепловую стерилизацию. У ПЭЭК превосходная теплостойкость, небольшой коэффициент линейного теплового расширения.

Гладкая внутренняя поверхность практически не генерирует микрочастиц. Вода, подаваемая по трубам из ПЭЭК, не загрязняется органическими и ионными примесями.

Предельная температура эксплуатации полиэфирэфиркетона — 152°C.

В таблице 1.5 приведены основные физические характеристики материалов, рекомендуемых для изготовления распределительных систем для сверхчистой воды.

Таблица 1.5

Основные физические характеристики материалов, применяемых для изготовления распределительных систем деионизованной воды

Характеристика	ПВХ	ПП	ПВДФ	ПФА	ПЭЭК
Удельный вес (н/м ³)	1,43	0,91	1,77	2,12–2,17	1,3
Прочность при растяжении (кг/см ²)	500–550	250	500–600	320	930
Модуль упругости (кг/см ²)	2,7·10 ⁴	1,5·10 ⁴	1,4·10 ⁴	—	4·10 ⁴
Коэффициент линейного теплового расширения (1/°C)	6–8·10 ⁻³	11·10 ⁻³	12·10 ⁻³	12·10 ⁻³	5·10 ⁻³
Удельная теплопроводность (кал/см·с·град)	0,13	0,15–0,2	0,11	0,22	0,22
Предельная температура эксплуатации (°C)	60	100	140	260	152

При создании систем распределения деионизованной воды особое внимание следует уделять монтажу трубопроводов. Монтажные работы систем распределения воды должны выполняться в специальных помещениях с определенным качеством воздушной среды. Помещение должно быть разделено на три зоны:

- зона обработки резанием и зачистки. Зона должна быть снабжена устройством для отсоса стружки;
- зона сварочных работ или зона склеивания;
- зона мокрой очистки трубопроводов и деталей.

Все узлы изготавливаемой системы должны по возможности поставляться к месту сборки в герметичной упаковке. Если это невозможно по техническим причинам, то перед сборкой все составные части трубопроводов подвергаются мокрой очистке. Мокрая очистка труб и деталей должна проводиться неионогенными поверхностно-активными веществами или спирто-водяной смесью.

При монтаже системы раздачи в обязательном порядке должны быть выполнены следующие требования:

- а) путь воды по трубе (от последнего очистного аппарата до точки ее потребления) должен быть минимальным;

б) скорость потока в трубах должна быть наибольшей в допустимом интервале перепада давлений;

в) диаметр труб должен становиться все меньше и меньше с падением скорости потока для того, чтобы обеспечить максимальную скорость потока во всех разветвлениях системы раздачи;

д) система не должна иметь тупиковых ответвлений.

1.1.4. Контроль качества деионизованной воды

Качество особо чистой воды должно постоянно контролироваться, так как в сложных современных системах получения ультрачистой воды на конечный результат оказывают влияние много факторов. Среди этих факторов — изменение качества исходной воды, ухудшение качества работы ионообменных смол и микрофильтров, увеличение числа бактерий и т. д.

В ультрачистой воде содержатся следующие примеси: частицы, бактерии, неорганические ионы, органические вещества и растворенные газы. Эти примеси содержатся в таких малых концентрациях, что точные результаты измерений становятся чувствительными к методикам приготовления проб, загрязненности окружающей среды, приборным ошибкам. В связи с этим необходима совершенная технология анализа состава ультрачистой воды.

При контроле качества деионизованной воды в основном оцениваются следующие параметры:

- удельное сопротивление;
- содержание частиц;
- содержание бактерий;
- содержание кремниевой кислоты;
- содержание общего органического углерода (ТОС);
- содержание ионов металлов.

Количественная оценка некоторых параметров производится или путем постоянной регистрации с помощью высокочувствительных приборов, или путем отбора и анализа проб в лабораторных условиях. Приборы, регистрирующие параметры деионизованной воды, устанавливаются обычно в непосредственной близости от точек потребления, а для отбора проб у точек потребления устанавливаются специальные отборники проб с постоянным протоком воды и скоростью движения воды не менее 1,5 м/с. Скорость движения воды рассчитывается по формуле

$$V = \frac{4 \cdot Q}{3,14 \cdot D^2}, \quad (1.3)$$

где V — скорость движения воды, м/с; Q — расход воды из отборника, м³/с; D — внутренний диаметр трубки, м.

Наиболее общим методом обнаружения неорганических загрязнений в деионизованной воде является метод измерения электрического удельного сопротивления.

Деионизованная вода — электролит, так как из-за наличия в ней незначительных количеств примесей ионов является токопроводящим материалом. Как любой электролит, деионизованная вода характеризуется электропроводно-

стью. Электропроводность электролита выражают или как удельную электропроводность H , или как эквивалентную (молярную) электропроводность λ .

Удельная электропроводность отвечает электрической проводимости слоя электролита, находящегося между двумя противоположными гранями куба с ребром, равным 1 см. Она представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению раствора R , и измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$:

$$H = \frac{1}{R}. \quad (1.4)$$

Эквивалентная (молярная) электропроводность λ определяется как проводимость слоя электролита толщиной 1 см, помещенного между одинаковыми электродами такой площади, чтобы объем электролита, заключенный между ними, содержал один грамм-эквивалент (одну грамм-молекулу) растворенного вещества.

Между эквивалентной и удельной электропроводностью существует следующее соотношение:

$$\frac{1}{R} = H = \lambda \cdot Z \cdot c, \quad (1.5)$$

где c — концентрация электролита, г-экв/мл; Z — заряд иона.

Так как электрический ток в электролитах переносится ионами, то электропроводность электролитов — функция зарядов ионов, скорости их движения и т. д.

Принцип измерения удельного сопротивления воды основан на том, что удельная электропроводность может быть представлена как сумма удельных электропроводностей, обусловленных всеми видами ионов, присутствующими в воде. Исходя из формулы (1.5), можно написать выражение

$$\frac{1}{R} = H = \sum \lambda \cdot Z \cdot c, \quad (1.6)$$

где R — удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; λ — эквивалентная электропроводность, $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{экв})$; c — концентрация ионов экв/л.

Для теоретически чистой воды выражение для вычисления удельного сопротивления можно представить в виде:

$$\frac{1}{R} = \frac{(\lambda_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-])}{1000}, \quad (1.7)$$

где R — удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$; λ_{H^+} — эквивалентная электропроводность, обусловленная ионами водорода, $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{экв})$; $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, экв/л; λ_{OH^-} — эквивалентная электропроводность, обусловленная ионами гидроксидов, $\text{см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{экв})$; $[\text{OH}^-]$ — концентрация ионов гидроксидов экв/л.

Для реальной деионизованной воды это выражение (1.7) включает еще дополнительные составляющие, так как реальная вода заряжена другими ионными примесями. Так, для воды с примесями гидроксида натрия (NaOH) расчетная формула для удельного сопротивления будет иметь вид:

$$\frac{1}{R} = \frac{(\lambda_{H^+} \cdot [H^+] + \lambda_{OH^-} \cdot [OH^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+])}{1000}, \quad (1.8)$$

где λ_{Na} — эквивалентная электропроводность, обусловленная ионами натрия; $[Na^+]$ — концентрация ионов Na.

Удельное сопротивление электролитов, а соответственно и воды, сильно зависит от температуры. Эта зависимость описывается формулой Кольрауша:

$$H_t = H_{t=25} [1 + \alpha'(t - 25) + \beta'(t - 25)^2], \quad (1.9)$$

где H — удельная электропроводность электролита при 25°C; α' , β' — коэффициенты.

Коэффициент α' зависит от природы электролита, он равен для сильных кислот 0,0164, для сильных щелочей — 0,0190, для солей — 0,0220.

Коэффициент β' увеличивается закономерно с ростом α' , и их связь передается следующим эмпирическим выражением:

$$\beta' = 0,0163 (\alpha' - 0,0174). \quad (1.10)$$

Из выражения (1.9) следует, чем выше температура воды, тем выше значение удельной электропроводности и, следовательно, ниже удельное сопротивление.

Одна из причин изменения удельного сопротивления воды в зависимости от температуры связана с тем, что с изменением температуры изменяется константа диссоциации воды K_W , которая связана с концентрацией ионов водорода и гидроксила, участвующих в переносе электрического тока при измерении удельного сопротивления, следующим выражением $K_W \approx [H^+][OH^-]$.

Зависимость K_W и удельного сопротивления воды приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Константы диссоциации воды и удельного сопротивления деионизированной воды при различных температурах

$T^\circ C$	$K_W \cdot 10^{14}$	$-\lg K_W$	$R, \text{МОм} \cdot \text{см}$	$T^\circ C$	$K_W \cdot 10^{14}$	$-\lg K_W$	$R, \text{МОм} \cdot \text{см}$
0	0,1139	14,9435	—	55	7,297	13,1369	4,75
5	0,1846	14,7338	59,9	60	9,614	13,0171	3,97
10	0,2918	14,5349	43,3	65	12,6	12,90	3,32
15	0,450	14,3463	31,87	70	15,8	12,80	2,89
20	0,6814	14,1666	23,92	75	20,4	12,69	2,45
25	1,008	13,9965	18,24	80	25,1	12,60	2,14
30	1,469	13,833	14,0	85	30,9	12,51	1,87
35	2,088	13,6811	11,08	90	38,0	12,42	1,66
40	2,918	13,5348	8,82	95	47,7	12,34	1,45
45	4,018	13,396	7,11	100	55,0	7,41	1,27
50	5,474	13,2617	5,77				

В литературе встречаются различные значения удельного сопротивления в теоретически чистой воде. Эти значения колеблются в пределах 18,18–18,25 МОм·см. Этот факт можно объяснить, скорее всего, применением в теоретических расчетах различных значений константы диссоциации воды (ионного произведения воды) и эквивалентной ионной электропроводности. В таблице 1.6

приведены данные по удельному сопротивлению воды, взятые из технического описания на блок контроля удельного сопротивления БК.ВР.24-003.

Удельное сопротивление деионизованной воды в системах очистки и раздачи воды измеряется с помощью электронного датчика. Датчик, обычно называемый ячейкой проводимости, — это устройство, осуществляющее электрический контакт к воде с помощью проводящих поверхностей, называемых электродами. При подключении к ячейке источника переменного тока и измерении падения напряжения между электродами ячейки удельное сопротивление (R) может быть рассчитано по закону Ома:

$$R = \frac{V_C}{k \cdot I_C}, \quad (1.11)$$

где V_C и I_C — напряжение и ток в ячейке соответственно; k — константа ячейки.

Существует несколько конструкций ячеек для измерения удельного сопротивления деионизованной воды:

а) плоскопараллельные ячейки. Эти ячейки создаются на основе 2, 3 и 4 параллельных металлических пластин со строго заданными площадью и зазором. Большинство таких конструкций очень хрупкие, а точность измерения очень сильно зависит от величины, зазора между пластинами, который очень трудно стабилизировать (рис. 1.5);

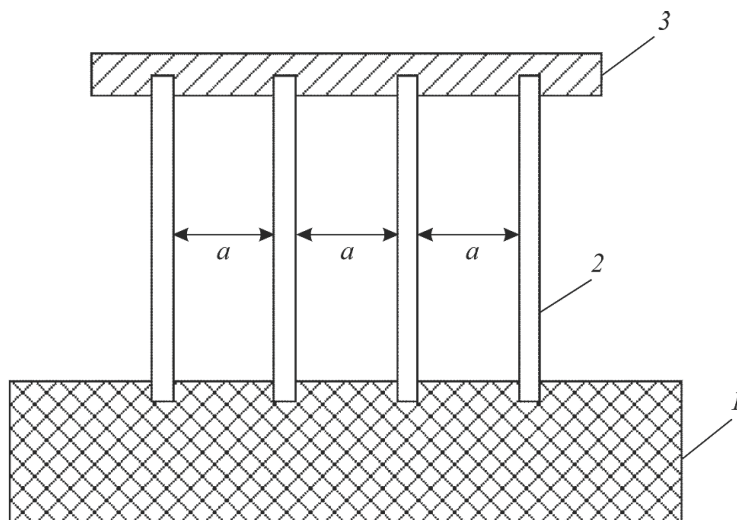


Рис. 1.5

Вид плоскопараллельной ячейки для измерения удельного сопротивления воды:

1 — изолятор; 2 — металлический электрод; 3 — диэлектрический пластинчатый фильтр.

б) ячейки с игольчатыми электродами. Экономичная ячейка с невысокой точностью измерений представляет собой изолятор с введенными в него 2 или 3 игольчатыми электродами;

в) ячейки с концентрическими электродами. Эта ячейка обладает высокой точностью измерений и широко используется в промышленных измерителях удельного сопротивления. Конструктивно ячейка представляет собой два изо-

лированных друг от друга электрода цилиндрической формы и разных диаметров. Электрод меньшего диаметра расположен внутри электрода большего диаметра (рис. 1.6).

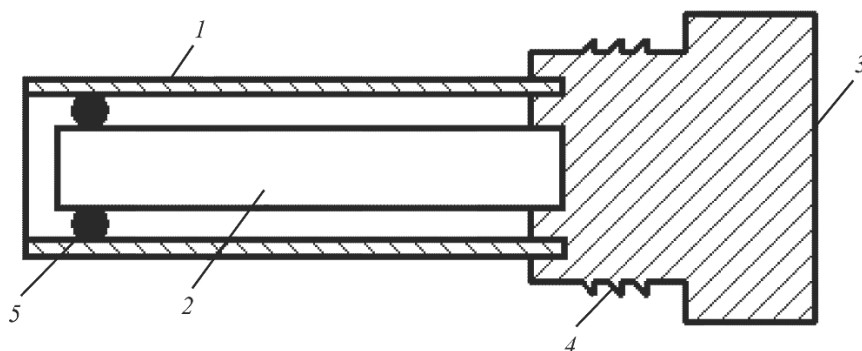


Рис. 1.6

Вид ячейки с концентрическими электродами:

1 — внешний электрод; 2 — внутренний электрод; 3 — изолятор; 4 — резьба; 5 — отверстия, обеспечивающие подвод воды в межэлектродное пространство.

С точки зрения точности измерения критическими факторами конструкции ячейки являются:

- 1) геометрия ячейки;
- 2) температурная компенсация;
- 3) параметры кабеля;
- 4) материалы ячейки.

Поскольку целью ячейки является обеспечение точной константы ячейки и создание равномерного электрического контакта к раствору, размеры концентрической ячейки, т. е. диаметры электродов и их длина, должны строго соблюдаться. Очень важна также концентричность (соосность) расположения электродов.

Учитывая то, что при изменении температуры на $0,1^{\circ}\text{C}$ удельное сопротивление сверхчистой воды изменяется примерно на $0,1 \text{ МОм}\cdot\text{см}$, суммарная точность системы измерения удельного сопротивления зависит от точного восприятия температуры. Для регистрации различия между удельным сопротивлением $18,0$ и $18,1 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ требуется проведение измерений температуры с погрешностью $0,01^{\circ}\text{C}$. В связи с этим для точной оценки удельного сопротивления необходимо проведение прецизионных измерений температуры и точной компенсации температурных измерений. Обычно погрешность при измерении удельного сопротивления составляет $2\text{--}3\%$. Для более точного измерения необходимо использовать в качестве датчика температуры высокочувствительный термистор, а точную компенсацию температурных измерений проводить с помощью микропроцессора.

На точность измерения удельного сопротивления достаточно сильное влияние оказывает кабель или механизм соединения ячейки с электроникой. Ячейка является скорее не активным сопротивлением, а эквивалентной схемой из резисторов и конденсаторов. При сигнале переменного тока измерение его

зависит от межпроволочной емкости, сопротивления проволоки, захвата нежелательных электрических сигналов. Влияние этих компонентов зависит от диапазона удельного сопротивления воды, типа кабеля, длины кабеля, частоты переменного сигнала и материалов ячейки.

В современных промышленных ячейках используется множество материалов для изготовления электродов. Это нержавеющая сталь, титан или металл, покрытый слоем никеля или платиновой черни. В большинстве ячеек систем очистки деионизованной воды используются титановые электроды. При изготовлении ячеек важным условием является состояние поверхности электродов. Наличие на поверхности электродов шероховатостей, царапин, выколок приводит к увеличению площади контакта с водой, ухудшению смачиваемости и в конечном итоге к изменению константы ячейки (константа концентрической ячейки рассчитывается по формуле

$$K = \frac{\ln\left(\frac{a}{b}\right)}{2 \cdot \pi \cdot c}, \quad (1.12)$$

где a — внутренний диаметр внешнего электрода; b — внешний диаметр внутреннего электрода; c — длина внутреннего электрода.

При контроле удельного сопротивления сверхчистой воды в распределительной системе необходимо устанавливать измерительный прибор как можно ближе к точкам потребления, так как при прохождении воды через составные части системы финишной очистки наблюдается некоторое изменение удельного сопротивления.

В качестве примера можно привести изменение удельного сопротивления деионизованной воды, выполненное в системе финишной доочистки, работающей по схеме: накопительная емкость → колонна с ионообменной смолой смешанного действия → микрофильтр → ультрафиолетовый стерилизатор. Как видно из рисунка 1.6, падение уровня удельного сопротивления наблюдается в баке накопителя и на УФ-стерилизаторе. Уменьшение удельного сопротивления воды в баке-накопителе, вероятнее всего, связано с растворением в воде незначительного количества углекислого газа, который попадает вместе с азотом при создании в баке азотного «затвора». УФ-стерилизатор может снижать уровень удельного сопротивления при загрязнении воды органическими и микробиологическими примесями, разлагающимися под воздействием ультрафиолетового излучения до CO_2 , а также при наличии в воде растворенных газов, способных к образованию под воздействием ультрафиолетового излучения заряженных частиц (радикалов).

Так как в деионизованной воде всегда присутствуют в незначительных количествах растворенные газы, органические и микробиологические загрязнения, то падение удельного сопротивления на УФ-стерилизаторе на величину до $0,5 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ допустимо. При снижении значения удельного сопротивления более чем на $0,5 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ необходимо выяснить причину и провести настройку технологического процесса получения и финишной очистки деионизованной воды.

Температура деионизованной воды оказывает значительное влияние на качество изготавливаемых изделий, так как при повышении температуры воды уве-

личивается растворимость всех химреактивов, что улучшает качество промывки поверхности пластин в воде после выполнения ряда технологических операций, а также снижается растворимость газов, что оказывает благоприятное воздействие на величину удельного сопротивления деионизованной воды. Данные по растворимости газов в воде в зависимости от температуры приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Растворимость газов в воде в зависимости от температуры

Т°С	Растворимость (мг/л)		
	Кислород	Азот	Углекислый газ
0	67,7	28,4	3270
10	52,6	22,5	2285
20	42,9	18,7	1670
30	36,0	16,3	1270
40	31,9	14,3	1015
50	28,9	13,2	832
60	26,9	12,4	682
70	25,4	11,8	
80	24,4	11,6	
90	23,8	11,5	
100	23,8	11,4	

Оптимальной температурой деионизованной воды в технологии интегральных микросхем является температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Снижение температуры ниже 18°C не обеспечивает качественной отмывки поверхности полупроводниковой пластины, а увеличение температуры выше 22°C стимулирует рост микроорганизмов. Измерение температуры воды производится с помощью специальных приборов.

Важнейшим критерием чистоты воды является отсутствие в ней микроорганизмов. До недавнего времени уровень микробиологического загрязнения в деионизованной воде не нормировался и не учитывался. Однако исследования последних лет показывают, что условия технологического процесса получения, хранения и транспортирования деионизованной воды могут способствовать интенсивному росту микроорганизмов.

Бактерии — это широко распространенная в природе группа одноклеточных микроорганизмов с примитивной формой клеточной организации и размером $0,1\text{--}0,2$ мкм. Для жизнедеятельности бактерий необходимо, чтобы среда их обитания содержала источники конструктивного и энергетического обмена: углерод, азот, фосфор, определенный солевой набор, и имела оптимальную температуру. Скорость размножения микроорганизмов очень велика.

В деионизованной воде питательной средой для микроорганизмов служат органические примеси, продукты разрушения ионообменных смол и других материалов распределительной системы, а также поверхностно-активные вещества, попадающие по рециркуляционной системе в распределительные трубопроводы. Ионообменные смолы, присутствующие на нескольких этапах очистки воды, представляют собой, с одной стороны, мощный насыпной фильтр для очистки воды от частиц и бактерий, а с другой — прекрасную питательную

среду для размножения бактерий. Многим микроорганизмам достаточно минимального количества питательных веществ для жизнедеятельности, они способны размножаться даже в дистиллированной воде. Интенсивный бактериальный рост в деионизованной воде свидетельствует либо об изначально высоком уровне содержания органических веществ в ней, либо о загрязнении воды веществами, выделяемыми ионообменными смолами или материалами оборудования, трубопроводов, мембран, фильтров и т. д. Длительные простои системы раздачи деионизованной воды, а также уменьшение скорости движения воды по трубопроводам тоже способствуют увеличению числа микроорганизмов.

Живые микроорганизмы, попадая в систему очистки или раздачи деионизованной воды, а из нее — на поверхность пластин, резко снижают надежность выпускаемых изделий, так как микроорганизмы содержат в себе примеси микроэлементов, которые приводят к деградации p - n -переходов и появлению повреждений утечек.

Наиболее эффективным и достоверным методом оценки микробиологических загрязнителей в деионизованной воде является метод мембранной фильтрации. Основа метода — концентрирование бактерий из определенного объема анализируемой воды на мембранном фильтре с питательной средой и последующее выращивание их при температуре $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

При малой микробной загрязненности (уровень деионизованной воды) наиболее удобным и современным способом является применение мониторов и жидкой питательной среды. Мониторы изготовлены из прозрачного органического материала. В дне монитора имеются канавки, позволяющие равномерно распределяться питательной среде. На дно монитора укладывается подложка, хорошо впитывающая и удерживающая питательную среду, а на подложке располагается мембранный фильтр с размером пор $0,1$ – $0,2$ мкм, удерживающий на себе микроорганизмы. Существуют мониторы аналогичной конструкции с твердой питательной средой.

Анализ воды производится следующим образом: через отверстие в крышке монитора стерильным шприцем протягивается определенный объем исследуемой воды. Микроорганизмы, находящиеся в воде, оседают на мембранном фильтре. После этого монитор помещается в термостат и выдерживается там при температуре $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

По истечении 24 ч инкубации на фильтре подсчитывается количество выросших колоний микроорганизмов. Для упрощения подсчета колоний в монитор вводится индикатор, окрашивающий выросшие колонии в яркий цвет.

Количество микроорганизмов в 1 мл воды рассчитывается по формуле

$$X = \frac{A}{V}, \quad (1.13)$$

где X — содержание микроорганизмов в 1 мл воды; A — количество колоний на фильтре, шт.; V — объем профильтрованной воды, мл.

Наиболее распространенной питательной средой, применяемой для выращивания микроорганизмов, являются мясопептонный агар (МПА), рыбопептонный агар (РПА), дрожжевой питательный агар (ДПА). В качестве индикато-

ра, окрашивающего колонии в красный цвет, можно использовать раствор 2, 3, 5-трифенилтетразолия хлористого (ТТХ).

Скорость размножения микроорганизмов на питательной среде очень велика. Примерно каждые 20 мин бактерия делится, давая две дочерние клетки. Из одной клетки, культивируемой в оптимальных условиях, через 10 ч образуется 10^6 потомков. В действительности столь интенсивного размножения не происходит из-за продуктов метаболизма клеток, которые накапливаются в питательной среде.

Для контроля за количеством бактерий в системе распределения воды должны быть оборудованы специальные места отбора проб. Это могут быть:

а) специальные отверстия в трубопроводах, снабженные резиновой герметизацией, из которых отбор проб производится путем введения стерильной иглы для подкожных инъекций в резиновую герметизацию;

б) специальные отводы в виде трубок с постоянным протоком воды, из которых пробы отбираются в специальные стерильные колбы.

Традиционно качество сверхчистой воды на содержание в ней микрочастиц оценивается ежемесячно или еженедельно групповым анализом, т. е. контрольной службой с отборников всех точек потребления отбираются пробы воды в специально подготовленные емкости. Содержимое емкостей подвергается анализу.

Для проведения анализа используется либо метод прямого подсчета, либо метод подсчета частиц с помощью лазерного счетчика.

При использовании метода прямого подсчета определенный объем сверхчистой воды пропускается через улавливающий фильтр с микропорной мембраной. Затем фильтр анализируется с помощью оптического микроскопа (при контроле частиц размером больше 2 мкм) или с помощью растрового электронного микроскопа (при контроле частиц размером меньше 2 мкм) для подсчета частиц, захваченных фильтром.

При применении оптического микроскопа для прямого подсчета частиц обычно используют увеличение 1500 крат, а остаток на мембранном фильтре окрашивают индикатором (смесь фиксина и метиленового синего). Чем больше объем пропускаемой через фильтр воды, тем выше точность метода прямого подсчета.

Уменьшение предельного размера частиц в сверхчистой воде создает проблему для метода прямого подсчета, так как необходимо переходить на большие увеличения и увеличивать количество контролируемых полей, а это, в свою очередь, приводит к снижению точности. Другая проблема связана с необходимостью уменьшения диаметра пор улавливающего фильтра, что влечет за собой снижение производительности при фильтрации и увеличение производственного цикла проведения анализа.

Кроме этого, следует отметить, что метод прямого подсчета непригоден при возникновении аварийной ситуации, связанной с появлением в системе получения или раздачи деионизованной воды мощного источника генерации микрочастиц, когда загрязнения на улавливающем фильтре находятся не в виде отдельных частиц, а образуют скопления.

Счетчики субмикронных частиц, способные различать и подсчитывать частицы диаметром 0,2–1,0 мкм, разработаны в Японии в 1985 г. Работа счет-

чиков частиц, в которых достигнута такая чувствительность, основывается на принципе рассеивания света.

Измерительная часть этой системы, состоящая из источника света, в качестве которого может быть лазер на ионах аргона, гелий-неоновый лазер или полупроводниковый лазер, и светового индикатора с высоким пределом чувствительности: полупроводникового фотодиода или фотоумножителя.

Когда жидкость проходит через чувствительный элемент, импульс света испускается лишь в случае пересечения частицей источника света. Оптическая система собирает на коллекторе этот импульс света и фокусирует его на световой индикатор с высоким пределом чувствительности. Фотоиндикатор преобразовывает световой импульс в электронный импульс эквивалентной величины. После этого измеряется результирующий электронный сигнал и определяются размеры и количество частиц.

Такие счетчики частиц могут быть двух типов:

- счетчик для контроля заранее отобранных проб;
- счетчик, работающий в режиме реального времени.

То есть счетчик, включенный в систему раздачи воды. Через данный счетчик постоянно проходит поток воды, и он с определенной периодичностью проводит измерение содержащихся в данном потоке частиц.

Содержание примесей металлов и кремниевой кислоты в воде оценивается с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии.

Атомно-абсорбционная спектроскопия — аналитический метод определения элементов, основанный на поглощении излучения свободными атомами. Она считается универсальным методом определения большинства металлов и металлоидов как в области следовых содержаний этих элементов, так и в области высоких концентраций. Первоначальная форма образца не имеет большого значения, так как он всегда может быть переведен в водный или неводный раствор. Широкое распространение атомно-абсорбционного анализа явилось следствием значительных успехов в создании соответствующего оборудования.

Атомно-абсорбционные методы удачно объединяют в себе селективность других методов атомного спектрального анализа с гибкостью аналитических методов мокрой химии. Высокая селективность означает, что одни элементы можно определять в присутствии любых других элементов.

Количественная абсорбционная спектрофотометрия основана на законе, установленном П. Бугером в 1729 г., детально изученном И. Ламбертом в 1760 г. и примененном для целей анализа А. Беером в 1854 г.

В случае монохроматического света $\lambda = \text{const}$, бесконечно тонкий слой dI окрашенного вещества поглощает долю энергии (интенсивности I) светового потока $\frac{dI}{I}$, пропорциональную толщине этого слоя:

$$\frac{dI}{I} = -n'_\lambda d\lambda, \quad (1.14)$$

где n'_λ — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы поглощающего вещества и не зависящий от интенсивности света; I — интенсивность

светового потока, пропорциональная энергии; dI — величина изменения интенсивности светового потока при его поглощении.

Знак «минус» в данном уравнении характеризует убыль интенсивности светового потока при его поглощении.

Аналитическая ценность абсорбционных изменений определяется характером связи между величиной абсорбции и концентрацией или парциальным давлением поглощающих атомов. Согласно классической дисперсионной теории, эта связь имеет следующий вид:

$$\int K_{\nu} d\nu = \frac{\pi \cdot e^2}{m \cdot c} \cdot N_{\nu} \cdot f, \quad (1.15)$$

где K_{ν} — коэффициент поглощения для частоты ν ; m — масса электрона; e — заряд электрона; N_{ν} — концентрация атомов, см^3 , способных поглощать световую энергию в интервале частот от ν до $d\nu$.

Величина f , называемая *силой осциллятора*, представляет собой эффективное число свободных электронных осцилляторов, приходящихся на атом элемента и оказывающих тот же самый абсорбционный эффект, что и реальный атом. С хорошим приближением величину N_{ν} , т. е. число находящихся на основном уровне невозбужденных атомов, можно заменить на величину N , т. е. на полное число атомов рассматриваемого элемента.

Для того чтобы выполнять измерения атомной абсорбции, анализируемое вещество необходимо перевести в атомарное состояние, а затем через слой атомных паров пропускать резонансное излучение определенного элемента. (Каждый из элементов в газовой фазе поглощает излучение ограниченного числа длин волн в сравнительно узкой спектральной области.)

Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра показана на рисунке 1.7.

Свет источника, испускающего резкий линейный спектр определяемого элемента, пропускают через пламя, в которое впрыскивают тонкий аэрозоль раствора анализируемого вещества. Область спектра, соответствующего расположению измеряемой резонансной линии, выделяют с помощью монохроматора. Излучение выделенной линии направляют на фотоэлектрический детектор, обычно фотоумножитель, выходной сигнал которого после усиления регистрируется гальванометром, ленточным самописцем, вольтметром с цифровым отсчетом или телетайпом. Интенсивность резонансного излучения измеряется дважды — до распыления анализируемого образца в пламя и в момент его распыления. Разность этих двух отсчетов является мерой абсорбции и соответственно мерой определяемого элемента.

Таким образом, аппаратура для атомно-абсорбционной спектроскопии состоит из двух основных частей, выполняющих различные функции. Первая часть служит для получения анализируемого образца в виде атомного пара, атомы которого находятся в основном (невозбужденном) состоянии, а вторая — представляет собой оптическую систему и состоит из источника резонансного излучения и спектрометра.

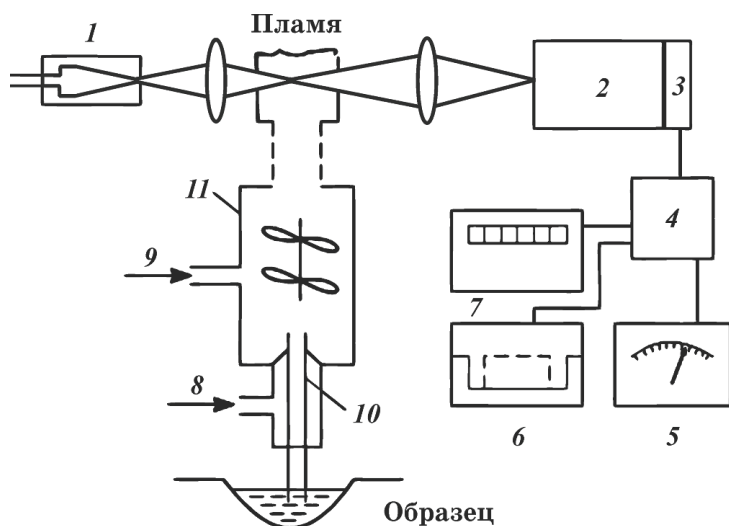


Рис. 1.7

Блок-схема атомно-абсорбционного спектрометра:

1 — линейчатый источник резонансного излучения; 2 — монохроматор; 3 — детектор; 4 — усилитель; 5 — стрелочный прибор; 6 — самописец; 7 — цифропечатающее устройство; 8, 9 — ввод окислителя и топлива соответственно; 10 — распылитель; 11 — распылительная камера.

Из всех способов получения атомных паров наиболее удобным, стабильным и экономичным до сих пор остается обычное пламя. В настоящее время стали общедоступны различные виды смесей топливо/окислитель, которые во всех отношениях безопасны при работе и обеспечивают получение температуры в интервале 2000–3000 К. Важными параметрами пламени, оказывающими влияние на образование свободных атомов из соединений данного элемента, являются не только температура пламени, но и химический состав радикалов и других веществ, присутствующих в пламени. Одна газовая смесь, обеспечивающая получение заданной температуры, может иметь совершенно иные аналитические свойства, чем другая смесь тех же самых или других газов, дающих при горении одинаковую температуру.

В качестве горючего в пламени горения применяются пропан, водород и ацетилен, а в качестве окислителя — воздух и закись азота. Чистый кислород редко используется в настоящее время как окислитель, так как получающиеся с ним смеси обладают высокой скоростью горения и их трудно контролировать. Поэтому чаще кислород смешивают с газами, инертными по отношению к горению, такими как азот и аргон.

Количественное соотношение горючего и окислителя в смесях может быть стехиометрическим, а также выше или ниже его. Смеси, содержащие горючее в соотношении меньшем стехиометрического, называются обедненными и, наоборот, смеси, содержащие горючее в количестве, большем стехиометрического, — обогащенными.

В таблице 1.8 приведены приблизительные температуры некоторых пламен при стехиометрическом соотношении топлива и окислителя.

Характеристики некоторых пламен

Состав смеси	Скорость потока л/мин		Приблизительная температура пламени, К
	Горючее	Окислитель	
Воздух — пропан	0,3–0,45	8	2200
Воздух — ацетилен	1,2–1,5	8	2450
Закись азота — ацетилен	3,5–4,5	10	3200
Воздух — водород	6	8	2300
Закись азота — водород	10	10	2900
Закись азота — пропан	4	10	2900

Наиболее широко применяемой газовой смесью является воздушно-ацетиленовая смесь, которая позволяет определить в ее пламени около 30 различных металлов. Воздушно-ацетиленовые смеси успешно применяются для определения большинства элементов, не образующих термостойких окислов. Обычно в этом пламени определяют кальций, хром, железо, кобальт, никель, магний, молибден, стронций и благородные металлы. Для металлов, образующих термические окислы, чувствительность определений может быть увеличена путем применения богатого топливом пламени, хотя в среднем их температура приблизительно на 150°C ниже, чем пламен стехиометрического состава. К элементам, имеющим очень низкую чувствительность определений в воздушно-ацетиленовом пламени, относятся металлы с энергией связи «металл — кислород» выше 5 эВ, например алюминий ($D_{\text{Al-O}} = 5,98$ эВ), тантал ($D_{\text{Ta-O}} = 6,9$ эВ) и цирконий ($D_{\text{Zr-O}} = 7,8$ эВ).

По чувствительности определения некоторых элементов водородно-воздушное пламя лишь незначительно уступает воздушно-ацетиленовому (т. е. степень атомизации в этих пламенах примерно одинакова), однако присутствие посторонних компонентов в анализируемом растворе может вызывать в этом случае образование устойчивых соединений и соответственно снизить чувствительность определений. В частности, найдено, что чувствительность определения элементов, образующих устойчивые моноокисы в водородных пламенах, заметно ниже.

Воздушно-пропановые смеси интенсивно использовали в первый период развития атомно-абсорбционного анализа для определения элементов, соединения которых легко поддаются атомизации. К таким элементам относятся щелочные металлы, кадмий, медь, свинец, серебро и цинк. Вероятно, воздушно-пропановое пламя могло бы обеспечить для этих элементов более высокую чувствительность определений, однако действие других факторов приводит к тому, что пределы их обнаружения в воздушно-пропановом пламени несколько хуже, чем в пламени «ацетилен — воздух».

Температура пламени смеси «закись азота — ацетилен» достигает величины 3200 К, что ненамного меньше температуры кислородно-ацетиленового пламени. Однако пламя с закисью азота обладает меньшей скоростью распространения и поэтому более безопасно при работе по сравнению с кислородно-ацетиленовым пламенем. Кроме этого, пламя этой смеси имеет низкий уровень помех.

Исходя из вышесказанного, наиболее полезным и для атомно-абсорбционного анализа являются две газовые смеси: «воздух — ацетилен» и «закись азота — ацетилен».

Химические пламена, хотя и являются дешевым и стабильным способом атомизации веществ, обеспечивающим широкий интервал температур в зависимости от состава горючей газовой смеси, все же обладают серьезными недостатками. Главный из них состоит в том, что в пламени наряду с атомными парами всегда присутствуют и другие высокореакционные частицы, которые могут создавать помехи при измерении абсорбции определяемого элемента. Кроме этого, степень атомизации в пламени составляет лишь 5%, что несколько снижает чувствительность.

В процессе развития метода атомной абсорбции неоднократно предпринимались усилия по созданию способов более полной атомизации веществ в полностью нейтральной или инертной среде, в результате чего был предложен ряд электрических способов подвода тепла к анализируемой системе. Все непламенные способы атомизации можно подразделить на две категории: печи и электрически индуцированные плазменные источники. При использовании непламенных способов атомизации должны выполняться в обязательном порядке два условия:

- во избежание селективного испарения анализируемого вещества к образцу в короткий промежуток времени должен обеспечиваться подвод большого количества энергии;

- продолжительность испарения должна быть значительно меньше полного времени измерения абсорбции.

В качестве приспособлений для непламенной атомизации используются:

- *печь Львова* (позволяет анализировать очень малые количества образца: порядка 0,1 мг, и обеспечивает крайне низкие пределы обнаружения многих элементов (в г), например $2 \cdot 10^{-11}$ Sr, $1 \cdot 10^{-10}$ Ba, $8 \cdot 10^{-11}$ In, $3 \cdot 10^{-11}$ Cr, $5 \cdot 10^{-11}$ Li, $1 \cdot 10^{-11}$ K);

- *графитовая трубчатая печь* сопротивления обеспечивает температуру атомизации 2500–2600°C. Абсолютная чувствительность определений находится в пределах от $(1-2) \cdot 10^{-12}$ г для кадмия и цинка до $(2-3) \cdot 10^{-10}$ г для никеля, титана и ванадия. Это дает возможность определять концентрации элементов порядка 10^{-9} г/мл в 20 мкл раствора;

- *пламенная горелка* (температура в центре плазменного разряда достигает 16 000 К и постепенно изменяется по высоте пламени, что всегда позволяет выбрать оптимальную температуру для контролируемого элемента. При использовании данного метода могут определяться элементы с концентрацией $10^{-4}\%$;

- *нагреваемый стержень* (угольная нить). Известны также атомизаторы в виде нити из тантала или молибдена толщиной 0,01–0,02 мм. Максимальная температура нити 2100–2200°C. Чувствительность определений Cu, Ni, Co составляет $(4-30) \cdot 10^{-12}$ г (в расчете на 1% поглощения). Данная система много проще, чем трубчатые печи, но обеспечивает меньшую чувствительность, так как пары пробы не локализируются в пределах сечения светового пучка;

– *катодное распыление* (атомизатор указанного типа основан на явлении распыления материала катода в результате его бомбардировки положительными ионами. При катодном распылении исследуемый образец выполняет роль катода, а образующееся в результате распыления катода облако атомов используется для измерения абсорбции. Данная система атомизации не обладает высокой чувствительностью, а предпочтительное распыление некоторых элементов приводит к снижению воспроизводимости измерений).

Так как непламенные атомизаторы обеспечивают степень атомизации до 95% и являются достаточно сложными изделиями, то их применение делает оборудование для атомно-абсорбционного анализа значительно дороже.

Основными параметрами, требующими регулировки при выполнении атомно-абсорбционного анализа, являются сила тока через лампу с полым катодом, усиление и инерционность усилителя, фактор расширения шкалы, ширина щелей, а также коэффициент усиления фотоумножителя, чувствительность самописца и его инерционность. Комплекс этих параметров выбирается так, чтобы получить сигнал с минимальными шумами и должным образом реагирующий на изменения величины абсорбции.

В идеале сигнал, регистрируемый на ленте самописца, должен быть полностью свободен от шума и иметь резкую форму, как это показано на рисунке 1.8*а*. При наличии заметных шумов величина пика абсорбции на регистрограмме становится менее отчетливой (рис. 1.8*б*). Регистрация сигналов на самописце с загрубленной чувствительностью (излишнее демпфирование колебаний) дает пики округлой формы (рис. 1.8*в*).

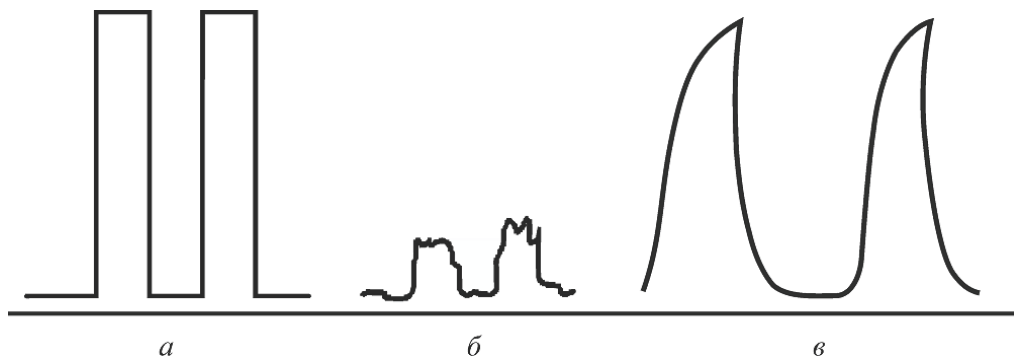


Рис. 1.8

Типы регистрограмм аналитического сигнала

В качестве источника света в атомно-абсорбционной спектроскопии используются электровакуумные лампы с полым катодом, заполненным аргоном.

Полый катод лампы выполнен из элемента, который подлежит определению в данной пробе, т. е. при анализе в пробе, например, пяти элементов необходимо установить поочередно пять ламп. Для определения меди в исследуемом образце в спектрометр устанавливается лампа с медным катодом, для определения магния — с магниевым катодом и т. д.

Образец при атомно-абсорбционном анализе в атомизатор спектрометра подается в основном в виде аэрозоли, т. е. пробы поставляются в жидком виде,

поэтому при анализе воды с содержанием в ней анализируемых элементов с концентрацией выше порога чувствительности прибора используются свежеотобранные пробы без специальной подготовки.

В случае концентрации ниже порога чувствительности прибора производится концентрирование примесей путем упаривания.

1.2. Химреактивы

1.2.1. Требования к качеству химреактивов

Невозможно переоценить роль химреактивов при обработке подложек и технологических слоев. Химреактивы являются и будут являться одними из основных материалов электронной промышленности, так как «мокрые» химические процессы охватывают целый ряд технологических операций в технологии изготовления ИМС и МЭМС. К этим операциям можно отнести химическую очистку поверхности пластин, травление оксидных слоев, снятие защитных покрытий (снятие фоторезиста, снятие нитрида кремния), проявление фоторезиста и т. д.

Жидкофазные химикаты применяются на 50% стадий технологического процесса производства микроэлектронных компонентов, причем в процессах очистки употребляется 41% используемых химикатов, травления — 34% и фотолитографии — 25%.

Наиболее типичными областями применения жидких химикатов в производстве интегральных микросхем являются:

- уксусная кислота — компонент травителя для кремния;
- азотная кислота — компонент травителя для пленок алюминия и кремния;
- гидроксид аммония — компонент очищающего раствора;
- перекись водорода — компонент очищающего раствора;
- соляная кислота — компонент очищающего раствора;
- фтористоводородная кислота — компонент травителя для SiO_2 и кремния;
- ортофосфорная кислота — компонент травителя для нитрида кремния и пленок алюминия;
- серная кислота — компонент очищающего раствора и травителя для удаления фоторезиста;
- гидроксид натрия — компонент проявителя фоторезиста;
- гидроксид калия — компонент проявителя фоторезиста;
- диметилформамид — компонент травителя для удаления фоторезиста;
- изопропанол — химикат для очистки поверхности пластин и оборудования;
- ацетон — химикат для очистки оборудования.

Как видно, химреактивы для химической обработки пластин включают в себя кислоты, основания и органические растворители.

В связи с миниатюризацией изделий электронной техники и повышением их уровня интеграции предъявляются все более жесткие требования к химреактивам. Основным требованием к химреактивам на данном этапе является снижение в них содержания микрочастиц и примесей металлов. Это связано с тем, что процесс адсорбции примесей из окружающей среды (жидкой и газообраз-

ной) имеет место практически на всех технологических операциях микроэлектроники, но наиболее существенное влияние на параметры приборов оказывают примеси, адсорбированные поверхностью полупроводниковой пластины из растворов в процессе химической очистки, травления и промывки.

Необходимо отметить, что уравнения изотерм адсорбции, широко применяемые для описания процессов адсорбции из газовой среды, могут быть использованы и для анализа процессов адсорбции примесей из растворов. Наибольшее распространение для описания процессов адсорбции примесей на поверхности полупроводников имеют: линейное уравнение Генри

$$\Gamma = Z_C bc, \quad (1.16)$$

справедливое в области микроконцентраций примесей, уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

$$\Gamma = \frac{Z_C bc}{1 + bc}, \quad (1.17)$$

переходящее в уравнение Генри при малых концентрациях примесей ($bc \ll 1$), и электрическое уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = Z_C bc^n, \quad (1.18)$$

где $0 < n < 1$ во всех этих уравнениях: Γ — величина адсорбции; Z_C — адсорбционная емкость монослоя; c — концентрация примеси; b — константа адсорбционного равновесия.

Константа адсорбционного равновесия b представляет собой отношение констант скоростей адсорбции и десорбции. Поэтому она может быть определена из уравнения свободной энергии Гиббса и выражения для константы термодинамического (в частности, адсорбционного) равновесия, т. е.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln b, \quad (1.19)$$

или, потенцируя, получаем для константы адсорбционного равновесия выражение

$$b = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} = b_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} = b_0 \cdot e^{\frac{\bar{Q}}{RT}}, \quad (1.20)$$

где b_0 — энтропийный множитель; \bar{Q} — теплота адсорбции; ΔS — изменение энтропии при адсорбции; ΔH — изменение энтальпии при адсорбции; T — температура.

Поскольку в процессе химической обработки полупроводниковой пластины на ее поверхность адсорбируется не единичная примесь, а система примесей, присутствующих в исходном растворе в разных концентрациях, то перечисленные выше уравнения необходимо записать в виде уравнений адсорбции более общего вида, учитывающих одновременно протекающую адсорбцию примесей.

Например, уравнение Ленгмюра для адсорбции двух примесей (1 и 2) из неадсорбирующего растворителя будет иметь вид:

$$\Gamma_{1(2)} = \frac{Z_C b_{1(2)} c_{1(2)}}{1 + b_1 c_1 + b_2 c_2}. \quad (1.21)$$

Анализируя последнее выражение, можно отметить следующее важное правило: примеси адсорбируются из раствора не только пропорционально их концентрации в растворе, но и пропорционально константе адсорбционного равновесия (теплоте адсорбции), т. е., несмотря на малую концентрацию отдельных примесей в растворе, их концентрация на поверхности может быть весьма значительной из-за большой теплоты адсорбции.

На рисунке 1.9 приведены изотермы адсорбции примесей 1 и 2 из раствора на твердую подложку, причем теплота адсорбции примеси 1 больше теплоты адсорбции примеси 2. Из рисунка 1.8a следует, что при равенстве концентраций примесей в растворе величина адсорбции примеси 1 больше величины адсорбции примеси 2. Из рисунка 1.8b очевидно, что при $b_1 > b_2$, даже при меньшей концентрации примеси 1 в растворе, ее величина адсорбции больше, чем примеси 2.

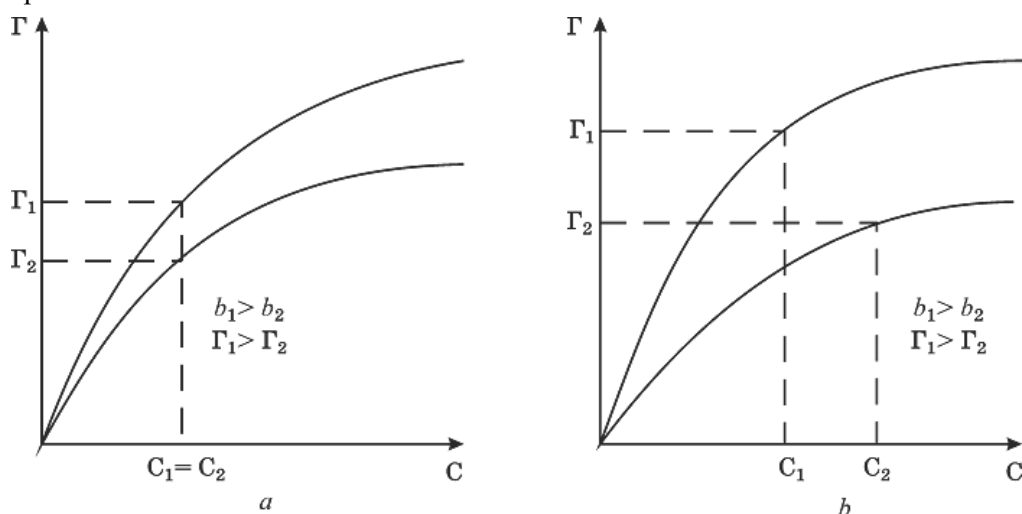


Рис. 1.9

Изотермы адсорбции примесей 1 и 2 из раствора на твердой поверхности

Аналогичные уравнения и выводы можно сделать и для одновременно протекающей адсорбции трех, четырех и более примесей. Необходимо отметить, что индивидуальные изотермы адсорбции примесей в ряде случаев получить достаточно сложно, поскольку часто необходимо количественно учесть величину адсорбции растворителя и ряд других факторов. Кроме того, процесс адсорбции примесей на поверхности подложек и технологических слоев имеет целый ряд особенностей, приводящих к отклонению от классических изотерм. Перечислим эти особенности.

1. Если адсорбирующиеся из раствора электролита (травителя) частицы обладают электрическим зарядом, то ввиду энергетической неоднородности поверхности, приводящей к возникновению разности потенциалов, между участками поверхности с различным значением электродного потенциала возможно электрохимическое осаждение примесей на неокисленной поверхности полупроводника.

Таким образом, процесс адсорбции из раствора часто определяет не величину концентрации примеси на поверхности полупроводника, а главным образом скорость электрохимического осаждения примеси, причем конечная концентрация примеси на неокисленной поверхности может значительно превосходить ее равновесную концентрацию, соответствующую изотерме адсорбции.

На окисленной поверхности полупроводника, т. е. в условиях, когда полупроводник находится в наивысшем валентном состоянии и возможность электронного обмена на границе «полупроводник — электролит» исключена, процесс электроосаждения примесей (например, металлов) возможен только на тех участках поверхности, где оксид имеет каналы или поры. На окисленной поверхности, очевидно, примеси осаждаются в ионном состоянии, причем общая величина адсорбции обычно не превышает одного монослоя, т. е. вполне соответствует изотерме мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

2. Если адсорбция примесей идет из раствора травителя, то непрерывно происходят два конкурирующих процесса — адсорбция и растворение поверхностного слоя полупроводника уже с адсорбированной примесью. Поэтому процесс адсорбированного равновесия определяется не только равенством скоростей адсорбции и десорбции, но и скоростью травления, зависящей от состава травителя, температуры и ряда других факторов. В этом случае необходимо анализировать кинетические изотермы примесей, само получение которых даже в настоящее время существенно затруднено.

Большинство работ по исследованию адсорбции на поверхности полупроводников примесей различных металлов, содержащихся в исходных технологических растворах, выполняется с помощью метода радиоактивных изотопов.

В жидких химреактивах всегда в большей или меньшей мере содержатся всевозможные твердые вещества (частицы), в частности полимерные коллоидные системы, коллоидные оксиды кремния и железа, волокна и т. д., а также ионы металлов. В связи с этим при химической обработке полупроводниковых пластин и технологических слоев в жидких химреактивах всегда происходят процессы адсорбции на поверхность пластины.

Как же влияют процессы адсорбции примесей из растворов на качество изготавливаемой продукции?

Воздействие микрочастиц в основном заключается в физическом блокировании поверхности технологического слоя при создании фотолитографического рисунка, травлении, металлизации или ионной имплантации в процессе изготовления микросхемы. Это может приводить к коротким замыканиям, локализованным площадями с высоким сопротивлением, повышению пористости диэлектрических пленок, неравномерностям толщины диэлектрических пленок. Этот тип дефектов часто приводит к полному отказу схемы и, следовательно, воздействует на полный выход устройства из строя.

Высокое содержание металлических примесей в химреактиве оказывает электрохимическое воздействие на обрабатываемую в этом химреактиве поверхность.

Примеси щелочных металлов (натрий, калий, литий) и щелочно земельных (кальций, магний), адсорбированные на поверхности активной структуры под

воздействием температуры, начинают мигрировать с поверхности вглубь, вызывая при этом изменение электрофизических параметров микросхемы, выражающееся в нестабильности транзисторных характеристик.

Адсорбция элементов III и V групп Периодической системы, потенциально являющихся легирующими компонентами кремния, изменяет характеристики *p–n*-переходов, приводит к появлению токов утечки, увеличивает или снижает пороговые напряжения МОП-транзисторов. Тяжелые металлы, которые имеют энергетические уровни в пределах запрещенной энергетической зоны кремния, могут вести себя подобно элементам III и V групп и, внедряясь в кристаллическую структуру кремния, способны занимать узлы кристаллической решетки и выполнять роль примесных центров генерирования и рекомбинации.

Итак, адсорбция примесей металлов из химреактивов влечет за собой такие проблемы, как появление токов утечки, снижение скорости синхронизации, снижение температурной устойчивости, уменьшение времени жизни основных носителей и т. д., которые если и не приводят к полному отказу интегральной микросхемы, то значительно снижают ее надежность.

Впервые в мировой практике высокочистые химикаты для электронной промышленности были выпущены в 1964 г. на фирме «Кантохагаку» (Япония) как изделие, представляющее собой химикат с пониженным содержанием тяжелых металлов. Разработка материалов для электронной промышленности продолжалась более 20 лет. В течение этого времени улучшалось качество химреактивов, изменялись требования стандартов, и к 1988 г. требования стандартов к количеству примесей металлов стабилизировались на уровне 1 ppb ($1 \text{ ppb} = 10^{-3} \text{ ppm} = 1 \text{ мкг/л}$) для большинства химреактивов.

В таблице 1.9 приведены данные по развитию спецификаций SEMI на фтористоводородную кислоту. Для примера взяты именно эти спецификации потому, что большинство изготовителей жидких химреактивов для микроэлектроники выпускают продукцию в соответствии со стандартами SEMI (Института полупроводниковых материалов и оборудования США).

Таблица 1.9

Спецификации SEMI на фтористоводородную кислоту

Примеси	Содержание примесей (ppm)		
	1984 г.	1985 г.	1988 г.
Серебро	0,1	0,04	0,001
Алюминий	0,05	0,05	0,001
Мышьяк	0,03	0,01	0,001
Золото	0,5	0,05	0,001
Бор	0,05	0,05	0,001
Барий	0,05	0,012	0,001
Бериллий	–	0,05	0,001
Висмут	–	0,06	0,001
Кальций	1	0,85	0,001
Кадмий	1	0,01	0,001
Кобальт	0,5	0,001	0,001
Хром	0,01	0,01	0,001
Медь	0,05	0,04	0,001

Примеси	Содержание примесей (ppm)		
Железо	0,5	0,5	0,001
Галлий	0,05	0,05	0,001
Индий	–	0,07	0,001
Калий	1	0,2	0,001
Магний	0,5	0,5	0,001
Марганец	0,5	0,045	0,001
Молибден	–	0,005	0,001
Натрий	1	1,0	0,001
Никель	0,1	0,05	0,001
Свинец	0,1	0,1	0,001
Палладий	–	0,01	0,001
Платина	–	0,01	0,001
Сурьма	0,01	0,01	0,001
Кремний	19	17	0,001
Олово	1	0,05	0,001
Стронций	1	0,008	0,001
Таллий	–	0,1	0,001
Титан	–	0,04	0,001
Ванадий	–	0,04	0,001
Цинк	1	0,1	0,001
Цирконий	–	0,015	0,001

Содержание взвешенных частиц в химреактивах для электроники чаще всего контролируется в соответствии со стандартами ASTM (Американское общество по испытанию материалов), на основании которых все химреактивы по содержанию взвешенных частиц подразделяются на 7 классов чистоты. Требования к классам чистоты на основании стандартов ASTM приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10

Классификация взвешенных частиц в стандартах ASTM F-312

Размеры частиц, мкм	Максимальное содержание частиц в 100 мл						
	Класс						
	0	1	2	3	4	5	6
5–10	2700	4600	9700	24 000	32 000	87 000	128 000
10–25	670	1340	2680	5360	10 700	21 400	42 000
25–50	93	210	380	780	1510	3130	6500
50–100	16	28	56	110	225	430	1000
>100	1	3	5	11	21	41	92

Продукты, применяемые для изготовления интегральных микросхем, соответствуют классу чистоты «О». В последнее время передовые фирмы, производящие химреактивы для электроники, обеспечивают максимальное содержание микрочастиц размером 0,5 мкм в 1 л химката в количестве, не превышающем 100 шт.

В СССР в 1965 г. также была принята классификация чистых веществ, согласно которой все вещества делятся на чистые и высокочистые. Класс обычных чистых веществ включает в себя марки «Ч» — чистые, «ЧДА» — чистые

для анализа и «ХЧ» — химически чистые, а к высокочистым веществам относятся вещества более высокой степени чистоты, чем материалы и реактивы, применяемые для аналитических или научных целей. При этом химические соединения и неметаллы считаются высокочистыми, если содержание каждой из лимитирующих примесей ниже не менее чем на порядок с маркой «ХЧ», не менее чем на два порядка с маркой «ЧДА» и не менее чем на три порядка с маркой «Ч».

Металлы и полупроводниковые материалы считаются высокочистыми, если содержание каждой из лимитирующих примесей не превышает 10^{-4} вес%, а газы — если содержание лимитирующих примесей в них менее 10^{-3} об%. Всем высокочистым веществам присваивается марка «ОСЧ» (особо чистые вещества).

Маркировка ОСЧ материалов снабжается следующими за словом аббревиатурой через дефис двумя цифрами: первое число означает, сколько примесей лимитируется в данном особо чистом веществе, а вторая — логарифм среднего значения процентного содержания этих примесей, взятый с обратным знаком. Например: ОСЧ 11–4 — это марка особо чистого вещества, в котором лимитируется 11 примесей со средним содержанием 10^{-4} вес%.

В связи с тем, что для технологии химической обработки полупроводниковых пластин обязательным является условие — не превысить максимально допустимый уровень адсорбции примесей на поверхности кремния (10^{12} ат/см²), для приготовления технологических растворов необходимо использовать химреактивы с суммарным содержанием основных примесей 10^{-7} – 10^{-5} вес%.

Для этих целей в последнее десятилетие был разработан новый класс чистых веществ с названием *вещество электронной чистоты*, в которых содержание каждой из нормируемых примесей не должно превышать значения 10 ppb.

Итак, марки химреактивов отечественных производителей в порядке возрастания степени их чистоты располагаются следующим образом:

- 1) марка «Ч»;
- 2) марка «ЧДА»;
- 3) марка «ХЧ»;
- 4) марка «ОСЧ»;
- 5) марка «вещество электронной чистоты».

1.2.2. Хранение, расфасовка и транспортировка химреактивов

При производстве высокочистых химреактивов необходимо устанавливать очень тщательный контроль за всем химическим процессом изготовления продукта. Этот процесс включает в себя выбор сырья с минимальным количеством примесей, обработку сырья в помещениях достаточно высокой степени чистоты с использованием материалов, не способных вносить дополнительные примеси в изготавливаемый продукт, упаковку конечного продукта.

Однако получение сверхчистых химреактивов на заводе-изготовителе является лишь частью задачи по обеспечению чистоты химреактива непосредственно на рабочем месте. Ведь химреактивы необходимо доставить потреби-

телю и не загрязнить их в процессе транспортировки. Решение этой проблемы связано с чистотой емкости для транспортировки и хранения химреактивов.

Затем непосредственно на заводе-потребителе химреактив необходимо расфасовать в цеховые емкости, или из данных химреактивов приготовить технологический раствор, а эта процедура ставит уже три проблемы: чистота помещения, где производится расфасовка химреактива или приготовление технологического раствора, чистота оборудования для приготовления технологических растворов и расфасовки химреактивов, чистота и материал тары для внутризаводской транспортировки технологических растворов.

После расфасовки химреактив необходимо доставить на рабочее место, а там количество проблем увеличивается, так как кроме чистоты помещения и чистоты транспортных емкостей добавляется еще проблема чистоты системы подачи химреактива на рабочее место и чистоты ванны химобработки.

По мере повышения требований к качеству химреактивов для микроэлектронного производства становится уже невозможным пренебрегать загрязнениями, возникающими при соприкосновении химреактива с емкостью. При подборе емкостей для транспортировки и хранения химреактивов и технологических растворов необходимо учитывать два условия:

а) содержание металлических примесей в химреактивах после расфасовки в емкости не должно увеличиваться;

б) содержание микрочастиц в химреактивах после расфасовки в емкости не должно увеличиваться.

Для выполнения этих условий необходимо тщательно выбирать материал для изготовления емкости, оптимизировать форму емкости, разработать технологию обработки внутренних и внешних поверхностей емкости.

В настоящее время для транспортировки химреактивов используются емкости, изготовленные из стекла, полиэтилена высокого давления и фторсодержащих полимеров. В таблице 1.11 приведены литературные данные по загрязнению химреактивов микрочастицами и примесями металлов в зависимости от материала емкости и времени хранения.

Из этих данных следует, что самым оптимальным материалом для изготовления емкостей для транспортировки и хранения химреактивов является фторполимер (фторпласт и его разновидности). Однако фторсодержащие полимеры — очень дорогие материалы, и из финансовых соображений в настоящее время в качестве материала для изготовления емкостей для транспортировки химреактивов чаще всего используется полиэтилен высокого давления и стекло. Стекланные бутылки в основном используются для транспортировки и хранения серной кислоты, уксусной кислоты, органических растворителей.

В то же время стеклянные бутылки непригодны для расфасовки в них плавиковой кислоты и растворов ее солей, так как они разрушают поверхность стекла. В свою очередь, полиэтиленовые емкости не совсем пригодны для хранения серной кислоты, так как при длительном хранении серной кислоты (более одного месяца) в полиэтиленовой бутылке наблюдаются видимые изменения внешнего вида материала: наблюдается размягчение полиэтилена и его потемнение.

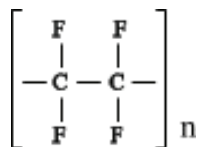
Интересно, что новые стеклянные емкости менее пригодны для хранения химреактивов, чем старые емкости, которые ранее использовались для этих целей (к старой посуде относились емкости, бывшие в употреблении более 3 месяцев). Это связано с вымыванием из стекла ионов Na, которые входят в его состав.

Таблица 1.11

Загрязнение различных химреактивов примесями натрия, вызываемые материалом емкости

Наименование химреактива	Материал емкости	Количество дней хранения		
		Содержание натрия (ppb)		
		0	60	180
Соляная кислота	Стекло	80	140	—
	Тефлон	20	20	25
Азотная кислота	Стекло	40	130	—
	Тефлон	30	30	25
Уксусная кислота	Стекло	75	155	—
	Тефлон	—	—	—
Серная кислота	Стекло	145	170	—
	Тефлон	100	100	100

Оригинальная система упаковки химикатов разработана передовыми зарубежными фирмами и называется *мешок в бутылки*. Суть системы заключается в том, что в пластмассовую или металлическую емкость, выполняющую роль защитного кожуха, помещается тонкостенный мешок, изготовленный из ПТФЭ (политетрафторэтилена).

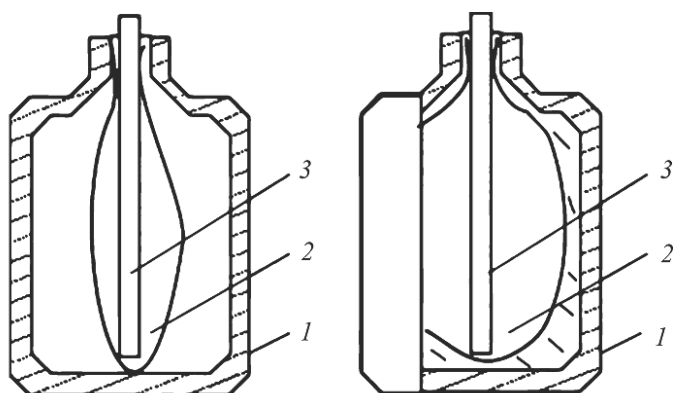


В этот мешок, предварительно прошедший тест на целостность и тщательно обработанный, через специальное заборное устройство заправляется химреактив высокой степени чистоты. Так как материал ПТФЭ практически инертен по отношению к большинству химреактивов, то загрязнения химреактива в процессе транспортировки и хранения не происходит. Вид системы «мешок в бутылки» в исходном и заполненном состоянии показан на рисунке 1.10.

Система упаковки химреактивов «мешок в бутылки» имеет ряд преимуществ перед традиционными системами, так как каждая новая порция химреактива заполняется в новый мешок, а конструкция системы обеспечивает полное опорожнение тары благодаря сжатию мешка при уменьшении объема химреактива.

Форма емкости также имеет огромное значение для обеспечения чистоты хранящегося в ней химреактива, так как форма емкости определяет:

- возможность проведения качественной обработки внешних и внутренних поверхностей емкости;
- полноту опорожнения емкости при цеховой расфасовке химреактивов и при заправке химреактива непосредственно на рабочем месте.



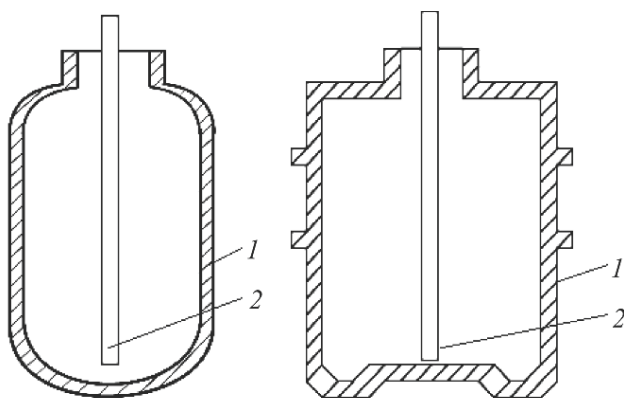
а) исходное состояние б) заполненное состояние

Рис. 1.10

Вид системы упаковки химреактивов «мешок в бутылки»:

1 — защитный кожух; 2 — мешок из ПТФЭ; 3 — заборное устройство.

На рисунке 1.11 показаны оптимальная и неоптимальная формы емкостей для хранения химреактивов.



а) оптимальная форма б) неоптимальная форма

Рис. 1.11

Форма емкости для транспортировки и хранения химреактивов:

1 — емкость; 2 — заборное устройство.

Емкость оптимальной формы должна соответствовать следующим требованиям:

а) иметь полукруглое дно или углубление в дне, обеспечивающее полное опорожнение емкости, т. е. заборное устройство должно располагаться в самой нижней точке емкости;

б) верхняя часть емкости не должна иметь прямых углов, т. е. боковые стенки емкости должны плавно переходить в горловину, что обеспечит качественную обработку внутренних поверхностей емкости перед ее очередным заполнением;

в) внутренняя поверхность емкости должна быть идеально гладкой и не генерировать микрочастиц;

г) на внешней поверхности емкости не должно быть дополнительных утолщений и углублений, приводящих к скоплению на них различного рода загрязнений. Кроме того, внешняя поверхность емкости не должны иметь шероховатостей, к которым впоследствии будут цепляться микрочастицы.

В процессе производственных циклов (заполнение — опорожнение) внутренние поверхности емкостей загрязняются частицами и ионными примесями. Загрязнения собираются на внутренних поверхностях емкостей в результате соприкосновения с внешним воздухом или вносятся заборным устройством, если оно не является принадлежностью емкости. Увеличение загрязнений на внутренней поверхности емкости также может быть обусловлено остатками технологических растворов в емкостях из-за невозможности полного опорожнения и наличия загрязнений на внешней поверхности.

Для удаления загрязнений с внешней и внутренней поверхностей емкостей обычно применяются стадии мойки и сушки. При очистке они переворачиваются и продуваются отфильтрованным ионизированным воздухом или азотом для удаления основных загрязнений, а затем опрыскиваются отфильтрованной ультрачистой водой. Ультрачистая вода внутрь емкости должна подаваться под давлением. Давление воды подбирается таким образом, чтобы омывались все части внутренней поверхности емкости с силой, достаточной для удаления оставшихся на поверхности частиц. Завершающей стадией очистки емкостей является их сушка отфильтрованным ионизированным воздухом или азотом.

При обработке емкостей, изготовленных из фторсодержащих полимеров, проблему очистки их с помощью ультрачистой воды решить практически невозможно, так как они имеют гидрофобную природу. В этом случае необходимо использовать дополнительную стадию очистки с помощью неионогенных поверхностно-активных веществ.

Подача химреактивов на рабочее место может осуществляться двумя путями: либо путем создания в транспортной емкости избыточного давления, либо путем перекачивания химиката с помощью насоса. Принципиальные схемы устройств подачи химреактивов на рабочие места показаны на рисунках 1.12 и 1.13.

Работа устройства подачи химреактива с помощью избыточного давления (рис. 1.12) заключается в следующем. Транспортная емкость 2 помещается в защитный кожух 1, выполненный из металла и снабженный герметично закрывающейся с помощью гаек 4 крышкой. Крышка дополнительно снабжена заборным устройством 3, штуцером подвода сжатого очищенного азота 5 и перепускным клапаном 14, который срабатывает при создании в защитной емкости давления выше критического. После герметизации защитного кожуха и подключения к нему трубопровода подачи азота давлением 1–4 атм 7 и трубопровода подачи химреактива на рабочее место 10, в защитном кожухе создается избыточное давление с помощью вентиля на регуляторе давления 8. Давление в защитном кожухе устанавливается в пределах от 0,5 до 2 атм в зависимости от вязкости и плотности химреактива, от типа фильтрующего элемента 12, от высоты, на которую требуется поднять химреактив. Давление в системе контролиру-

ется с помощью мономера 13. Так как азот повышенного давления контактирует в защитном кожухе с химреактивом, то обязательным условием является наличие в магистрали подачи азота фильтрующего элемента 9.

После создания в защитном кожухе требуемого уровня избыточного давления, открывается клапан 11 и химреактив через фильтр 12 поступает на рабочее место. Для прекращения подачи химреактива достаточно закрыть клапан 11.

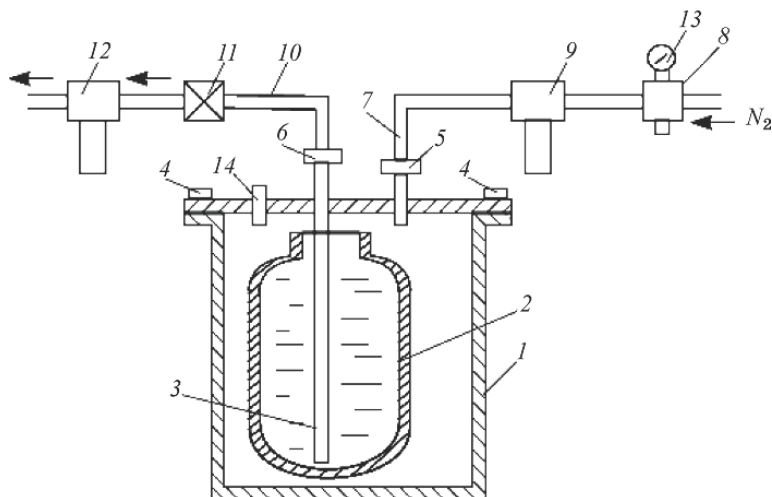


Рис. 1.12

Схема устройства подачи химреактива на рабочее место с помощью избыточного давления

Схема устройства подачи химреактива на рабочее место с помощью насоса для перекачки агрессивных жидкостей представлена на рисунке 1.13.

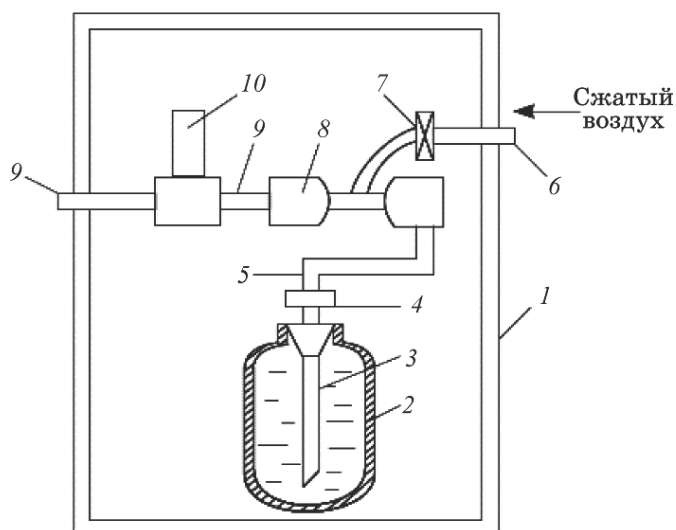


Рис. 1.13

Схема устройства подачи химреактива на рабочее место с помощью насоса для перекачки агрессивных жидкостей

С использованием способа подачи химреактива путем создания в транспортной емкости избыточного давления в настоящее время разработаны автоматизированные линии раздачи химикатов, способные перемещать жидкости на расстояния нескольких сотен метров. Одним из представителей такого рода оборудования является автоматизированная система раздачи химикатов Selectimat. Эта система включает в себя два бокса для размещения емкостей с химреактивами, 100-литровые транспортные емкости, тележки для транспортировки емкостей, систему трубопроводов, систему датчиков обнаружения течей и несколько десятков рабочих станций.

Принципиальная схема работы автоматизированной системы раздачи химреактивов приведена на рисунке 1.14.

Работа автоматизированной системы раздачи химреактива заключается в следующем. В боксы 1 и 2 помещаются 100-литровые транспортные емкости 3 и 4 и подключаются к трубопроводам подачи азота 5, 6 и трубопроводам подачи химреактива 9, 10. Затем емкости проходят тест на герметичность, заключающийся в создании в емкости с помощью азота давления 5 атм и автоматическом отслеживании падения давления при закрытых клапанах 7, 11 для емкости № 1 и 8, 12 — для емкости № 2. При прохождении емкостями теста на герметичность в них устанавливается давление 2–3 атм и система готова к работе. Далее работает только одна емкость — № 1 или 2. При работе емкости № 1 открывается клапан 11 и химреактив поступает в общий трубопровод подачи химреактива 13, который соединен с рабочими станциями раздачи химреактива 14.

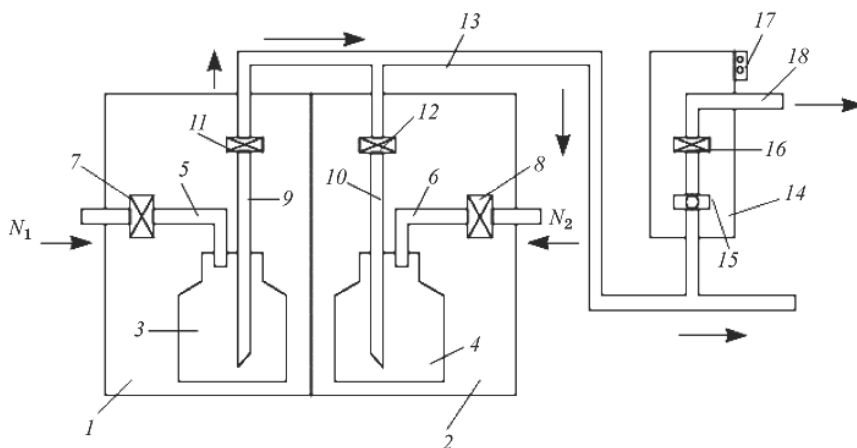


Рис. 1.14

Принципиальная схема работы автоматизированной системы раздачи химреактивов Selectimat: 1 — бокс размещения транспортной жидкости № 1; 2 — бокс размещения транспортной жидкости № 2; 3, 4 — транспортные емкости; 5, 6 — трубопровод подачи N_2 в емкость № 1 и 2 соответственно; 7, 8 — клапаны управления подачи N_2 в транспортные емкости; 9, 10 — трубопроводы подачи химреактива из емкостей № 1 и 2 соответственно; 11, 12 — клапаны управления подачи химреактива из емкостей № 1 и 2 соответственно; 13 — общий трубопровод подачи химреактива; 14 — станция раздачи; 15 — вентиль; 16 — клапан станции раздачи; 17 — блок управления раздачи; 18 — трубопровод подачи химреактива от станции раздачи.

Назначение станции раздачи химреактива заключается в непосредственном обеспечении рабочего места химреактивов. Станция раздачи управляется с помощью блока управления 17 и ручного вентиля 15. Рабочее положение вентиля 15 «Открыто». При нажатии на кнопку «Вкл» блока управления 17 открывается клапан 16 и химреактив поступает или прямо на рабочее место, или в промежуточную емкость, чтобы впоследствии с помощью насоса попасть на рабочее место. В случае опорожнения емкости № 1, срабатывает блокировка и закрываются клапаны 11 и 7. В емкости № 1 происходит уравнивание давления с атмосферным. Одновременно с этим открывается клапан 12 емкости № 2 и работа по подаче химреактива продолжается с емкостью № 2, а емкость № 1 поступает на заправку новой порцией химреактива.

Отличительной особенностью данной системы является:

а) система обеспечена датчиками окончания химреактива в транспортной емкости;

б) трубопроводы раздачи химреактива изготовлены по принципу «труба в трубе», т. е. трубопровод, по которому подается химреактив, находится еще в одной трубе. Внутренняя труба обычно изготавливается из ПФА, а внешняя — из ПВХ;

в) во внешней трубе смонтированы датчики, отслеживающие герметичность внутренней трубы.

Работа устройства подачи химреактива с помощью насоса показана на рисунке 1.13. Для обеспечения безопасности проведения работ устройство обычно устанавливается в виде шкафа заправки химреактива. В шкаф 1 помещается транспортная емкость 2, снабженная заборным устройством 3, которое с помощью узла 4 соединяется с всасывающим трубопроводом 5 насоса 8. Насос подачи химреактивов в большинстве случаев управляется с помощью воздуха давлением 4–6 атм (сжатый воздух), который подается на него по трубопроводу 6 и управляется с помощью клапана 7. Насос 8 включается при открытом положении клапана 7. В этом случае химреактив всасывается насосом из транспортной емкости и по трубопроводу 9, проходя дополнительную фильтрацию с помощью фильтра 10, поступает на рабочее место.

Отдельно следует остановиться на конструкции насосов, используемых для перекачивания химреактивов.

Основные требования, предъявляемые к насосам, можно разделить на три группы:

а) составные части насоса не должны взаимодействовать с агрессивными жидкостями и выходить из строя;

б) при перекачивании химреактива он не должен загрязняться частицами;

в) количество металлических примесей в процессе перекачивания не должно увеличиваться.

Обычно для изготовления насосов, используемых для перекачивания агрессивных жидкостей, применяются материалы на основе фторсодержащих полимеров.

С конструктивной точки зрения наиболее широко применяемые насосы для перекачивания химреактивов являются двухкамерными насосами сильфон-

ного или мембранного типа. Эти насосы, хотя и не обладают высокой производительностью, хорошо зарекомендовали себя для подачи химреактивов на рабочее место. Принцип работы насоса можно рассматривать на примере двухкамерного насоса сильфонного типа, представленного на рисунке 1.15.

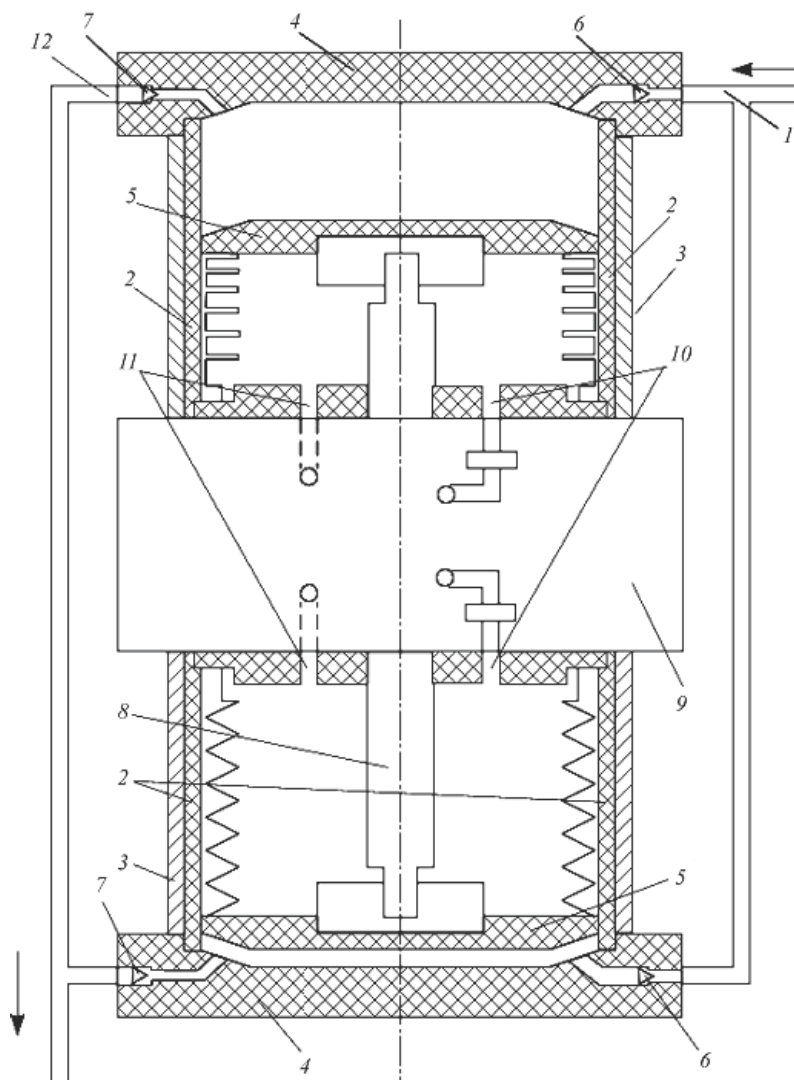


Рис. 1.15

Устройство двухкамерного насоса сильфонного типа:

1 — всасывающий трубопровод; 2 — камера насоса; 3 — защитный кожух; 4 — крышка камеры; 5 — сильфон; 6 — клапан всасывающего трубопровода; 7 — клапан подающего трубопровода; 8 — шток; 9 — система золотников; 10 — штуцер подачи воздуха в сильфон; 11 — штуцер выхода воздуха из сильфон; 12 — подающий трубопровод.

Насос состоит из двух камер, выполненных из фторпласта. Для защиты от механических повреждений камеры закрыты металлическими защитными кожухами 3.

В каждой камере насоса имеется сиффон 5, который с помощью штока 8 либо сжимается, либо растягивается. Движением штока 8 управляет система золотников.

При подаче воздуха в сиффон камеры № 1 по штуцеру 10 сиффон камеры № 1 начинает разжиматься, перемещая шток 8 в левую сторону. В результате этого действия в камере № 1 создается избыточное давление, под действием которого закрывается клапан 6 на всасывающем трубопроводе, открывается клапан 7 на подающем водопроводе, и порция химреактива поступает в подающий трубопровод. Одновременно в камере № 2 из-за движения штока 8 влево сиффон 5 начинает сжиматься, при этом воздух, который находился во внутренней полости сиффона, выходит через штуцер 11. В камере № 2 создается разрежение, которое закрывает клапан 7 на подающем трубопроводе и открывает клапан 6 на всасывающем трубопроводе. В результате этого действия химреактив по всасывающему трубопроводу поступает в камеру № 2 и заполняет ее.

При достижении штоком крайней левой точки закрывается подача сжатого воздуха в штуцер 10 камеры № 2 и шток 8 начинает движение с точностью наоборот, т. е. в камеру № 1 происходит всасывание химреактива, а из камеры № 2 — подача химреактива в подающий трубопровод.

Постоянное движение штока обеспечивает непрерывное поступление химреактива из транспортной емкости в подающий трубопровод и далее на рабочее место. При качественной регулировке работы системы золотников можно полностью исключить пульсацию при подаче травителя.

Принцип работы насоса мембранного типа аналогичен принципу работы насоса сиффонного типа.

1.2.3. Фильтрация химреактивов

Очистка жидких химикатов от взвешенных частиц осуществляется с помощью процессов микро- и ультрафильтрации. Фильтрация является процессом, посредством которого частицы удаляются из потока химического продукта с помощью мембран с известным размером пор, т. е. в процессе фильтрации работает эффект «сита».

Создание оптимальной технологии микроочистки технологических жидкостей для микроэлектронных производств является сложной проблемой, заключающейся в том, что необходимо очистить до высокой степени чистоты сильно загрязненные взвешенными частицами жидкости, отличающиеся друг от друга по физико-химическим свойствам. Для этого требуются специализированные установки с разными режимами работы, фильтры различных типов и различной производительности и соответствующая измерительная аппаратура.

Основным элементом системы фильтрации является фильтр, который состоит из двух частей: фильтродержателя и фильтрующего элемента. Фильтры существуют двух типов: дисковые и патронные. Вид дискового и патронного фильтров приведен на рисунках 1.16 и 1.17 соответственно.

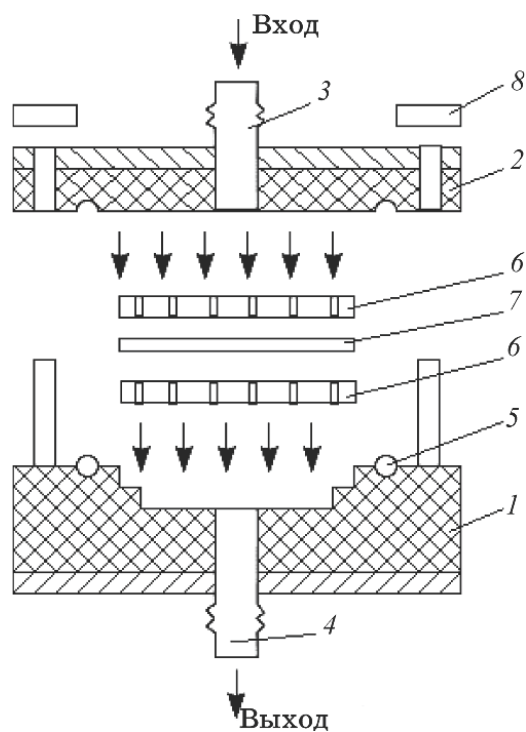


Рис. 1.16
Устройство и схема работы дискового фильтра

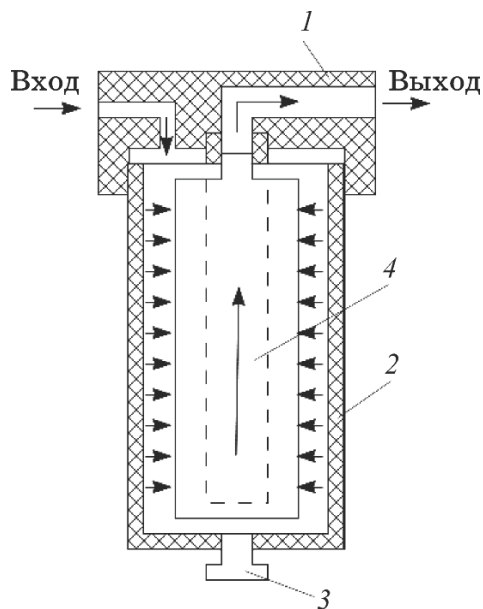


Рис. 1.17
Устройство и схема работы патронного фильтра

Фильтродержатель дискового фильтра состоит из нижней и верхней частей, которые между собой скрепляются с помощью гаек и герметизируются с помощью уплотнительного кольца. Выполнен фильтродержатель из фторопласта, а для усиления конструкции нижняя и верхняя части имеют металлические накладки с внешней стороны. Фильтрующий элемент в этом случае представляет собой диск фильтрующей мембраны и устанавливается между двумя фторопластовыми опорными решетками, которые жестко фиксируют фильтрующий элемент в фильтродержателе. При проведении фильтрации с помощью дискового фильтра неочищенный раствор подается в верхнюю часть фильтра, а очищенный раствор выходит с нижней части фильтра.

Фильтродержатель патронного фильтра также состоит из двух частей, которые соединяются между собой с помощью резьбового соединения и выполняются обычно из фторсодержащих полимеров. Фильтрующий элемент соединяется со стационарно закрепляемой частью фильтродержателя с помощью переходников. Переходник может иметь или резьбовое соединение, или уплотнительные О-образные кольца. Фильтрация жидкости с помощью патронного фильтра происходит следующим образом: фильтруемый раствор через входное отверстие фильтродержателя попадает в емкость между стенками фильтродержателя и фильтрующего элемента. Под действием давления, создаваемого в этой полости, жидкость продавливается через фильтрующую мембрану и по внутренней полости патронного элемента поступает в выходное отверстие фильтродержателя.

Недостатком дисковых фильтров является малая площадь фильтрации и, как следствие этого, их малая производительность и недолговечность. Патронные фильтры имеют большую площадь фильтрации, более производительны и долговечны. Так, дисковый фильтрующий элемент $\varnothing 14,2$ см имеет площадь фильтрации $158,3 \text{ см}^2$, в то же время патронный фильтрующий элемент диаметром 7 см и длиной 23 см имеет площадь фильтрации $2824,4 \text{ см}^2$. Увеличение площади фильтрации в случае использования патронного фильтра объясняется складчатой (гофрированной) упаковкой фильтрующей мембраны в патронном элементе.

Конструктивно фильтрующий элемент патронного типа состоит из каркаса, фильтрующей мембраны, защитной сетки, верхней и нижней герметизирующих крышек (см. рис. 1.18а). Каркас фильтрующего элемента выполнен из прочной трубы и решает задачу придания жесткости всей конструкции фильтрующего элемента. Фильтрующая мембрана патронного элемента имеет складчатую форму, благодаря которой увеличивается площадь фильтрации (см. рис. 1.18б). При этом мембрана помещается между двумя опорными сетками, придающими жесткость складкам. Защитная сетка предохраняет фильтрующий элемент от случайных повреждений. Верхняя и нижняя герметизирующие крышки обеспечивают герметичность фильтрующего элемента и исключают прохождение фильтруемой жидкости мимо мембран.

Конструкция фильтрующих элементов патронного типа постоянно совершенствуется. Уже существуют фильтрующие элементы с достаточно большой площадью фильтрации: до 8000 см^2 . Для повышения долговечности и про-

изводительности фильтрующих элементов патронного типа их часто изготавливают из двух и более фильтрующих мембран с различной величиной пор, где мембрана с большим размером пор является предфильтром для мембраны с меньшим размером пор.

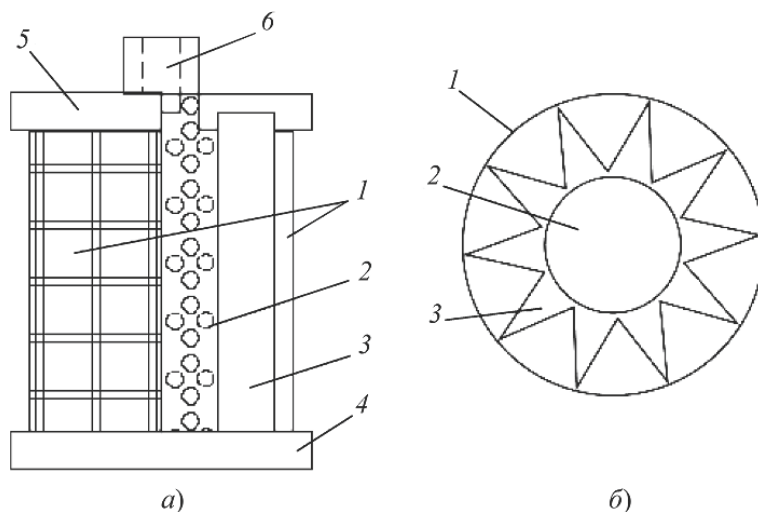


Рис. 1.18

Устройство фильтрующего элемента патронного типа:

а — вид сбоку; *б* — вид сверху (сечение); 1 — защитная сетка; 2 — каркас; 3 — фильтрующая мембрана; 4 — нижняя крышка; 5 — верхняя крышка; 6 — узел соединения с фильтродержателем.

Материалы, из которых изготовлен фильтрующий элемент, и способ его изготовления оказывают сильное влияние на его рабочие характеристики, т. е. на срок службы и эффективность улавливания частиц. Все компоненты фильтрующего элемента, включая мембрану, каркасную структуру, О-образные кольцевые прокладки, должны быть химически совместимы с фильтруемой жидкостью.

Для изготовления каркасных структур фильтрующего элемента патронного типа обычно используются фторсодержащие полимеры (ПФА, ПТФЕ, ПВДФ и т. д.), а для изготовления фильтрующих мембран — полипропилен, ацетат целлюлозы, полисульфон, нейлон, поливинилдендифторид, сложные эфиры целлюлозы и т. д. Каждый тип фильтрующих мембран имеет свои особенности. Мембраны из ПВДФ более эффективно задерживают частицы, требуют меньшего времени выхода на режим и более долговечны.

Следует отметить, что большинство мембран, используемых для фильтрации химреактивов, имеют гидрофобную природу. Поэтому фильтрующие элементы перед помещением их в фильтродержатель должны быть смочены жидкостью, понижающей поверхностное напряжение мембран. В качестве смачивающего агента чаще всего используется высокочистый изопропиловый спирт.

Метод, используемый для изготовления фильтрующего элемента, влияет на его чистоту и эффективность. Осколки, образующиеся при производстве

(при резке, складывании и приваривании мембраны к каркасу, закреплении герметизирующих крышек и т. д.), могут приводить к значительным количествам смывающихся с фильтра частиц. Для удаления частиц фильтрующий элемент после сборки должен быть тщательно промыт ультрачистой водой или спиртом и тщательно упакован. Эта процедура должна выполняться в месте производства фильтрующих элементов.

Важной характеристикой собранного фильтрующего элемента является его герметичность. Для оценки герметичности фильтрующего элемента проводится тест на герметичность, задача которого состоит в обнаружении повреждений мембраны, дефектов, возникших при закрытии герметизирующих крышек и других источников утечек в системе фильтрации. Для этих целей обычно используются два вида тестов: метод пузырьков (обнаружение места выхода пузырьков воздуха, подаваемого в систему) и метод вперед направленной диффузии потока.

Итак, использование процессов фильтрации в значительной мере позволяет снизить количество микрочастиц в химикатах. Одноразовая фильтрация сильно загрязненных химикатов обеспечивает снижение содержания микрочастиц в 1 л химиката в 4–60 раз (см. табл. 1.12), в зависимости от физических свойств фильтруемого материала.

Таблица 1.12

**Изменение содержания микрочастиц в различных химикатах
после одноразовой фильтрации**

Наименование химиката	Содержание микрочастиц размером 0,5 мкм в 1 л химиката	
	До фильтрации	После фильтрации
Серная кислота	1 000 000	250 000
Соляная кислота	720 000	15 000
5%-ный раствор фтористоводородной кислоты	150 000	2500
Изопропиловый спирт	300 000	5000

В связи с тем, что одноразовая фильтрация не позволяет достичь требуемого уровня по содержанию микрочастиц, в технологии изготовления ИМС используют, как правило, трехступенчатую очистку с помощью фильтров: предварительную (при приемке химикатов на производство), более тонкую при фасовке химикатов в цеховые транспортные емкости и финишную — непосредственно перед употреблением на рабочих местах. Большинство фирм — изготовителей фильтров и химикатов рекомендуют применять для очистки химикатов, используемых в электронной промышленности, фильтры с размером пор 0,1 и 0,2 мкм. И только для фильтрации таких вязких жидкостей, как серная и ортофосфорная кислоты, обычно используются фильтры с размером пор 0,5–1,0 мкм.

В настоящее время для более экономного расходования технологических растворов и повышения их качества применяется рециркуляционная очистка рабочих растворов непосредственно на рабочих местах. Системы непрерывной фильтрации технологических растворов нашли широкое применение для травителей на основе фтористоводородной кислоты и очищающих растворов.

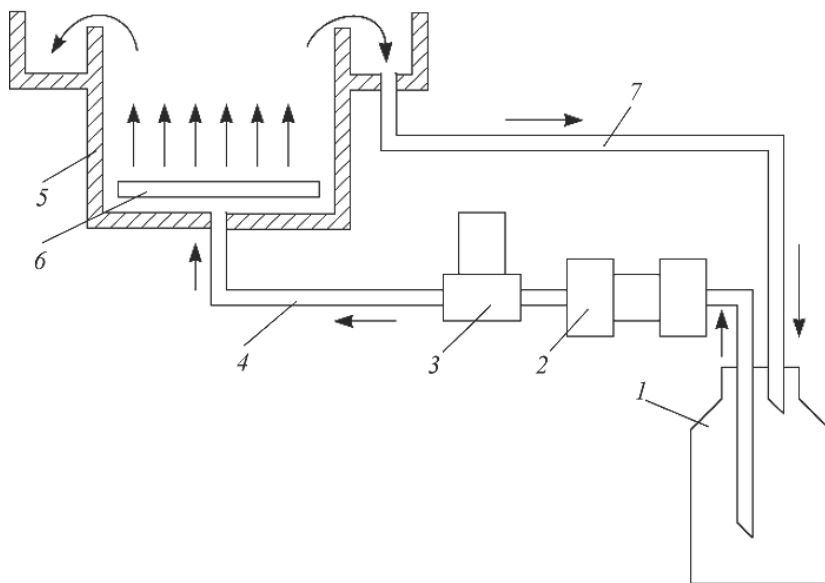


Рис. 1.19

Схема системы непрерывной циркуляции технологического раствора

Система непрерывной циркуляции технологического раствора представлена на рисунке 1.19 и работает следующим образом:

- из емкости 1 технологический раствор с помощью насоса 2 подается на фильтр 3 и в подающий трубопровод 4;
- по подающему трубопроводу технологический раствор поступает в нижнюю часть ванны 5, где с помощью поддона 6, выполненного в виде решетки, равномерно распределяется по объему ванны;
- переместившись в верхнюю часть ванны, технологический раствор, равномерно переливаясь через стенки ванны, попадает в приемный трубопровод 7, а оттуда самотеком обратно в емкость 1.

Данный цикл движения технологического раствора повторяется непрерывно, и объем технологического раствора в ванне постоянно меняется, каждый раз проходя через фильтр. Такая идеология очистки химикатов дает положительные результаты. При работе с системами непрерывной циркуляции необходимо учитывать, что время выхода ванны непрерывной фильтрации на режим для разных химикатов разное, но оно должно быть не менее 30 мин. Для систем непрерывной циркуляции технологических растворов на рабочих местах обязательным является условие: за время технологической обработки пластин объем технологического раствора в ванне должен заменяться не менее одного раза.

В последнее время для систем непрерывной циркуляции разработаны фильтры на основе мембран ионного обмена. Эти фильтры позволяют удалять из технологического раствора ионы металлов до уровня 1 ppb и обычно используются в системах рециркуляции в комплексе с фильтром для удаления частиц.

1.2.4. Способы контроля примесей в химреактивах

Определение чистоты химикатов и концентрации основного вещества в них является одной из главных частей процесса производства и потребления химических продуктов.

Загрязнение химикатов следовыми количествами металлов обычно определяется с помощью методов атомной абсорбционной и атомной эмиссионной спектроскопии. Чувствительность атомной эмиссионной спектроскопии имеет порядок от 1 до 10 ppb для большинства загрязнений в большинстве технологических растворов.

Другой, обычно используемой методикой анализа технологических растворов является атомная абсорбционная спектроскопия. Эта методика обеспечивает прекрасные пределы обнаружения для многих элементов (до 1 ppb), но является очень медленной, так как позволяет одновременно определять содержание только одного элемента и часто не находит применения в производстве.

При повышении сложности изготавливаемых интегральных микросхем требования по содержанию загрязнений приближаются к уровню 1 ppb и ниже, что требует использования новых приборов для следового анализа. Индуктивно связанная плазменная масс-спектроскопия (ИСП-МС) является сравнительно новой методикой, обеспечивающей разрешение ниже 1 ppb и не требующей значительных затрат при подготовке проб к анализу. При использовании этого метода контроля пробы вводятся в индуктивно связанный плазменный источник и превращаются в однозарядные положительные ионы. Ионы экстрагируются двухдиффузным устройством отбора проб в квадрупольный масс-спектрометр, где они разделяются и детектируются по соотношению масса/заряд. ИСП-МС методика обладает высокой чувствительностью по обнаружению большинства загрязнений, которые могут присутствовать в веществах-реактивах, используемых для производства полупроводниковых приборов.

В отличие от анализа деионизованной воды, подготовка проб химреактивов для анализа более трудоемка, так как вначале примеси в отобранной пробе концентрируются путем упаривания, а затем разбавляются определенным объемом ультрачистой воды. При анализе следовых количеств примесей металлов недопустимо внесение дополнительных загрязнений в процессе подготовки проб. Для того чтобы исключить загрязнения проб химреактива и повысить точность анализа необходимо выполнять следующие требования:

- для отмывки инструмента, оборудования и разбавления проб необходимо использовать ультрачистую воду;
- используемые для анализа мерные колбы, пробирки и другие стеклянные емкости перед употреблением предварительно замачиваются в кислотном очищающем растворе, промываются водой и тщательно просушиваются в атмосфере очищающего инертного газа;
- в качестве материала для выпарной чашки, необходимой для концентрирования анализируемого химреактива в зависимости от решаемой задачи могут быть использованы лишь кварцевые стекла, тефлон или платина;

- инструмент и принадлежности, участвующие в анализе, не следует брать голыми руками;
- предварительные обработки проб и анализы проб должны проводиться в чистой комнате в вытяжном шкафу.

Что касается измерения количества частиц в химреактивах, то, как и в случае контроля деионизованной воды, используются два метода: метод непосредственного наблюдения в микроскоп и метод измерения с помощью счетчика.

В методе непосредственного наблюдения под микроскопом (метод прямого счета) определенный объем исследуемого химиката пропускается через фильтр, а частички, захваченные фильтром, измеряются и считываются непосредственно под оптическим или электронным микроскопом. Таким методом можно оценивать количество частиц с размером более 0,5 мкм. Кроме того, при использовании данного метода результаты контроля в значительной мере зависят от опыта человека, выполняющего данную работу. Также возникает проблема по загрязнению, вносимым при проведении фильтрации исследуемого раствора. Несмотря на имеющиеся недостатки, метод прямого счета является самым дешевым и находит применение на производстве.

Принцип работы счетчиков по определению содержания микрочастиц в технологических растворах основан на использовании законов рассеянного света. Использование законов рассеяния света основано на том, что частицы, имеющие индекс светопреломления, отличный от фоновой жидкости, рассеивают свет. Этот свет собирается, фокусируется и детектируется фотодиодом или фотоумножительной трубкой. Размер частиц и их количество в объеме пробы фиксируются в сравнении с эталонным раствором, имеющим известное количество калибровочных сфер заданных размеров. Большой проблемой при анализе проб химикатов с помощью приборов для подсчета частиц является наличие пузырьков. Обычно пузырьки фиксируются приборами как частицы, что ухудшает точность контроля чистоты. Поэтому при подготовке проб химиката для анализа на приборах подсчета частиц образование пузырьков должно быть сведено к минимуму.

Существующие в настоящее время приборы для контроля микрочастиц в технологических растворах имеют пределы обнаружения частиц размером более 0,3 мкм.

1.2.5. Методы контроля основного вещества в технологическом растворе

Технологические растворы, применяемые в технологии изготовления интегральных микросхем, должны обладать постоянством состава, т. е. содержание основного вещества в растворе должно находиться в строго определенных пределах. В технологических растворах разных партий содержание основного вещества должно быть на одном и том же уровне. Нормативно-технической документацией (ГОСТ, ТУ, технологические инструкции) устанавливаются требования по содержанию основного вещества в технологических растворах.

Основным методом контроля содержания основного вещества в очищающих растворах и травителях является метод *титрометрического анализа*.

В титрометрическом анализе продукт реакции не выделяют и не взвешивают. Этот метод основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определенным компонентом.

В титрометрическом анализе используют так называемые титрованные растворы, концентрация или, иначе говоря, титр которых точно известен. Эти растворы называют титрантами.

Титром называют массу растворенного вещества в (г), содержащегося в одном миллилитре раствора. Например, если титр раствора соляной кислоты равен 0,002302, то это означает, что каждый миллилитр его содержит 0,002302 г HCl.

Процесс постепенного приливания раствора-титранта к раствору анализируемого вещества называют *титрованием*. При титровании употребляют не избыток реактива, а количество его, химически эквивалентное определяемому веществу, т. е. точно отвечающее уравнению реакции. Поэтому в ходе титрования необходимо установить момент окончания реакции или, как говорят, определить точку эквивалентности. Обычно ее устанавливают по моменту начала окраски раствора, изменению окраски индикатора, но иногда прибегают к измерению электропроводности или других свойств раствора (физико-химические способы). Достигнув точки эквивалентности, титрование прекращают. По затраченному объему титранта и его концентрации вычисляют результат анализа.

Процесс титрования проводится следующим образом: в коническую колбу отмеряют точный объем анализируемого раствора (например, 10,0 мл) и к нему из бюретки приливают титрант.

По типу использованных химических реакций методы титрометрического анализа разделяют на три группы:

- 1) методы, основанные на реакциях соединения ионов;
- 2) методы, основанные на реакциях окисления-восстановления;
- 3) методы, основанные на реакциях комплексообразования.

Первая группа подразделяется на две подгруппы: методы нейтрализации и методы осаждения.

Для контроля состава технологических растворов в микроэлектронике наиболее широкое применение находят метод нейтрализации и методы окисления-восстановления (*редоксметрия*).

Метод нейтрализации (или насыщения) основан на реакции нейтрализации:



Метод позволяет определять в растворах не только концентрацию кислот или щелочей, но также и концентрацию гидролизующихся солей (хлорид аммония NH_4Cl , фторид аммония NH_4F и т. д.).

Для определения в растворах концентрации щелочей или солей, дающих при гидролизе щелочную реакцию, в качестве титрантов используют растворы кислот. Эти определения называют ацидиметрией (от *лат.* acidum — кислота).

Концентрацию кислот или гидролитически кислых солей определяют с помощью титрантов в виде растворов щелочей. Такие определения относятся к *алкалометрии* (от лат. *alkali* — щелочь).

Точку эквивалентности при нейтрализации определяют по изменению окраски индикатора. Индикаторы — это вещества, окраска которых зависит от концентрации водородных ионов в растворе, т. е. от реакции среды раствора.

Для количественной характеристики среды растворов (кислая, щелочная) применяют некоторый условный показатель, обозначаемый через рН и называемый водородным показателем. Он представляет собой отрицательный логарифм концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (1.23)$$

например, если $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ г-ион/л, то $\text{pH} = 3$, и наоборот, если $\text{pH} = 9$, то концентрация водородных ионов в этом растворе $[\text{H}^+] = 10^{-9}$ г-ион/л.

Гидроксильный показатель:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]. \quad (1.24)$$

Необходимо знать, что в любых средах произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов при данной температуре остается постоянным и равным 10^{-14} г²-ион²/л², т. е. всегда выполняется равенство $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, рН и рОН в различных средах имеют следующие значения:

в нейтральных $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, $\text{pH} = 7$, $\text{pOH} = 7$

в кислых $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ г-ион/л, $\text{pH} < 7$, $\text{pOH} > 7$

в щелочных $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ г-ион/л, $\text{pH} > 7$, $\text{pOH} < 7$

Для качественного определения кислотности среды наиболее часто используется такой индикатор, как лакмус, который в кислом растворе обладает красным цветом, а в щелочном — синим. Пропитывая этим индикатором полоски бумаги, получают индикаторную, или лакмусовую, бумагу, которая широко используется в производстве.

Для титрометрического определения кислот и оснований лакмус применяется редко. Для этой цели обычно используют индикаторы фенолфталеин метиловый оранжевый и метиловый красный. Фенолфталеин в кислом растворе бесцветен, в основном — красного цвета. Метиловый красный в кислом растворе обладает красным цветом, в основном — желтым. Важно иметь в виду, что переход окраски у применяемых индикаторов не всегда происходит при концентрации ионов водорода, которая соответствует точке нейтрализации, т. е. при $\text{pH} = 7$. Изменение окраски, вообще говоря, не происходит резко при определенной концентрации водородных ионов и распространяется чаще на достаточно широкий интервал концентраций.

Каждый индикатор изменяет окраску только в определенном, характерном для него интервале значений рН. Интервал значений рН, в пределах которого индикатор изменяет свою окраску, называют областью перехода. На рисунке 1.20 показаны окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях рН.



Рис. 1.20

Окраска фенолфталеина и метилового оранжевого при различных значениях pH

Из рисунка 1.20 следует, что область перехода метилового оранжевого распространяется от pH 4,4 до 3,1. Внутри этого интервала окраска индикатора переходит из желтой в розовую. При $\text{pH} > 4,4$ он сохраняет желтую окраску, а при $\text{pH} < 3,1$ — розовую. Область перехода фенолфталеина лежит в пределах pH от 8 до 10. В этой области окраска индикатора лиловая. При $\text{pH} > 10$ раствор фенолфталеина имеет красный цвет, а при $\text{pH} < 8$ раствор бесцветный.

В ходе титрования рабочий раствор приливают до отчетливого изменения окраски индикатора. Окраска индикатора, при которой заканчивают титрование, отвечает определенному значению pH, лежащему внутри области перехода.

Величину pH, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют показателем титрования данного индикатора (pT).

Важнейшие индикаторы метода нейтрализации имеют следующие области перехода и показатели титрования (табл. 1.13).

Таблица 1.13

Характеристики важнейших индикаторов

Наименование индикатора	pH области перехода	Показатель титрования	Кислая среда \rightleftharpoons щелочная среда
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	4,0	красная \rightleftharpoons желтая
Метиловый красный	4,4–6,2	5,5	красная \rightleftharpoons желтая
Лакмус	5,0–8,0	7,0	красная \rightleftharpoons синяя
Фенолфталеин	8,0–10,0	9,0	бесцветная \rightleftharpoons малиновая

Из таблицы 1.13 следует, что титрование фенолфталеином заканчивают, когда раствор имеет основную реакцию, с метиловым оранжевым и метиловым красным — при кислой среде раствора, и только с лакмусом в нейтральной точке.

При выборе индикатора необходимо знать:

а) при титровании сильной кислоты сильным основанием пригоден любой из четырех важнейших индикаторов метода нейтрализации (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый, метиловый красный);

б) для титрования слабой кислоты сильным основанием пригоден индикатор фенолфталеин;

в) для титрования слабого основания сильной кислотой пригодны индикаторы метиловый красный и метиловый оранжевый;

г) титрование слабой кислоты слабым основанием невозможно.

Цветные индикаторы очень удобны и в большинстве случаев дают при титровании вполне удовлетворительные результаты. Однако иногда применение их оказывается затруднительным или вовсе не возможным. Это относится, например, к титрованию мутных, окрашенных или очень разбавленных растворов кислот и оснований. Кроме того, для некоторых реакций еще не найдены подходящие цветные индикаторы. Поэтому для нахождения точки эквивалентности при титрометрических определениях часто используют физико-химические методы. В этом случае в ходе титрования наблюдают не изменение окраски индикатора, а изменение некоторых электрохимических показателей титруемого раствора: электропроводности (кондуктометрическое титрование), окислительно-восстановительного потенциала (потенциометрическое титрование), силы тока (амперометрическое титрование) и т. д. Преимущество определения точки эквивалентности с помощью физико-химических методов состоит в том, что вместо визуального наблюдения за изменением окраски индикатора в этих случаях используют специальные приборы, дающие объективные показания.

Потенциометрическое титрование. Изменение концентрации иона непременно сопровождается изменением потенциала на электроде, погруженном в титруемый раствор. При этом около точки эквивалентности наблюдается скачок потенциала, который фиксируется при помощи потенциометра. В этом случае электрод как бы сам служит индикатором и может быть назван индикаторным электродом. Иначе говоря, за ходом реакции следят с помощью индикаторного электрода в паре с подходящим электродом сравнения, измеряя разность потенциалов между этими электродами.

Потенциометрическое титрование применяют при определениях, выполняемых методом нейтрализации. Потенциометрический метод позволяет также определять несколько точек эквивалентности при титровании раствора, содержащего смесь электролитов.

Обычно в стакан с исследуемым раствором погружают водородный электрод и одно плечо электролитического мостика; другое плечо мостика соединяют с *каломельным (или хингидронным)* электродом. Определяют потенциал и приступают к титрованию, выпуская из бюретки каждый раз определенный объем титранта (0,5–2 мл), перемешивая и делая отсчет разности потенциалов. Результаты опыта изображают графически: на оси абсцисс откладывают объем титранта в миллилитрах, а на оси ординат — величины pH или потенциала. При этом точка пересчета на полученной кривой совпадает с точкой эквивалентности титрования.

Кондуктометрическое титрование основано на том, что за ходом реакции следят по электропроводности титруемой среды между двумя инертными (например, платиновыми) электродами и вычерчивают кривую зависимости электропроводности от объема прибавленного титранта. При титровании определяемого вещества рабочим раствором титранта получаются малодиссоциирующие или малорастворимые соединения, вследствие чего электропроводность титруемого раствора заметно понижается. При этом минимум электропроводности на кривой наблюдается в конце титрования и соответствует точке эквивалентности. Добавление же небольшого избытка титранта вызывает новое увеличение электропроводности, которое и считают признаком конечной точки

титрования. Этот метод, позволяющий определить точку эквивалентности по резкому увеличению электропроводности анализируемого раствора, называют кондуктометрическим титрованием. Его используют в количественном анализе при работе по методу нейтрализации.

Например, при титровании раствора едкого калия соляной кислотой концентрация щелочи в растворе постепенно уменьшается.



Поскольку электропроводность раствора KCl гораздо ниже электропроводности раствора KOH и раствора HCl, по мере нейтрализации будет наблюдаться уменьшение электропроводности.

В точке эквивалентности она будет наименьшей, а при добавлении избытка соляной кислоты снова увеличится. Это и позволяет определить конечную точку титрования.

Амперометрическое титрование отличается тем, что за ходом реакции следят с помощью ртутного капаящего, вращающегося платинового или другого микроэлектрода, играющего роль индикаторного электрода и находящегося в паре с подходящим электродом сравнения.

Обычно анализируемый раствор наливают в полярограф, снабженный капельным ртутным катодом и большим ртутным анодом. Устанавливают напряжение между электродами, требуемое для выделения на катоде того или иного металла, после чего анализируемый раствор титруют реактивом. В ходе титрования отмечают при помощи гальванометра изменение величины диффузного тока по мере прибавления реактива. Строят кривую амперометрического титрования, откладывая на оси ординат показания гальванометра, а на оси абсцисс — объем титранта в миллилитрах. По кривой амперометрического титрования находят точку эквивалентности, которой соответствует минимальный ток.

Содержание определяемого вещества вычисляют по объему титранта, затраченному на титрование до точки эквивалентности. Амперометрическое титрование используют для определения хроматов, фосфатов, сульфатов и других анионов в водных растворах. Метод более точен, чем обычное титрование, и применим для исследования мутных и окрашенных растворов.

Методы окисления-восстановления (редоксметрия) основаны на окислительно-восстановительных реакциях между анализируемым веществом и титрантом. Эти методы используют для количественного определения в растворах различных восстановителей (Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- и др.) или окислителей ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^{2-} , ClO_3^- , Fe^{3+} и др.).

Название отдельных редоксиметрических методов происходит от наименования титрантов. Наиболее распространены из них следующие.

Перманганатометрия. Титрантом в этом случае является раствор перманганата калия KMnO_4 , играющий в реакциях роль окислителя. Данный метод нашел широкое применение для определения количества перекиси водорода в различных технологических растворах. Титрование ведут до появления слабо-розового окрашивания исследуемого раствора.

Иодометрия. Метод основан на том, что свободный иод I_2 ведет себя в реакциях как окислитель, а ион I^- — как восстановитель. Индикатором в этом случае служит раствор крахмала.

Хроматометрия. В основе метода лежат процессы окисления веществ раствором бихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Каким бы методом ни проводилось титрометрическое определение, всегда при этом необходимы:

- 1) раствор титранта (раствор с точной концентрацией);
- 2) подходящий индикатор;
- 3) точное измерение объемов реагирующих веществ.

В основе вычислений в титрометрическом анализе лежит принцип, что вещества реагируют друг с другом всегда в эквивалентных количествах. Так, на титрование до точки эквивалентности всегда расходуются одинаковые количества грамм-эквивалентов кислоты и основания. Следовательно, при одинаковой нормальности растворов реагирующих веществ реакции идут между их равными объемами. Например, на титрование 10 мл 0,1 н. раствора всякой кислоты расходуется такой же объем 0,1 н. раствора любой щелочи.

Поэтому использование нормальных растворов создает большие преимущества.

Если же концентрации реагирующих веществ различны, то затрачиваемые на титрование объемы растворов обратно пропорциональны их нормальностям.

Обозначим через V_1 — объем анализируемого раствора; V_2 — объем титранта, ушедшего на реакцию; N_1 — нормальность анализируемого раствора; N_2 — нормальность титранта.

В итоге получим выражение

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}. \quad (1.26)$$

Следовательно, произведение нормальности на объем раствора есть величина постоянная для обоих реагирующих веществ. Пользуясь уравнением (2.12), вычисляют нормальность исследуемого раствора по результатам титрования.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2. \quad (1.27)$$

Исходя из нормальности, можно рассчитать титр раствора, используя выражение

$$N = (T \times 1000) / \mathcal{E}, \quad (1.28)$$

где T — титр раствора; \mathcal{E} — эквивалент определяемого вещества.

1.3. Технологические газы

Технологию изготовления ИМС и МЭМС невозможно представить без использования различного рода газов. Технологические газы в производстве интегральных микросхем используют в различных целях. По своему назначению газы подразделяются на две группы: газы-реагенты и защитные газы.

Газы-реагенты используются в качестве диффузантов, окислителей, восстановителей, травящих и плазмообразующих агентов («сухая» химия). Для выполнения высокотемпературных операций широко применяются кислород, водород, азот, хлористый водород. В процессах ионно-плазменного травления могут использоваться такие газы, как CF_4 , SF_6 , NF_3 , Cl_2 и т. д.

Защитные газы (азот, аргон, гелий) применяются для исключения процессов окисления и коррозии на операциях с высокой температурой. Кроме этого, азот находит широкое применение на операциях химической обработки для создания инертной атмосферы при сушке пластин в центрифугах и защитной прослойки над ваннами химической обработки и ваннами промывки, обеспечения возможности перемешивания технологических растворов в ваннах химобработки и деионизованной воды в ваннах промывки.

Воздух повышенного давления (сжатый воздух) в основном применяется для управления клапанами на различном технологическом оборудовании.

К технологическим газам предъявляются следующие требования:

- а) газы не должны содержать примесей больше допуска, указанного в нормативно-технической документации;
- б) газы не должны загрязняться в процессе транспортировки;
- в) газы не должны загрязнять пластины при контакте с ними.

Основными источниками загрязнения газов в процессе транспортировки являются трубопроводы. Наличие шероховатостей и следов коррозии на внутренней поверхности трубопровода, некачественное выполнение сварочных швов трубопроводов, а также повышенная реакционная способность материала трубопровода могут вызывать значительные загрязнения транспортируемых по трубопроводам газов.

Основным материалом для газопроводов в технологии изготовления ИМС является нержавеющая сталь, из которой изготавливаются бесшовные трубы. Преимущества нержавеющей стали перед другими материалами можно объяснить следующим:

- возможность изготовления труб с точным размером;
- ограниченная реакционная способность с большинством технологических газов;
- высокая устойчивость к коррозии;
- малая вероятность поломки из-за высокой прочности;
- возможность получения минимального размера шва при сварке.

Шероховатость внутренней поверхности оказывает существенное влияние на загрязнение технологических газов микрочастицами, так как шероховатая поверхность не позволяет удалить с внутренней поверхности трубы при финишной промывке продукты, возникающие в процессе изготовления трубы: мусор, металлический порошок, масло и т. д., а также способствует аккумулярованию частиц и значительному засорению газопроводов в процессе эксплуатации.

Изготовление газопроводов из нержавеющей стали — достаточно сложный и трудоемкий процесс. Схема производственного процесса изготовления бесшовных трубопроводов из нержавеющей стали приведена на рисунке 1.21.



Рис. 1.21

Схема производственного процесса изготовления бесшовных газопроводов из нержавеющей стали

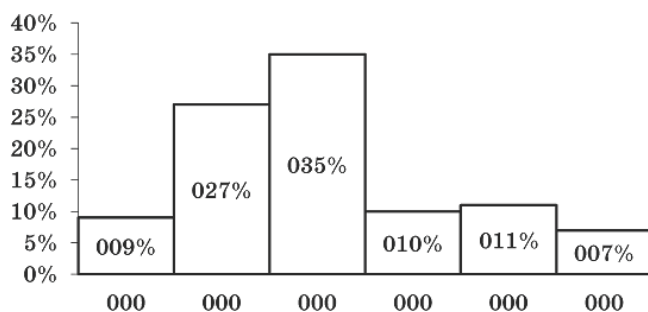
Прежде техпроцесс изготовления трубопроводов для подачи технологических газов заканчивался на стадии светлого отжига. В этом случае внутренняя поверхность газопроводов имела значительный уровень шероховатости, который стал недопустим при повышении степени интеграции производимых микросхем, и для подачи технологических газов потребовались трубопроводы с идеально гладкой поверхностью.

В связи с этим был разработан процесс электрополировки газопроводов из нержавеющей стали, который позволил в значительной мере снизить уровень шероховатости труб, о чем свидетельствуют данные, приведенные на гистограммах рисунка 1.22.

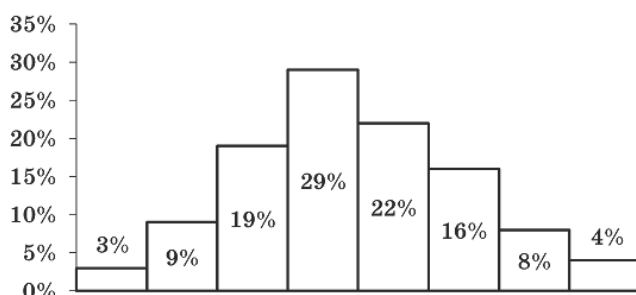
Электрохимически полированные трубопроводы обладают следующими преимуществами:

- низкая шероховатость внутренней поверхности;
- отсутствие генерации микрочастиц поверхностью;
- высокая коррозионная стойкость.

Фильтрация газов является наиболее эффективным методом поддержания чистоты окружающей среды, контактирующей с полупроводниковой пластиной. Эффективная фильтрация газа возможна при использовании как полимерных мембран (нейлон, политетрафторэтилен и т. д.), так и неорганических материалов (керамика, нержавеющая сталь). Полимерные мембраны обеспечивают низкое давление и имеют высокую эффективность удаления частиц размером 0,01 мкм и выше, но из-за температурных ограничений не могут использоваться на всех рабочих местах.



а) после электрополировки



б) после светлого отжига

Рис. 1.22

Распределение шероховатости внутренней поверхности газовых трубопроводов из нержавеющей стали

Фильтры, сделанные из нержавеющей стали (цельнометаллические), обладают такой же эффективностью по удалению частиц и идеальны в применении при повышенных температурах. В качестве фильтров на выходе из газоочистительного оборудования и на входе в технологическое оборудование в настоящее время используются фильтры ФАГ-50, ФАГ-25, ФАГ-6 (полимерные мембраны), mini-GASKLEEN (цельнометаллический фильтр из нержавеющей стали) и др. Требования существующей нормативно-технологической документации к качеству газов, применяемых чаще всего на операциях химической обработки пластин: азоту марки В и воздуху повышенного давления, приведены соответственно в таблицах 1.14 и 1.15.

Таблица 1.14

Требуемый уровень примесей в азоте марки В

№ п/п	Наименование примесей	Содержание
1	Кислород, об%	0,1
2	Пары воды в точке росы, °С	–66
3	Наличие масла, г/л	Отсутствует
4	Пылевидные частицы, размером 0,5 мкм, шт./л	2

Таблица 1.15

Требуемый уровень примесей в воздухе повышенного давления

№ п/п	Наименование примесей	Содержание
1	Пары воды на точке росы, °С	–56
2	Наличие масла, г/л	Отсутствует
3	Пылевидные частицы, размером 0,5 мкм, шт./л	2

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ

2.1. Типы и виды загрязнений подложек и технологических слоев

В процессе изготовления интегральной микросхемы подложка и технологические слои подвергаются различным воздействиям, в результате чего на их поверхностях появляются различного рода загрязнения.

Основные источники загрязнения:

– грязь из производственных помещений; технологические среды (газы, вода, химреактивы); инструмент, оснастка, тара, абразивные, смазочные и клеящие материалы при механической обработке; человек (продукты дыхания, косметика, ...).

Классификация загрязнений:

– молекулярные (жиры, пыль и т. д.) — связь с поверхностью электростатическая;

– ионные (растворимые в воде соли, кислоты, основания);

– металлические (атомы металлов — золото, серебро, медь, железо) из химических реактивов.

Физические (молекулярные) загрязнения, обусловленные физической адсорбцией, подразделяются на неорганические (пыль различного происхождения, абразивные частицы) и органические (жировые пленки, остатки ионообменных смол из промывочной воды, остатки фоторезиста, масла, микроорганизмы, частицы углеводородов, содержащихся в воздухе и др.). Физическая адсорбция загрязнений к поверхности полупроводникового материала происходит в результате межмолекулярного взаимодействия, вызываемого силами Ван-дер-Ваальса, а также в результате электростатической поляризации (кулоновского взаимодействия заряженных частиц) и является обратимым процессом. Некоторые адсорбированные частицы могут преодолеть силы, связывающие их с поверхностью, и перейти в исходную фазу (десорбироваться).

Органические загрязнения можно разделить на полярные и неполярные. Полярные — жиры, белки, остатки поверхностно-активных веществ, молекулы которых, как правило, ориентированы на поверхности и, притягиваясь, способствуют сокращению площади загрязнения. Неполярные — минеральные масла, парафин, вазелины, молекулы которых имеют высокую поверхностную энергию и способны покрывать большие площади.

Наличие на поверхности неорганических загрязнений приводит к увеличению дефектности осаждаемых слоев, таких как пленка алюминия, пленка SiO_2 , пленка фосфоросиликатного стекла. Эти слои, являясь масками, при проведении операций ионного легирования, плазмохимического травления или элементами проводимости становятся бракованными.

Органические загрязнения при термической обработке разлагаются с образованием атомов углерода, которые служат центрами дефектообразования как для осаждаемого или выращиваемого технологического слоя, так и для кристаллической решетки. Нерастворимые в воде органические жировые загрязне-

ния делают поверхность пластины гидрофобной, т. е. плохо смачиваемой водой, что ограничивает возможность удаления ионных и атомарных загрязнений в водных очищающих растворах.

Химические загрязнения связаны с поверхностью полупроводниковой пластины силами химической адсорбции (хемосорбции). При хемосорбции образуются прочные ковалентные связи между атомами адсорбированного вещества и поверхности. Это необратимый процесс.

Химические загрязнения бывают ионными и атомными. Ионными загрязнениями являются растворимые в воде соли, кислоты и основания, которые осаждаются на поверхность пластин из очищающих растворов и травителей, а также из окружающей среды. Обнаружено, что ионы могут адсорбироваться в очень больших концентрациях, таких как 10^{17} ион/см². Известно, что пластины с окисной пленкой адсорбируют больше ионов натрия (Na^+), чем кремниевые пластины без окисной пленки на поверхности.

Атомные загрязнения осаждаются на поверхности пластин в виде микрочастиц из атомов золота, серебра, меди, железа, имеющих в химических реактивах, и могут покрывать всю поверхность и даже образовывать микроскопические слои. Адсорбция некоторых металлов, таких как золото и серебро, особенно активно протекает в плавиковой кислоте. Адсорбция золота чистым кремнием на три-четыре порядка больше, чем адсорбция оксидом кремния.

Примеси, представляющие собой ионы и атомы металлов, оказывают негативное влияние на электрофизические характеристики приборов. Ионные примеси могут вызывать дрейфовые токи и дрейф поверхностного потенциала. Атомы тяжелых металлов могут воздействовать на время жизни неосновных носителей заряда и скорости поверхностной рекомбинации. Оба типа примесей могут влиять на формирование слоев накопления и обедненных слоев.

2.2. Методы контроля поверхностных загрязнений и качества химической очистки поверхности

При разработке и проведении технологических процессов очистки поверхности важным вопросом является выбор метода контроля чистоты поверхности.

Различают прямые и косвенные методы контроля качества поверхности и эффективности очистки кремниевых пластин. При прямых методах определяют загрязнения непосредственно на очищаемых поверхностях. При косвенных методах контроля исследуют, например, свойства границы раздела Si–SiO₂, свойства пленки SiO₂, параметры *p–n*-переходов, изготовленных на данных пластинах. В этом случае критерием качества очистки могут служить напряжения пленки диоксида кремния, емкость МОП-структуры, обратные токи и напряжения *p–n*-переходов и др.

В свою очередь, прямые методы контроля подразделяются на разрушающие и неразрушающие. Неразрушающие методы контроля применяются для оценки качества очистки рабочих пластин в партии без ухудшения их качества. Разрушающие методы обычно применяются для оценки качества процесса химической очистки с использованием специально подготовленных тестовых пластин, а также для анализа причин брака.

В условиях производства для быстрого контроля качества очистки применяются простые неразрушающие методы, легко выполнимые и не требующие сложного оборудования.

Одним из универсальных методов оценки качества поверхности после химической обработки является метод оптической микроскопии. Следует отметить, что для данного метода обычно используются микроскопы, работающие в отраженном свете. Принципиальная схема оптического микроскопа приведена на рисунке 2.1.

Микроскоп представляет собой сочетание двух увеличивающих оптических систем: объектива и окуляра. Образец (объект) 1 располагают вблизи передней фокальной плоскости объектива 2, который дает его промежуточное изображение I' — действительное, увеличенное, обратное. Вблизи него располагают переднюю фокальную плоскость окуляра 3, который увеличивает промежуточное изображение, создавая мнимое изображение I'' , воспринимаемое глазом 4. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличений объектива $N_{об}$ и окуляра $N_{ок}$ и может достигать 2000.

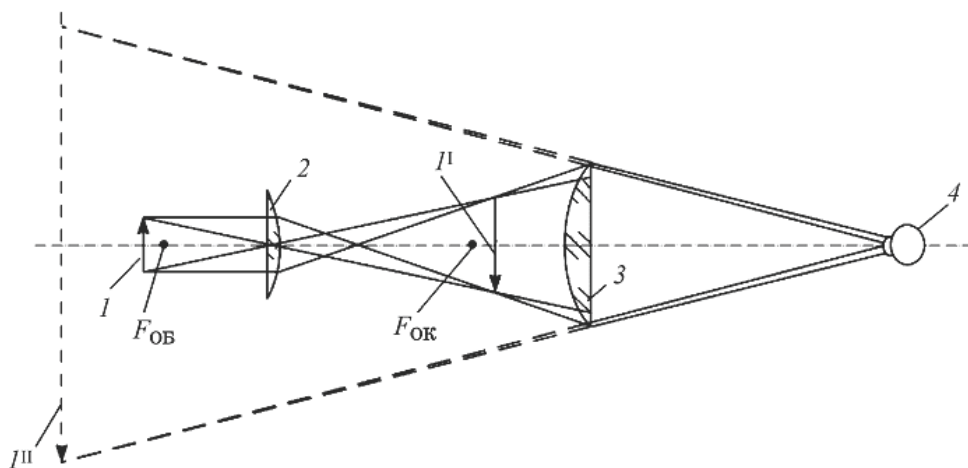


Рис. 2.1

Принципиальная схема оптического микроскопа:

$F_{об}$ — фокус объектива; $F_{ок}$ — фокус окуляра.

Современные микроскопы имеют сложную многолинзовую оптику, специальные осветительные системы, устройства для фотографирования изучаемого объекта, наблюдения его на экране, совершенные системы позиционирования и загрузки пластин на предметный столик, управляемые ЭВМ, и т. д.

Важнейшей характеристикой микроскопа является его разрешающая способность, равная обратной величине минимального разрешаемого расстояния, т. е. расстояния между двумя точками объекта, дающими неперекрывающиеся изображения.

Минимальное разрешаемое расстояние определяется соотношением

$$d_{\min} \approx \frac{0,5\lambda}{n \times \sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (2.1)$$

где λ — длина световой волны; n — коэффициент преломления среды, находящейся между предметом и объективом; α — апертурный угол объектива (угол, под которым объектив виден из точки на поверхности объекта).

Разрешающая способность микроскопа, определяемая объективом, увеличивается при уменьшении длины волны λ используемого излучения, например увеличивается при использовании ультрафиолетовых лучей, и уменьшается при смещении в инфракрасный участок спектра. Следует заметить, что оба этих крайних случая используются редко, так как требуют применения специальной оптики и преобразователей изображения в видимое.

Существенным параметром при работе с оптическим микроскопом является также глубина резкости изображения, т. е. пространство предмета по глубине, в котором детали (элементы) наблюдаются с одинаковой резкостью. Глубина резкости уменьшается при увеличении апертурного угла и кратности увеличения микроскопа. Обычно глубина резкости составляет 0,5–50 мкм.

Качество наблюдаемого изображения зависит не только от разрешающей способности объектива, но и от распределения контраста по поверхности объекта и неидеальностей оптики микроскопа — аббераций, которые частично устраняются за счет использования монохроматического света и применения объективов и окуляров, составленных из нескольких линз, взаимно компенсирующих абберации.

Изображение в оптическом микроскопе образуется за счет контраста, т. е. неодинаковой освещенности составляющих его участков. Причиной возникновения контраста обычно служит рельеф на поверхности образца. На поверхности полупроводниковой пластины рельеф возникает из-за локального вытравливания технологических слоев, наличия неоднородностей в технологических слоях, различного окрашивания элементов микросхемы, наличия на поверхности включений.

При контроле поверхности пластин с помощью оптического микроскопа используется светлое и темное поле микроскопа в зависимости от решаемой задачи. Применение микроскопов для контроля поверхности пластин очень эффективно, так как позволяет в различных случаях определить качество поверхности технологических слоев, оценить размер зерна слоя поликремния, концентрацию механических загрязнений и т. д.

Качество химической обработки поверхности пластины оценивается в основном при помощи метода исследования пластин в темном поле микроскопа. Метод основан на различном отражении света чистой поверхностью подложек или технологических слоев и загрязненными участками.

При косом освещении чистой поверхности отраженные от нее лучи света не попадают в объектив и в поле зрения наблюдателя, а отраженные от загрязнений — попадают, так как микрочастицы и микронеровности поверхности рассеивают свет по всем направлениям. И чем больше на поверхности пластин частиц и чем они крупнее, тем большая часть света попадает в объектив. В результате на темном фоне появляются светлые точки и пятна, причем их яркость пропорциональна размеру микрочастиц. Для шаровидной частицы яркость пропорциональна r^6 , где r — радиус частицы. Для частиц неправильной

формы яркость может зависеть и от ориентации частицы. Яркость наблюдаемой частицы обратно пропорциональна λ^4 и возрастает при увеличении разности показателей преломления частицы и среды.

Метод оценки чистоты поверхности пластины в темном поле микроскопа заключается в подсчете количества светящихся точек, видимых в одном или нескольких полях зрения. Существуют методики, в которых подсчет светящихся точек производится по длине диаметра, перпендикулярного или параллельного основному базовому срезу пластин. Такой метод контроля пластин называется методом светящихся точек (МСТ). Метод светящихся точек имеет разновидности, одной из которых является контроль пластин под источником сфокусированного света.

По принципу подсчета светящихся точек работает и лазерный анализатор микрочастиц. В данном приборе в качестве источника света используется лазер. Лазерный луч сканируется по поверхности пластин, а информация по количеству частиц выводится на экран монитора в виде гистограммы распределения микрочастиц по размерам. Оценка качества поверхности пластин с помощью такого прибора позволяет определить частицы размером от 0,3 мкм и выше. Это связано с тем, что чем больше яркость применяемого источника света, тем выше яркость точек и вероятность обнаружения более мелких частиц. Однако контроль пластин на этом приборе возможен только в случае отсутствия на них топологического рисунка и в технологии изготовления интегральных микросхем применяется как аттестационный.

Практический опыт использования для контроля метода светящихся точек показывает, что количество светящихся точек может служить показателем не только числа твердых частиц и микродефектов поверхности, но и количества загрязнений ионами металлов и рядом органических веществ. Используя коллоидную модель строения поверхности кремния и SiO_2 , можно доказать, что количество светящихся точек находится в прямой зависимости от количества ионных загрязнений на поверхности. Минимальная величина загрязнений, регистрируемая при помощи МСТ, составляет $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ для однозарядных ионов (типа Na^+ , Ag^+ и т. д.) и $(2-5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для двухзарядных ионов (типа Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}).

Однако, используя метод светящихся точек, невозможно сказать конкретно, какими ионными примесями загрязнена поверхность пластины. Для этих целей в последнее время разработан ряд аналитических методов, которые могут обеспечить подробной информацией относительно химического состава поверхностных слоев образца и оценить эффективность химической обработки в части удаления органических, атомарных и ионных загрязнений. Наиболее широко используются такие методы, как электронная Оже-спектроскопия (ОЭС), электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), вторичная ионная масс-спектроскопия (ВИМС), спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (РОР).

Данные методы анализа чувствительны к легким элементам (бор, углерод, кислород, азот), которые наиболее важны для характеристики материалов микроэлектроники. Кроме того, в полупроводниковой промышленности регулярно используются такие методы, как лазерно-ионизационная масс-спектроскопия (ЛИМС), спектроскопия обратно рассеянных ионов низких энергий (СОРИНЭ),

сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) совместно с энерго дисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМ) и рентгеновским микроанализатором с дисперсией по длине волны (РМДДВ).

В основном все эти методы позволяют получить приблизительно одну и ту же информацию. Например, определить довольно точно тип элемента и его распределение можно с помощью ОЭС, ВИМС, ЭСХА и др. Но поскольку принцип действия этих методов различный, то наблюдается отличие получаемой информации. Так метод ЭСХА обеспечивает более полную информацию о химическом составе поверхности, в то время как ВИМС более чувствительна к очень низким концентрациям.

Основные методы анализа поверхности отличаются друг от друга:

- 1) количеством получаемой информации о химическом состоянии;
- 2) чувствительностью к типу или концентрации определенного элемента (пределами обнаружения);
- 3) чувствительностью к органическим загрязнениям;
- 4) пространственным разрешением в направлении x, y, z ;
- 5) разрушающей способностью;
- 6) чувствительностью к влиянию поверхностного заряда;
- 7) быстройдействием;
- 8) стоимостью.

В таблице 2.1 отражены возможности шести основных методов анализа поверхности. При выборе метода анализа в каждом конкретном случае необходимо учитывать такие факторы, как природа анализируемого образца (проводящий или непроводящий), анализируемые элементы, размер исследуемой площади и глубина слоя, стоимость и время, необходимые для осуществления анализа, желаемые результаты (качественные или количественные), а также простота подготовки образца.

Таблица 2.1

Типичные параметры для общепринятых методов анализа поверхности

Параметры	ОЭС	ЭСХА	ВИМС	СЭМ/ЭДРМ/ РМДДВ	РОР	ЛИМС
Зондирующие частицы	Электроны	Рентгеновские лучи	Ионы	Электроны	Ионы	Фотоны (лазер)
Анализируемые частицы	Электроны	Электроны	Ионы	Электроны, рентгеновские лучи	Ионы	Ионы
Анализируемые элементы	Все, кроме гелия	Все, кроме водорода	Все	Все, кроме бериллия	Все, кроме гелия	Все
Минимальный размер анализируемой площади	Доли мкм	150–300 мкм	Доли мкм — несколько мкм	1–3 мкм (ЭДРМ/РМДДВ) 0,01 мкм (СЭМ)	≈1 мм	≈1 мм
Глубина анализа (разрешение по глубине)	1–4 мм	4 нм	0,3–1 нм	>1 мкм (ЭДРМ/РМДДВ)	Глубина разрешения 2,5–20 нм	Одсорбированный материал

Параметры	ОЭС	ЭСХА	ВИМС	СЭМ/ЭДРМ/ РМДДВ	РОР	ЛИМС
Типичные пределы обнаружения (атом.%)	0,3–1	0,1–1	10^{-7} – 10^{-1}	1(ЭДРМ) 10^{-4} (РМДДВ)	0,01–10	10^{-4} – 10^{-2}
Типичное время анализа (полученные данные)	5 мкм	5 мин	5 мин	2 мин (ЭДРМ) 30 мин (РМДДВ)	15 мин	<1 с

Применение вышеперечисленных аналитических методов связано с тем, что современная электронная техника все чаще имеет дело с тонкопленочными микроинтегральными изделиями, где толщина пленок и размеры определяемых элементов соответствуют приповерхностным слоям толщиной в несколько сотен атомных размеров. При этом технологические процессы их создания так или иначе связаны с формированием поверхностей: очисткой подложек, нанесением покрытий, формированием гетеропереходов и т. д. Важным становится состав атомных слоев, адсорбированных на поверхности, вакуумные условия, т. е. появляется необходимость анализировать состав поверхностного слоя материалов с локальностью по образцу до долей микронметра и по глубине до 10^{-4} мкм.

Одной из возможностей решения этой задачи является метод электронной Оже-спектроскопии. При возбуждении атома в результате ионизации одной из внутренних оболочек переход в основное состояние путем заполнения образовавшейся вакансии электроном вышележащих оболочек возможен двумя способами: переход с испусканием рентгеновского кванта и безызлучательный переход.

Во втором случае высвобождающаяся энергия передается одному из электронов атома в виде кинетической энергии. При этом электрон может вылететь из атома, т. е. имеет место эффект автоионизации атома, при котором вылетающие электроны имеют кинетическую энергию, определяемую энергиями атомных уровней:

$$E_{\text{кин}} = E_{\text{к}} - E_{\text{н}} - E_{\text{св}} - \varphi, \quad (2.2)$$

где $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ — энергия конечного и начального электронных состояний; $E_{\text{св}}$ — энергия связи Оже-электрона в атоме; φ — константа прибора.

Определенные значения энергетических уровней электронов в атомах приводят к дискретному и строго определенному для каждого атомного номера спектру энергии Оже-электронов. Экспериментальное определение этого спектра и сопоставление с табличными данными позволяет определить элементный состав образца.

Кинетические энергии Оже-электронов лежат в интервале от 10 эВ до нескольких килоэлектронвольт. Для электронов этих энергий величина свободного пробега в твердом теле составляет 2–3 нм. Поэтому метод ОЭС весьма эффективен для изучения поверхности материалов.

Первичная ионизация может быть осуществлена любым способом, однако из-за возможности фокусировки и легкости управления чаще всего используется электронный пучок.

Схема установки для электронной Оже-спектроскопии приведена на рисунке 2.2.

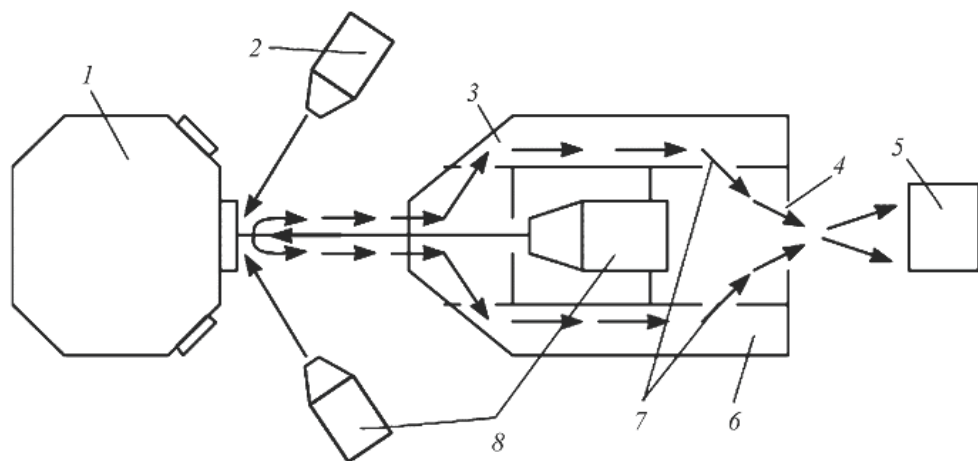


Рис. 2.2

Схема установки электронной Оже-спектроскопии:

1 — объектодержатель; 2 — ионная пушка; 3 — входное окно; 4 — выходная диафрагма; 5 — вторичный электронный умножитель; 6 — анализатор; 7 — выходное окно; 8 — электронная пушка.

Следует отметить, что для исследования образцов методом ОЭС необходим сверхвысокий вакуум в камере ($\leq 10^{-8}$ Па). Это необходимо для измерения. Многоатомный слой адсорбированных атомов в среднем вдвое уменьшает величину тока Оже-электронов.

Энергия первичного пучка электронов лежит в интервале 1–10 кэВ при токе в несколько микроампер. Сечение пучка может меняться от 1 до 100 мкм. Спектр Оже-электронов анализируется с помощью устройств с потенциалом задержки или анализатора типа цилиндрическое зеркало (АЦЗ). АЦЗ представляет собой цилиндрический конденсатор, в зазоре между обкладками которого искривляется траектория движения Оже-электронов в зависимости от их энергии.

Использование дополнительной ионной пушки позволяет получить методом ОЭС профиль распределения анализируемых элементов по глубине с помощью ионного травителя.

Метод ОЭС применим для любых твердотелых образцов, как монокристаллических, так и поликристаллических. Некоторые ограничения для непроводящих слоев связаны с их зарядкой под действием электронного пучка.

При помощи электронной Оже-спектроскопии возможно проведение как качественного, так и количественного анализа. Однако точность метода невелика. При определении абсолютных концентраций чувствительность $\sim 10^{12}$ атомов/см².

Главным достоинством метода ОЭС является чрезвычайно малый объем образца, химический состав которого определяется. Метод ОЭС используется в технологии изготовления интегральных микросхем для оценки состояния поверхности, изучения процессов коррозии, окисления, диффузии и решения других задач. Вид ОЖЕ-спектра представлен на рисунке 2.3.

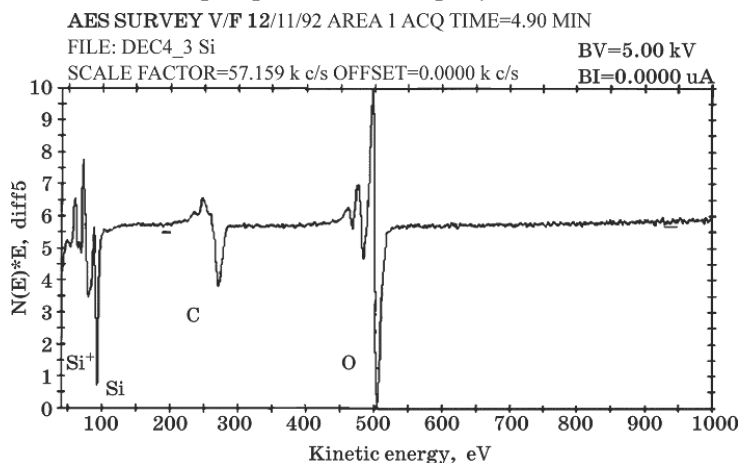


Рис. 2.3
Вид Оже-спектра

В основе метода ВИМС лежит процесс распыления материала первичным ионным пучком и анализ продуктов распыления. Как показано на рисунке 2.4, ускоренные электроны внедряются в образец на различную глубину и передают свою кинетическую энергию его частицам. Возникающие при этом каскады столкновений передают частицам на поверхность или вблизи нее энергию, которая может оказаться более высокой, чем энергия связи этих частиц, что приводит к их эмиссии из образца. При этом могут быть выбиты нейтральные частицы, положительно или отрицательно заряженные ионы, а также молекулярные ионы, состоящие из групп атомов.

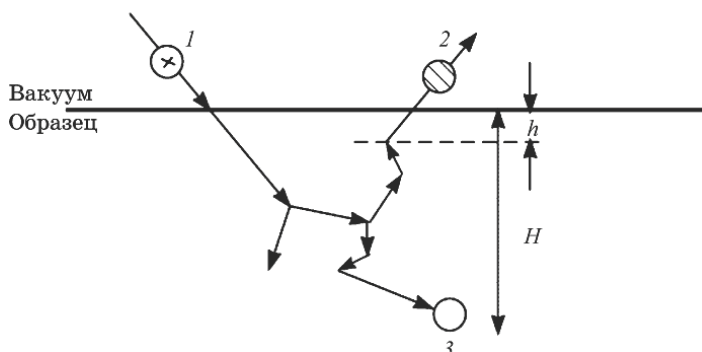


Рис. 2.4

Схема процесса распыления поверхности твердого тела:

1 — первичный ион; 2 — распыленная частица; 3 — имплантированный ион; H — глубина имплантации; h — глубина выхода.

В общем случае установка ВИМС состоит из шести блоков (рис. 2.5): источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению к заряду (m/e) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве случаев используются газоразрядные или плазменные источники.

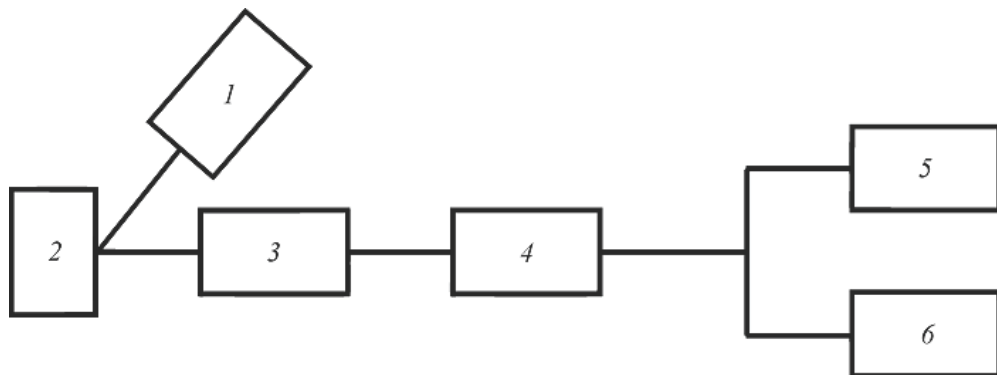


Рис. 2.5

Блок-схема установки ВИМС:

1 — источник первичных ионов; 2 — образец; 3 — масс-спектрометр; 4 — система детектирования; 5 — система регистрации спектров; 6 — система получения изображения.

Совместно с системой формирования и ускорения пучка они обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности от 10^{-6} до 10^2 нм/с. Разделение вторичных частиц по m/e проводят либо квадрупольным, либо магнитным анализатором. Детектирование проводится с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Метод ВИМС позволяет получать вторично-ионные изображения поверхности при сканировании образца первичным ионным пучком. Минимально обнаруживаемый методом ВИМС уровень содержания элемента в заданном материале — матрице сильно зависит от целого ряда факторов: свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, тока ионов, эффективности происхождения вторичных ионов через анализатор, общего фона. В качестве ориентировочных можно считать цифры: менее 10^{-7} моноатомного слоя, атомная концентрация $\sim 10^{-9}$, менее 10^{-18} элемента по массе.

Количественный анализ методом ВИМС требует создания специальной аттестационной методики.

Основное преимущество метода ВИМС (энергия 1–20 мэВ) заключается в высокой чувствительности к очень малым концентрациям элементов. ВИМС — это фактически единственный метод, который позволяет осуществить идентификацию элементов и определить концентрацию в пределах от $5 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^3$ ат/см³. Вид спектра представлен на рисунке 2.6.

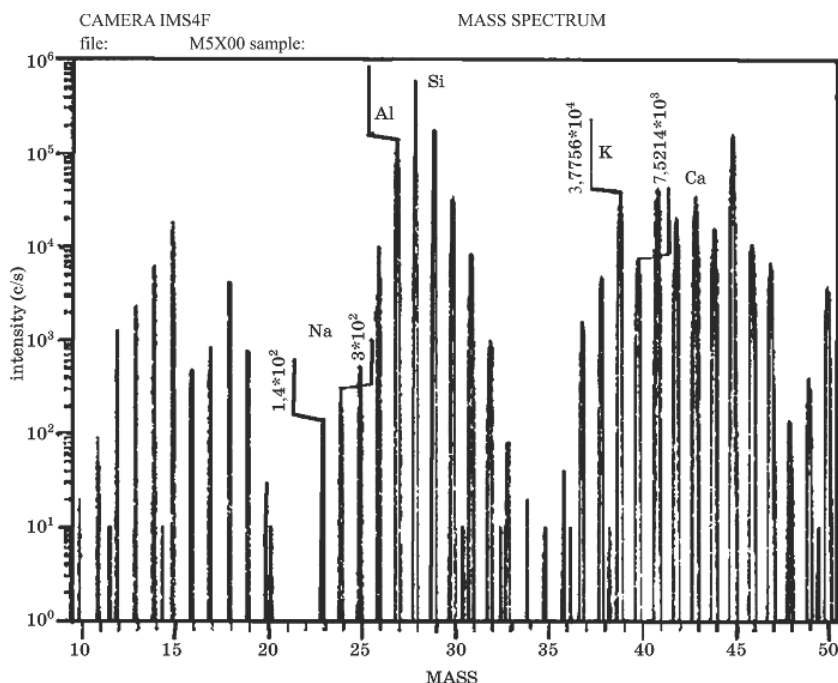


Рис. 2.6

Вид спектра, полученного методом ВИМС

Методом ВИМС можно проводить анализ всех элементов Периодической системы и их изотопов. Особое преимущество его состоит в хорошей чувствительности к легким элементам Н, В, С и др. Он применим к любым твердым образцам — металлам, полупроводникам, стеклам, минералам, биологическим объектам. Метод очень эффективен тогда, когда необходимо знать химический состав поверхности или поверхностного слоя. Он позволяет изучать процессы адсорбции, очистки, роста тонких пленок, строение поверхностей раздела, количественный анализ малых примесей, диффузионные и имплантированные профили распределения элементов. Данный метод незаменим для идентификации фаз и включений.

Метод ЭСХА, часто называемый рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС), обладает меньшим разрушающим действием по сравнению с методами, использующими при исследовании образцов электроны или ионы. ЭСХА может быть использован для изучения диэлектриков, оксидов, органики.

Метод ЛИМС обладает уникальной способностью анализировать элементные и молекулярные компоненты на поверхности одного и того же образца. Этот метод успешно используется для анализа загрязнения поверхности металлами и молекулярными загрязнениями.

Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (энергия 1–3 мэВ) обладает высокой чувствительностью к тяжелым массам и низкой чувствительностью к малым массам. По этой причине данный метод в основном используется для обнаружения тяжелых элементов, анализа стехиометрии силицидов благородных и тугоплавких металлов, исследования кристаллографи-

ческих несовершенств, возникающих в результате ионной имплантации и термообработки.

Необходимо отметить, что во многих случаях полная характеристика состояния поверхности может быть получена только при использовании комбинации нескольких методов.

Популярность данных методов анализа поверхности обусловлена их универсальностью, доступностью и применением современных средств измерительной техники, а недостаток в том, что все они относятся к разрушающим методам контроля.

Существуют и другие методы оценки состояния поверхности после химической обработки. К этим методам можно отнести:

- метод контроля по разрыву водной пленки;
- метод распыления;
- метод «фигур запотевания»;
- метод капли;
- метод трибометрии.

Метод контроля по разрыву водной пленки основан на способности воды смачивать чистые поверхности диэлектрических пленок (SiO_2 , ФСС, СТО, ПХО) и не смачивать поверхности, загрязненные жирами. На чистой поверхности вода высыхает равномерно, не разрываясь на отдельные островки и капли. На грязной — водная пленка мгновенно разрывается и образует отдельные капли, так как при высыхании происходит стягивание воды от несмоченных к смоченным участкам, т. е. от грязных участков к чистым. Мерой количества загрязнений может служить время от момента изъятия пластины из ванны с водой до разрыва водной пленки.

Метод распыления заключается в нанесении на сухую исследуемую поверхность воды пульверизацией. Вода сразу же покрывает чистую подложку равномерным сплошным слоем, а на загрязненной поверхности появляются отдельные капли воды. Метод распыления в 30–50 раз чувствительнее метода на разрыв водной пленки, им можно обнаруживать загрязнения с концентрацией до $1,6 \cdot 10^{-8}$ г/см².

Метод «фигур запотевания» основан на визуальном наблюдении поверхности пластины после обдува увлажненным воздухом. Влага, конденсируемая на поверхности, образует так называемые фигуры запотевания. Недостаточно чистая поверхность кремния имеет матовый вид, так как покрыта мелкими каплями влаги. Это — «серая фигура запотевания». При хорошем качестве очистки поверхности пластин наблюдается «черная фигура запотевания», так как поверхность покрыта тонким сплошным слоем влаги.

Метод капли основан на измерении краевого угла смачивания поверхности водой или часовым маслом (рис. 2.7). С помощью оптической системы установки капля воды или часового масла, нанесенная на исследуемую поверхность, проектируется на экран и измеряется краевой угол. Для чистых поверхностей краевой угол смачивания не должен превышать 1–3°.

Гидрофильные и гидрофобные поверхности

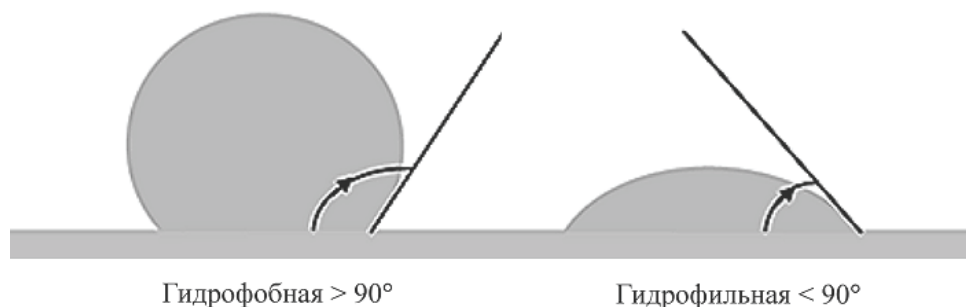


Рис. 2.7
Метод капли

Метод трибометрии основан на том, что количество остаточных загрязнений с хорошей смазочной способностью можно оценить, измеряя коэффициент трения покоя (K) между некоторым датчиком и контролируемой поверхностью. В интервале концентрации загрязнений 10^{-5} – 10^{-9} г/см² коэффициент трения покоя обратно пропорционален логарифму поверхностной концентрации ($C_{\text{п}}$) остаточных загрязнений. При $C_{\text{п}} 10^{-5}$ г/см² K принимает минимальные значения K_{min} и далее уже не зависит от количества загрязнений. K_{min} зависит только от природы вещества и поэтому является критерием его смазочной способности. Величины K_{min} некоторых типовых загрязнителей экспериментально определены для фрикционной пары: шарик от шарикоподшипника (датчик) — полированная кремниевая пластина 14-го класса шероховатости. Данные приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Классификация загрязнений по K_{min} на поверхности кремниевой пластины

Группа	Вид остаточных загрязнений	Коэффициент трения покоя	Молекулярный вес
1. Вещества с максимальной смазочной способностью	Жирные кислоты:		
	Пальмитиновая	0,1	256
	Стеариновая	0,1	284
	Олеиновая	0,1	282
	Масло ВМ-4	0,12	—
	Масло трансформаторное	0,12	—
	Воск	0,06	—
	Пицеин	0,08	—
2. Вещества, не обладающие смазочной способностью	Металлическая медь	0,65	63
	Трихлорэтилен	0,60	131
	Толуол	0,72	92
	Этиловый спирт	0,65	46
	Изопропиловый спирт	0,60	60
	Ацетон	0,72	58
	Вода дистиллированная	0,60	18
3. Вещества с промежуточной смазочной способностью	Канифоль	0,24	—
	Сернокислая медь	0,50	249

Из таблицы 2.2 следует, что основные типовые загрязнения, характерные для электронной промышленности, попадают в первую группу хорошо обнаруживаемых трибометрическим методом веществ. В группу веществ, практически необнаруживаемых, попадают вода и органические растворители, что позволяет трибометрически проконтролировать чистоту последних путем сравнения чистоты хорошо обработанных образцов до и после промывки в испытываемых растворителях. Если степень чистоты поверхности образцов понизится, значит, в растворителях или воде содержатся какие-то загрязнения первой или третьей группы.

Для трибометрических измерений разработан специальный прибор — измеритель чистоты ИЧ-2. Главной особенностью измерителя является использование датчика в виде одиночного шарика от шарикоподшипника, что обеспечивает высокую воспроизводимость при замене датчиков, легкость замены износившегося участка шарика простым поворотом его вокруг оси.

Благодаря высокому удельному давлению шарика на поверхность и очень малой площади контакта ($\sim 0,002\text{--}0,008\text{ мм}^2$) отпадает необходимость в специальной очистке шарика, так как уже после 2–3 измерений он приобретает в точке контакта ту же чистоту, что и контролируемая поверхность.

Методика трибометрического контроля чистоты поверхности заключается в следующем:

- контролируемая деталь закрепляется на предметном столике;
- на исследуемую поверхность помещается шарик датчика;
- плавно повышают напряжение на электромагните, пока сила тяги последнего не превысит силу трения шарика о поверхность или он не стронется с места;
- величина напряжения в момент сдвига характеризует степень чистоты поверхности.

Контроль качества состояния поверхности методами контроля по разрыву водной пленки, распылителя, «фигур запотевания», капли и трибометрии в условиях серийного производства используется крайне редко, так как сами они являются источником загрязнения.

2.3. Традиционные методы удаления загрязнений с поверхности подложек и технологических слоев

Характер загрязнений обуславливает и применение различных способов очистки поверхности. Так, органические загрязнения удаляют, обрабатывая поверхность в органических растворителях, щелочных растворах или в смесях окислителей. Ионные и атомарные — путем травления с последующей десорбцией продуктов реакции в деионизованной воде и очищающих растворах.

Все существующие способы очистки поверхности от загрязнений можно разделить на две группы: физические, к которым относят методы механического удаления микроскопических загрязнений, и химические, основанные на явлениях химической десорбции в жидких реактивах.

Поверхность любого твердого вещества не может быть абсолютно чистой вследствие наличия ненасыщенных координационных связей поверхностного слоя. Поэтому какие бы методы очистки ни применялись, поверхность всегда будет загрязнена, и практически при выборе метода очистки ставится задача удаления с поверхности лишь тех загрязнений, которые влияют на физико-химические свойства поверхности или объема.

В практической технологии физические и химические методы очистки дополняют друг друга и часто неразделимы. В зависимости от типа загрязнений и применяемого метода их удаления различают три способа очистки поверхности: обезжиривание, обработка в очищающих растворах и химическое травление.

Факторы, определяющие выбор очистки поверхности:

- характер удаляемого загрязнения;
- степень требуемой очистки;
- материал очищаемой подложки;
- цель очистки;
- вопросы безопасности и защиты окружающей среды;
- размер и конфигурация очищаемой поверхности;
- производительность и стоимость очистки.

Типичные варианты загрязнения подложки в условиях производства приведены на рисунке 2.8.



Рис. 2.8

Классификация загрязнений подложки

Производственные источники загрязнения поверхности:

- абразивные, смазочные и клеящие материалы при механической обработке;
- грязь из производственных помещений;
- технологические среды (газы, вода, химреактивы);
- инструмент, оснастка, тара;
- человек (продукты дыхания, косметика, ...);

- ориентация между постоянными диполями (полярные молекулы);
- поляризация между постоянными и индуцированными диполями (полярные молекулы с неполярными);
- дисперсия между мгновенными диполями (в неполярных молекулах).

Последовательность химической очистки:

- удаление органических загрязнений;
- удаление слоев оксида;
- удаление механических загрязнений;
- удаление металлических и ионных примесей.

Обезжиривание.

Жиры — это смесь сложных эфиров, образованных глицерином и основными жирными кислотами. При взаимодействии жиров со щелочами происходит их *омыление* с образованием растворимого мыла. В результате реакции образуются растворимые натриевая соль стеариновой кислоты (мыло) и глицерин. Калиевое мыло растворяется быстрее, однако NaOH существенно дешевле, чем КОН.

Для удаления неомыляемых масел, не реагирующих со щелочами, применяют эмульгирование. *Эмульгирование* заключается в разрыве сплошной жировой пленки на поверхности детали. Под действием сил молекулярного притяжения масляная пленка сворачивается в шарики, которые легко уносятся с поверхности потоком жидкости. В качестве эмульгаторов используются специальные поверхностно-активные вещества (ПАВ), жидкое стекло (силикаты) и фосфаты натрия (тринатрийфосфат).

Важно учитывать: при обезжиривании в щелочных растворах необходимо контролировать концентрацию щелочи и время обработки во избежание *растворивания* поверхности (особенно алюминия, магния и их сплавов).

После очистки в силикатных растворах на поверхности изделий остается тонкий слой силиката (около 50 Å), однако этот слой в некоторой степени полезен, так как предохраняет металл от коррозии.

Очистка поверхностно активными веществами (ПАВ).

Принцип действия ПАВ можно характеризовать следующими этапами (рис. 2.9):

- ПАВ адсорбируются на поверхности, разделяющей разные фазы вещества (твердое тело — жидкость);
- моющий раствор приобретает хорошую смачиваемость;
- возникает прочная адсорбция загрязнений ПАВами;
- образуется стабильная фаза в моющем растворе;
- стабильная фаза легко удаляется моющим раствором.

ПАВ делятся на четыре класса (рис. 2.10): анионоактивные, катионоактивные, амфолитные, неионогенные. Поверхностно-активные свойства у ПАВ создаются в результате того, что гидрофильная часть молекул этих веществ растворяется в воде, а гидрофобная — в неполярных средах (жирах). Изменяя соотношение между этими составляющими, можно изменять *эмульгирующие, моющие и смачивающие свойства* ПАВ.



Рис. 2.9

Принцип действия ПАВ:

Связь между частицами загрязнений и поверхностью ослабляется благодаря *расклинивающему* действию молекул ПАВ. Молекулы, адсорбируемые частицами, образуют прочные оболочки и препятствуют их повторному осаждению на очищаемую поверхность.



Поверхностно-активные свойства у ПАВ создаются в результате того, что гидрофильная часть молекул этих веществ растворяется в воде, а гидрофобная – в неполярных средах (жирах). Изменяя соотношение между этими составляющими, можно изменять эмульгирующие, моющие и смачивающие свойства ПАВ.

Рис. 2.10

Основные классы ПАВ

Особенности применения ПАВ: *первые два класса* образуют соответственно отрицательный и положительный органические и неорганические ионы. *Неионогенные ПАВ* в воде не диссоциируют, сохраняя электрическую нейтральность, а растворимость их обусловлена гидролизом молекул.

Амфолитные ПАВ могут в зависимости от pH раствора проявлять как анионоактивные, так и катионоактивные свойства.

Наиболее широко используют поверхностно-активные вещества ОП-7 и ОП-10, синтанол ДС-10, смачиватель СП-104 П.

Одним из проявлений активности ПАВ является изменение поверхностного натяжения жидкостей.

Поверхностно-активные вещества представляют собой органические молекулы, обладающие способностью самопроизвольно собираться (адсорбироваться) на границе раздела двух фаз, образуя мономолекулярную пленку и изменяя при этом поверхностную энергию твердой фазы (или поверхностное натяжение жидкости).

Это относится к солям жирных кислот (например, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$), входящих в состав мыла.

В концентрированных растворах молекулы ПАВ способны собираться в агрегаты, состоящие из десятков, сотен или даже тысяч молекул. Такие образования называют *мицеллами* (рис. 2.11), а при больших концентрациях амфифильные ПАВ переходят в жидкие кристаллы.

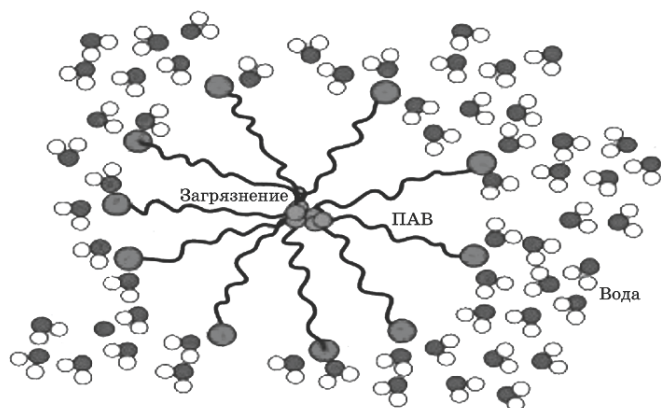


Рис. 2.11

Формирование мицеллы в воде, заключающий частицу гидрофобного загрязнителя

Процесс удаления ПАВом жира представлен на рисунке 2.12.

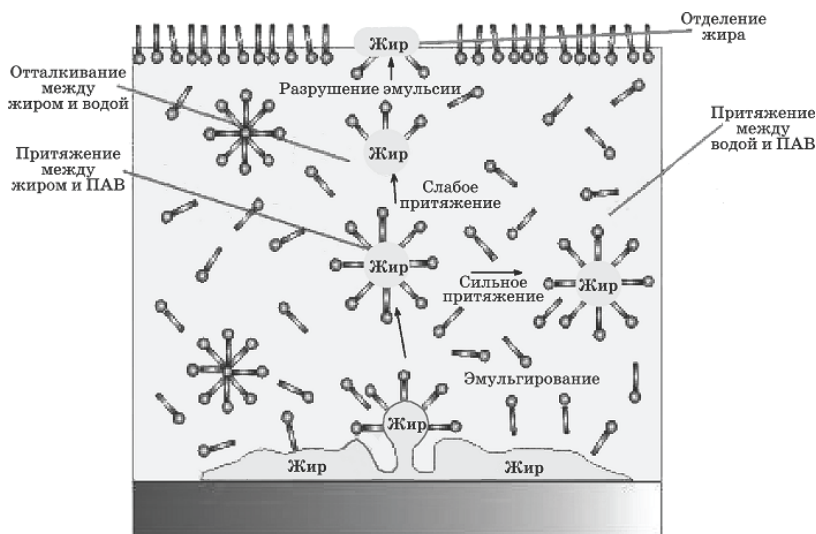


Рис. 2.12

Процесс удаления ПАВом жира

Действие ПАВ на твердые частицы загрязнения представлено на рисунке 2.13.

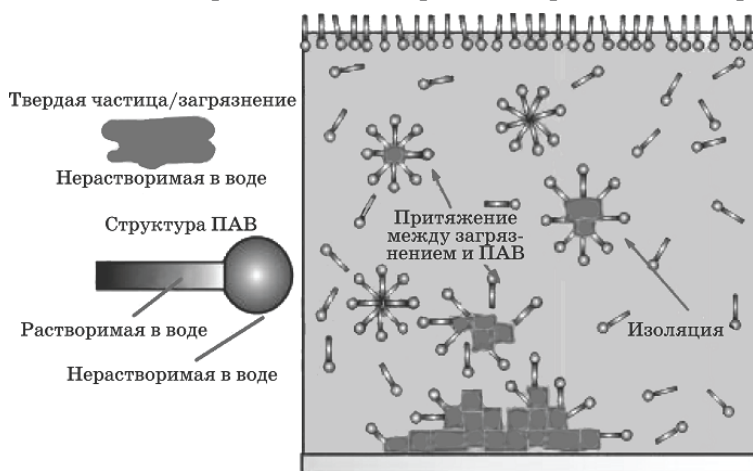


Рис. 2.13

Действие ПАВ на твердые частицы загрязнения

Взаимодействие механических загрязнений и ПАВ демонстрируют рисунки 2.14 и 2.15.

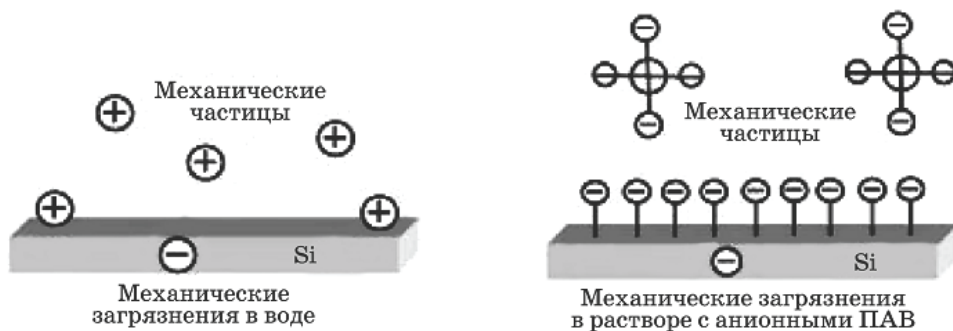


Рис. 2.14

Механические загрязнения и ПАВ

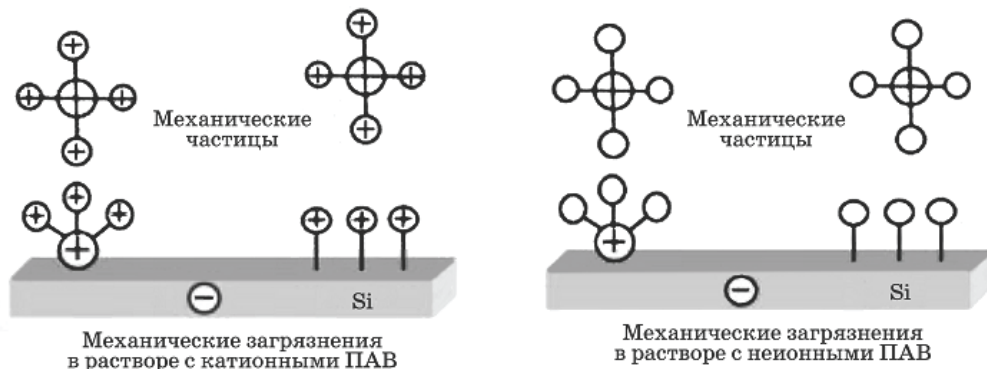


Рис. 2.15

Механические загрязнения и ПАВ

С повышением концентрации ПАВ значительно возрастает пенообразование растворов (табл. 2.3), что может играть как положительную, так и отрицательную роль.

Таблица 2.3

Влияние пенообразования ПАВ на техпроцесс очистки

Позитивное влияние пенообразования	Негативное влияние пенообразования
При моющих процессах с выделением газов пена улавливает пузырьки и удерживает на время, достаточное для нейтрализации	Невозможность интенсивного перемешивания моющего раствора
Смягчает удары деталей при очистке во вращающихся барабанах	Вторичное загрязнение пеной при выемке изделий из ванны
Позволяет очищать крупные устройства, для которых невозможно создать большие емкости с раствором	Неэффективный режим работы моющего оборудования

Растворители для обезжиривания.

Наиболее распространенными растворителями для обезжиривания являются: углеводороды (бензол, толуол, ксилол), смеси углеводородов (бензин, лигроин, керосин, скипидар), спирты (метиловый, этиловый изопропиловый, бутиловый), эфиры, амины, кетоны (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон), хлорорганические соединения (четырёххлористый углерод).

Основные свойства растворителей.

Бензин. Легковоспламеняющаяся жидкость, получаемая при перегонке нефти. Плотность 0,73 г/см³.

Лигроин. C₆H₁₄–C₈H₁₈ — бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость (промежуточная фракция между бензином и керосином).

Бензол C₆H₆ — бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,87 г/см³. Толуол C₇H₈ — бесцветная прозрачная, легковоспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,86 г/см³.

Этиловый спирт C₂H₅OH — прозрачная жидкость, имеющая плотность 0,78 г/см³.

Метиловый спирт CH₃OH — прозрачная жидкость, получаемая из древесины и имеющая плотность 0,79 г/см³. Сильный яд.

Ацетон CH₃COCH₃ — прозрачная бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. Плотность 0,79 г/см³.

Четырёххлористый углерод CCl₄ — бесцветная негорючая жидкость, имеющая плотность 1,59 г/см³.

Удаление неполярных углеводородных молекул осуществляется следующими растворителями:

– спирты (метанол, этанол, пропанол и т. д.). Структура устройства обезжиривания в парах спиртов и фреона-113 приведена на рисунке 2.16.

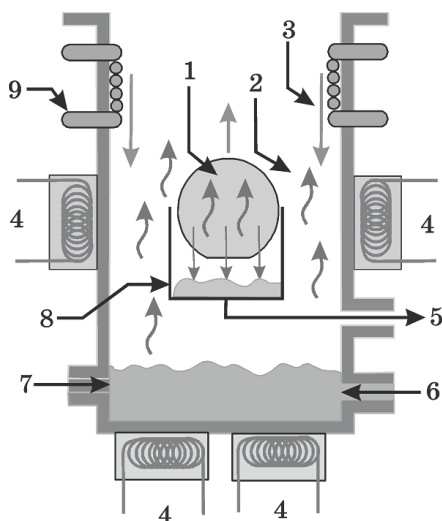


Рис. 2.16

Структура установки обезжиривания в парах спиртов и фреона:

1 — подложка; 2 — пары ИПС; 3 — конденсированный ИПС; 4 — нагреватели; 5 — отходы воды и ИПС; 6 — чистый ИПС; 7 — контроль удельного сопротивления; 8 — накопитель; 9 — охлаждающие змеевики.

Галогенсодержащие углеводороды (трихлорэтилен, трихлорэтан, хлороформ, фреон, перхлорэтилен) часто токсичны!

Современные растворители — гидрофторэфиры (HFE).

Обезжиривание также эффективно осуществляется диметилформамидом, диметилсульфоксидом и изопропиловым спиртом.

Для очистки не только от органических соединений, но частично и от ионных и атомарных загрязнений эффективно использование смеси Каро (Пиранья) — смесь H_2SO_4 и H_2O_2 в соотношении 3:1.

Для этих же целей в технологии применяют перекисно-аммиачный раствор (ПАР). Состав ПАР — пергидроль 30%, аммиак 25%, вода. Механизм перекисно-аммиачной отмывки показан на рисунке 2.17.

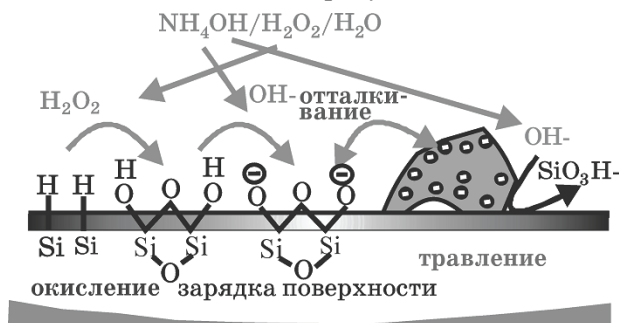


Рис. 2.17

Схематическое изображение механизма перекисно-аммиачной отмывки

Механизм очистки в ПАР сводится к разложению H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$); атомарный кислород разрушает молекулы органики и окисляет металлы до

ионного состояния; происходит десорбция ионных примесей за счет образования комплексных соединений с аммиаком.

Окисление и растворение частиц в ПАР происходят в соответствии с рисунком 2.18, а удаление частиц за счет электростатического отталкивания (рис. 2.19).

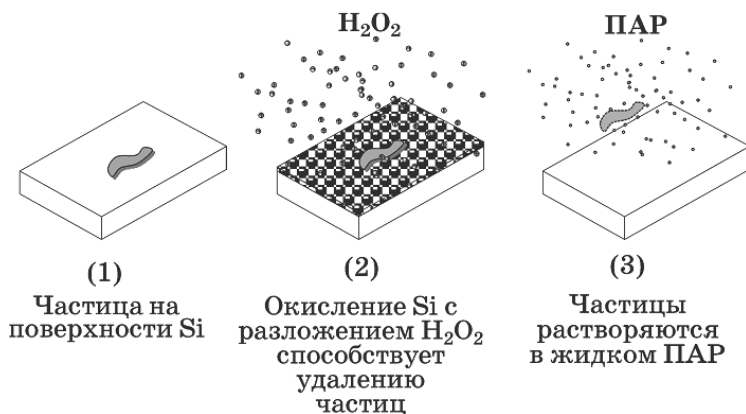


Рис. 2.18

Окисление и растворение частиц в ПАР

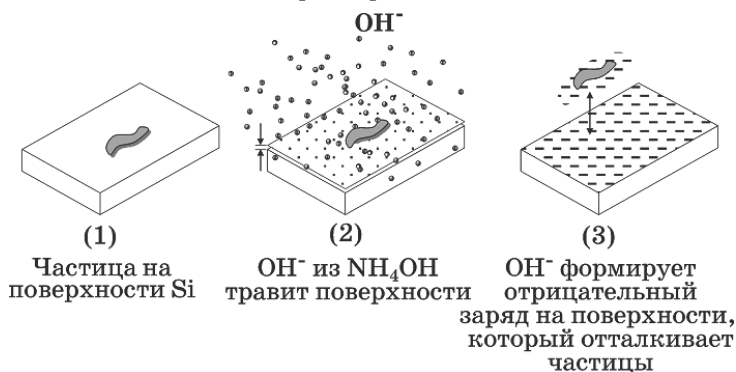


Рис. 2.19

Удаление частиц за счет электростатического отталкивания

Недостаток ПАР — растворы H_2O_2 разлагаются на O и H_2O , особенно при высоких температурах и высоких pH (возникают проблемы длительного хранения).

RCA-очистка.

Разработчик Werner Kern фирмы RCA впервые применил ее в 1965 г., опубликовали в 1970 г.

Очистка состоит из этапов:

1) стандартная очистка (SC1) 5 об H_2O , 1 об 30% H_2O_2 , 1 об 29% NH_4OH при 70–80°C (5:1:1);

2) обработка сверхчистой водой и сушка.

Проблемы SC1-очистки сводятся к следующему:

- некоторые металлы (например, серебро) нерастворимы в этом окислителе, щелочная среда стремится вызвать осадкообразование на поверхности кремния;
- сильное загрязнение железом поверхности подложки после очистки;

- шероховатая поверхность после очистки;
- исследуются SCl растворы с более низким содержанием аммиака ($\text{X}:1:5$, $\text{X} < 1$).

SC2 -очистка удаляет щелочные металлы и гидроксиды Li , Al , Ti , Zn , Cr , Fe , Ag , Pd , Au , S , Cu , Ni , Co , Mg , Nb , Te , W , Na (оставляет остатки Cl).

IMEC-отмывка.

Как видно из вышерассмотренных отмывок, ни одна из них не является идеальной, поэтому для получения максимально качественной отмывки постоянно проводятся работы по совершенствованию этих процессов. Такой подход показывает исключительно высокую важность качественной подготовки поверхности подложки, во многом определяющей качество наносимого на очищенную подложку технологического слоя. Примером важности и сложности этого процесса показывает производственная схема современной IMEC-отмывки (рис. 2.20).

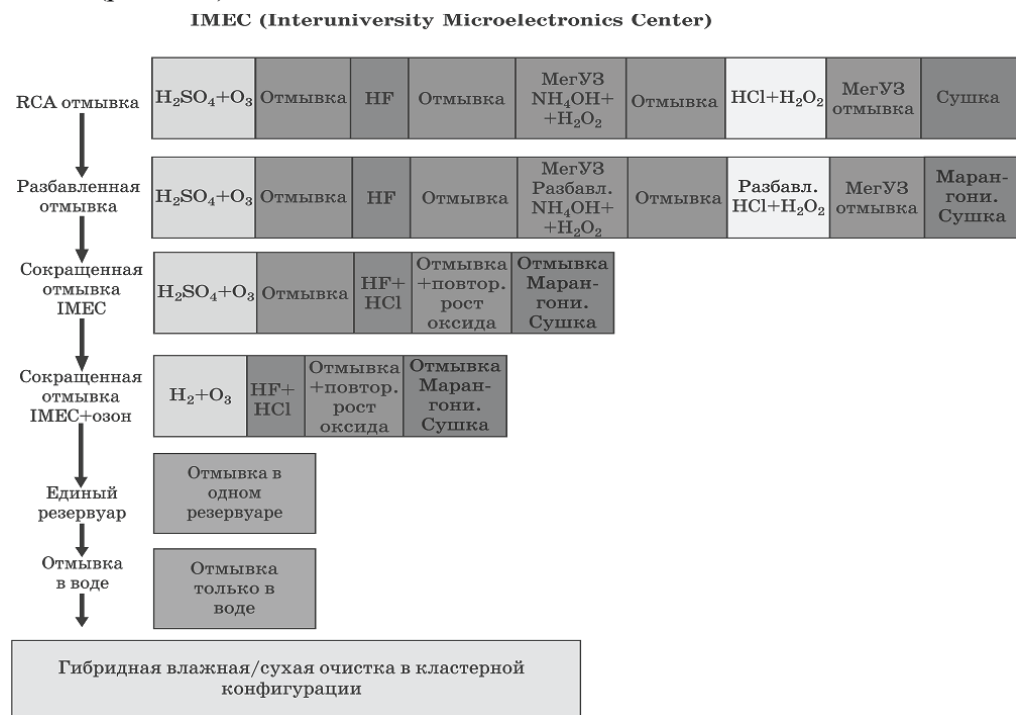


Рис. 2.20
Структура IMEC-отмывки

Удаление загрязнений в растворах комплексообразователей.

Комплексообразователи создают с поверхностными загрязнениями или водными продуктами химических реакций устойчивые сложные соединения (комплексы, которые переходят в раствор и остаются в нем).

Наиболее распространенными комплексообразователями являются триаммонийная соль оксиэтилендифосфоновой кислоты (ТАСОЭДФ) и оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ).

Обезжиривание в щелочных растворах.

Обезжиривание в щелочных растворах — это процесс удаления омыляемых жиров растительного и животного происхождения и неомыляемых минеральных масел. Растворенные загрязнения необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить их повторное осаждение из раствора на поверхность технологического слоя. В производстве применяют: едкий натр NaOH ; карбонат натрия Na_2CO_3 ; силикаты натрия (жидкое стекло) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$; фосфаты натрия (тринатрийфосфат) Na_3PO_4 ; буру (декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Удаление неомыляемых масел.

Для удаления неомыляемых масел, не реагирующих со щелочами, применяют *эмульгирование*. Эмульгирование заключается в разрыве сплошной жировой пленки на поверхности детали. Под действием сил молекулярного притяжения масляная пленка свертывается в шарики, которые легко уносятся с поверхности потоком жидкости. В качестве эмульгаторов используются специальные ПАВ, жидкое стекло (силикаты) и фосфаты натрия (тринатрийфосфат). Важно учитывать, что при обезжиривании в щелочных растворах необходимо контролировать концентрацию щелочи и время обработки во избежание *растворивания* поверхности (особенно алюминия, магния и их сплавов). После очистки в силикатных растворах на поверхности изделий остается тонкий слой силиката (около 50 \AA), однако этот слой в некоторой степени полезен, так как предохраняет металл от коррозии.

Газовая очистка.

Если рассмотреть фазовую диаграмму углекислого газа (рис. 2.21), то видно, что при относительно невысоких положительных температурах можно получить высокие давления, которые можно использовать для получения высокоэнергетичной газовой струи. Газ сжимают, нагревают выше тройной точки (рис. 2.22) и направляют на очищаемую поверхность. Высокоэнергетичная молекула CO_2 разрывает низкоэнергетичные связи частицы загрязнения с поверхностью и удаляет ее в газовое пространство (рис. 2.23).

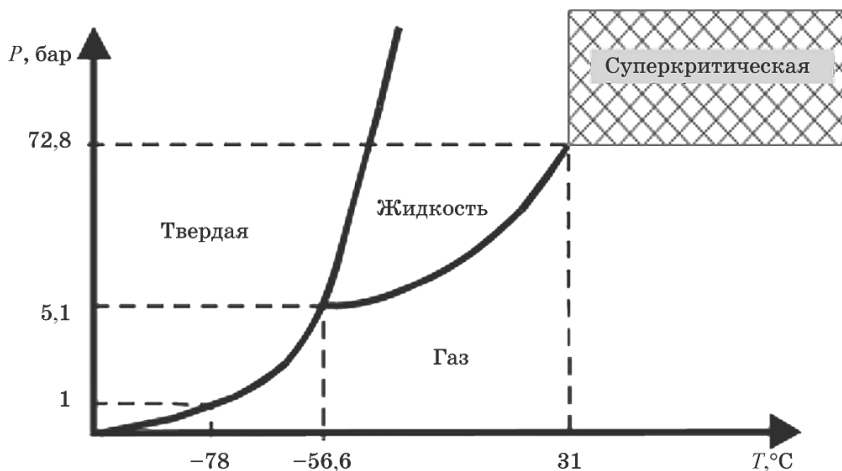


Рис. 2.21
Фазовая диаграмма углекислого газа

Эта направленная струя будет выбивать механические загрязнения с поверхности подложки без нарушения самой поверхности (рис. 2.22).

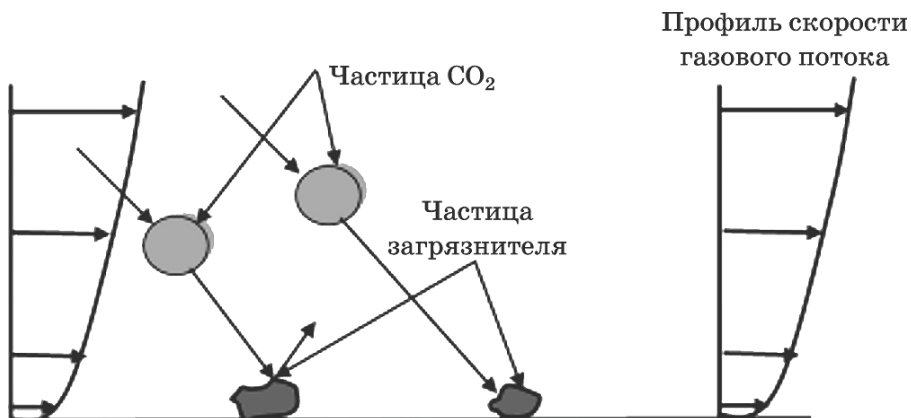


Рис. 2.22

Механизм удаления частиц загрязнения

Аналогично происходит и удаление остатков органики (рис. 2.23).

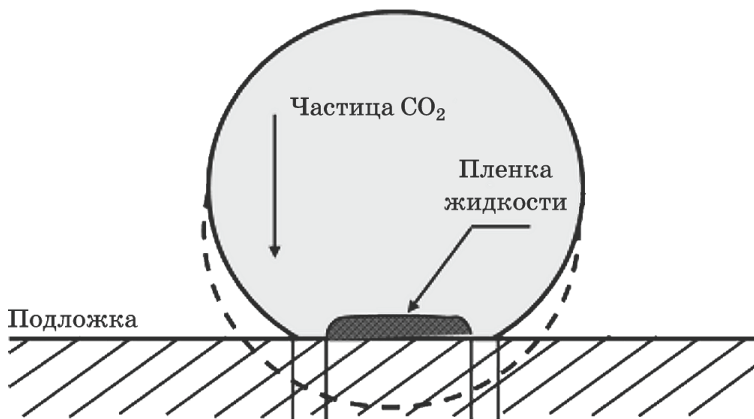


Рис. 2.23

Механизм удаления органических остатков

Основу процессов обезжиривания, т. е. очистки поверхности от органических загрязнений растворителями, составляют замещение сорбированных агломератов или молекул примесей молекулами растворителей. Десорбция молекул примесей зависит от многих физических факторов, таких как величина энергии связи молекул с поверхностью, среднее время нахождения молекул в адсорбционном состоянии, величина энергии связи молекул примесей и растворителя и т. д.

В результате десорбции молекулы загрязнений переходят с очищаемой поверхности в приповерхностный слой жидкости и далее диффундируют в ее объем. После этого поверхность оказывается покрытой одним или несколькими слоями молекул растворителя, которые должны быть удалены на последующих стадиях очистки.

Процесс обработки полупроводниковых пластин в очищающих растворах основан на химическом взаимодействии компонентов очищающих растворов с загрязнениями поверхности. Так, серная кислота в смеси с перекисью водорода производит разрушение органических веществ и окисляет их до легкорастворимых форм или до газообразных веществ и воды, а также переводит в раствор часть ионных и атомных загрязнений. Обработка пластин в щелочных растворах основана на разложении жиров щелочью и переводе их в легкорастворимые мыла.

Травление проводят, удаляя загрязнения без нарушения поверхностного слоя очищаемого материала либо одновременно с удалением приповерхностного слоя. Первый вариант метода, т. е. отмывку травлением, широко используют для очистки поверхности от молекулярных и атомных загрязнений в виде адсорбированных в элементарном состоянии металлов, окисных или нитридных пленок, сернистых соединений и металлических частиц.

Для повышения эффективности очистки используют различные методы интенсификации. При этом ускоряются более медленные стадии процесса (например, подвод свежего реагента в зону обработки, отвод продуктов химической реакции от обрабатываемой поверхности), обеспечивается десорбция атомов или ионов и т. д.

Методы интенсификации подразделяются на физические, химические и комбинированные. К физическим методам интенсификации относят нагрев, кипячение, обработку струей, гидроциркуляцию протоком, гидромеханическую отмывку, центрифугирование, ультразвуковую обработку, плазменную очистку, к химическим — очистку поверхностно-активными веществами, комплексообразователями. Комбинированные методы интенсификации объединяют физические и химические методы (обработка горячей струей, подогрев ультразвуковой ванны, использование травителей в сочетании с применением ультразвука).

При обработке полупроводниковых пластин из физических методов чаще всего используют гидромеханическую и ультразвуковую очистку и почти все химические методы.

При гидромеханической очистке (рис. 2.24) интенсификация процесса обеспечивается за счет контакта с поверхностью вращающейся пластины 4, закрепленной на вакуумном столике 5, мягких щеток 2 из нейлона или другого мягкого материала, надетых на валик 3, ось вращения которого перпендикулярна оси пластины. Этот метод обычно используют для очистки пластин от загрязнений, прочно удерживаемых поверхностью технологического слоя (например, пленка ФСС, загрязненная во время разгерметизации реакционной камеры частичками стекла с оснастки). Основным недостатком гидромеханической очистки является возможность переноса загрязнений со щеток на рабочую поверхность и появление на ней царапин в случае засорения щеток кремниевой пылью. Особенно часто появляются царапины на поверхности пластин, покрытых пленкой алюминия. Чтобы избежать появления царапин, следует строго соблюдать регламент смены и очистки щеток.

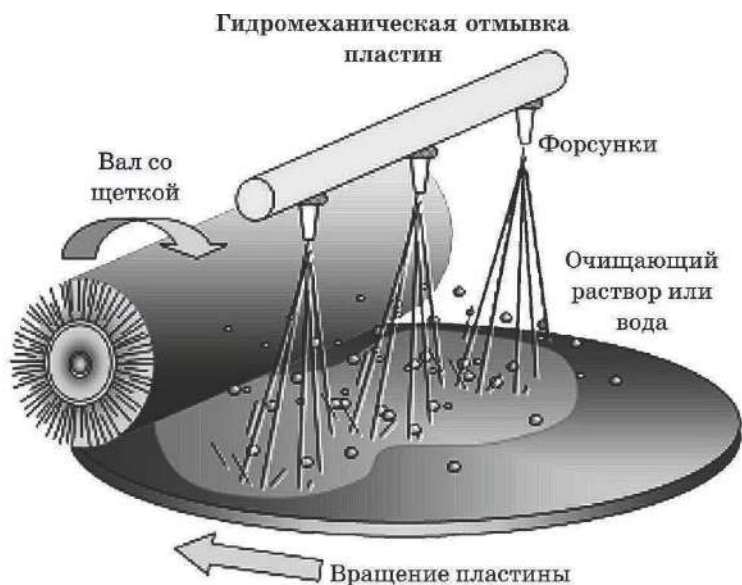


Рис. 2.24

Гидромеханическая очистка:

1 — линия подачи деионизованной воды; 2 — щетка; 3 — валик; 4 — кремниевая пластина; 5 — вакуумный стол.

Наиболее перспективным для удаления частиц субмикронных размеров с поверхности пластин считается метод ультразвуковой очистки с использованием энергий колебаний на частотах 20–800 кГц (рис. 2.25–2.28).

Схема удаления загрязнений.

Захлопывание пузырька сопровождается образованием мощной ударной волны (кавитацией). Обычно кавитация возникает на поверхности подложки. Ударная волна измельчает загрязнения и перемещает их в моющий раствор

Схема всасывания загрязнений из микротрещин поверхности в растущий газовый пузырек

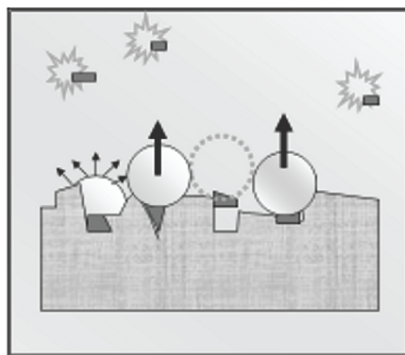
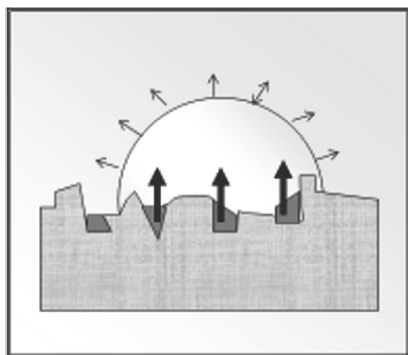


Рис. 2.25

Образование кавитационных пузырьков и их взрыв под механическими примесями



Интенсификация процессов очистки ультразвуком

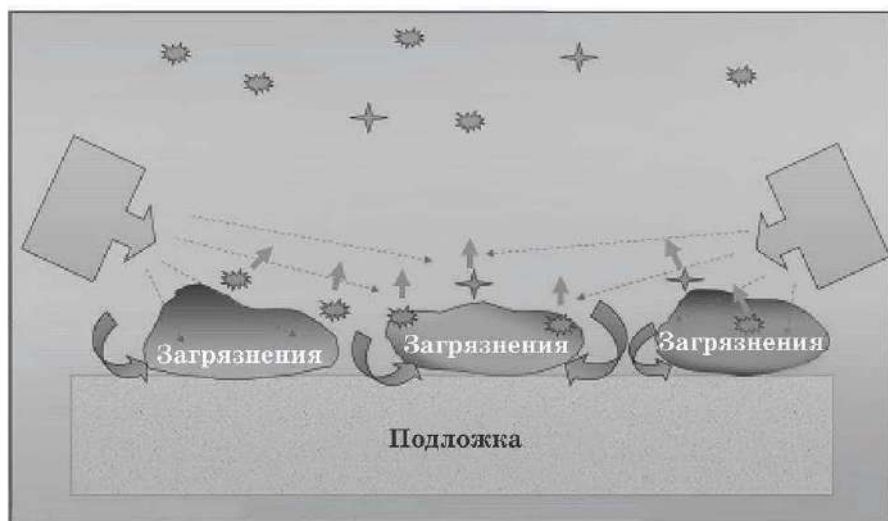


Рис. 2.26

Отрыв загрязнений кавитационными пузырьками

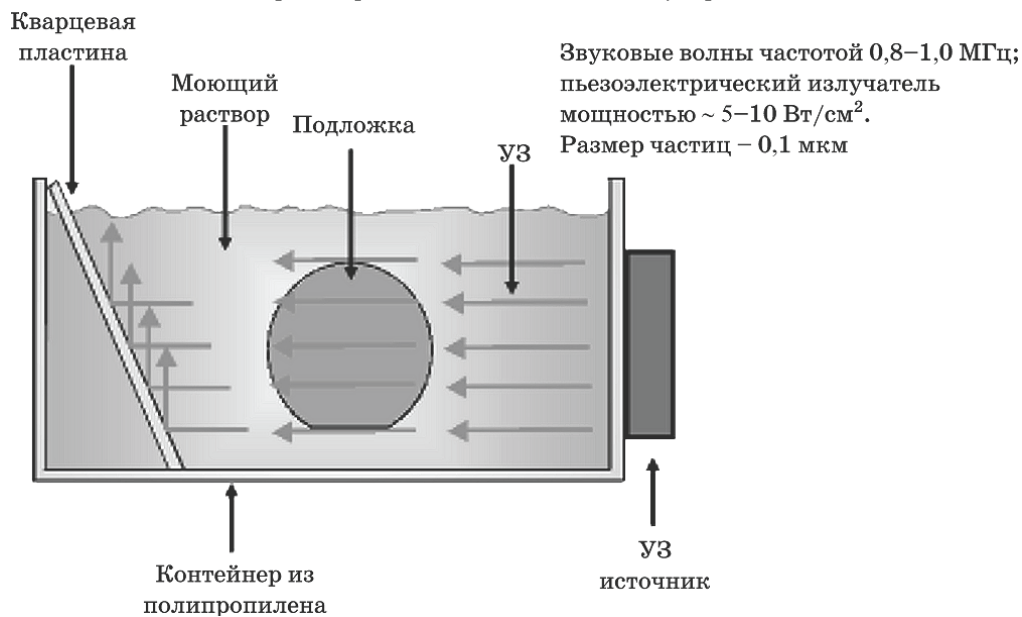


Рис. 2.27

Устройство мегазвуковой очистки

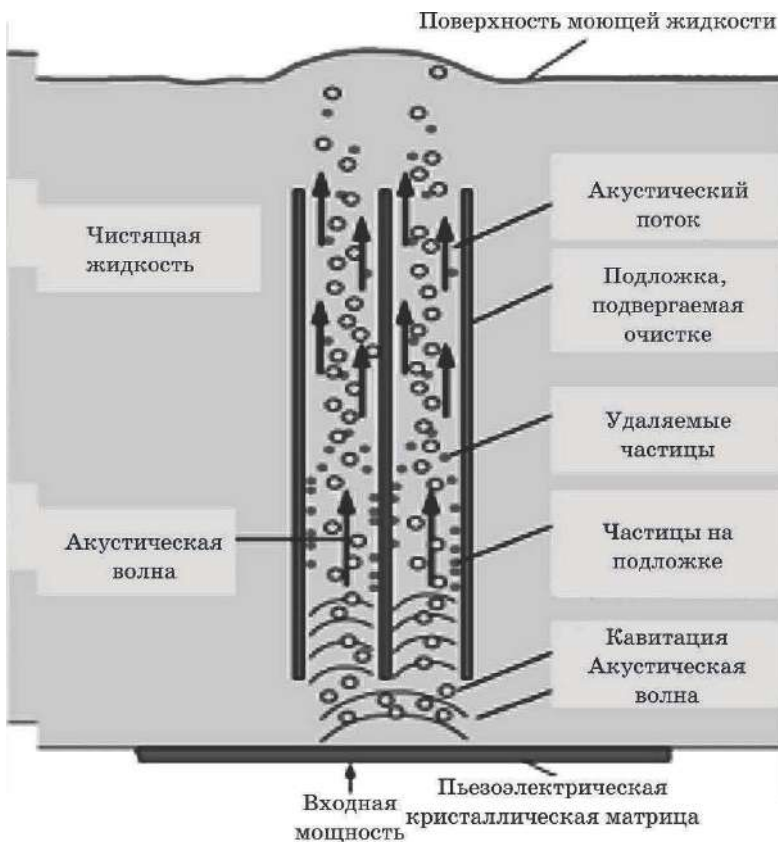


Рис. 2.28

Процесс мегазвуковой очистки

При ультразвуковой очистке интенсификация достигается за счет перемешивания моющего раствора, ускорения процесса растворения и десорбции загрязнений под действием кавитационных пузырьков, образующихся при колебаниях, передаваемых ванне концентратором магнитострикционного излучателя. При схлопывании газовых пузырьков происходит растрескивание пленок поверхностных загрязнений и их отслоение. Наиболее интенсивно ультразвуковая очистка происходит при частоте колебаний 20–40 кГц. С повышением мощности ультразвуковых колебаний интенсивность очистки повышается, но возникает опасность повреждения тонких пластин или появления в них трещин.

В последнее время разработан метод очистки поверхности струей воды высокого давления. Принцип метода заключается в том, что на поверхность вращающихся пластин подается сканирующая струя деионизованной воды с давлением в несколько десятков атмосфер. Эффективность очистки при этом методе очень высока, но возникает проблема, связанная с электрическим пробоем тонких окисных слоев за счет появления на поверхности пластин электростатического заряда. Решить эту проблему можно путем введения в деионизованную воду добавки углекислого газа, который будет снижать удельное сопротивление воды благодаря образованию угольной кислоты. Поскольку

угольная кислота является нестабильным химическим соединением, то на поверхности пластины она будет разлагаться на углекислый газ и воду, не загрязняя поверхности пластины.

2.4. Химическая обработка поверхности пластин

Химическая обработка поверхности пластин по способу реализации подразделяется на объемную химическую обработку и химическую обработку в аэрозолях.

Объемная химическая обработка поверхности полупроводниковых пластин является классическим вариантом и реализуется путем погружения кассет с пластинами в ванну, заполненную технологическим раствором. Основные характерные черты объемной химической обработки следующие:

- для каждого технологического раствора, участвующего в техпроцессе, должна быть своя ванна;
- для каждого технологического раствора устанавливается регламент замены исходя из количества обработанных в одном объеме раствора пластин и срока службы раствора;
- нагрев технологического раствора осуществляется непосредственно в ванне;
- отмывка пластин от технологического раствора производится в специальных ваннах с проточной деионизованной водой;
- сушка пластин после промывки осуществляется на специальном оборудовании, чаще всего в центрифугах.

Химическая обработка в аэрозолях является новым направлением и реализуется путем обработки пластин в специальной ванне в виде центрифуги, в которую вначале в виде аэрозолей подаются технологический раствор или его компоненты, затем — деионизованная вода и, наконец, очищенный азот для обеспечения высыхания пластин. Отличительной особенностью обработки пластин в аэрозолях является то, что каждая загрузка пластин проходит обработку в новой порции технологического раствора, и то, что в одной ванне реализуются все стадии процесса химической обработки пластин.

В настоящее время в технологии химической очистки поверхности полупроводниковых пластин в качестве основных технологических растворов применяются: смесь серной кислоты и перекиси водорода, растворы фтористоводородной кислоты, перекисно-аммиачные растворы, растворы перекиси водорода. В зависимости от решаемой задачи эти технологические растворы могут использоваться по отдельности (одностадийная обработка) либо вместе поочередно (многостадийная обработка).

Исходя из химической активности технологических слоев, нанесенных на поверхность пластины, методы очистки можно разделить на две группы:

- 1-я группа — методы очистки поверхности кремния и оксида кремния;
- 2-я группа — методы очистки химически активных технологических слоев (пленки ФСС, БФСС, алюминия и т. д.).

2.4.1. Химическая очистка поверхности кремния и оксида кремния

Для очистки поверхности кремния и оксида кремния перед высокотемпературными операциями, операциями ионного легирования и тому подобными. используются чаще всего следующие технологические растворы: смесь Каро, перекисно-аммиачные растворы, травители на основе фтористоводородной (плавиковой кислоты).

Смесь Каро представляет собой раствор, состоящий из концентрированной серной кислоты и перекиси водорода. В зависимости от решаемой задачи состав смеси Каро может быть различным: для снятия фоторезиста обычно используют смесь Каро с большим содержанием перекиси водорода, чем для операций химической очистки. Классический состав смеси Каро для снятия фоторезиста представляет собой раствор перекиси водорода в серной кислоте в объемном соотношении $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1$. Для химической очистки поверхности кремния и оксида кремния объемное соотношение компонент находится в пределах:

$$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = (104-50):1. \quad (2.3)$$

Химическая очистка в смеси Каро проводится при температуре 90–150°C. Уже при приготовлении смеси Каро происходит саморазогрев раствора. Это связано с тем, что растворение серной кислоты в воде — процесс экзотермичный, и при этом выделяется большое количество тепла. Поскольку перекись водорода, выпускаемая промышленностью, представляет собой 30–35%-ный водный раствор, то при смешивании H_2SO_4 и H_2O_2 наблюдается повышение температуры приготавливаемой смеси. Этот факт делает невозможным приготовление смеси Каро на централизованных участках приготовления растворов, и данный технологический раствор всегда приготавливают непосредственно в ванне установки химической обработки. При приготовлении смеси Каро в ванну вначале заправляют перекись водорода, а затем добавляют серную кислоту. Это необходимо для исключения образования капелек воды. Химическая обработка в смеси Каро позволяет очистить от органических загрязнений и частично от ионных и атомарных примесей.

При взаимодействии серной кислоты и перекиси водорода в растворе происходит образование пероксомоносерной кислоты с химической формулой H_2SO_5 . Эта кислота имеет также названия: мононадсерная кислота или кислота Каро. Кислота Каро является производным перекиси водорода.

Образование кислоты Каро описывается следующим уравнением химической реакции:



Чем выше концентрация серной кислоты, тем быстрее происходит образование пероксомоносерной кислоты. Литературные данные свидетельствуют о том, что образование H_2SO_5 происходит при концентрации серной кислоты в растворе не менее 67%.

Кислота Каро устойчива в кислых средах и является очень сильным окислителем.

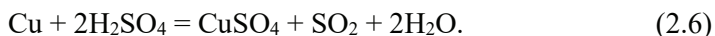
Присутствие в смеси Каро одновременно пероксомоносерной кислоты и серной кислоты, которая также является достаточно сильным окислителем, позволяет разлагать органические примеси до CO_2 и воды или переводить их в легкорастворимые в воде формы.

Десорбция ионных и атомарных примесей с поверхности пластины происходит благодаря тому, что серная кислота является двухосновной сильной кислотой. Как двухосновная серная кислота образует два ряда солей: кислые сульфаты (гидросульфаты) MHSO_4 и нормальные (нейтральные) сульфаты M_2SO_4 (M — одновалентный ион металла).

Кислые сульфаты известны только для щелочных металлов и образуются при взаимодействии серной кислоты с солями щелочных металлов других кислот при умеренно повышенных температурах. Например:



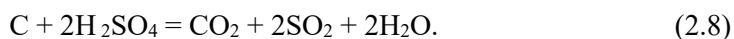
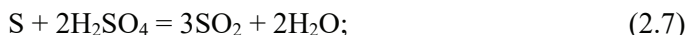
Концентрированная серная кислота на металлы действует как сильный окислитель, при этом сама восстанавливается до SO_2 , серы или H_2S в зависимости от активности металла, например:



Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Труднорастворимыми являются сульфаты щелочноземельных металлов (Ca, Ba, Mg) и сульфат свинца. Довольно плохо растворяется в воде и сульфат серебра.

Более эффективная десорбция атомарных и ионных примесей с поверхности пластин в смеси Каро объясняется тем, что пероксомоносерная кислота также способна к солеобразованию. Все соли пероксомоносерной кислоты хорошо растворимы в воде, при этом кислота H_2SO_5 не образует труднорастворимую бариевую и свинцовую соль. Однако все соли пероксомоносерной кислоты малоустойчивы.

Смесь Каро способна очищать поверхность кремниевой пластины и от неметаллических загрязнений. Это объясняется тем, что при нагревании концентрированная серная кислота может окислять и неметаллы, например серу, углерод и др.:



Смесь Каро — очень агрессивная жидкость. При работе с ней необходимо соблюдать осторожность и аккуратность и четко выполнять существующие инструкции по охране труда. Кроме этого, смесь Каро может стать источником загрязнения поверхности пластин ионными и механическими загрязнителями. Источником ионных загрязнений ионная смесь становится в том случае, если нарушается герметичность защитного чехла нагревательного элемента или термопары ванны химической обработки, в которой производится очистка пластин в смеси Каро. В этом случае серная кислота взаимодействует с металлическими деталями, растворяет их и загрязняет раствор ионами Fe, Ni, Cr, которые при концентрациях выше $10^{-40}\%$ начинают интенсивно адсорбироваться на поверх-

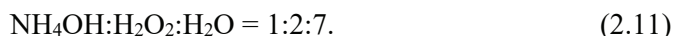
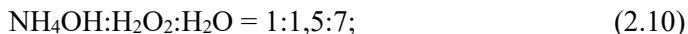
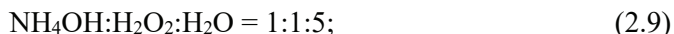
ности пластин. Первым признаком взаимодействия смеси Каро, например, с нагревателем из сплава нихрома является окрашивание раствора в ванне в розово-фиолетовый цвет.

Основным недостатком очистки пластин в смеси Каро является то, что данный технологический раствор не обеспечивает требуемого уровня чистоты поверхности по механическим загрязнениям.

Поэтому для снижения количества светящихся точек, появляющихся на поверхности пластин при обработке их в смеси Каро, данный технологический процесс интенсифицируется обычно введением барботажа в ванне с технологическим раствором, введением промывки пластин с помощью водяного душа и т. д.

Наиболее универсальной обработкой поверхности кремния и диоксида кремния является обработка в перекисно-аммиачных растворах. Перекисно-аммиачные растворы с высокой эффективностью обеспечивают удаление с поверхности пластин механических и органических загрязнений, а также десорбцию атомарных и ионных примесей.

Основными компонентами перекисно-аммиачных растворов являются перекись водорода (обычно 30–35%-ный раствор H_2O_2), аммиак водный (обычно 20–25%-ный раствор NH_3 в воде) и деионизованная вода. Соотношение компонент перекисно-аммиачных растворов, используемых на разных предприятиях, различно. Наиболее часто встречаются следующие составы растворов (объемные соотношения):



Очистку поверхности в перекисно-аммиачных растворах проводят при температуре 60–80°C.

Механизм очистки поверхности пластин в перекисно-аммиачном растворе следующий: разложение перекиси водорода, которое в значительной мере наблюдается при повышенных температурах и высоких значениях pH (pH перекисно-аммиачных растворов находится в пределах 9–11), сопровождается выделением атомарного кислорода:



Выделяющийся кислород обеспечивает разрушение молекул органических загрязнений, перевод их в водорастворимое состояние и:

- одновременно с этим производит окисление примесей атомов металлов до ионного состояния. Кроме этого, за счет интенсивного перемешивания раствора благодаря выделению пузырьков кислорода и созданию щелочной аммиачной среды происходит эффективная очистка поверхности от микрочастиц;
- происходит десорбция ионных примесей за счет образования комплексных соединений с аммиаком.

Комплексные соединения, в которых лигандом являются молекулы аммиака, называют аммиакатами. Аммиакаты образуют преимущественно d-элементы.

Устойчивость аммиакатов увеличивается с увеличением степени окисления комплексообразователя и уменьшением размера его атомов.

Например, ион $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($r_{\text{Be}} = 3$ пм) более устойчив, чем $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($r_{\text{Mg}} = 78$ пм), а ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ более устойчив, чем ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

В общем случае устойчивость комплексного соединения характеризуется константой нестойкости (K_n), которая фактически является константой равновесия реакции полной диссоциации комплексного соединения MA_n :

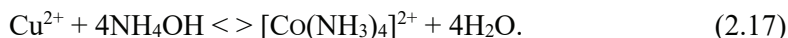
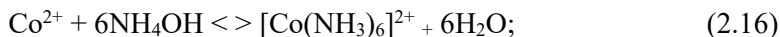
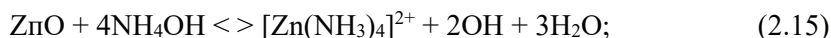


и рассчитывается по формуле

$$K_n = [M][A]^n/[MA_n]. \quad (2.14)$$

Чем меньше константа нестойкости, тем более устойчив комплексный ион.

Образование аммиакатов в перекисно-аммиачных растворах происходит в результате взаимодействия гидроксида аммония с оксидами, гидроксидами и солями металлов:



Основной проблемой при использовании в технологии химической обработки поверхности пластин растворов на основе перекиси водорода является то, что растворы H_2O_2 разлагаются с течением времени, особенно при высоких температурах и высоких значениях pH. Перекись водорода распадается на кислород и воду, при этом концентрация ее в перекисно-аммиачном растворе постепенно падает.

Изучение реакции гомогенного разложения перекиси водорода в интервале температур 30–80°C показывает, что график зависимости логарифма концентрации H_2O_2 от времени представляет собой прямую линию во всех случаях. Это означает, что реакция $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + (1/2)\text{O}_2$ имеет первый порядок по перекиси водорода.

На скорость разложения перекиси водорода оказывают влияние следующие факторы.

1. Температура.

Температурный коэффициент a для перепада температур на 10°C в интервале 50–100°C для чистого 15–85%-ного раствора H_2O_2 равен $a = 2,2 + 0,1K^{-1}$. Разложение H_2O_2 в разбавленном растворе протекает преимущественно на поверхности механических частиц, которые могут присутствовать в перекисно-аммиачных растворах. Кроме этого, катализаторами разложения перекиси водорода служат ионы металлов переменной валентности: хрома, марганца, железа, кобальта, меди, никеля, цинка, молибдена, серебра и т. д.

Механизм процесса каталитического разложения H_2O_2 до конца не выяснен, но можно выделить два типа реакций:

– катализатор образует с H_2O_2 (без изменения валентности) нестабильный пероксид, разлагающийся с отщеплением O_2 и регенерацией катализатора. Так ведут себя хроматы, молибдаты и вольфраматы;

– восстановительная форма катализатора ($K_{\text{в}}$), способного окисляться в две стадии, переводится в высшую стадию окисления ($K_{\text{ок}}$), которая затем окисляет H_2O_2 до H_2O и кислорода:



Таким образом действуют галогены, железо и медь.

При гетерогенном катализе большое значение имеют площадь поверхности катализатора и ее структура, pH раствора перекиси водорода, содержание ионов.

Щелочные растворы перекиси водорода разлагаются в присутствии многих металлов. Самые активные — металлы платиновой группы, золото и серебро. Медь и ртуть менее активны. Очень активны гидроксиды и оксиды поливалентных металлов. Свежеосажденные осадки гидроксидов Си, Ni, Fe, Os при 100°C разлагают в щелочном растворе ежесекундно 5 г H_2O_2 на 1 г осадка.

2. Материал ванны для химической обработки.

В общем виде процесс разложения H_2O_2 в ванне для обработки является суммой трех различных процессов:

- гетерогенное разложение перекиси водорода на поверхностях ванны, соприкасающихся с жидкостью;
- гомогенное разложение в жидкой фазе;
- гетерогенное разложение паров H_2O_2 на поверхностях, соприкасающихся с ними.

Степень гетерогенного разложения перекиси водорода пропорциональна отношению поверхности ванны (S) к объему раствора H_2O_2 (V). Для уменьшения разложения H_2O_2 на стенках ванны отношение S/V должно быть минимальным. Скорость разложения перекиси водорода, кроме того, зависит от физической и химической природы материала, его чистоты и степени шероховатости. Чем ровнее и чище поверхность, тем ниже скорость разложения H_2O_2 .

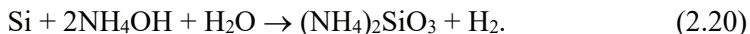
3. pH раствора.

Чем выше pH перекисно-аммиачного раствора, тем выше скорость разложения H_2O_2 . При этом скорость разложения повышается тем сильнее, чем ниже концентрация H_2O_2 в растворе.

Итак, основным недостатком перекисно-аммиачных растворов является непостоянство их состава по содержанию основных компонентов. Даже в условиях хранения при комнатной температуре концентрация перекиси водорода через несколько часов снижается более чем на 50%, что делает практически невозможным приготовление перекисно-аммиачных растворов (ПАР) на централизованных участках. С увеличением температуры скорость разложения H_2O_2 увеличивается.

Установлено, что перекисно-аммиачные растворы не взаимодействуют с поверхностью кремния до тех пор, пока концентрация перекиси водорода нахо-

дится выше определенной границы. Ниже этой границы кремний начинает травиться в перекисно-аммиачных растворах. Механизм травления кремния в этом случае аналогичен механизму травления Si в щелочах:



При этом известно, что при одинаковых значениях pH скорость травления кремния в растворе NH_3 значительно выше скорости растворения в растворе NaOH .

Возможность растравливания поверхности кремния ограничивает срок годности нагретых до технологической температуры перекисно-аммиачных растворов и количество обрабатываемых в одном объеме рабочих пластин.

В зависимости от состава перекисно-аммиачного раствора, срок службы нагретого очищающего раствора бывает разным. Из литературных данных известно, что для раствора, содержащего 0,014 моль H_2O_2 и 1,9 моль NH_3 , травление кремния возможно после 40 мин выдержки раствора при $T = 70^\circ\text{C}$. Процесс травления в этом растворе начинается, когда содержание перекиси водорода опускается ниже уровня $3,2 \cdot 10^{-3}$ моля. Отсутствие травления кремния в растворах аммиака, содержащих перекись водорода, объясняется образованием на поверхности кремния тонкой оксидной пленки, препятствующей травлению. Однако процесс пассивации поверхности кремния в перекисно-аммиачных растворах до конца не изучен.

Содержание перекиси в очищающем растворе и скорость ее разложения в значительной мере влияют на качество обрабатываемой поверхности по наличию дефектов в виде частиц. Опыт работы с перекисно-аммиачными растворами показывает, что для обеспечения высокого качества поверхности по микрочастицам при обработке пластин в ПАР концентрация H_2O_2 должна снижаться на 2–10% за один цикл обработки.

Для реализации возможности приготовления перекисно-аммиачных растворов на централизованных участках приготовления, а также для повышения срока их службы в нагретом состоянии и увеличения количества пластин, обрабатываемых в одном объеме, в состав очищающих аммиачных растворов вводят добавки стабилизаторов перекиси водорода. Особенно эффективны в качестве стабилизаторов фосфоновые соединения, которые обладают высокой комплексообразующей способностью и могут связывать в каталитически неактивные комплексные соединения большое число каталитически активных ионов тяжелых металлов. Фосфоновые стабилизаторы особенно эффективны против загрязнения растворов H_2O_2 соединениями железа.

Подбор стабилизаторов для H_2O_2 в перекисно-аммиачных растворах в каждом конкретном случае производится эмпирическим путем. Однако наиболее часто в микроэлектронике для обеспечения стабильности перекисно-аммиачных растворов используется оксиэтил идендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и ее трехаммонийная соль (ТАСОЭДФ), а также промышленные стабилизирующие добавки на их основе (Диком-Б, Диком-С, Десорбент). Использование данного класса соединений в перекисно-аммиачных растворах, наряду с решением задачи по снижению скорости разложения H_2O_2 , позволяет сместить динамическое равновесие между примесью в растворе и примесью, адсорбированной на по-

верхности кремниевой подложки, в сторону раствора, что значительно улучшает качество поверхности после химической обработки.

Для обеспечения высокого качества обработанной в перекисно-аммиачных растворах поверхности полупроводниковой пластины, обеспечения высокой воспроизводимости качества обработки от процесса к процессу и для создания энергосберегающих технологий химической обработки необходимым условием при использовании растворов данного класса является поддержание концентрации основных компонентов (перекиси водорода и аммиака) практически на одном уровне в течение времени использования раствора. Если перекисно-аммиачные растворы, в состав которых не введен стабилизатор, пригодны для выполнения одного цикла обработки пластин, то введение стабилизатора позволяет увеличить число циклов до двух или трех. Дальнейшее увеличение количества обрабатываемых в одном объеме пластин приводит к ухудшению качества из-за снижения концентрации H_2O_2 и NH_3 . Для поддержания концентраций основных компонентов перекисно-аммиачных растворов на одном уровне чаще всего применяется их корректировка с помощью специальных корректирующих растворов. В качестве их обычно используют растворы перекиси водорода или перекисно-аммиачные с высоким содержанием (80–100 г/л) основных компонентов. Использование в качестве корректирующих перекисно-аммиачных растворов более предпочтительно, чем использование растворов H_2O_2 , так как при использовании последних в основном растворе в значительной мере уменьшается концентрация аммиака и снижается эффективность очистки. Использование перекисно-аммиачных корректирующих растворов позволяет увеличить количество циклов обработки в одном объеме до шести без ухудшения дефектности после обработки.

Наряду с перекисно-аммиачными растворами в технологии изготовления интегральных микросхем широко применяются перекисно-соляные растворы, включающие в свой состав соляную кислоту, перекись водорода и воду. Наиболее часто встречающийся перекисно-соляной раствор представляет собой смесь $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ с соотношением объемных частей 5:1:1.

Действие перекисно-соляных растворов основано на образовании хорошо растворимых простых и комплексных солей соляной кислоты с ионными и атомарными загрязнениями на поверхности кремния или диоксида кремния. Солянокислые составы эффективны для удаления как щелочных, так и тяжелых металлов. Очистка в перекисно-соляных растворах проводится при температуре 70–90°C в течение 10–20 мин с последующей тщательной отмыжкой в деионизованной воде. Достаточно эффективным способом очистки поверхности кремния от примесей металлов является обработка в растворах фтористоводородной кислоты.

2.5. Последовательность применения технологических растворов для очистки веществ

Большинство методов химической очистки полупроводниковых пластин требует последовательного использования двух или большего числа очищающих растворов. Это связано с тем, что в процессе выполнения тех или иных технологических операций пластина может загрязниться более чем одним ти-

пом примесей. Каждый очищающий раствор может удалять с поверхности только некоторые примеси или их часть, оставляя другие примеси на поверхности пластины. Кроме того, известно, что один тип примеси может препятствовать удалению примеси другого типа (органические загрязнения препятствуют удалению с поверхности атомарных и ионных загрязнений). Поэтому при использовании в технологии химической очистки различных комбинаций последовательности применения очищающих растворов появляется возможность качественной подготовки поверхности пластин перед различными операциями технологического маршрута.

В таблице 2.4 приведены результаты исследования поверхности кремния по загрязнению ее примесями металлов и точечными дефектами (микрочастицами) после обработки в различных технологических растворах. Примеси металлов на поверхности кремниевой пластины определяли с помощью метода ВИМС.

Таблица 2.4

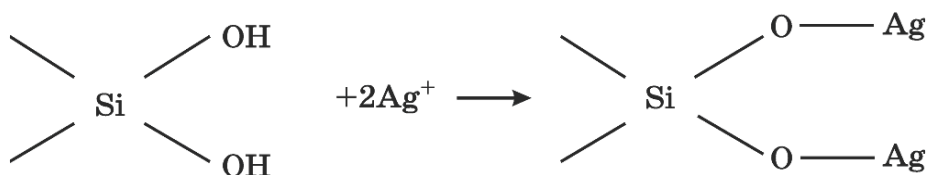
Уровень загрязнения поверхности кремния примесями металлов и точечными дефектами после очистки в различных технологических растворах

Используемый технологический раствор	Интенсивность линии спектра ВИМС, (имп/с) $\cdot 10^3$				Точечная дефектность, деф./пл.	
	Na	K	Ca	Al	До обработки	После обработки
Раствор фтористоводородной кислоты ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$)	0,05	4,9	0,5	8,9	13	230
Смесь Каро ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 10:1$)	0,5	2,9	0,7	8,3	10	80
Перекисно-аммиачный раствор ($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1,5:7$)	0,03	10	17	280	10	8
Перекисно-соляной раствор ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 0,1:4:20$)	0.05	1,8	0,5	5,5	10	12

Из таблицы 2.3 следует, что химическая обработка в растворе HF эффективна для снижения уровня металлов на поверхности кремния, но при этом наблюдается значительное загрязнение поверхности микрочастицами. При этом чем выше концентрация фтористоводородной кислоты в растворе, тем выше содержание микрочастиц.

Увеличение количества микрочастиц на поверхности кремния после обработки в растворе HF связано с тем, что, удаляя оксидную пленку у поверхностных атомов кремния, появляются свободные (ненасыщенные) связи, повышающие активность поверхности и ее адсорбционную способность.

При использовании растворов HF в качестве технологических растворов на завершающей стадии обработки могут возникнуть две серьезные проблемы: адсорбция тяжелых металлов и адсорбция примесей углерода. Адсорбция ионов металлов из воды и других нейтральной по отношению к частично пассивированной поверхности кремния жидкостью происходит по механизму ионного замещения:



При введении же в воду даже небольших количеств HF начинается окислительно-восстановительный процесс, в процессе которого наблюдается восстановление ионов тяжелых металлов до металлического (атомарного) состояния. Следует подчеркнуть, что адсорбция нейтральных атомов металлов приводит к более резкому и сильному ухудшению параметров полупроводникового прибора, чем адсорбция ионов. Адсорбция тяжелых металлов в растворах HF происходит в виде микрочастиц, равномерно распределенных по всей поверхности. Углерод, поглощенный поверхностью кремния, при высоких температурах замещается частицами Si, которые образуют центры ядерной поликристаллизации при эпитаксиальном наращивании пленки кремния.

Из-за наличия этих двух проблем после обработки пластин в растворах HF необходимо подвергать пластины очистке в других технологических растворах, позволяющих удалить с поверхности микрочастицы.

Из данных таблицы 2.3 следует, что наиболее эффективным раствором для удаления микрочастиц является перекисно-аммиачный раствор. Однако при использовании данного раствора наблюдается загрязнение поверхности кремния примесями алюминия, магния, железа. Этот факт объясняется тем, что некоторые катионы (Mg^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+}) образуют гидроксильные комплексы, нерастворимые в основных растворах и воде. Однако данные по загрязнению поверхности кремния железом с помощью метода ВИМС получить невозможно, так как пики железа совпадают с пиками кремния Si_2 из-за совпадения молярных масс. Наиболее вероятным источником появления алюминия является перекись водорода.

Примеси, нерастворимые в основных растворах и воде, необходимо удалять в кислых растворах. Наиболее приемлемым для этих целей является перекисно-соляный раствор.

Исходя из вышесказанного, следует, что очередность применения технологических очищающих растворов должна быть следующей:

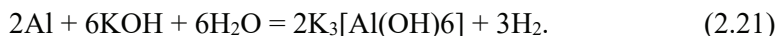
- а) смесь Каро;
- б) раствор фтористоводородной кислоты;
- в) перекисно-аммиачный раствор;
- г) перекисно-соляный раствор.

2.6. Очистка химически активных поверхностей

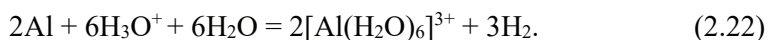
В технологии изготовления интегральных микросхем на поверхность кремниевых подложек наносятся пленки материалов, проявляющих высокую химическую активность по отношению к стандартным очищающим растворам. К таким материалам можно отнести пленки алюминия и его сплавов, а также пленки фосфоросиликатного стекла (ФСС) и борофосфоросиликатного стекла (БФСС).

Алюминий — серебристо-белый металл с температурой плавления 660°C и температурой кипения 2620°C, обладающий пластичностью, ковкостью и тягучестью. После серебра и меди алюминий — лучший проводник теплоты и электричества. Благодаря этим свойствам алюминий нашел применение в качестве металлической токопроводящей разводки. По своим свойствам алюминий относится к аморфным элементам, т. е. он способен растворяться как в кислых средах, так и щелочных.

С водным раствором щелочей алюминий взаимодействует с образованием гидроксоалюминатов:



Общий вид ионного уравнения реакции взаимодействия Al с разбавленными кислотами, кроме HNO_3 , можно записать следующим образом:



С разбавленной (2–3М) азотной кислотой при нагревании алюминий реагирует с образованием преимущественно нитратов алюминия и аммония:



Однако в этих условиях азот со степенью окисления +5 может восстанавливаться не только до NH_4^+ , но и до NO , NO_2 и N_2O . Последние три газа всегда в виде примесей выделяются из раствора в ходе реакции.

На воздухе алюминий устойчив из-за способности металла подвергаться пассивированию (образуется пленка). В обычных условиях в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 алюминий не растворяется также по причине пассивирования поверхности.

Из вышесказанного следует, что поверхность пленки алюминия при обработке ее в перекисно-аммиачных растворах (щелочные растворы), а также в смеси Каро и перекисно-соляных растворах (кислые растворы) будет разрушаться. Для очистки поверхности пленок алюминия широко применяются органические растворители: диметилформамид, диметилсульфоксид, изопропиловый спирт. Органические растворители диметилформамид и диметилсульфоксид в сочетании с ультразвуком обеспечивают приемлемые результаты по удалению механических загрязнений, особенно остатков фоторезиста, но при этом они не удаляют с поверхности ионные и металлические загрязнения.

Обработка поверхности с использованием изопропилового спирта чаще всего предполагает загрузку пластин в пары последнего и является не очень эффективной даже для удаления механических частиц.

При использовании органических растворителей в качестве очищающих агентов алюминия необходимо учитывать тот факт, что вышеназванные органические растворители относятся к классу легковоспламеняющихся веществ и для реализации такого техпроцесса требуется специальное оборудование, изготовленное во взрыво-пожаробезопасном исполнении.

Иногда для очистки поверхности пленок алюминия используется химическая обработка в холодной концентрированной серной кислоте. Данная обработка обеспечивает хорошие результаты по десорбции с поверхности пластин

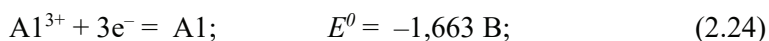
ионных и металлических примесей, но требует большого количества промывочных ванн со значительным расходом деионизованной воды для последующей отмывки пластин от кислоты. Это связано с тем, что серная кислота должна быть удалена с поверхности пластин и кассеты практически мгновенно, так как разбавленная серная кислота взаимодействует с поверхностью алюминия. В связи с этим при реализации техпроцесса обработки в холодной серной кислоте практикуется последовательная быстрая промывка в трех-четырех ваннах промывки (3-кратное окунание кассет с пластинами в первых ваннах и окончательная отмывка в последней ванне). Техпроцесс очистки с использованием холодной серной кислоты практически невозможно реализовать на автоматизированных комплексах химической обработки, где время переноса пластин с одной ванны в другую ограничено скоростью движения автооператора.

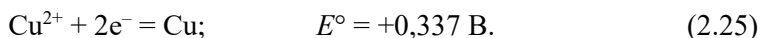
Широкое применение для очистки поверхности пленки алюминия в технологии изготовления ИС нашли перекисно-очищающие растворы, в состав которых входят перекись водорода, комплексообразователь и деионизованная вода. Данные очищающие растворы удаляют с поверхности пластин практически все виды загрязнений. Основным условием пригодности данных растворов является то, что обеспечение значения pH исходного раствора должно быть не выше значения 7,1. Оценивая качество перекисно-очищающего раствора, включающего в себя в качестве комплексообразователя ТАСОЭДФ, по изменению величины pH, можно сделать вывод, что использование раствора ограничено 4 ч.

Хотя чистый алюминий в большей степени, чем другие металлы, отвечает требованиям, предъявляемым к металлизации, благодаря тому, что достаточно технологичен при нанесении тонких пленок, имеет хорошую адгезию к кремнию и диоксиду кремния, обеспечивает низкоомный контакт к кремнию *p*- и *n*-типа, но при изготовлении ИС применяется очень редко. Это связано с высокой растворимостью кремния в алюминии при повышенных температурах, что влечет за собой закорачивание мелких *p-n*-переходов, увеличение контактного сопротивления к активным областям микросхемы.

Для исключения вышеназванных недостатков в качестве металлизации используют сплавы Al: Al-Si, Al-Si-Cu, Al-Cu-Ti. Введение в алюминий присадки кремния позволяет снизить растворимость Si *p*- и *n*-областей схемы в пленке Al, а введение в состав сплава меди позволяет уменьшить образование «шипов» на металлизированных дорожках при дальнейших термообработках.

Использование в качестве материала металлизированных дорожек сплавов алюминия при проведении химической очистки выдвигает новые проблемы, связанные с электрохимической коррозией алюминия, т. е. наблюдается разрушение алюминия в результате электрохимического взаимодействия с технологическими растворами или водой. Особенно четко электрохимическая коррозия проявляется при проведении химической обработки пленки сплава Al-Si-Cu. Дело в том, что пленка данного сплава состоит из микроскопически маленьких кристалликов двух разных металлов Al и Cu, находящихся в соприкосновении. Алюминий и медь имеют разные электродные потенциалы:





В результате этого на поверхности пленки металла образуется множество микроскопических гальванических элементов, при работе которых растворяется одна из компонентов сплава. Данный процесс протекает самопроизвольно в направлении растворения металла, обладающего более отрицательным электродным потенциалом. В случае сплава Al–Si–Cu при соприкосновении с технологическими растворами и водой будет происходить растворение алюминия.

Опыт практической работы показывает, что эффективными мерами борьбы с электрохимической коррозией сплавов алюминия являются следующие:

- а) снижение температуры технологических растворов;
- б) снижение концентрации комплексообразователя в перекисно-очищающих растворах;
- в) снижение продолжительности промывки в деионизованной воде.

Поэтому кремниевые пластины с пленкой ФСС и БФСС обрабатываются в кислых и нейтральных растворах: смеси Каро, перекисно-соляном растворе или перекисно-очищающих растворах при повышенных температурах. Для улучшения адгезии фоторезиста к пленкам ФСС широко практикуется кипячение пластин с пленкой ФСС в деионизованной воде. Благодаря этой обработке с поверхности ФСС вымывается и переходит в раствор P_2O_5 , а на поверхности образуется обедненный фосфором слой SiO_2 :



При работе с пленками БФСС необходимо знать, что свежесажженные пленки БФСС, не прошедшие термического уплотнения, подвергать химической обработке нежелательно. Это связано с тем, что при термическом уплотнении обработанных свежесажженных пленок ФСС на их поверхности образуются кристаллы борной кислоты.

2.7. Удаление фоторезиста

Снятие, или удаление, фоторезиста — это принципиально важная стадия изготовления ИМС и МЭМС.

Снимать фоторезист можно физическими или химическими методами. Слабые когезионные связи полимера (0,1 эВ) легко разрываются молекулами растворителя, поэтому простейшим способом удаления резиста является обработка резиста в растворителе. Однако в этом случае обычно остается межфазная пленка толщиной около 1 нм. Адгезионные силы на границе между фоторезистом и нижележащей пленкой (1–10 эВ) намного превосходят силу когезионных связей в резисте. Поэтому для снятия оставшейся пленки ее необходимо перенести в летучее состояние физическими методами либо подвергнуть химической обработке в сильных реактивах.

Перевод в летучее состояние предполагает интенсивное химическое взаимодействие, которое оставляет после себя достаточно чистые поверхности и гарантирует полное удаление с поверхности пластины следов фоторезиста.

Выбор метода снятия фоторезиста обусловлен в основном следующими практическими соображениями:

1) химической активностью поверхностного слоя, на который нанесен фоторезист, и чувствительностью поверхности к активному повреждению (окисление, коррозия, загрязнение ионами, полное растворение);

2) типом резиста;

3) предшествующей последовательностью операций резистивного процесса, включая характеристики первичного слоя (толщина резистивного слоя, количество слоев и т. д.), параметры термообработки после экспонирования, задубливания, травления и ионной имплантации;

4) стоимостью удаления, включая хранение, ручную обработку, обезвреживание.

Для удаления фоторезиста можно применять множество жидких составов или использовать газофазные процессы с возбужденным кислородом. Позитивные резисты, относящиеся к семейству термопластиков, легко удаляются в органических растворителях, однако при прохождении пленок фоторезиста через операции ионного легирования, плазмохимического травления происходит образование в резисте поперечных связей, и процесс удаления в этом случае требует применения более сильных составов или газофазного окисления. Аналогично негативные резисты с поперечными связями удаляются при окислении.

Перед обсуждением основных химических процессов при жидкостном химическом или газофазном удалении фоторезиста важно представлять историю резистивного процесса. Выбор способа удаления и параметров обработки существенным образом зависит от типа резиста и принятого технологического маршрута.

1. Тип резиста.

Позитивные резисты относятся к термопластичным материалам и остаются растворимыми, если только не подвергаются термическому окислению или не переводятся в нерастворимое состояние вследствие высокой температуры процесса ($> 170^{\circ}\text{C}$).

Большинство термопластичных позитивных акриловых или олефиновых сульфонов остаются растворимыми до тех пор, пока доза облучения электронным пучком не станет слишком высокой ($> 10^{-4}$ Кл/см²). Негативные резисты всех типов нерастворимы из-за формирования в них сети поперечных связей. Некоторые позитивные электронные резисты имеют предварительно сшитую структуру (ангидрид акрила или эпоксидные резисты) и нерастворимы в органических растворителях. Большинство сшитых резистов имеют связи имидного типа или содержат связи «углерод — углерод». Помимо этого, некоторые пленки фоторезиста с предварительно созданной сетью поперечных связей содержат ангидридные или имидные связи, и такие пленки можно удалить только в растворах, содержащих аммиак. Пленки фоторезиста, содержащие функциональные группы типа сложного эфира, спирта или алкоксида, которые в значительной мере подвержены омылению, могут удаляться с поверхности пластин только в растворах, содержащих сильные окислители, и в кислородной плазме.

При удалении многослойных резистов, включающих в себя стойкие к окислению кремнийорганические соединения или стоп-слои типа неорганических ок-

сидов или нитридов, требуется комбинация нескольких методов удаления резиста: обработка в растворах, содержащих сильные окислители, использование плазменных процессов с применением фторсодержащих реагентов и т. д.

2. Толщина резистивного покрытия.

Толщина слоев фоторезиста, используемая в микроэлектронике, колеблется от 0,3 до 4 мкм в зависимости от решаемой задачи на каждой конкретной операции фотолитографии. В связи с этим для удаления более толстой пленки фоторезиста требуется увеличивать время обработки либо использовать более сильные составы.

3. Тип подложки.

В технологическом процессе изготовления микросхем пленка фоторезиста наносится как на активные поверхности (алюминий, медь, ванадий, фосфоросиликатное стекло и т. д.), так и на менее активные поверхности (диоксид кремния, нитрид кремния, кремний и т. д.). В любом случае технологический раствор, предназначенный для удаления фоторезиста, и продукты, образовавшиеся в процессе взаимодействия фоторезиста и технологического раствора, должны быть инертными по отношению к поверхности, на которую была нанесена пленка фоторезиста.

Так, фоторезист с поверхности пленки алюминия нельзя удалять в кислых и щелочных растворах. Пленка фосфоросиликатного стекла чувствительна к воздействию щелочных растворов, а пленка меди — к воздействию кислых растворов и растворов, содержащих аммиак.

При плазменном удалении фоторезиста необходимо оценить электрические повреждения, вносимые в подложку излучением плазмы или диффузией ионов. Если эти дефекты невозможно отжечь, то стоит использовать альтернативные методы удаления резиста, не связанные с излучением.

4. Первичная обработка.

На поверхности пластин, обработанных силанами перед нанесением фоторезиста, могут формироваться стойкие к воздействию кислородной плазмы полимерные слои. Иногда эти полимерные слои, используемые для повышения адгезии, инертны по отношению к простым растворителям и технологическим растворам с $\text{pH} < 7$.

5. Задубливание пленок резиста.

Позитивные резисты в большинстве случаев хорошо растворимы в ряде органических растворителей и в растворах, содержащих серную кислоту и сильный окислитель. Однако эти резисты становятся частично нерастворимыми после окисления их при температуре 130–170°C. Растворимость фоторезиста ухудшается после проведения плазмохимического травления, после облучения УФ-излучением и после обработки поверхности пленки фоторезиста формальдегидом.

Однако наиболее сильное задубливание фоторезистивных пленок происходит при проведении операций ионной имплантации. Маскирующие слои фоторезиста, подвергнутые высоким дозам облучения легирующих примесей, приобретают новые свойства, не присущие им в необлученном состоянии. При исследовании влияния операций имплантации ионами бора, фосфора, сурьмы с энергиями ионов от 100 до 350 кэВ и дозой облучения от 50 до 1500 мкКл/см²

на свойства позитивного фоторезиста ФП-051МК установлено, что пленка фоторезиста испытывает значительную усадку по толщине. Независимо от типа используемого для имплантации иона толщина пленки уменьшается в два и более раза, но при этом остальные размеры пленки, в частности размеры фотолитографического рисунка, сохраняются практически неизменными. Уменьшение толщины пленки фоторезиста после операций ионной имплантации не является следствием распыления материала за счет ионной бомбардировки, так как масса фоторезиста на пластине до и после проведения имплантации сохраняется практически неизменной, а происходит из-за изменения химического состава пленки. Это подтверждается тем, что резко (в два и более раза) возрастает плотность пленки фоторезиста и изменяется коэффициент преломления.

Применение метода ВИМС для изучения пленок фоторезиста после ионной имплантации показывает, что с увеличением дозы облучения в пленках фоторезиста растет процентное содержание углерода. А это свидетельствует о том, что в процессе обработки пленок фоторезиста ионами бора, фосфора, сурьмы и тому подобным происходит изменение их состава и структуры, что, естественно, должно приводить к резкому изменению свойств.

Удаление пленок фоторезиста после операций ионной имплантации обычно создает массу проблем из-за невоспроизводимости скоростей растворения пленок в химических растворах. В этом случае чаще всего используются комбинированные методы удаления фоторезиста с поверхности пластин: вначале пластины проходят обработку в кислородной плазме, а затем — в жидких технологических растворах с сильным окислителем.

Химическое удаление фоторезиста подразделяется на удаление фоторезиста в органических растворителях, в кислотных растворах и щелочных растворах.

2.7.1. Удаление фоторезиста в органических растворителях

Удаление фоторезиста в органических растворителях в основном используется на завершающих стадиях изготовления микросхем: при формировании металлических разводок и вскрытии контактных окон в пассивирующих покрытиях. Для удаления позитивных резистов чаще всего используются простые (однокомпонентные) растворители, хорошо растворимые в воде. Наиболее распространенными для этих целей являются следующие растворители: ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид и смесь моноэтаноламина (10–30 об%) с диметилформамидом (70–90 об%).

Органические растворители обеспечивают достаточно хорошее удаление фоторезиста, однако из-за того, что адгезионные силы на границе подложки сильнее, чем когезионные связи в слое фоторезиста, дефектность подложки после обработки в органических растворителях достаточно высокая и в этом случае требуется дополнительная обработка в очищающих растворах.

Удаление фоторезиста в органических растворителях имеет ряд недостатков:

- высокая стоимость растворителей;
- необходимость сбора отходов и вывоз их на специальный полигон для сжигания (слив растворителей в промышленные сточные воды запрещен);

– необходимость использования оборудования, выполненного в пожаро- и взрывобезопасном исполнении, так как все органические растворители относятся к легковоспламеняющимся жидкостям и имеют низкую температуру воспламенения и высокую скорость испарения;

– все органические растворители имеют неприятный запах и относятся к классу вредных веществ.

Выбор простого «холодного» или «горячего» состава для удаления фоторезиста определяется его, чистотой, токсичностью, воспламеняемостью и стойкостью обезвреживания. Снижение стоимости высокочистых составов для удаления фоторезиста возможно при их повторном использовании после дистилляции (перегонки).

Время использования состава на основе растворителя ограничено, поскольку возможно катастрофическое повышение концентрации резиста в растворе и его повторное осаждение на пластине во время удаления резиста. Более эффективным методом, обеспечивающим отсутствие загрязнений, является удаление резиста с помощью пульверизации или смачивания в паровой фазе.

Для снижения воспламеняемости растворителей в массовом производстве часто используют азеотропные составы общепризнанных растворителей с фторуглеродами. Данные азеотропные составы эффективно снимают резист. Для удаления негативных резистов и хинондиазидных позитивных резистов используют многокомпонентные составы. Эти составы включают в себя растворитель, активатор и смачивающий агент. В качестве растворителей чаще всего используют метиленхлорид, хлороформ, этилендихлорид. Кроме хлорсодержащих систем в качестве растворителей для размягчения полимерных пленок (с эффективностью меньшей приблизительно на порядок) используют кетоны, сложные эфиры, ароматические углеводороды, спирты и алифатические углеводороды. Иногда к базовому растворителю добавляют сорастворитель. Метанол в сочетании с метиленхлоридом образует мощное и дешевое средство для удаления фоторезиста. Смеси полярных растворителей уменьшают время обработки и могут применяться при более низких температурах. Сорастворители эффективны даже тогда, когда их содержание составляет 10% по массе. Активаторы способствуют проникновению главного растворителя.

Смачивающие агенты (амины, алкиловые или ариловые сульфоновые кислоты и сложные эфиры) могут выполнять двойную функцию: действовать и как активаторы, и как заместители поверхностных связей. Эти присадки улучшают смачивание гидрофобных резистов, что приводит к внедрению растворителя и разрыву адгезионных связей между резистом и подложкой.

С органическими поверхностно-активными веществами, однако, связаны основные проблемы при обезвреживании отходов, так как при их использовании требуется усиленная биологическая кислородная очистка сточной воды. Некоторые поверхностно-активные агенты к тому же представляют собой соли натрия, применения которых следует избегать. Необходимо также избегать случайного попадания воды в средство для снятия резиста, содержащее сульфоновые кислоты, иначе может начаться коррозия металлических частей установки для снятия фоторезиста.

2.7.2. Удаление фоторезиста в кислотных составах

Удаление фоторезиста в кислотных составах производится чаще всего на этапе изготовления активных элементов интегральных микросхем, когда в технологическом процессе создания фотолитографического рисунка участвуют химически неактивные технологические слои, такие как монокремний, диоксид кремния, нитрид кремния, поликристаллический кремний и т. д.

Кислотные составы для удаления фоторезиста включают в себя сильные кислоты (чаще всего минеральные) и сильные окислители, которые преобразуют полимерную пленку фоторезиста в эмульгированную или растворимую форму. Под воздействием окислителя основные цепи полимера, поперечные связи и боковые цепи деградируют, окисляются или превращаются в полярные компоненты. Сильные кислотнo-окислительные смеси легко разрывают адгезионные связи на границе «фоторезист — технологический слой».

Кислотно-окислительные смеси широко применяются для удаления как позитивного, так и негативного фоторезиста с поверхности подложек, а также для очистки стеклянной посуды в химических лабораториях. Циклический каучуковый скелет негативного резиста окисляется в кислотной ванне с переходом в кислородсодержащие фрагменты, которые эмульгируются или растворяются в кислотной среде.

В таблице 2.5 представлены композиции «окислитель — кислота», которые входят в состав растворов для удаления фоторезиста.

Таблица 2.5

Окислители, входящие в состав кислотных растворов для удаления фоторезиста

№ п/п	Окислитель — кислота	№ п/п	Окислитель — кислота
1	H ₂ O ₂ –H ₂ SO ₄	5	K ₂ S ₂ O ₈ –H ₂ SO ₄
2	Cr ₂ O ₃ –H ₂ SO ₄	6	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ –H ₂ O ₂ –H ₂ SO ₄
3	HClO ₄ –H ₂ SO ₄	7	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ –H ₂ SO ₄
4	KMnO ₄ –H ₂ SO ₄	8	HNO ₃ –H ₂ SO ₄

Из таблицы 2.4 видно, что основным компонентом кислотнo-окислительных растворов для удаления пленки фоторезиста является серная кислота, а в качестве окислителей используют перекись водорода, оксид хрома, перманганат калия, калийную и аммонийную соль надсерной кислоты, азотную кислоту.

Наиболее широкое применение для снятия фоторезиста в технологии изготовления интегральных микросхем в настоящее время нашла смесь серной кислоты и перекиси водорода или так называемая смесь Каро.

Удаление фоторезиста в смеси Каро протекает вследствие образования в растворе пероксомоносерной (мононадсерной) кислоты или так называемой кислоты Каро (H₂SO₅). Образование кислоты Каро происходит при взаимодействии концентрированной серной кислоты с перекисью водорода по реакции



Пероксомоносерная кислота является сильным окислителем за счет атомарного кислорода, образующегося при разложении кислоты:



Образующийся в результате разложения пероксомоносерной кислоты атомарный кислород интенсивно взаимодействует с органическими веществами, входящими в состав пленки фоторезиста. Разложение кислоты Каро протекает при повышенных температурах, поэтому удаление фоторезиста с поверхности пластин в смеси Каро проводят в интервале температур 100–150°C.

Способность к удалению фоторезиста у кислотных растворов не безгранична. У смеси Каро данная способность ограничена как концентрацией серной кислоты, так и концентрацией окислителя (перекиси водорода). Чем выше концентрация серной кислоты, тем интенсивнее протекает процесс образования кислоты Каро и тем интенсивнее протекает процесс удаления фоторезиста. Известно, что процесс образования H_2SO_5 возможен при условии, что концентрация серной кислоты в растворе больше 67%, а концентрация перекиси водорода не меньше 2,8%.

Для продления срока службы смеси Каро данный технологический раствор должен постоянно корректироваться в процессе работы с пластинами. Этап корректировки состоит из:

- добавления в раствор перекиси водорода при обработке каждой новой партии (загрузки) пластин;
- добавления в ванну свежей порции серной кислоты с установленной периодичностью.

Количество и объем добавляемых в технологический раствор свежих порций серной кислоты и перекиси водорода зависят от первоначального объема раствора в ванне для удаления фоторезиста, от исходной концентрации H_2SO_4 и H_2O_2 в смеси Каро и от количества пластин, обрабатываемых в одном объеме.

Смесь Каро постоянно меняется и совершенствуется. Иногда в смесь Каро дополнительно вводят соли надсерной (пероксосерной) кислоты, в частности пероксосульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (см. табл. 2.4). Введение дополнительной добавки в смесь Каро, вероятнее всего, связано с желанием увеличить в данном кислотно-окислительном составе концентрацию пероксомоносерной кислоты, образующейся из пероксосерной кислоты ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$), которая, как и пероксомоносерная кислота, является производным перекиси водорода, о чем свидетельствуют структурные формулы данных кислот, приведенные на рисунке 2.29.

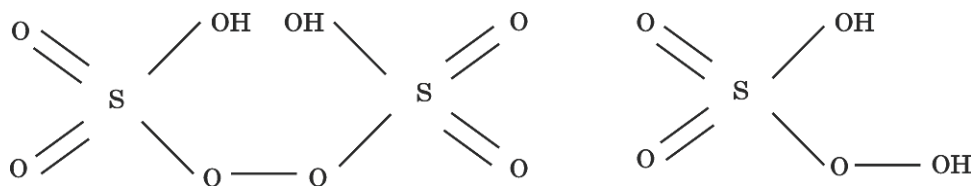


Рис. 2.29

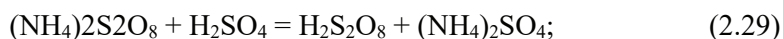
Структурные формулы пероксосерной и пероксосернокислой кислот

О сильной окисляющей способности кислоты Каро свидетельствует тот факт, что иодистый калий в нейтральной среде кислота H_2SO_5 окисляет тотчас же, кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — очень медленно, а перекись водорода вообще не окисляет.

Процесс удаления фоторезиста в смесях, состоящих из серной кислоты и персульфата калия (аммония) в качестве окислителя, скорее всего происходит за счет образования надтетрасульфата калия (аммония), имеющего соответственно следующие химические формулы: $K_2S_{14}O_{14}$, $(NH_4)_2S_4O_{14}$.

Эти соединения сочетают в себе особенности строения пиросульфата (связи S—O—S) и персульфата (связь S—O—O—S) и являются сильными окислителями (окисляют K). Потеря активного кислорода данными соединениями происходит при температуре 130°C.

Образовавшаяся кислота, гидролитически распадаясь либо взаимодействуя с перекисью водорода, образует кислоту Каро, являющуюся основным агентом удаления пленки фоторезиста:



В технологических растворах, содержащих серную и азотную кислоты, удаление фоторезиста с поверхности пластин основано на окислительном воздействии на материал фоторезиста ионов SO_4^{2-} и NO_3^- . Известен состав, включающий в себя в качестве окислителя азотнокислый аммоний NH_4NO_3 при следующем соотношении компонентов в вес%: концентрированная серная кислота — 92,5–97,4; азотнокислый аммоний — 2,6–7,5.

При работе с кислотными растворами для удаления фоторезиста необходимо знать, что эти растворы нельзя использовать в блоке создания металлизации, так как сильные кислоты и окислители приводят к коррозии металлических покрытий.

Кисотно-окислительные смеси очень бурно реагируют с органическими материалами и поэтому требуют специальных методов работы с ними.

2.7.3. Удаление фоторезиста в щелочных составах

Щелочные составы чаще всего применяются для удаления негативного фоторезиста. Для позитивного фоторезиста этот метод возможен лишь при условии, если пленка фоторезиста прошла операцию экспонирования. В противном случае позитивный фоторезист в щелочных растворах не растворяется вообще или удаляется с поверхности пластин в виде нерастворяемых в растворе хлопьев.

Для удаления негативного фоторезиста на основе поливинилциннамата эффективен насыщенный раствор КОН и бензальдегида, нагретый до температуры 70°C. Для удаления поливинилциннаматного резиста иногда используется щелочной раствор КОН, 2-этоксиэтанола, $NaIO_4$. В качестве сильнодействующего состава для удаления данного типа фоторезиста применяют безводный гидразин.

Негативный резист на основе поливинилового спирта (сенсibilизированный с помощью $K_2Cr_2O_7$) также можно удалять в щелочи.

Щелочные материалы являются мощным средством удаления фоторезистов, так как они:

- легко проникают в пленку фоторезиста;
- химически омыляют эфирные группы, фенольные группы и другие связи;
- воздействуют на граничные адгезионные связи «фоторезист — подложка».

Щелочные составы обладают высокой химической активностью и поэтому их не следует применять при обработке кремния, алюминия, меди и стекла. Перекисно-аммиачные растворы, нагретые до температуры 75°C, сами по себе не являются эффективным средством удаления позитивного фоторезиста, но в сочетании с кислотно-окислительными растворами дают положительный результат в части удаления остатков фоторезиста с поверхности полупроводниковых пластин. Использование перекисно-аммиачных растворов для дополнительной очистки поверхности пластин после обработки их в кислотных растворах позволяет практически полностью удалить зольные остатки, смыть с поверхности пластин частички нерастворенного фоторезиста и провести десорбцию примесей щелочных металлов, адсорбирующихся на поверхности пластины из кислотного раствора, загрязненного фоторезистом. Существующие данные свидетельствуют об эффективности очистки поверхности пластин от микрочастиц и примесей металлов при сочетании двух способов удаления фоторезиста: обработка в кислотной смеси Каро и последующая доочистка в щелочном перекисно-аммиачном растворе. Однако при использовании этого способа удаления фоторезиста следует знать, что перекисно-аммиачные растворы нельзя использовать при удалении пленки фоторезиста с поверхности ФСС и БФСС, так как данные слои растворяются в перекисно-аммиачных растворах (ПАР), и что срок службы нагретых перекисно-аммиачных растворов значительно меньше срока службы кислотно-окислительных растворов.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ

Химическим травлением называется процесс переноса вещества из твердой фазы в жидкую, т. е. растворение вещества подложки или технологического слоя травителем.

Процессы химического травления широко используются в технологии изготовления интегральных микросхем. Химическое травление используется для травления кремния, для полного или частичного удаления пленки SiO_2 с поверхности подложки, формирования контактов в слое SiO_2 или в пленке силикатного стекла, изготовления металлизированной разводки, выявления дефектов кристаллической решетки кремния и т. д.

Операции химического травления можно разделить на две группы:

- химическое травление через маску фоторезиста (трафаретное травление);
- химическое травление по всей поверхности пластин (открытое травление).

3.1. Травление кремния

Травление кремния входит в номенклатуру технологических процессов химической обработки поверхности и процесса изготовления ряда ИМС, ГИС, МЭМС и сенсоров. Травление кремния бывает полирующим или селективным.

Для полирующего травления можно использовать самые различные физические и химические процессы, но при этом должно соблюдаться единственное условие: в результате процесса должно происходить равномерное удаление материала по всей поверхности без ее повреждения.

При селективном травлении на разных участках поверхности реакция растворения кремния протекает с различными скоростями. Эти участки могут различаться между собой плотностью дефектов, типом проводимости и т. д.

Полирующее травление проводят для:

- удаления нарушенного поверхностного слоя полупроводника после механической обработки;
- получения полупроводникового материала определенной толщины;
- контролируемого изменения поверхностных свойств (поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации);
- получения мезаструктуры.

Селективное травление необходимо для:

- выявления дефектов кристаллической структуры (границ зерен, дислокаций, дефектов упаковки и др.);
- выявления p – n -переходов и неравномерностей в распределении легирующей примеси.

Известны два основных процесса травления кремния:

- химическое травление, при котором поверхность кремния претерпевает химическое изменение;
- электрохимическое травление, при котором для растворения кремния в электролите необходимо, чтобы через систему «анод — электролит — катод» протекал электрический ток, обуславливающий протекание анодной и катодной реакций.

Кремний растворяется с заметной скоростью в растворах, содержащих щелочь, и в смесях, содержащих фториды, в присутствии окислителя. Растворение кремния, так же как и металлов, включает в себя ряд последовательных стадий и сопровождается значительными химическими изменениями состояния как кремния, так и компонентов раствора. При растворении кремний переходит в раствор в виде сложных анионов, в которых валентность кремния, как правило, равна 4. Одновременно происходит выделение молекулярного водорода из воды (щелочные растворы) или восстановление окислителя при травлении фторсодержащими смесями.

Процесс растворения кремния при контакте с травителем без приложения электрического поля (саморастворение) может протекать по двум принципиально разным механизмам: химическому и электрохимическому.

При химическом механизме травления поверхностные атомы кремния непосредственно взаимодействуют с компонентами раствора и окислительно-восстановительные реакции протекают в одном акте с образованием растворимых в травителе химических соединений кремния. Процесс травления кремния по такому механизму подчиняется закономерностям чисто химической кинетики гетерогенных реакций. Примером химического механизма является травление кремния в щелочи. При электрохимическом механизме на поверхности кремния протекают две сопряженные реакции — анодная (окисление кремния) и катодная (восстановление окислителя) — на одних и тех же участках, а в случае химической или структурной неоднородности они пространственно разделяются. Пространственное разделение анодной и катодной реакции оказывается энергетически более выгодным, так как локализация этих реакций происходит там, где облегчается их протекание. Например, анодная реакция окисления протекает легче в областях, имеющих кристаллографические дефекты, скопление дислокаций и т. д.

В металлах сопряженные реакции рассматриваются как независимые друг от друга. При травлении полупроводника основное отличие от травления металлов состоит в том, что в обмене зарядами между полупроводником и раствором участвуют два типа зарядов — электроны и дырки.

Суммарная скорость травления по электрохимическому механизму определяется скоростью самой медленной стадии сопряженных реакций. В зависимости от того, анодная или катодная сопряженная реакция ограничивает весь процесс в целом, травление протекает с анодным или катодным контролем.

Анодный процесс связан с разрывом связей кристаллической решетки, а катодный — с выделением дырок, необходимых для протекания анодного процесса. Поэтому травление с анодным контролем на разных участках происходит с различной скоростью. Там, где имеются дислокации и другие нарушения кристаллической структуры, ослабляющие связи решетки, скорость травления больше. Поэтому травители с анодным контролем применяются для выявления дислокаций на поверхности полупроводника (селективное или анизотропное травление).

Травление с анодным контролем, очевидно, непригодно там, где требуется получить ровную зеркально-гладкую поверхность. Для этой цели необходи-

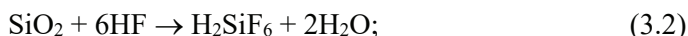
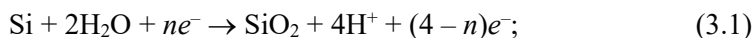
мо подобрать травитель с катодным контролем и полностью подавить способность к селективному травлению.

Поток дырок, образующихся в катодной реакции восстановления окислителя с участием электронов валентной зоны, больше, чем их расход в реакции анодного растворения. В этих условиях от поверхности кремния в его объем текут ток избыточных дырок и равный ему ток свободных электронов. Эти неравновесные носители заряда рекомбинируют в квазинейтральной области на расстоянии порядка диффузной длины от поверхности. Следовательно, при травлении кремния образуются пары «электрон — дырка».

Классическими примерами травления кремния являются процессы взаимодействия кремния с раствором щелочи и смесью азотной и плавиковой кислот. Рассмотрим эти процессы подробнее.

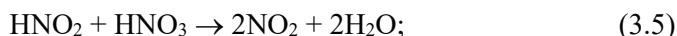
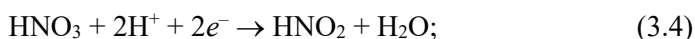
3.1.1. Травление кремния в смеси азотной и плавиковой кислот

Травление кремния в смеси HF-HNO_3 протекает по электрохимическому механизму. Анодную реакцию окисления кремния с образованием промежуточного поверхностного оксида и последующим его растворением плавиковой кислотой можно представить как:



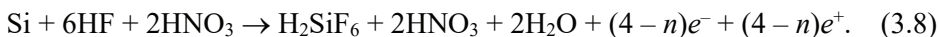
Дырки (e^+), необходимые для протекания анодной реакции с разрывом ковалентной связи решетки кремния, генерируются сопряженной катодной реакцией восстановления HNO_3 , имеющей автокаталитическую природу, т. е. продукты восстановления ускоряют весь процесс в целом. До настоящего времени нет единой точки зрения на промежуточный продукт — катализатор. Скорее всего, природа катализатора зависит от состава травителя и скорости травления.

В концентрированных растворах HNO_3 восстановление идет преимущественно до HNO_2 . Основываясь на этом, катодную реакцию можно представить в виде:



В основе автокаталитичности процесса восстановления лежит стадия (3.5), являющаяся замедленной химической реакцией регенерации NO_2 — более сильного окислителя, чем HNO_3 . Стадия (3.6) и есть электрохимическое восстановление окислителя с потреблением электронов валентной зоны и генерацией дырок, расходуемых в анодном окислении кремния по стадии (3.3). С учетом

генерации дырок суммарный процесс травления кремния по электрохимическому механизму, используя стадии (3.3) и (3.4), можно представить в виде:



Скорость травления $V_{\text{тр}}$ кремния в травящей смеси на основе HF-HNO_3 зависит от типа проводимости кремния. При преимущественном содержании азотной кислоты $V_{\text{тр}}$ возрастает с увеличением концентрации $\text{HF}(C_{\text{HF}})$ в интервале 2–65% и зависит от условий перемешивания раствора.

Максимальная скорость травления (26–28 мкм/с) в смеси HF-HNO_3 наблюдается при объемном соотношении $\text{HNO}_3:\text{HF} = 1:2$. В интервале C_{HF} от 20 до 60% скорость травления слабо растет по логарифмическому закону с увеличением C_{HF} . Это увеличение скорости можно описать зависимостью

$$V_{\text{тр}} = a + k \lg(C_{\text{HF}}). \quad (3.9)$$

Нарушение зависимости (3.9) при $C_{\text{HF}} < 20\%$ связано со снижением эффективной концентрации HF в результате образования ассоциатов типа $[\text{HF} \cdot \text{HNO}_3]$. Энергия активации процесса травления в смесях с высоким содержанием HNO_3 равна 16,3–17,2 кДж/моль и возрастает до 41,94–54,5 кДж/моль при сравнимых концентрациях HF и HNO_3 .

В смеси на основе HF и HNO_3 в области пониженных концентраций HF максимальные величины скоростей травления достигаются через определенный индукционный период, который зависит от температуры, скорости перемешивания, условий и длительности хранения смеси.

На практике, как правило, выполняется линейная зависимость от концентрации NO_2 (C_{NO_2}) в исходной смеси:

$$t^2 = K C_{\text{NO}_2}. \quad (3.10)$$

Это свидетельствует о том, что $t_{\text{ин}}$ задается главным образом стадией (3.5) — гомогенной химической реакцией в объеме травителя. В смеси с преобладающим содержанием HNO_3 в зависимости от интенсивности перемешивания, температуры и исходной концентрации NO_2 время индукционного периода составляет от 2 до 30 с. Так, в смесях с малой скоростью травления кремния ($V_{\text{тр}} = 0,5\text{--}1$ мкм/мин) $t_{\text{ин}} = 8\text{--}10$ с.

В технологии изготовления ИМС часто используется кратковременное травление в течение 10–30 с в смеси с избытком HNO_3 . Очевидно, воспроизводимые результаты на таких операциях будут получаться только при условии обеспечения равномерного травления с одинаковыми скоростями. Кроме того, обеспечение постоянства скорости травления в течение всего времени травления очень важно для контролируемого удаления кремния на нужную глубину. Поэтому при малом времени травления необходимо свести к минимуму $t_{\text{ин}}$, чтобы сократить время достижения максимальной скорости травления для данного состава травителя. Известно, что изменение $t_{\text{ин}}$ в пределах 3–10 с при общем времени травления 10–30 с приводит к разбросу по скорости травления и соответственно толщине травливаемого слоя на 30%. В связи с этим травление

необходимо проводить при постоянной температуре и при достаточно интенсивном и контролируемом перемешивании травителя. При этом травитель после его приготовления следует использовать спустя строго фиксированное время (не менее нескольких часов), в течение которого устанавливается стационарная концентрация ассоциатов $[\text{HF} \cdot \text{HNO}_3]$ и продуктов восстановления HNO_3 (NO_2 и HNO_2), образующихся благодаря разложению HNO_3 под действием рассеянного света. Иногда для уменьшения индукционного периода травления кремния и создания в травителе требуемой концентрации NO_2 используется технологический прием, заключающийся в травлении в свежеприготовленном травителе определенного количества балластных пластин, а затем — рабочей партии.

Наиболее приемлемым для травления кремния в технологии изготовления интегральных микросхем является травитель состава HF (48%)– HNO_3 (67–70%)– CH_3COOH (ледяная уксусная кислота) с объемным соотношением 1:5:1. Уксусную кислоту вводят для ограничения скорости процесса травления на локальных участках благодаря частичному связыванию HNO_2 и HF путем образования водородных связей.

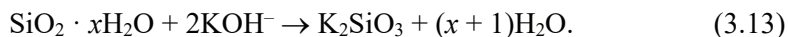
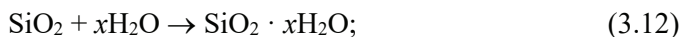
Как было сказано выше, скорость травления в смеси HF – HNO_3 зависит от типа проводимости. Это связано с тем, что в смеси HF – HNO_3 устанавливаются различные электродные потенциалы на p - и n -кремнии. Это различие тем больше, чем выше содержание HF в области повышенной концентрации HNO_3 . На n -кремнии значение потенциала более отрицательное, чем на p -кремнии, потенциал которого для низкоомных образцов практически не зависит от концентрации HF в широком интервале.

При использовании в техпроцессе травления кремния травителя HF – HNO_3 – CH_3COOH следует учитывать, что при локальном травлении кремния маской для данного травителя может быть только нитрид кремния. Фоторезист не выдерживает воздействия травителя из-за высокого содержания HNO_3 , а термический слой SiO_2 , имеет достаточно большую скорость травления (1500–2000 Å/мин).

3.1.2. Травление кремния в щелочных растворах

Травление кремния в щелочных растворах носит ярко выраженный анизотропный характер, т. е. скорость процесса зависит от кристаллографической ориентации поверхности раздела «полупроводник — травитель».

Процесс травления в щелочи включает реакции окисления до SiO_2 и восстановления воды до молекулярного водорода. Кроме этих основных реакций имеются стадии гидратации SiO_2 и химического взаимодействия:



Травление кремния в щелочи протекает в основном по химическому механизму, и скорость этого процесса не зависит от типа проводимости. В этих условиях на p - и n -кремнии устанавливаются одинаковые величины электродного потенциала.

Зависимость скорости травления от концентрации щелочи КОН в интервале 0,120 моль/л проходит при $t = 100^\circ\text{C}$ через четкий максимум, приходящийся на концентрацию 1 моль/л.

В области до максимума скорость травления линейно возрастает с увеличением концентрации:

$$V_{\text{тр}} = aC_{\text{кон}}. \quad (3.14)$$

Дальнейшее увеличение концентрации КОН сопровождается снижением $V_{\text{тр}}$ по логарифмической зависимости:

$$V_{\text{тр}} = V_{\text{тр max}} - b \lg C_{\text{кон}}, \quad (3.15)$$

где $V_{\text{тр max}}$ — максимальная скорость травления; b — коэффициент пропорциональности.

Рост скорости травления до максимума обусловлен увеличением степени гидратации и диссоциации диоксида кремния (стадия, описываемая реакцией (3.12)), что в конечном счете способствует повышению растворимости $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (стадия, описываемая реакцией (3.13)).

Снижение скорости травления в более концентрированных растворах ($C_{\text{кон}} > 1$ моль/л) связано с уменьшением растворимости продуктов растворения кремния — силикатов, образующихся по реакции (3.13).

Эллисометрические измерения показывают, что после травления кремния в разбавленных растворах ($C_{\text{кон}} < 0,5$ моль/л) на его поверхности образуется пленка продуктов окисления толщиной 10–20 нм, состоящая в основном из гидратированного SiO_2 , поэтому показатель преломления пленки находится в пределах 1,6–1,76 и несколько превышает показатель преломления SiO_2 .

В растворах КОН с концентрацией больше 6 моль/л толщина этой пленки после травления не превышает 1–3 нм. Кроме того, эта пленка более плотная и менее гидратированная.

Наличие на поверхности кремния аморфной гидратированной оксидной пленки в условиях травления в щелочи способствует загрязнению поверхности катионами щелочных металлов. Это происходит в результате частичного захвата (*окклюзии*) продуктов растворения — силикатов калия или натрия благодаря их высокой концентрации в тонком слое вблизи травящей поверхности. Поверхность кремния загрязняется также путем обычной адсорбции примесей металлов, чему в значительной мере способствует отрицательная величина электродного потенциала в щелочи.

Следует подчеркнуть, что обычная промывка кремниевых пластин деионизованной водой для очистки поверхности пластин после травления в щелочи малоэффективна из-за низкой растворимости продуктов окисления кремния в воде. На тщательно промытой поверхности кремния может адсорбироваться до 10^{16} ат/см² металлических примесей, причем адсорбция таких примесей из КОН и NaOH на 1–2 порядка больше, чем из кислых растворов. Кроме того, преобладающая часть катионов K^+ и Na^+ концентрируется в зоне p – n -перехода. Хемосорбированные и окклюзированные (механически захваченные) катионы и продукты растворения со

связями типа «кремний — кислород — калий (натрий)» практически можно удалять с поверхности только специальными способами очистки.

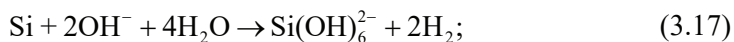
Другим существенным недостатком травления в щелочи является то, что этот процесс не позволяет получить гладкую поверхность кремния (с минимальными размерами микронеровностей).

Для анизотропного травления кремния используется также травитель, состоящий из воды, этилендиамина и пирокатехина. Травление кремния в данной системе протекает по следующим стадиям:

1-я стадия — ионизация:



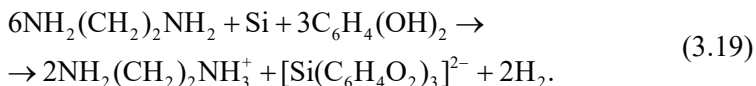
2-я стадия — окислительно-восстановительная реакция:



3-я стадия — образование хелата:



Суммарная реакция растворения кремния в этом случае имеет вид:



Наиболее медленной стадией данного процесса является окисление при условии, что содержание пирокатехина превышает определенную величину [4% (моль)], в противном случае недостаток комплексообразователя снижает скорость травления.

Отличительной особенностью системы «вода — диамин — комплексообразователь» является малая скорость травления SiO_2 и многих металлов, что позволяет использовать диоксид кремния, а также некоторые металлы (серебро, золото, медь, тантал) в качестве масок при анизотропном травлении.

В качестве анизотропного травителя может быть использован травитель, состоящий из гидразина, изопропилового спирта и воды. Травитель, содержит окислитель (гидразин), окисляющий кремний до гидратированного диоксида кремния, комплексообразующий агент (изопропиловый спирт) для образования комплексного иона и воды. Травитель выгодно отличается от других тем, что не воздействует ни на пленку диоксида кремния, ни на пленку алюминия, которые могут быть использованы в качестве защитных масок.

3.1.3. Использование травления для выявления дефектов кремниевых подложек

Несовершенства кристаллической решетки полупроводника после резки, шлифовки и полировки обнаруживаются в тонком поверхностном слое, называемом поврежденным или нарушенным.

Толщина этого слоя является одним из критериев качества обработанной поверхности полупроводника, так как имеет хаотически расположенные высту-

пы, микротрещины и скопление дислокаций. Кроме этого, в приповерхностном слое и в глубине объема полупроводниковой пластины могут присутствовать дефекты упаковки, зарождающиеся в процессе выращивания.

В процессе технологического изготовления (при движении полупроводниковых пластин по технологическому маршруту) количество дефектов может увеличиваться. К таким дефектам относят дислокации, дефекты роста, микронеровности поверхности...

При медленном травлении поверхности кремния в селективном травителе появляются углубления определенной формы, которые легко наблюдаются под микроскопом. Различным кристаллографическим направлениям или плоскостям соответствуют определенного вида фигуры травления. Изучение геометрии фигур травления дислокаций позволяет определить отклонения от заданной ориентации монокристалла при резке слитка, обнаруживаются границы зерен, ямки, бугорки.

3.2. Травление диоксида кремния

Диоксид (окисел) кремния относится к группе материалов, практически не обладающей химической активностью. Именно поэтому в кремниевой технологии из него делают защитные маски (локальное травление кремния, локальная термодиффузия и ионное легирование). Локальное травление диоксида кремния для формирования топологии защитной маски производится в травителях на основе химически активной фтористоводородной кислоты (рис. 3.1).

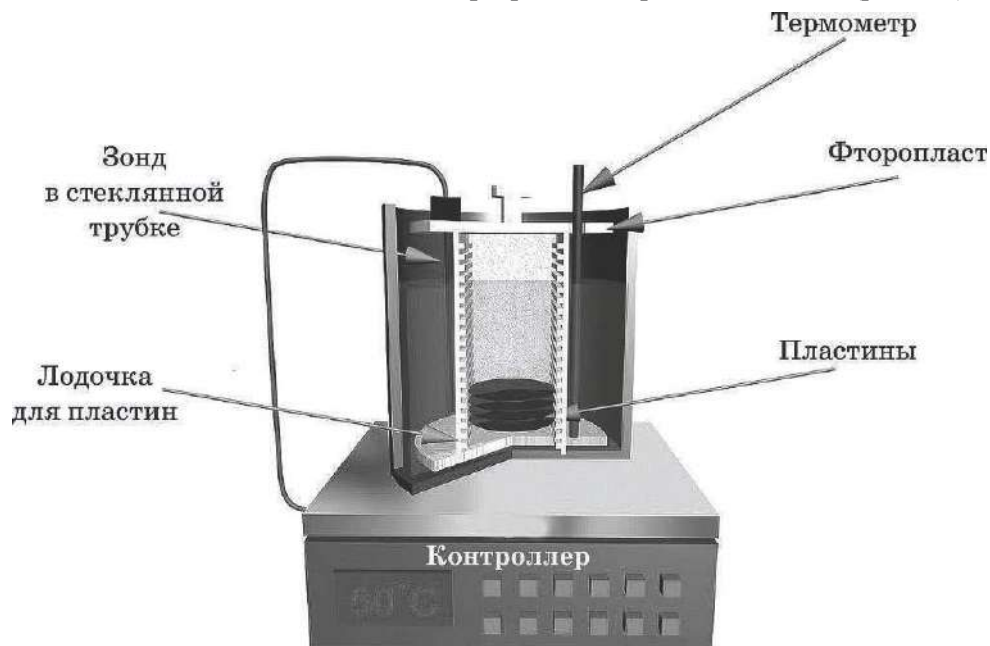
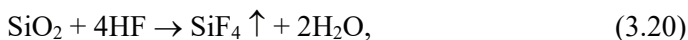


Рис. 3.1
Ячейка химического травления

Механизм травления пленок SiO_2 в растворах HF описывается уравнением реакции



из которого видно, что главной травящей частицей в растворах HF является свободная кислота.

Скорость травления пленок диоксида кремния в растворах фтористоводородной кислоты сильно зависит от способа получения пленки. В настоящее время в технологии изготовления ИМС широко применяются:

- а) пленки термического SiO_2 , полученные окислением Si ;
- б) пленки среднетемпературного диоксида (СТО), получаемые путем вакуумного пиролиза тетраэтоксисилана при $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$;
- в) пленки плазмохимического диоксида (ПХО), получаемые из моносилана в процессе осаждения стимулированного плазмой при температуре порядка 300°C .

Характеристики травления пленок SiO_2 , сформированных различными методами, очень сильно изменяются вследствие различий в структуре, стехиометрическом составе и физических свойствах.

В таблице 3.1 приведены скорости травления пленок SiO_2 , полученных различными методами в травителе состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$.

Таблица 3.1

Скорость травления пленок SiO_2 , полученных различными методами в травителе состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$

Тип пленки SiO_2	Скорость травления, $\text{\AA}/\text{мин}$
Термический SiO_2	180–220
СТО	1000–1600
ПХО	700–800

Отжиг пленок SiO_2 , полученных методом осаждения из парогазовой фазы, в атмосфере кислорода при температуре $800\text{--}850^\circ\text{C}$ позволяет снизить скорость травления. Так, после такого отжига скорость травления пленки СТО в травителе состава $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$ снижается с $1000\text{--}16600 \text{ \AA}/\text{мин}$ до $400\text{--}500 \text{ \AA}/\text{мин}$. Это свидетельствует о том, что отжиг изменяет стехиометрический состав пленки, уменьшает число пор, снижает механические напряжения.

Скорость травления пленок SiO_2 в растворе HF находится в прямой зависимости от концентрации фтористоводородной кислоты (рис. 3.2). С повышением температуры скорость травления также увеличивается.

Растворы фтористоводородной кислоты в технологии изготовления ИС чаще всего используются для процессов открытого травления пленок SiO_2 , потому что из-за интенсивного газовыделения (SiF_4 — четырехфтористый кремний — газообразный продукт) наблюдается частичное отслаивание фоторезиста и контуры вытравленных элементов имеют неровный край. Для трафаретного травления пленок SiO_2 растворы HF можно применять только в тех случаях, когда наряду с маской фоторезиста имеется дополнительная жесткая маска из нитрида кремния или поликристаллического кремния.

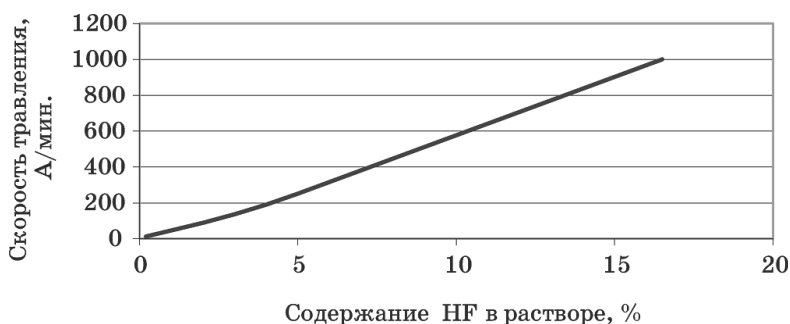


Рис. 3.2

Зависимость скорости травления термического SiO₂ от содержания HF в растворе

Для подавления интенсивного газовыделения при травлении пленок диоксида кремния в растворах фтористоводородной кислоты добавляют фторид аммония NH₄F, получая при этом так называемые буферные травители.

Механизм химической реакции растворения пленок SiO₂ в буферных травителях и кинетика ее протекания являются очень сложными и до конца не изучены.

Известно, что главной травящей частицей в буферных травителях является ионизованное фтористое соединение HF₂⁻, которое образуется следующим образом:

а) фторид аммония в буферных травителях диссоциирует на ионы NH₄⁺ и F⁻



б) фторид-ионы взаимодействуют с частицами HF и образуют главную травящую частицу — бифторид аммония

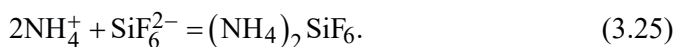
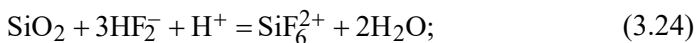


Константа равновесия данной химической реакции

$$K = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = 5, \quad (3.23)$$

что свидетельствует о том, что равновесие смещено в сторону образования аниона HF₂⁻.

Химическая реакция растворения SiO₂ в буферном травителе описывается уравнениями:



Именно бифторид-ионы HF₂⁻, а не фторид-ионы F⁻ участвуют в процессе травления SiO₂. Этот факт подтверждается тем, что в чистом NH₄F, дающем при диссоциации только ионы F⁻, травление SiO₂ практически не происходит.

NH_4F добавляется в буферный травитель как источник фторид-ионов, необходимых для образования бифторид-ионов (HF_2^-). Ионы HF_2^- обладают высокой реакционной способностью. Этим и объясняется то, что скорость травления SiO_2 для HF_2^- в 4–5 раз выше, чем для HF (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Сравнительные данные по скоростям травления SiO_2 в растворе HF с добавлением и без добавления NH_4F

Тип травителя	Содержание основных компонентов, г/л	Скорость травления, Å/мин
Травитель на основе HF	$C_{\text{HF}} = 13$ г/л $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0$ г/л	53
Буферный травитель	$C_{\text{HF}} = 13$ г/л $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 78$ г/л	210

При постоянной концентрации HF в буферном травителе с увеличением концентрации NH_4F концентрация бифторид-ионов вначале увеличивается, а затем при достижении определенной концентрации NH_4F начинает медленно снижаться (рис. 3.3). Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными результатами по проверке скоростей травления термического SiO_2 в различных буферных травителях (рис. 3.4) и свидетельствуют о том, что концентрация ионов HF_2^- оказывает значительное влияние на скорость травления SiO_2 . Зарубежными авторами (W. Kern) установлено, что в буферном травителе при $\text{pH} = 7$ существующие фториды находятся в виде фторид-ионов. При уменьшении pH концентрация HF_2^- постепенно увеличивается и достигает максимума при $\text{pH} = 3,5$, после этого опять начинает уменьшаться при снижении pH до значения 0.

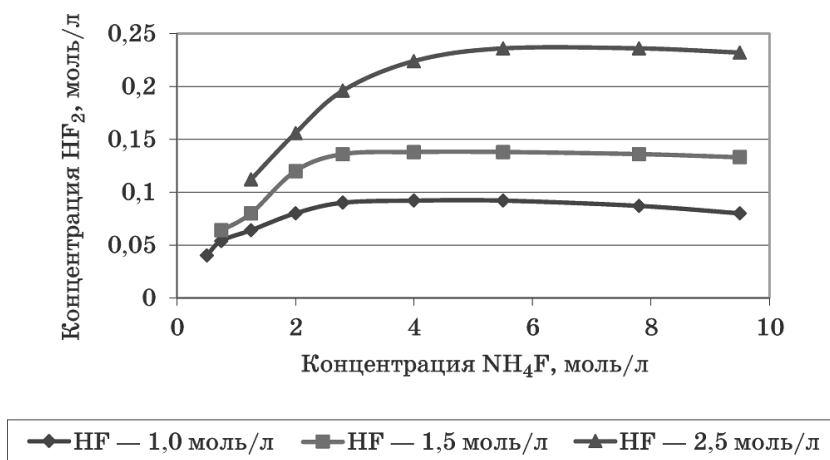


Рис. 3.3

Соотношение концентраций HF_2^- и NH_4F в различных буферных травителях

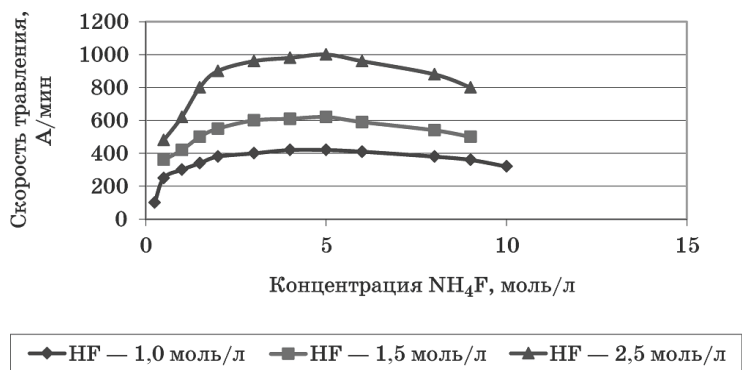


Рис. 3.4

Зависимость скорости травления от концентрации NH_4F в различных буферных травителях

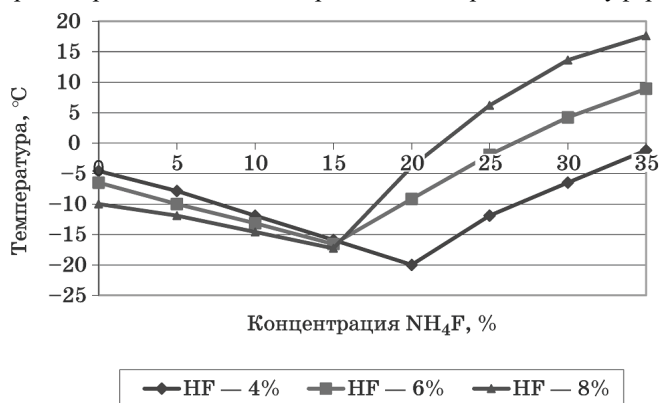


Рис. 3.5

Температура кристаллизации различных буферных травителей в зависимости от концентрации NH_4F

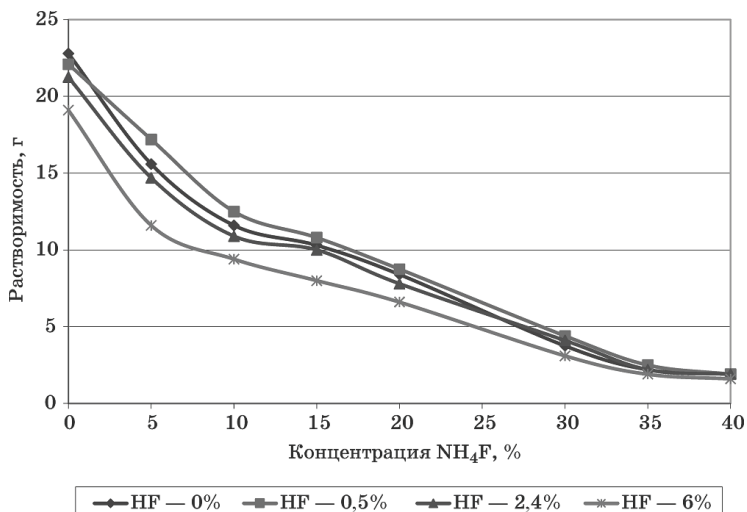


Рис. 3.6

Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в 100 г различных буферных травителей

Имеющееся различие в наклонах кривых на рисунках 3.5 и 3.6 в области повышенных концентраций фторида аммония можно объяснить тем, что при достижении определенной концентрации NH_4F одновременно со снижением концентрации ионов HF_2^- уменьшается и концентрация ионов водорода H^+ , которые также участвуют в процессе травления SiO_2 . Таким образом, при заданном значении концентрации HF концентрация NH_4F должна выбираться таким образом, чтобы обеспечить постоянство концентраций HF_2^- и H^+ . Выбор концентрации NH_4F в буферном травителе определяется еще и снижением растворимости продукта реакции растворения SiO_2 . Из рисунка 3.6 видно, что с увеличением концентрации NH_4F растворимость гексафторсиликата аммония $(\text{NH})_2\text{SiF}_6$ падает, что может привести к загрязнению поверхности пластин продуктом химической реакции, выпавшим в осадок.

Высокая концентрация NH_4F и HF в буферных травителях приводит к образованию кристаллов NH_4HF_2 , причем кристаллизация наступает для многих растворов при достаточно высоких температурах. Например, буферный травитель с объемным соотношением $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF} = 4:1$ имеет температуру кристаллизации 24°C . Зависимость температуры кристаллизации от концентрации NH_4F представлена на рисунке 3.5, из которого следует, что минимальную температуру кристаллизации имеют травители с концентрацией NH_4F с области 15–20%. Температура кристаллизации — очень важная характеристика травителя, так как наличие плохо растворимых кристаллов приводит к повышению дефектности пластин в процессе травления.

Температура кристаллизации снижается при снижении концентраций HF и NH_4F , но при этом снижается и скорость травления.

Чтобы обеспечить высокие скорости травления и низкие температуры кристаллизации, многие зарубежные фирмы используют буферные травители на основе полиаммонийфторидов (этилендиаммонийдифторид, диэтилентриаммонийтрифторид) взамен фторида аммония.

В таблице 3.3 приведены литературные данные по скоростям травления термического SiO_2 и температуре кристаллизации различных составов буферных травителей на основе NH_4F и полиаммонийфторидов.

Таблица 3.3

Скорость травления термического SiO_2 и температура кристаллизации различных буферных травителей

Тип соли	Отношение молей	Скорость травления при 25°C ($\text{\AA}/\text{мин}$)	Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$
Дифторид этилендиаммония	1,7	1240	0
Фторид аммония	1,7	1800	24
Дифторид этилендиаммония	1,42	1800	7
Дифторид этилендиаммония	2,98	520	6
Фторид аммония	2,98	1000	10
Трифторид этилендиаммония	1,7	1070	–10
Фторид аммония + дифторид этиленаммония	1,7	1650	12

Из-за высоких температур кристаллизации, что приводит к значительно-му повышению дефектности поверхности пластин, использование буферных травителей на основе HF и NH₄F в технологии изготовления ИС ограничено. Чаще всего их применяют для травления:

- пленок SiO₂ с маской фоторезиста, так как травление в растворах HF приводит к отслаиванию фоторезиста и получению неровного края фотолито-графического рисунка (рис. 3.7а);

- открытого травления пленок ПХО, СТО, борофосфосиликатного стекла (БФСС) и фосфоросиликатного стекла, так как в данном случае из-за вы-соких скоростей травления вышеназванных пленок в растворах HF и интенсив-ного газовыделения наблюдается ухудшение равномерности травления.

Варьируя концентрацию HF и NH₄F в буферных травителях, возможно добиться увеличения или уменьшения скорости травления SiO₂, а также повы-сить селективность процесса травления по отношению к пленкам БФСС и ФСС.

Для примера в таблице 3.4 приведены результаты по скоростям травления пленок термического SiO₂ и БФСС в различных травителях, а на рисунках 3.7–3.9 — тенденции изменения скоростей травления SiO₂ и БФСС в зависимости от концентраций HF и NH₄F в буферном травителе.

Таблица 3.4

Скорость травления пленок термического SiO₂ и БФСС в различных травителях

Тип травителя	Концентрация компонентов, г/л	Скорость травления Å/мин	
		БФСС	SiO ₂
Раствор HF	C _{HF} = 14	400	50
Раствор HF	C _{HF} = 40	1900	200
Буферный травитель	C _{HF} = 65 C _{NH4F} = 295	420	800
Буферный травитель	C _{HF} = 65 C _{NH4F} = 350	300	600
Буферный травитель	C _{HF} = 14 C _{NH4F} = 78	300	200

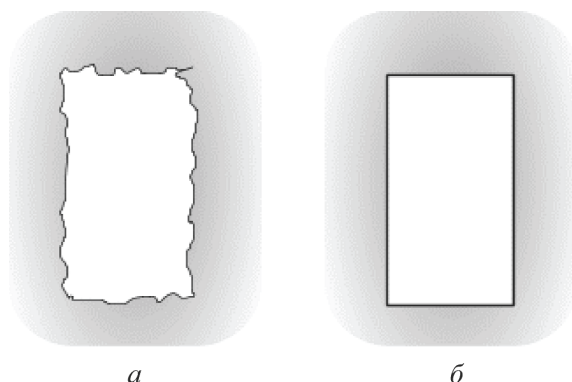


Рис. 3.7

Вид элемента после травления пленки оксида кремния:

а — в растворе плавиковой кислоты; б — в буферном травителе.

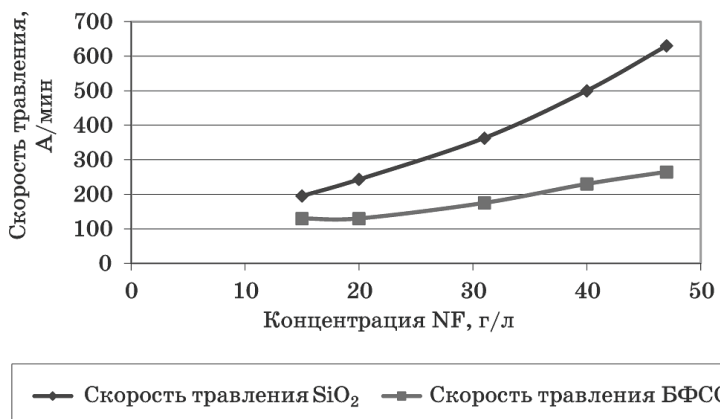


Рис. 3.8

Скорость травления SiO_2 и БФСС в буферном травителе в зависимости от концентрации HF при концентрации NH_4F 400 г/л

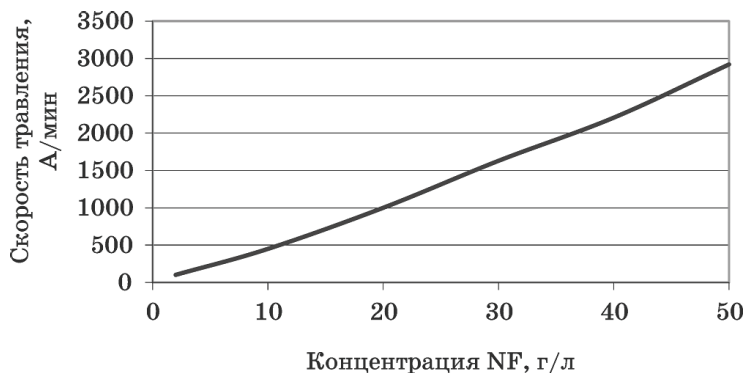


Рис. 3.9

Скорость травления БФСС в зависимости от концентрации HF

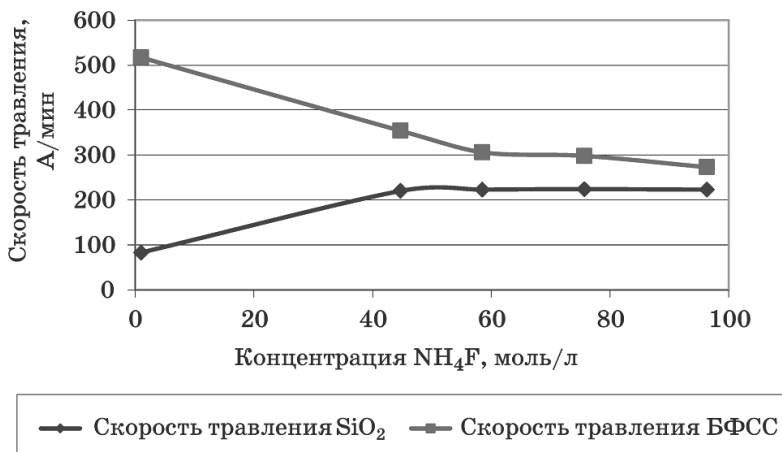


Рис. 3.10

Скорость травления SiO_2 и БФСС в буферном травителе в зависимости от концентрации NH_4F при концентрации HF 14 г/л

Введя в состав буферного травителя этиленгликоль, глицерин или уксусную кислоту, можно выполнять операции травления пленок SiO_2 , нанесенных на поверхность алюминия без значительных нарушений поверхности металла.

При выполнении трафаретного травления пленок SiO_2 с маской фоторезиста необходимо знать, что степень адгезии фоторезиста к термическим пленкам оксида кремния достаточно велика и ее снижение в основном может быть связано с нарушением техпроцесса при выполнении операций фотолитографии. К таким нарушениям относятся следующие:

- недостаточная термообработка перед проявлением или чрезмерная после проявления фоторезиста;
- отсутствие или недостаточная термообработка после проявления фоторезиста;
- нарушение режима обработки в гексаметилдисилазане (ГМДС) перед нанесением фоторезиста;
- отсутствие химобработки в перекисно-аммиачном растворе после проведения реставрации фоторезиста.

Однако следует помнить, что адгезия фоторезиста ухудшается при жидкостном химическом травлении, если:

- в буферный травитель попала азотная кислота;
- не соблюдено соотношение концентраций плавиковой кислоты и фтористого аммония в буферном травителе.

Буферные травители обеспечивают высокое качество травления при молярном соотношении $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$ меньше 10.

Значительно сложнее обстоит дело с обеспечением хорошей адгезии фоторезиста к пленкам ФСС и БФСС. Это связано с тем, что поверхность ФСС и БФСС интенсивно адсорбирует влагу. Гигроскопичность этих пленок может быть обусловлена большим количеством разорванных силоксановых групп $\text{Si}-\text{O}$, наличием на поверхности пленок оксида фосфора в виде P_2O_5 , а также микрошероховатостью и рыхлостью поверхности. В связи с этим перед нанесением фоторезиста пластины с ФСС или БФСС обрабатывают в горячей смеси Каро для удаления несвязанного фосфора, а затем отжигают в атмосфере азота для получения на пленке ФСС или БФСС «корочки» оксида кремния, к которому адгезия фоторезиста хорошая.

3.3. Травление нитрида кремния

3.3.1. Назначение пленок Si_3N_4 в техпроцессе изготовления интегральных микросхем

В последнее время нитрид кремния нашел широкое применение в электронной промышленности. Он используется при производстве перепрограммируемых запоминающих устройств, ионоселективных МОП-транзисторов для измерения pH растворов и концентрации водорода в газах интегральных оптических систем, оптических запоминающих устройств и т. д. Пленки нитрида кремния находят применение для увеличения радиационной стойкости микроэлектронных приборов. Одним из способов, позволяющих существенно улуч-

шить стабильность планарных приборов, является применение в качестве маски при пассивации p – n -переходов и электрической изоляции пленок нитрида кремния вместо пленки SiO_2 или в дополнение к ней, так как данная пленка имеет высокое значение диэлектрической постоянной и практически полную непроницаемость для ионов щелочных металлов.

При пассивации и защите p – n -переходов, а также при получении защитных масок для диффузных процессов предпочтительно иметь пленки Si_3N_4 с аморфной структурой, поскольку на границе аморфной пленки Si_3N_4 с подложкой возникают меньшие напряжения, чем у кристаллических пленок.

Однако основное применение в технологии изготовления интегральных микросхем пленки нитрида кремния находят при использовании их в качестве маски при проведении локального термического окисления кремния, которое является базовым технологическим процессом практически всех типов изготавливаемых микросхем.

Пленки нитрида кремния в этом техпроцессе выполняют роль маскирующего покрытия при получении боковой оксидной изоляции элементов микросхемы.

Схема процесса следующая:

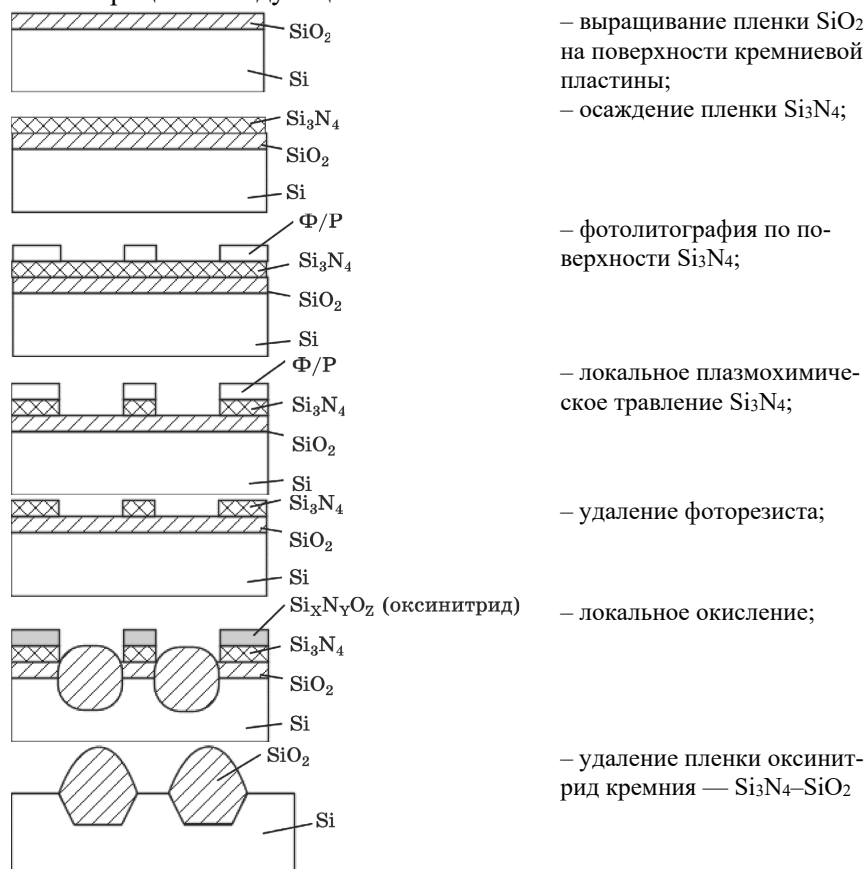


Рис. 3.11

Пленка нитрида кремния в качестве маскирующего слоя

Локальное окисление с применением пленки Si_3N_4 в качестве маскирующего слоя (рис. 3.11) удовлетворяет требованиям технологичности, высокой производительности и низкой себестоимости.

Нанесение слоя Si_3N_4 на тонкий слой SiO_2 (300–500 Å) необходимо для снижения напряжений между кремниевой подложкой и пленкой нитрида. Слой оксида выполняет роль демпфера и уменьшает вероятность появления трещин на поверхности пленки Si_3N_4 и кремния. Исходя из приведенной выше схемы, очевидно, что после проведения локального окисления пленку нитрида кремния необходимо удалить с поверхности полупроводниковой пластины. При этом необходимо сохранить толщину оксида кремния, выращенную в процессе локального термического окисления.

В связи с тем, что в процессе локального окисления поверхность пленки нитрида окисляется, превращаясь в оксинитрид состава $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, процесс удаления пленки нитрида кремния превращается в процесс травления многослойной структуры: оксинитрид кремния — нитрид кремния — оксид кремния.

3.3.2. Удаление нитрида кремния с поверхности кремниевых пластин

В таблице 3.5 приведены скорости травления нитрида кремния, химически осаждаемого из газовой фазы, в различных технологических растворах. Слой, химически осажденный из газовой фазы, обладает аморфной структурой и, как видно из таблицы 3.5, с приемлемой скоростью растворяется во фтористоводородной кислоте, смесях на основе фтористоводородной кислоты и в горячей ортофосфорной кислоте. Процесс растворения Si_3N_4 в данных химикатах описывается уравнениями реакций:



Таблица 3.5

Скорости травления Si_3N_4 в различных технологических растворах

№ п/п	Состав технологического раствора, объемные соотношения	Температура использования, °C	$V_{\text{TP-Si}_3\text{N}_4}$, Å/мин	$V_{\text{TP-SiO}_2}$, Å/мин	$\frac{V_{\text{TP-Si}_3\text{N}_4}}{V_{\text{TP-SiO}_2}}$
1	HF (конц.)	комн.	100	6000	0,017
2	48% HF:40% NH_4F = 1:10	комн.	5	1000	0,005
3	HF:H ₂ O = 1:10	комн.	10	200	0,5
4	HF:глицерин = 1:24	90	105	100	1,05
5	HF:глицерин = 1:49	90	100	90	1,1
6	H_3PO_4	180	60	2	30
7	$\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ = 1:1.5:7	75	0,5	1	0,5

Для технологии изготовления интегральных микросхем взаимодействие пленок Si_3N_4 с травителем имеет огромное значение, и этому вопросу посвящено много работ. Известно, что скорость травления аморфного нитрида кремния в плавиковой кислоте зависит от многих факторов: температуры травителя, концентрации плавиковой кислоты, условий осаждения и состава пленок Si_3N_4 .

Так, на рисунке 3.11 показано, что наличие примесей водорода в аморфном нитриде кремния, полученном пиролитическими методами, увеличивает скорость травления в концентрированной плавиковой кислоте. На рисунке 3.12 показана зависимость изменения скорости травления слоев Si_3N_4 в 20%-ном растворе HF в зависимости от температуры получения пленок.

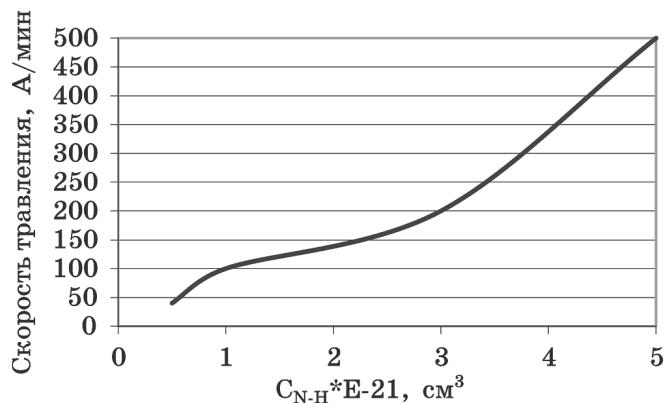


Рис. 3.12

Зависимость скорости растворения слоев Si_3N_4 в концентрированной HF от концентрации N-H групп в пленке

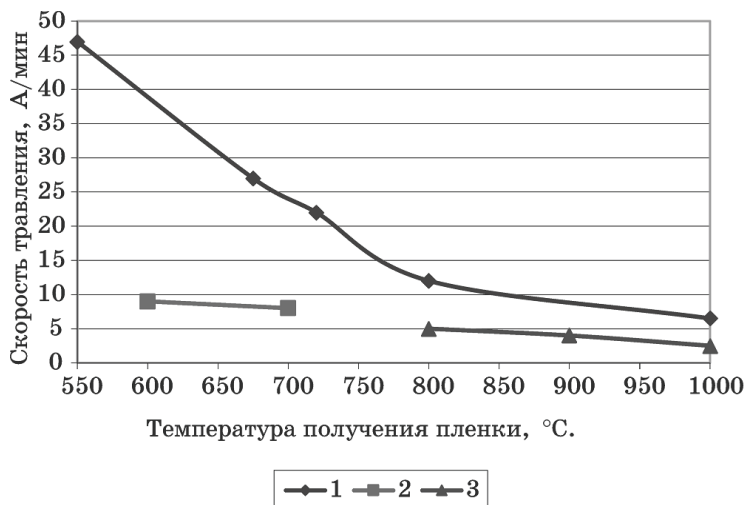


Рис. 3.13

Скорость растворения слоев Si_3N_4 в 20%-ном растворе HF в зависимости от условий получения пленок:

1 — $C_{\text{SiH}_4} = 0,05\%$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,5\%$; 2 — $C_{\text{SiH}_4} = 0,05\%$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,5\%$ + отжиг 900°C 1 час;
3 — $C_{\text{SiH}_4} = 0,05\%$, $C_{\text{NH}_3} = 1,0\%$.

Как видно из рисунков 3.12 и 3.13, скорость травления нитрида кремния в концентрированной HF и в ее водных растворах является показателем качества осажденной пленки и выход за пределы установленной нормы по скорости травления Si_3N_4 в HF требует серьезного разбирательства с процессом осаждения пленки.

В технологии травления пленок нитрида кремния на рабочих пластинах концентрированная плавиковая кислота и ее водные растворы не используются, так как скорость травления SiO_2 в вышеуказанных растворах значительно превышает скорость травления нитрида кремния.

Для снижения скорости травления SiO_2 в растворы для травления нитрида кремния добавляют глицерин. Использование смесей плавиковой кислоты и глицерина позволяет подобрать такие концентрации компонентов травителя, при которых скорость травления нитрида кремния будет выше, чем скорость травления SiO_2 . Травители на основе глицерина обычно применяют при температуре $70\text{--}90^\circ\text{C}$.

Однако если рассмотреть селективность различных технологических растворов для травления Si_3N_4 , т. е. изучить соотношение скоростей травления $V_{\text{Si}_3\text{N}_4} / V_{\text{SiO}_2}$ (табл. 3.5), то очевидно, что самым оптимальным составом для удаления нитрида кремния в составе многослойных структур ($\text{SiO}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$) является горячая ортофосфорная кислота, обеспечивающая высокую селективность по отношению к SiO_2 .

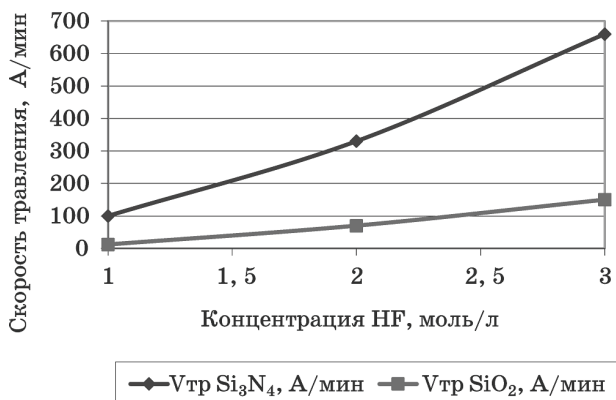


Рис. 3.14

Зависимость скорости травления слоев Si_3N_4 и SiO_2 в растворе HF + глицерин при $T = 90^\circ\text{C}$ от концентрации HF

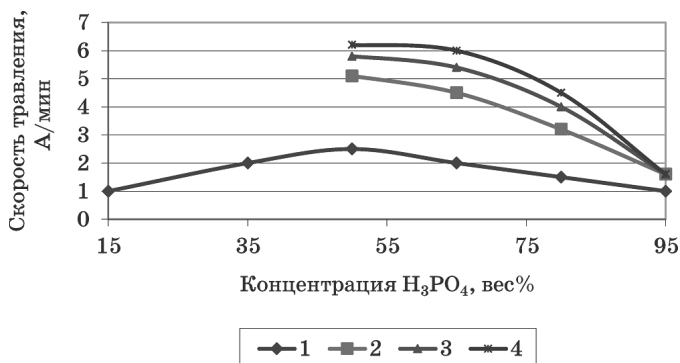


Рис. 3.15

Скорость травления слоев Si_3N_4 в зависимости от концентрации H_3PO_4 для образцов, полученных при различных температурах:

1 — 95°C ; 2 — 110°C ; 3 — 800°C ; 4 — 900°C .

3.3.3. Травление нитрида кремния в ортофосфорной кислоте

Скорость травления нитрида кремния в кипящей ортофосфорной кислоте намного выше, чем скорость травления оксида кремния, что позволяет успешно использовать H_3PO_4 для селективного растворения Si_3N_4 относительно SiO_2 . Скорость травления пленки нитрида кремния в кипящей ортофосфорной кислоте достигает значения 100 \AA/мин , в то время как оксид кремния травится со скоростью $2\text{--}25 \text{ \AA/мин}$.

Скорость растворения слоев Si_3N_4 в значительной мере зависит от концентрации ортофосфорной кислоты, ее температуры, а также от условий получения пленок нитрида кремния (способ получения, температура и т. д.).

Скорость травления пленок Si_3N_4 зависит также от температуры кислоты и от температуры последующей за осаждением пленки термообработки: чем выше температура термообработки, тем ниже скорость травления, чем выше температура кислоты, тем выше скорость.

Из приведенных на рисунке 3.16 графиков следует, что максимальная скорость травления Si_3N_4 в ортофосфорной кислоте наблюдается при концентрации кислоты 50 вес%, а ниже и выше этой концентрации скорость травления падает. Этот эффект наблюдается для образцов с различной температурой получения пленки. Концентрационная зависимость скорости травления с максимумом при 50% указывает на то, что в процессе растворения пленок нитрида кремния активную роль играют как молекулы H_3PO_4 , так и молекулы воды. На основании этого предложено уравнение химической реакции растворения Si_3N_4 :

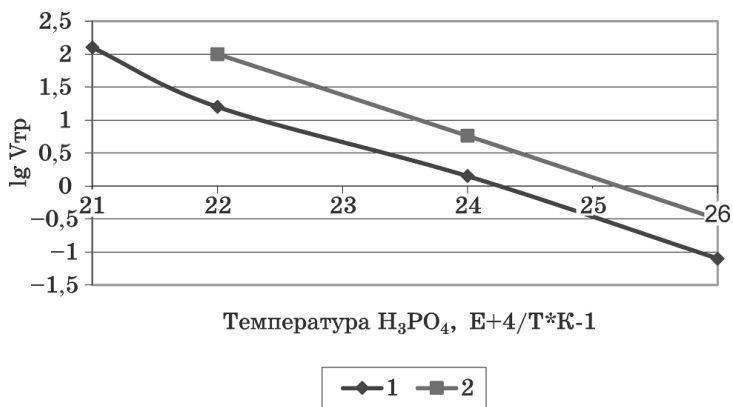


Рис. 3.16

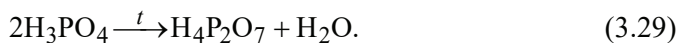
Зависимость скорости травления слоев Si_3N_4 в 85%-ной ортофосфорной кислоте от температуры для образцов с различной температурой обработки после осаждения пленки: 1 — температура обработки 1000°C ; 2 — температура обработки 800°C .

При травлении Si_3N_4 ортофосфорной кислотой возникают определенные трудности в подборе оптимальных условий проведения процесса. Для обеспечения качественного удаления пленок Si_3N_4 с поверхности кремниевых пластин скорость травления Si_3N_4 должна быть в пределах $50\text{--}100 \text{ \AA/мин}$, а это возможно лишь при

температуре 170–180°C. В связи с тем, что температура кипения разбавленных растворов H_3PO_4 не очень высока, достичь такой температуры в ванне травления возможно лишь при потере значительного количества воды, т. е. при смещении условий проведения процесса в область повышенных концентраций H_3PO_4 .

При использовании для травления пленок нитрида кремния обычных ванн травления, включающих в свою конструкцию нагреватели, барботер и крышку, скорость травления Si_3N_4 снижается с увеличением времени выдержки кислоты в нагретом состоянии.

Падение скорости травления связано, по-видимому, с полимеризацией ортофосфорной кислоты, раствор которой в процессе кипячения теряет воду и превращается в пирофосфорную кислоту:



Чистая пирофосфорная кислота, по литературным данным, в реакцию с Si_3N_4 не вступает.

Факт потери воды раствором H_3PO_4 подтверждается также изменением удельной электропроводности при выдержке его в нагретом состоянии). Снижение удельной электропроводности указывает на увеличение концентрации кислоты и уменьшение количества ионов в растворе.

Таким образом, изменение скорости травления Si_3N_4 в зависимости от времени выдержки раствора H_3PO_4 в нагретом состоянии определяется температурой раствора: чем меньше температура раствора, тем медленнее изменяется скорость. Кроме того, скорость травления, различна на различной глубине пленки от подложки.

Из сказанного выше следует, что для обеспечения воспроизводимых результатов по скорости травления на протяжении определенного отрезка времени необходимо либо:

а) совершенствовать конструкцию ванны травления, обеспечив ее дефлегматором и устройством, позволяющим проводить процесс травления Si_3N_4 при повышенном давлении, что позволит повысить температуру кипения разбавленных растворов;

б) искать способы повышения скорости травления нитрида кремния при более низких температурах.

В настоящее время существуют вещества (катализаторы), добавление которых к раствору H_3PO_4 позволяет увеличить скорость травления Si_3N_4 в растворе H_3PO_4 при более низких температурах. Составы катализаторов, как правило, являются коммерческой тайной и в общедоступной литературе не упоминаются. Использование катализаторов позволяет снизить температуру процесса травления, увеличить срок службы раствора, повысить селективность процесса травления по отношению к SiO_2 . Ванны травления с ортофосфорной кислотой имеют ограниченный срок службы. Обычно он не превышает восьми часов. После этого срока кислота подлежит сливу или регенерации. Регенерация ортофосфорной кислоты производится путем добавления в ванну определенного количества деионизованной воды.

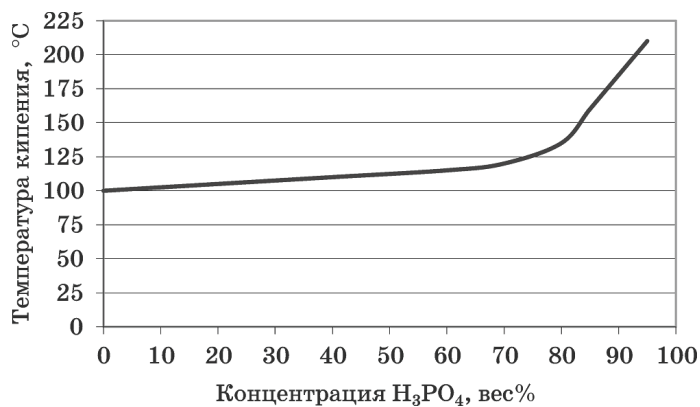


Рис. 3.17

Зависимость температуры кипения H_3PO_4 от концентрации

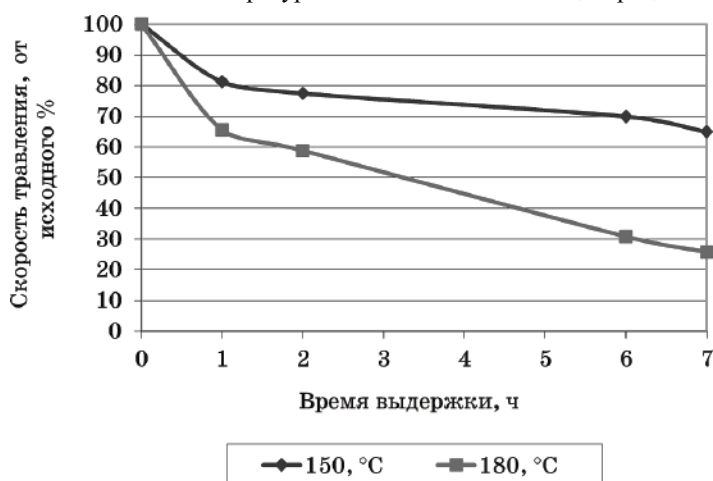


Рис. 3.18

Изменение скорости травления нитрида кремния в зависимости от времени выдержки H_3PO_4 при $T = 150$ и $T = 180^\circ C$

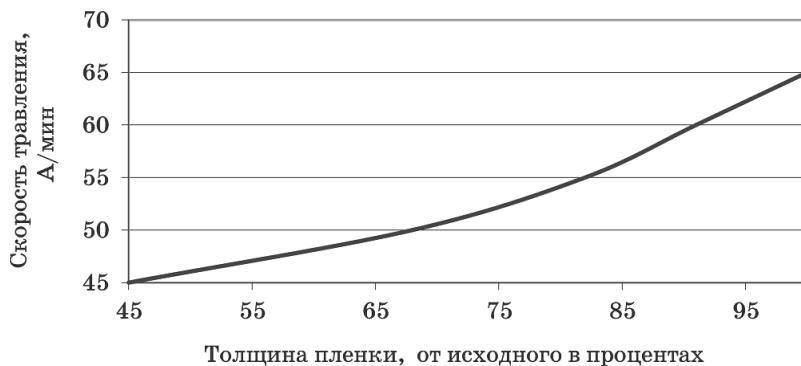


Рис. 3.19

Изменение скорости травления нитрида кремния в H_3PO_4 по толщине пленки (исходная толщина пленки Si_3N_4 0,24 мкм)

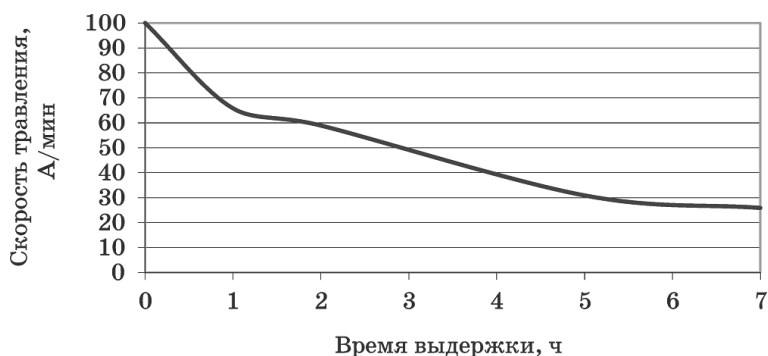


Рис. 3.20

Изменение скорости травления нитрида кремния в зависимости от времени выдержки H_3PO_4 при $T = 180^\circ\text{C}$

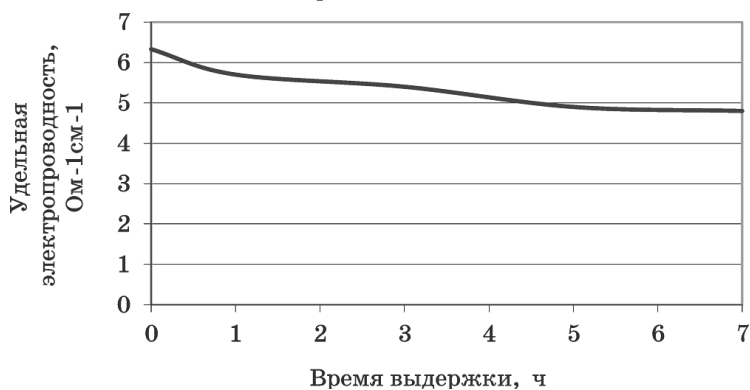


Рис. 3.21

Изменение удельной электропроводности раствора H_3PO_4 в зависимости от времени выдержки при $T = 180^\circ\text{C}$

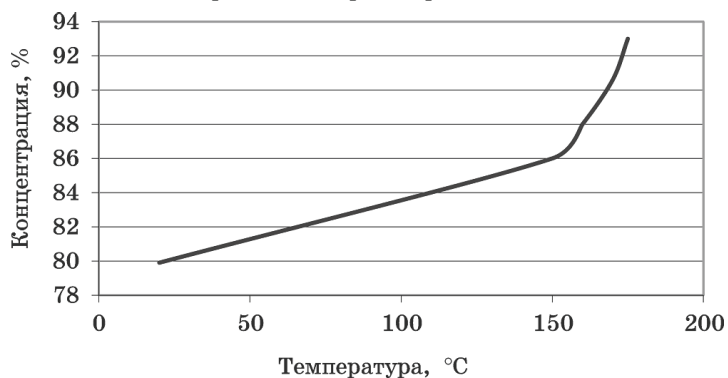


Рис. 3.22

Изменение концентрации ортофосфорной кислоты в процессе нагрева

При работе с промышленной ортофосфорной кислотой, концентрация которой находится в районе 85%, возникает серьезная проблема с фильтрацией кислоты на рабочем месте и заправкой ее в ванну травления. Проблема состоит в том, что температура кристаллизации концентрированных растворов прибли-

жается к 20°C (см. табл. 3.6), а в связи с тем, что заправка и фильтрация H_3PO_4 производится при эффективной действующей вытяжной вентиляции, из-за локально охлажденных участков системы заправки наблюдается кристаллизация ортофосфорной кислоты непосредственно в трубопроводах и в фильтрующих элементах.

Таблица 3.6

Температура замерзания растворов ортофосфорной кислоты в зависимости от их концентрации

Концентрация H_3PO_4 , вес%	Температура замерзания, °C	Концентрация H_3PO_4 , вес%	Температура замерзания, °C
10	-2,1	65	-70,5
15	-3,8	70	-43,0
20	-6,0	75	-17,5
30	-11,8	80	-4,6
40	-21,9	85	+21,1
50	-41,9	95	+24,7
55	-58,6	100	+42,35
60	-76,1		

Для решения проблемы фильтрации можно идти двумя путями:

- осуществлять предварительный подогрев в теплообменнике емкости с ортофосфорной кислотой непосредственно перед заправкой ее в ванну травления;
- снижать температуру замерзания за счет разбавления промышленной ортофосфорной кислоты деионизованной водой.

Первый путь более трудоемкий и требует обязательной промывки трубопроводов и фильтрующих элементов водой после каждой заправки ванны. Второй путь более перспективный и требует небольших дополнительных затрат.

При настройке техпроцесса травления Si_3N_4 в ортофосфорной кислоте необходимо учитывать тот факт, что скорость травления изменяется по толщине пленки. В приповерхностных слоях скорость выше, чем в непосредственной близости к подложке. Этот факт необходимо учитывать также и при определении времени травления партии пластин.

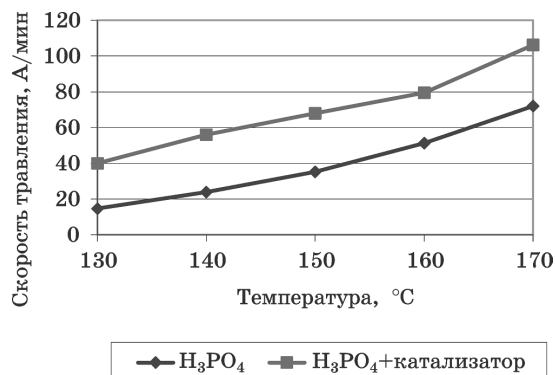


Рис. 3.23

Скорость травления нитрида кремния в ортофосфорной кислоте с катализатором и без

3.4. Травление тонких металлических пленок

Роль проводников в интегральных микросхемах выполняют пленки серебра, меди и золота. Эти слои характеризуются низким удельным сопротивлением и плохой адгезией к диэлектрическим подложкам. Поэтому для таких металлов адгезионным подслоем служат пленки хрома, титана или тантала. Для изготовления проводников используют также слои молибдена и вольфрама.

Наибольшее применение в технологии изготовления токопроводящих дорожек и омических контактов нашли пленки алюминия и его сплавов (Al–Si, Al–Si–Cu, Al–Si–Cu–Ti и т. д.).

Технологии травления металлических пленок достаточно сложные и требуют серьезного подхода. Кроме этого, следует отметить, что в технологии интегральных микросхем практически все операции травления тонких металлических пленок проводятся с маской фоторезиста.

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



Основными характеристиками процесса травления металлических покрытий являются: селективность, скорость травления и краевое разрешение. Селективность (избирательность — разные скорости травления контактирующих технологических слоев) — одно из основных требований различных сочетаний пленок. Краевое разрешение, определяющее качество травления, характеризуется степенью бокового подтравливания слоя, покрытого фоторезистом. Это определяет так называемые профили травления (рис. 3.24, 3.24а).

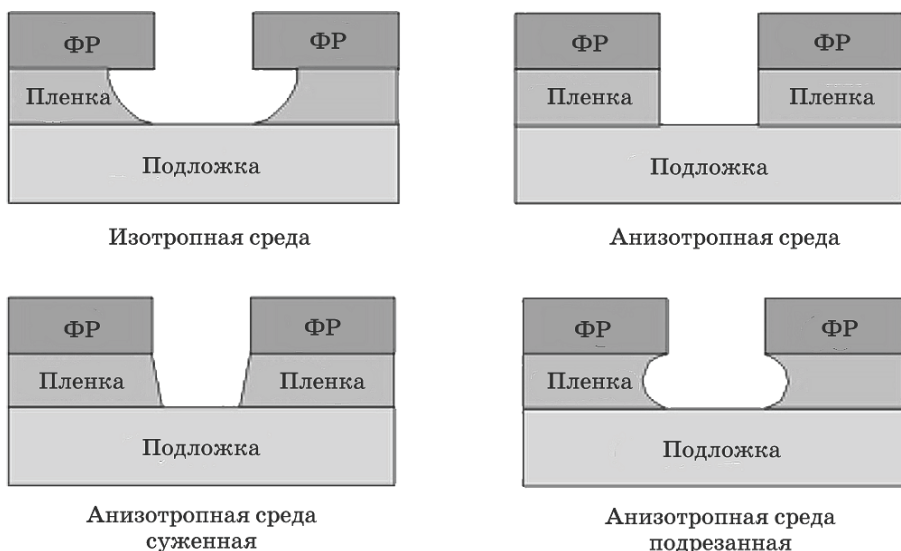


Рис. 3.24
Профили травления

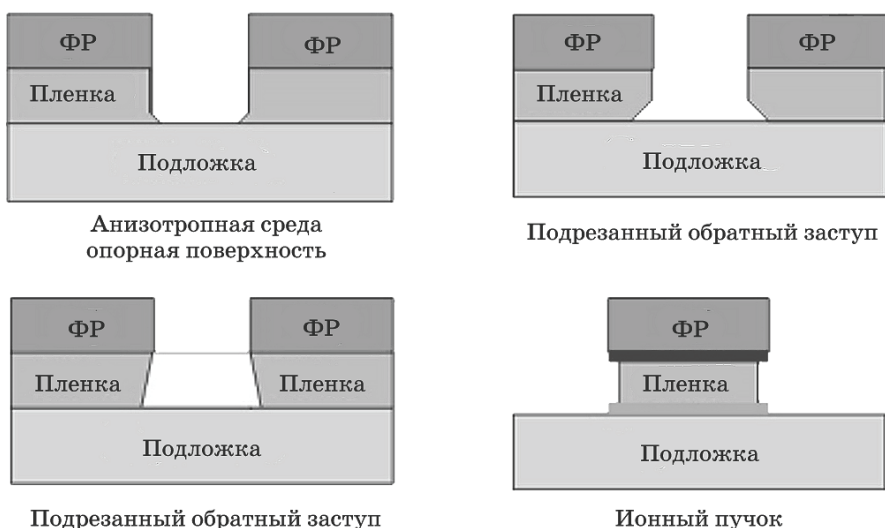


Рис. 3.24a
Профили травления

Степень бокового подтравливания принято определять коэффициентом подтравливания, который равен отношению глубины бокового подтравливания к глубине травления в направлении, перпендикулярном поверхности обрабатываемой металлической пленки (рис. 3.25).

$$K = x/h, \quad (3.31)$$

где x — глубина бокового подтравливания; h — глубина травления пленки.

Чем меньше K , тем лучше краевое разрешение.

Методы селективного химического травления применяются в тех случаях, когда необходимо получить высокую точность воспроизведения рисунка при изготовлении топологически сложной схемы с большим числом элементов.

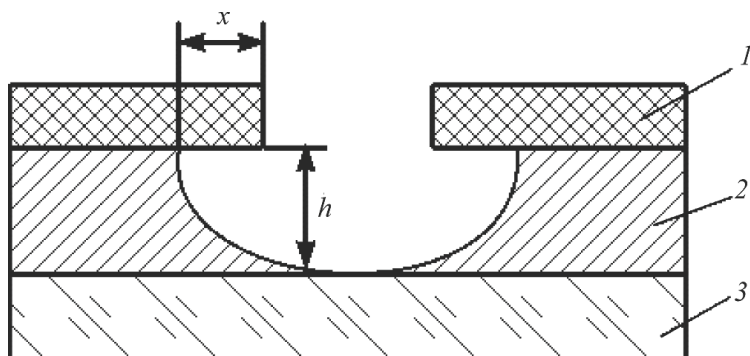


Рис. 3.25

Схема бокового подтравливания пленок:

1 — фоторезист; 2 — металлическая пленка; 3 — подложка.

Характерным недостатком химического травления рельефных структур является так называемое недостаточное травление (рис. 3.26).

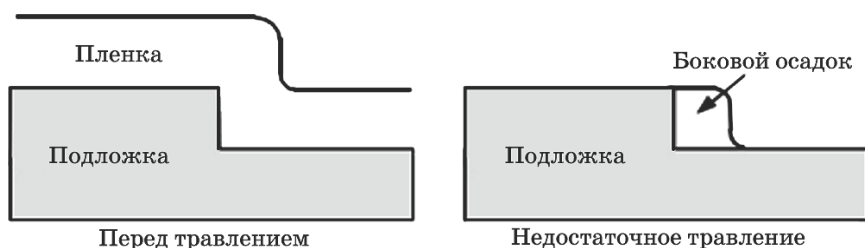


Рис. 3.26

Дефект недостаточного травления

Следует отметить, что выбор травителей для химического травления металлических пленок достаточно велик, хотя число практически применяемых травителей в микроэлектронной технологии сравнительно невелико.

Выбор растворов для травления металлических пленок определяется следующими требованиями:

- травитель должен селективно взаимодействовать только с обрабатываемой пленкой и не растворять фоторезист и нижележащие слои;
- скорость травления должна быть достаточно высокой и одновременно контролируемой;
- выделение пузырьков газа, которое затрудняет контроль за процессом травления и может быть причиной отслаивания фоторезиста, является нежелательным.

Как правило, используемые травители для химического растворения пленок металлов содержат агрессивные и токсические вещества, сильные окислители. Состав травителей чаще всего в каждом конкретном случае подбирается экспериментально, так как отсутствует единый критерий для их выбора. Технологические растворы для травления металлических пленок обычно имеют сложный состав и, как правило, включают те или иные компоненты из следующих групп соединений:

- травящие вещества — сильные окислители, например KMnO_4 , CuCl_2 , FeCl_3 , CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и другие соли надсерной кислоты, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, хлораты, хлориты, бромиты, броматы щелочных и щелочноземельных металлов, HNO_3 , H_2SO_4 , царская водка;

- активаторы — соединения или отдельные ионы, ускоряющие реакции травления пленок, в частности нитриты щелочных металлов, ионы NH_4^+ , F^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- , S^{2-} . Известно, что растворение некоторых металлов в азотной кислоте является автокаталитическим процессом и ускоряется оксидами азота. Поэтому целесообразно предварительно вводить в рабочие растворы на основе минеральных кислот небольшие добавки нитритов, которые обеспечивают выделение оксида N_2O_3 , стимулирующего взаимодействие металлической пленки с кислотой. Ионы NH_4^+ , F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , CNS^- увеличивают скорость травления пленок за счет образования прочных комплексных соединений, а сульфид-ион — за счет образования труднорастворимых осадков с катионами, образующимися при растворении этих пленок;

- ингибиторы — соединения, способные адсорбироваться на металлических слоях и тем самым уменьшать интенсивность гетерофазных процессов травления. Мочевина, тиомочевина и ее производные, уротропин, пиридин,

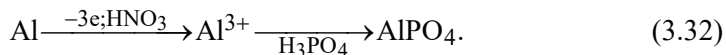
белковые вещества растительного происхождения, фенол и его производные, ароматические амины отличаются различной способностью адсорбироваться на металлах, что оказывает существенное влияние на величины стандартных электродных потенциалов пленок в травильных растворах. Поэтому с помощью этих соединений можно контролировать скорость реакции, воздействовать на меру селективного растворения многослойных металлических структур и на величину бокового подтравливания (краевого разрешения);

– соединения, изменяющие вязкость травильных растворов и, следовательно, скорость травления пленок. К этой группе соединений относятся глицерин, этиленгликоль, уксусная и ортофосфорная кислоты, фосфаты, силикаты.

3.4.1. Травление алюминия и его сплавов

Алюминий и его сплавы (Al–Cu, Al–Cu–Si, Al–Si) практически всегда используют для формирования первого уровня металлизации интегральных микросхем. Эти пленки обладают удовлетворительной адгезией к диэлектрическим и полупроводниковым материалам и наносятся непосредственно на рабочие пластины методом вакуумного напыления.

Травление алюминия проводится в щелочной или кислой среде. В технологии изготовления микросхем широко применяется травитель, состоящий из концентрированной азотной кислоты (3%), концентрированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (76%), ледяной уксусной кислоты (15%) и воды (5%) по объему. Процесс травления в этом растворе проводится при температуре 30–40°C и состоит из двух стадий — формирования катиона алюминия Al^{3+} и образования AlPO_4 , контролируемых скоростями соответствующих реакций:



Выделяемый газ при травлении пленок алюминия есть смесь H_2 , NO и NO_2 . Адсорбция газов на поверхности Al является постоянной проблемой при использовании вязких травителей. Пузырьки способны замедлять травление — под ними образуются островки неотравленного металла, которые могут замыкать близкорасположенные проводники. Для снижения или предотвращения образования пузырьков при травлении Al применяются различные приемы:

- прерывание травления;
- ультразвуковое перемешивание;
- добавление поверхностно-активного вещества;
- вакуумирование кюветы травления.

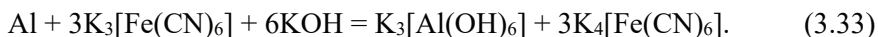
Для снижения бокового подтравливания Al разработано несколько травителей на основе HNO_3 и H_3PO_4 с добавлением сахарозы и поверхностно-активных веществ.

Иногда травление алюминия производится в кислом растворе, содержащем концентрированную серную, азотную, ледяную уксусную кислоты и воду в объемном соотношении 30:5:5:10. В этот травитель для уменьшения бокового подтравливания также добавляют сахарозу в количестве 22,5 г/л. При этом скорость травления алюминия при 90°C примерно в 3 раза меньше, чем в растворе без сахарозы, и составляет 2500 Å/мин.

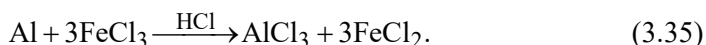
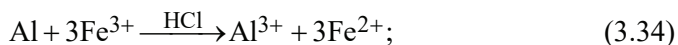
При травлении алюминия в растворах на основе ферроцианидов пузырьки газа практически не выделяются. Травители на основе ферроцианида калия или ферроцианида аммония — щелочные травители. Состав этих травителей следующий:

- на 1 л раствора более 5 г соли $K_3[Fe(CN)_6]$ или $(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$ для образования насыщенного раствора;
- 0,005–2 моль КОН или NaOH на каждый моль соли.

Химическое растворение тонких алюминиевых пленок в травителях на основе ферроцианидов можно выразить уравнением:



Еще одним примером травителя для алюминиевых пленок является раствор хлорного железа, подкисленный соляной кислотой



Качественное травление алюминия — важный фактор в обеспечении надежности в работе интегральных микросхем.

Некачественное травление алюминия обусловлено несколькими факторами:

- недопроявленный фоторезист;
- плохая смачиваемость поверхности, подвергающейся травлению;
- неравномерность толщины пленки алюминия;
- механическое напряжение в пленках поверх ступенек;
- гальваническое ускорение травления из-за наличия преципитатов Al–Cu;
- нестабильность температуры травителя (больше $\pm 1^\circ C$).

Эти факторы приводят либо к перетравливанию дорожек алюминия и увеличивают вероятность их обрыва, либо к закорачиванию шин металлической разводки. И то и другое ведет к полному отказу в работе микросхем.

В связи с этим при выполнении операций по травлению пленок алюминия обязательным условием является контроль за:

- температурой в ванне травления;
- равномерностью травления пленки Al по пластине;
- моментом окончания травления партии.

Точность поддержания температуры в ванне с травителем для пленок алюминия должна быть на уровне $\pm 1^\circ C$. Причем такой разброс температуры должен быть обеспечен не только в точке нахождения контрольной термопары, но и по всему объему травителя. Для обеспечения такого разброса температуры часто используют интенсивное перемешивание травителя с помощью непрерывной циркуляции травителя или пропускания через объем травителя очищенного от примесей азота через барботеры.

Равномерность травления пленок алюминия считается приемлемой, если разница между временем полного стравливания пленки алюминия и временем появления первого вытравленного участка на одной и той же пластине не превышает 10–15% от времени полного стравливания.

Причинами неравномерности травления пленки алюминия могут быть:

- наличие недопроявленного фоторезиста;
- плохая смачиваемость отдельных участков пленки по поверхности пластины;
- разброс температуры по объему ванны;
- разброс толщины пленки алюминия.

Причина появления недопроявленного фоторезиста устраняется путем ужесточения контроля на выходных операциях создания фотолитографического рисунка и проведения комплекса работ по выяснению и устранению причин появления отказов на автоматах проявления фоторезиста.

Для улучшения смачиваемости поверхности алюминия, подлежащей травлению, в состав травителя вводят поверхностно-активные вещества. При добавлении к травителю поверхностно-активных веществ необходимо исключить их взаимодействие с травителем. Использование кислотных травителей на основе азотной и ортофосфорной кислот эту проблему значительно затрудняет, так как большинство используемых отечественных поверхностно-активных веществ взаимодействуют с травителем, окрашивая его в голубовато-зеленый цвет. Наиболее приемлемым для этих целей является смачиватель СВ-1017 (смачиватели СВ-1019, СВ-104П, СВ-102 и другие взаимодействуют с азотной кислотой, входящей в состав травителя).

Смачиватель СВ-1017 хорошо растворяется в кислотном травителе для травления алюминия, улучшает равномерность травления, но, являясь натриевой солью гексилового эфира сульфоянтарной кислоты, сильно загрязняет травитель ионами щелочных металлов. При этом в процессе работы необходимо постоянно добавлять смачиватель, что влечет за собой постоянное накопление ионов Na в травителе и на рабочих пластинах, прошедших в нем обработку.

В таблицах 3.7–3.9 приведены данные по накоплению примесей некоторых металлов в растворе травления и на контрольных образцах пластин, прошедших обработку в этих травителях.

Таблица 3.7

Содержание примесей металлов в травителе для травления алюминия с добавлением смачивателя и без добавления смачивателя

Тип травителя	Содержание примесей металлов, (ppm)			
	Fe	Cu	Na	K
Со смачивателем СВ-1017	3,6	0,82	6,6	3,2
Без смачивателя	2	0,93	0,12	1

Таблица 3.8

Содержание примесей металлов в исходном и отработанном травителе для травления алюминия при работе со смачивателем СВ-1017

Вид примеси металла	Содержание примесей металлов, (ppm)	
	Исходный травитель	Отработанный травитель
Fe	3,6	3,6
Cu	0,82	0,82
Na	0,82	660
K	2,6	3,2

Таблица 3.9

Содержание примесей щелочных металлов на поверхности контрольных образцов, прошедших травление алюминия со смачивателем и без него

Способ подготовки образцов	Содержание примесей, ат/см ²			
	Li	Na	K	Суммарное содержание
Травление со смачивателем СВ-1017	$2,9 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$4,3 \cdot 10^{10}$	$4,6 \cdot 10^{11}$
Травление без смачивателя	$1,8 \cdot 10^9$	$2,9 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{11}$

Есть и второй способ улучшения смачиваемости поверхности алюминия травителем. Это операция обработки пластин перед травлением в кислородной плазме, которая носит название плазмохимическое допроявление (ПХ-допроявление) пластин. ПХ-допроявление позволяет очистить вскрытые на операциях фотолитографии участки пластин от остатков фоторезиста, полимеров, следов проявителя и т. д. Использование данной операции позволяет улучшить равномерность травления без применения поверхностно-активных веществ.

Улучшение равномерности толщины пленки алюминия достигается оптимизацией режимов напыления металла.

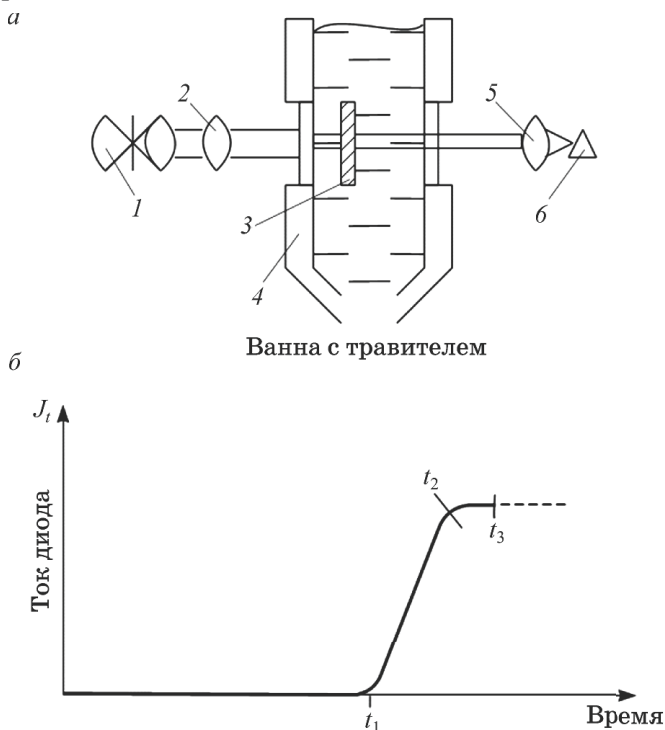
**Рис. 3.27**

Схема установки для определения момента окончания травления путем измерения

ИК-излучения, прошедшего через алюминиевую пленку:

a: 1 — вольфрамовая лампа; 2 — конденсор; 3 — пластина; 4 — апертура; 5 — коллиматор; *б* — детектор (германиевый диод); *б* — кривая для определения момента окончания травления: t_0 — начало травления; t_1 — стравливание первой области алюминиевой пленки; t_2 — стравливание последней области алюминиевой пленки; t_3 — момент слива травителя из ванны.

Точное определение времени окончания процесса травления пленки алюминия является главным моментом в процессе жидкостного травления Al. Именно точное определение времени окончания процесса позволяет обеспечить требуемые линейные размеры элементов металлической разводки, исключить обрывы и смыкания шин.

В большинстве случаев процесс травления алюминия прекращают после потемнения участков пластин, не закрытых фоторезистом, и после прекращения газовыделения.

Существуют и более сложные системы контроля определения времени окончания процесса травления. Одна из таких систем основана на регистрации прошедшего через образец инфракрасного излучения (рис. 3.27). Такой контроль хотя и затруднителен, но позволяет уменьшить изменение размеров при травлении металла и допуски на это изменение с 2 ± 1 до $1\pm 0,3$ мкм при высокой производительности — 25 пластин/ч (для пленок толщиной 1 мкм). В этом случае колебания температуры и состава травителя автоматически компенсируется системой контроля техпроцесса.

3.4.2. Травление хрома

Хром является вторым после алюминия металлом, наиболее часто подвергающимся травлению.

Тонкие напыленные слои хрома или нихрома благодаря их высокой адгезии к различным изолирующим подложкам, относительно высокому поверхностному сопротивлению и большой твердости используются в микроэлектронике в качестве промежуточных адгезивных слоев при получении проводниковых пленок, а также для изготовления хромовых масок. Недостатком хромового покрытия как подслоя является его высокая склонность к пассивации. Пассивность хрома связана с образованием тонкой адсорбционной пленки толщиной до 10 Å.

При исследовании морфологии тонких пленок хрома, где в качестве травителя использовался сульфат церия и азотная кислота, а скорость травления контролировалась с помощью ультразвуковой спектроскопии утоняемой пленки, была получена характеристическая кривая травления (рис. 3.28). На характеристической кривой процесса травления пленок хрома четко видно ингибирующее действие поверхностного слоя Cr_2O_3 на общую скорость травления (индукционный эффект).

Слой оксида изменяется от образца к образцу. Вследствие индукционного эффекта травление пленки хрома нелинейно, и поэтому момент окончания травления не может быть рассчитан исходя из толщины пленки Cr и скорости травления. В этом случае необходим дополнительный контроль за окончанием процесса травления.

В связи с пассивацией поверхности пленки хрома перед гальваническим нанесением золотых или медных покрытий необходимо проводить активирование хромовых подслоев. Для этого наиболее пригодны нейтральные растворы броматов, которые удаляют пассивную пленку и не растворяют или незначительно растворяют основное покрытие. В частности, скорость травления хрома в растворах KBrO_3 с концентрацией 0,25 моль/л (pH ~ 7) при 55°C составляет 25 Å/мин.

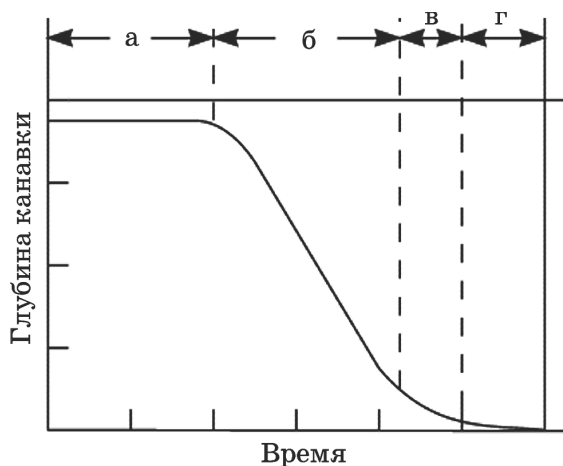


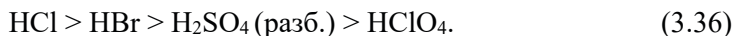
Рис. 3.28

Характеристическая кривая, показывающая задержку травления хрома, пассивированного пленкой Cr_2O_3 :

a — поверхностный оксид; b — хром; v — граница; z — стеклянная подложка.

В том случае, когда слои хрома, меди, золота и серебра наносятся в вакуумной камере за один технологический цикл, необходимость в активировании подслоя хрома отпадает.

В технологии изготовления хромированных фотошаблонов и металлопленочных резисторов травление хрома и его сплавов имеет большое значение. Хром в активном состоянии достаточно легко растворяется в кислотах, не проявляющих окислительных свойств, причем скорость травления уменьшается в ряду



Скорость химического травления пленок хрома значительно увеличивается после кратковременной катодной поляризации, а также в контакте с цинком или алюминием. В таблице 3.10 приведены составы растворов для травления тонких хромовых покрытий.

Таблица 3.10

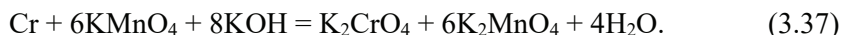
Составы растворов для химического травления тонких пленок хрома

№ п/п	Состав растворов	Содержание компонентов	Температура раствора, °C	Скорость травления, мкм/мин	Примечание
1	HCl (конц.)	—	20–30	0,1–0,15	Кислые растворы
2	HCl (конц.) Глицерин	500 мл 500 мл	20	0,08	
3	HCl (конц.) CaCl ₂ (безводный)	0–150 г/л 1200–1400 г/л	20–80	—	
4	HCl (конц.) ZnCl ₂ MgCl ₂ CaCl ₂	0,33 г/л 440 г/л 215 г/л 170 г/л	20–80	—	
5	Насыщенный раствор AlCl ₃	—	20	0,03–0,15	

№ п/п	Состав растворов	Содержание компонентов	Температура раствора, °С	Скорость травления, мкм/мин	Примечание
6	ZnCl ₂ AlCl ₃ · 6H ₂ O	1135 г/л 338 г/л	20	—	Кислые растворы
7	HCl (конц.) CH ₃ COOH (конц.) N ₂ H ₄ · 2HCl	2 мл 100 мл 3 г	110–118	—	
8	Ce(SO ₄) ₂ HNO ₃ (конц.) H ₂ SO ₄ (конц.)	55–100 г/л 160 г/л 0–7 г/л	25–50	0,08–0,25	
9	Ce(SO ₄) ₂ HClO ₄ (70%)	164,5 г/л 43 мл/л	20–50	—	
10	Ce(SO ₄) ₂ HNO ₃ (конц.)	30 г/л 220 г/л	25–30	—	
11	K[Fe(CN) ₆] NaOH	333 г/л 500 г/л	20–80	0,025–0,1	Щелочные растворы
12	K[Fe(CN) ₆] Na ₂ SiO ₃	200–350 г/л 50–57 г/л	20	—	
13	KMnO ₄ KOH	20–60 г/л 20–30 г/л	40	0,04	
14	KMnO ₄ Na ₂ SiO ₃ Na ₃ PO ₄	40–60 г/л 50–57 г/л 50–52 г/л	20	0,04–0,14	

Следует отметить, что при растворении слоев хрома в растворах необходима их активация с помощью цинка или алюминия, которые можно использовать в виде гранул или проволоки.

Травление пленок хрома в щелочном растворе перманганата калия можно представить уравнением.



Важно подчеркнуть, что скорость растворения пленок хрома в значительной мере зависит от методов их нанесения. Например, пленки хрома, получаемые пиролизом металлоорганических соединений, обладают чрезвычайно высокой химической стойкостью, что обусловлено содержанием карбидов переменного состава (подобные пленки могут содержать до 2% углерода). Это приводит к необходимости использования электрохимического метода растворения, при котором травление хромовых слоев проводится в инертных растворах, в частности в растворах органических кислот: винной, щавелевой и т. д.

3.4.3. Травление меди и ее сплавов

Для травления меди и ее сплавов применяются травители на основе хлорного железа, персульфата аммония, хлорида меди, хромовой кислоты, перекиси водорода и щелочного раствора гипохлорита натрия.

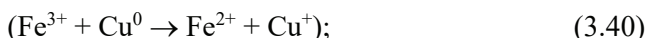
Химическое растворение медных покрытий в большинстве травителей происходит в две стадии:



Травильные растворы для тонких пленок меди содержат:

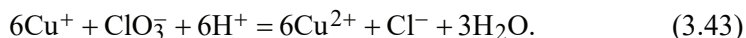
1. Окислитель, обеспечивающий протекание стадии 1. Это чаще всего растворы, содержащие ионы Cu^{2+} : растворы CuCl_2 , CuSO_4 ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с концентрацией 0,1–1,2 моль/л; ионы Fe^{3+} : растворы FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Реакции травления описываются уравнениями:



2. Окислитель, обеспечивающий протекание стадии 2. Это перекись водорода, ионы ClO_3^- .

Например:



Для ускорения перехода $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в травильные растворы добавляют избыток хлор-ионов (Cl^-) и бром-ионов (Br^-) в виде HCl , HBr или NaCl , способствующих растворению соединений однозарядной меди Cu^+ с образованием комплексных соединений.

3. Комплексообразующий компонент, связывающий образующиеся ионы Cu^{2+} в слабодиссоциирующие прочные комплексные ионы. Это водный раствор аммиака (при $\text{pH} = 9\text{--}13$) либо некоторые органические соединения: алкилен-амины, окси- или аминокарбоновые кислоты, полиспирты и полиамины (при $\text{pH} = 4\text{--}13$).

4. Прочие компоненты, добавление которых индивидуально для каждого случая травления. Так, при изготовлении печатных плат травильные растворы содержат растворимые соли молибдена, вольфрама или ванадия, исключающие подтравливание оловянных маскирующих слоев, или, например, с целью улучшения краевого разрешения при травлении меди и ее сплавов в травильный раствор на основе 10–15%-ного раствора азотной кислоты вводят ингибитор — белковые вещества кукурузы.

Травление меди в растворах CuCl_2 и FeCl_3 отмечается высокими скоростями.

Часто травление пленок меди осуществляют с использованием одного окислителя — персульфата (соли надсерной кислоты) — на обеих стадиях процесса. В этом случае травильный раствор имеет следующий состав:

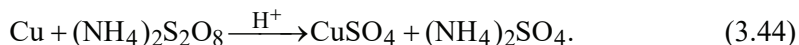
Персульфат аммония — до 250 г/л;

Хлорид ртути — 2 г/л;

H_2SO_4 — 50 г/л;

Тиомочевина или ее производные — 10 г/л.

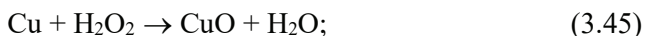
Использование этого раствора обеспечивает высокую скорость травления без выделения газов. Процесс травления в этом случае выражается суммарным уравнением:



Недостатком персульфата аммония является значительное подтравливание медных проводящих пленок, особенно при защите медных проводников серебром.

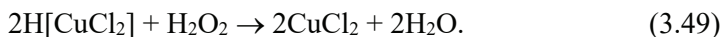
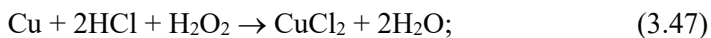
Это объясняется образованием электрохимической пары Cu–Ag. Для снижения подтравливания применяют специальные органические добавки, понижающие электрохимическую активность металлов.

Травление меди в растворе перекиси водорода проводится с добавлением серной или соляной кислот. В сернокислом растворе реакцию травления можно записать в следующем виде:



Кроме сульфата меди, другие побочные продукты при травлении не образуются.

В растворе соляной кислоты и перекиси водорода происходит непрерывная регенерация травящего компонента CuCl_2 :

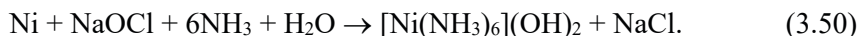


К преимуществам растворов на основе H_2O_2 следует отнести устойчивость в них большинства защитных пленок и возможность регенерации; к недостаткам — необходимость точного контроля состава раствора из-за опасности разложения H_2O_2 .

3.4.4. Травление никелевых слоев

Химическое растворение никелевых слоев с подложек различных металлов без растворения последних рекомендуется проводить в травителе, содержащем окислитель, комплексообразователь и активатор. Окислитель используют из ряда (NaOCl , KOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, LiOCl , NaBrO_3 , $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$) в количестве от 0,1 моль/л до насыщения. В качестве комплексообразующей добавки применяют одну из следующих аммонийных солей (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4F , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , а также NH_4OH), этилендиамин, глицерин, этиленгликоль, этилендиаминтетрауксусную кислоту, нитриттриуксусную кислоту и ее соли. Активаторами процесса в этом случае служат сульфиды (Na_2S , K_2S , CaS , BaS , MgS , Al_2S_3) и тиоцианаты, соли тиоуксусной кислоты, тиамины, тиокарбамины или их соли.

Например, растворение пленок никеля в растворе гипохлорита натрия в присутствии аммиака описывается уравнением



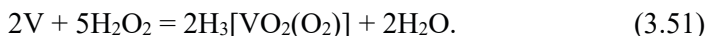
Для травли никеля с меди или ее сплавов в раствор вводят вещества, пассивирующие медь: тиокарбамид, диметилдитиокарбаминовую кислоту или фенилдитиокарбаминовую кислоту и их соли.

3.4.5. Травление пленок ванадия

Пленка ванадия (V) в технологии изготовления интегральных микросхем используется в качестве дополнительной маски для химического и плазмохимического травления толстых пленок диоксида кремния, поэтому химическое травление ванадия чаще всего заключается в вытравливании окон в пленке ванадия, защищенной маской фоторезиста, и в удалении пленки ванадия с поверхности пластин.

Пленки ванадия обычно травят в травителях на основе сильных окислителей: азотной кислоты или перекиси водорода.

Наиболее широкое применение для травления ванадия нашли растворы перекиси водорода в воде. Эти растворы обладают низкой вязкостью, хорошо смачивают поверхность ванадия и обеспечивают высокую воспроизводимость результатов. Скорость травления ванадия увеличивается с увеличением концентрации перекиси водорода в растворе. Данные по изменению скорости травления ванадия в зависимости от концентрации H_2O_2 приведены на рисунке 3.29. Травление ванадия в растворах перекиси водорода происходит с интенсивным газовыделением, при этом травящий раствор окрашивается в желто-зеленый цвет. Этот цвет обусловлен образованием дипероксоортованадиевой кислоты.



Дипероксоортованадиевая кислота, скорее всего, является стабилизатором перекиси водорода, поэтому растворы перекиси водорода при использовании их для травления ванадия достаточно устойчивы во времени.

Для травления V иногда используется и травитель, включающий ортофосфорную, азотную и уксусную кислоты. Обычно из-за высокой вязкости травителя травление ванадия в данном травителе интенсифицируется с помощью ультразвука. Растворы азотной кислоты в воде для травления ванадия с маской фоторезиста не применяются из-за низкой стойкости фоторезиста в HNO_3 .

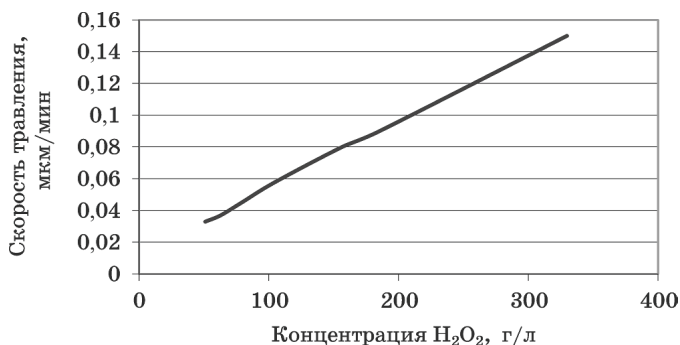


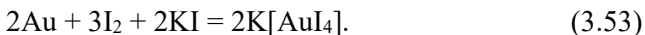
Рис. 3.29

Изменение скорости травления ванадия в зависимости от концентрации перекиси водорода

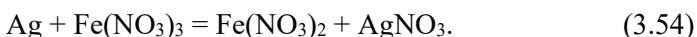
3.4.6. Травление многослойных покрытий

Примером многослойных покрытий являются структуры Cr–Au; Mo–Au; Cr–Ag–Au; Cr–Cu–Au; Ti–Ag–Cu.

Травление покрытий типа Cr–Ag–Au проводится следующим образом: наружный слой золота растворяется в бромной или йодной воде в присутствии соответственно бромидов или иодидов:



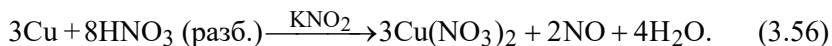
Слой серебра травится раствором нитрата железа (III):



Травление слоя хрома проводится в щелочном растворе $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



При создании омических контактов к полупроводниковым структурам используются трехслойные композиции металлов типа Ti–Ag–Cu. Локальное химическое травление такой композиции проводится через защитную маску фоторезиста. Для получения заданного рельефа травление слоя меди проводится в 10%-ном растворе HNO_3 с добавкой нитрита калия в качестве катализатора. Растворение медных пленок выражается уравнением

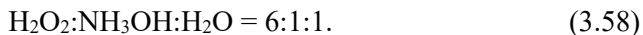


Нитрат калия разлагается азотной кислотой по уравнению



с образованием N_2O_3 , ускоряющего реакцию растворения медных покрытий.

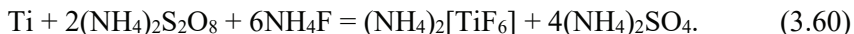
Пленки серебра с титанового подслоя травятся в растворе, содержащем перекись водорода, аммиак и воду в объемном соотношении:



Реакция в этом случае идет по уравнению



Пленки титана травятся в 40%-ном растворе H_3PO_4 или в растворе персульфата аммония с добавкой соответствующего фторида:



Достоинством вышеописанного травителя для титана является отсутствие взаимодействия его со слоем SiO_2 , на который обычно напыляют титан.

3.5. Электрохимическое травление пленок металлов

При создании наноструктур, ввиду того, что химическое травление в основном является изотропным и не позволяет получать строго вертикальных фронтов травления, в ряде случаев оно должно быть заменено на электрохими-

ческое травление, где ионы движутся направленно в соответствии с направлением электрического поля (рис. 3.30).

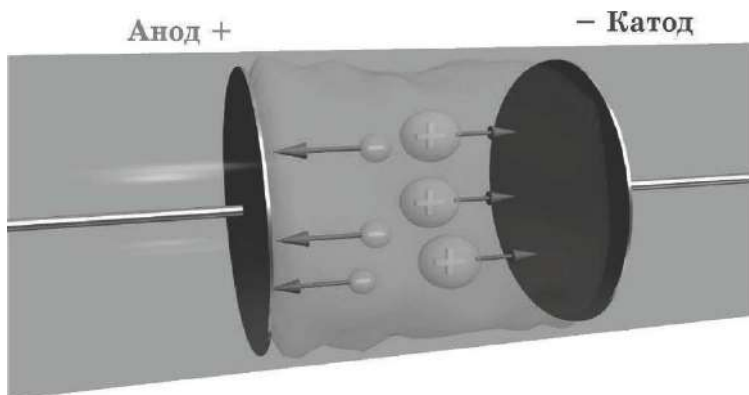


Рис. 3.30

Движение ионов при электрохимическом травлении

Поэтому электрохимическое травление позволяет подобно реактивному ионно-лучевому травлению получать фронт травления, близкий к вертикальному.

Прикладывая потенциал к металлу, покрытому резистивной маской, можно перенести рисунок на материал в более мягких травителях, чем при травлении в химически равновесных условиях. Платина, например, обычно травится в горячей царской водке ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$), воздействия которой не выдерживает практически ни один тип фоторезиста. Подавая потенциал 1,0 В, можно травить платину в разбавленной соляной кислоте, в которой все фоторезисты устойчивы.

Электрохимическому травлению подвергаются однослойные и многослойные металлические структуры. При электрохимическом травлении общие требования к травителям такие же, как и в случае химического травления: селективность, краевое разрешение, контролируемая скорость.

В электрохимии селективность травления пленок обеспечивается разностью стандартных электродных потенциалов металлов в используемых электролитах. Растворы при электрохимическом травлении многослойной структуры выбираются таким образом, чтобы электродные потенциалы травления верхних пленок и подслоя значительно отличались друг от друга. Окончание электрохимического травления пленки можно точно зафиксировать по резкому спаду тока.

Скорость травления при электрохимическом травлении регулируется изменением плотности тока.

Интенсивность электролитического растворения пленок зависит от их структурных особенностей, поскольку они определяют такие параметры, как удельное сопротивление и напряжение.

Электрохимическое травление металлов быстрее химического, так как протекает за счет энергии внешнего источника тока.

При электрохимическом травлении в основном используются электролиты, не содержащие агрессивных компонентов: водные растворы солей и рас-

творы органических соединений. В таблице 3.11 приведены составы растворов для электрохимического травления некоторых тонких металлических пленок, используемых в технологии микроэлектроники.

Таблица 3.11

Раствор электролитов для электрохимического травления некоторых металлов

Наименование пленки металла	Состав электролита
Au	KCl (0,5 моль/л)
Cr	H ₂ C ₆ O ₆ (0,02–0,5 моль/л)
Ti	NH ₄ F (0,1–0,5 моль/л)

Метод электрохимического травления нашел широкое применение благодаря возможности управления скоростью травления путем изменения плотности тока и соответственно четкого регулирования линейных размеров элементов микросхем.

Можно привести следующие примеры электрохимического травления металлических пленок.

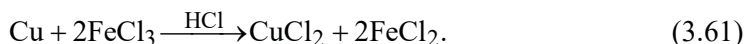
Электрохимическим методом травят пленки вольфрама, нанесенные на кремниевую подложку. Электролит для этих целей состоит из равных объемов 10%-ных растворов едкого калия и K₃[Fe(CN)₆]. В такой электролит в качестве поверхностно-активного вещества добавляют 20%-ный водный раствор эфирполиалкиленгликоля в количестве 5% от объема всего раствора. Травление проводится при 20°C и анодной плотности тока 100 мА/см². Скорость травления пленки составляет 0,96 мкм/мин. После нарушения электрического контакта отдельных участков между собой пленка продолжает травиться химическим путем. Скорость химического травления вольфрамовых покрытий в два раза ниже скорости анодного травления.

Пленки тантала, а также нитрида и оксида тантала можно растворить в электролите, состоящем из 30%-ного раствора КОН или NaOH и 30–35%-ного раствора перекиси водорода, взятых в соотношении 10:1. Перед приготовлением электролита раствор щелочи нагревают до 90°C. Указанный электролит характеризуется тем, что практически не воздействует на пленку SiO₂ и обеспечивает высокую скорость травления, вплоть до 1000–2000 Å/мин.

Электрохимическим способом можно проводить селективное травление трехслойной структуры Cu–Ag–Ti. В этом случае медные пленки травят в растворах CuSO₄ или Cu₃(PO₄)₂, серебряные — в растворе AgNO₃, а титановые — в водном растворе фторида аммония.

Большой практический интерес представляет комбинированное травление тонких металлических пленок в производстве микросхем. При этом пленки, нанесенные непосредственно на диэлектрические подложки, растворяют по определенному рисунку электрохимическим методом. После нарушения электрического контакта между отдельными участками пленки она дополнительно травится химическим методом. Примером комбинированного травления пленок является оригинальный метод снятия тонких слоев контролируемой толщины с поверхности меди путем анодного окисления с последующим растворением оксида меди.

Комбинированное травление слоев меди применяется при проведении прецизионного травления печатных плат. Вначале проводят электрохимическое травление в растворе ортофосфорной кислоты, а затем химическое травление в растворе хлорного железа.



3.6. Плазмохимическое травление

Плазмохимическое травление относят к классу «сухой» химии. При этом реактивный газ входит в модуль травления и омывает пластины (рис. 3.31).

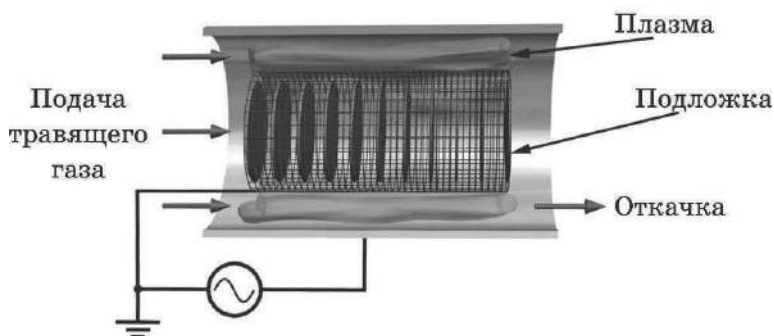


Рис. 3.31

Травление пластин в потоке реактивного газа

Для повышения химической активности газа струю возбуждают плазмой. Плазма генерирует свободные радикалы и ионы для бомбардировки поверхности. Поэтому в процессе травления участвуют как химический, так и физический процесс (рис. 3.32). Это сказывается на ряде параметров травления и, в частности, на профиле травления (рис. 3.32).

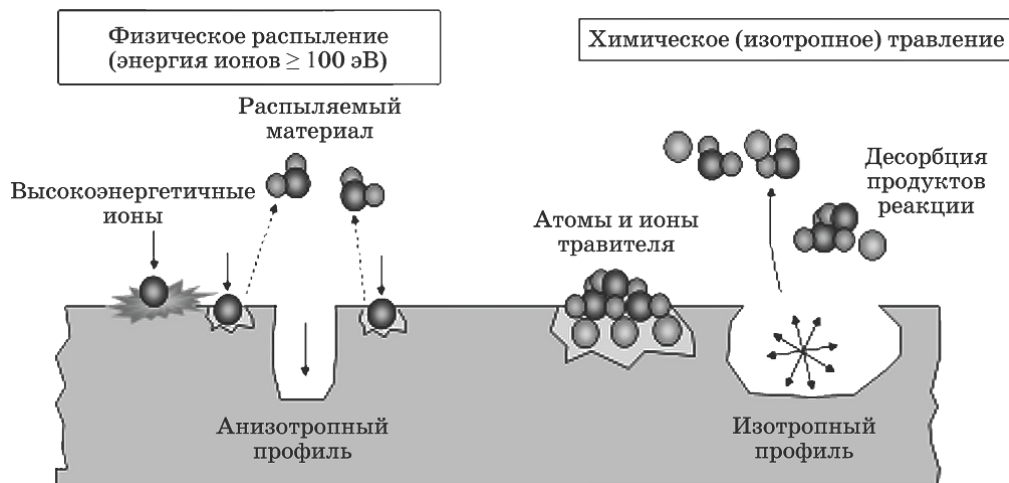


Рис. 3.32

Сравнение результатов физического и химического травления

Плазмохимическое травление, стимулированное низкоэнергетической ионной бомбардировкой, позволяет получать достаточно глубокие структуры с практически прямоугольными стенками (рис. 3.33). Однако при этом возможно паразитное распыление фоторезиста, оседающего на стенки вытравливаемого рельефа в виде полимерной пленки. Генерация свободных радикалов и ионов плазмой представлена на рисунке 3.34.

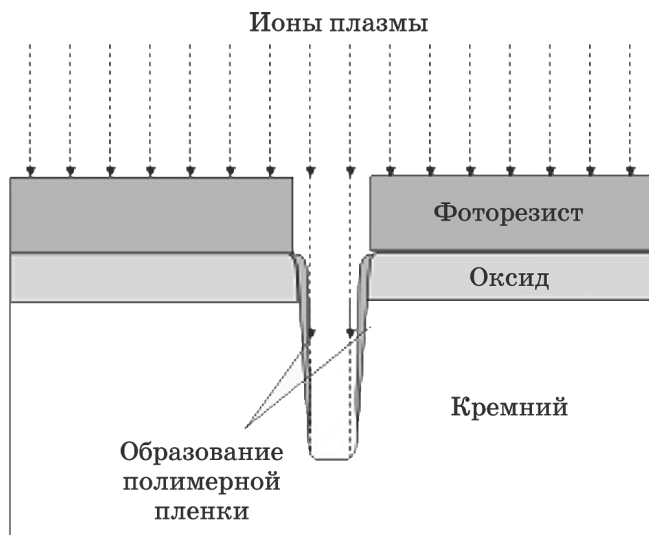


Рис. 3.33

Типичный профиль размерного плазмохимического травления



Рис. 3.34

Генерация свободных радикалов и ионов плазмой

Структура устройства плазменного модуля травления приведена на рисунке 3.35.

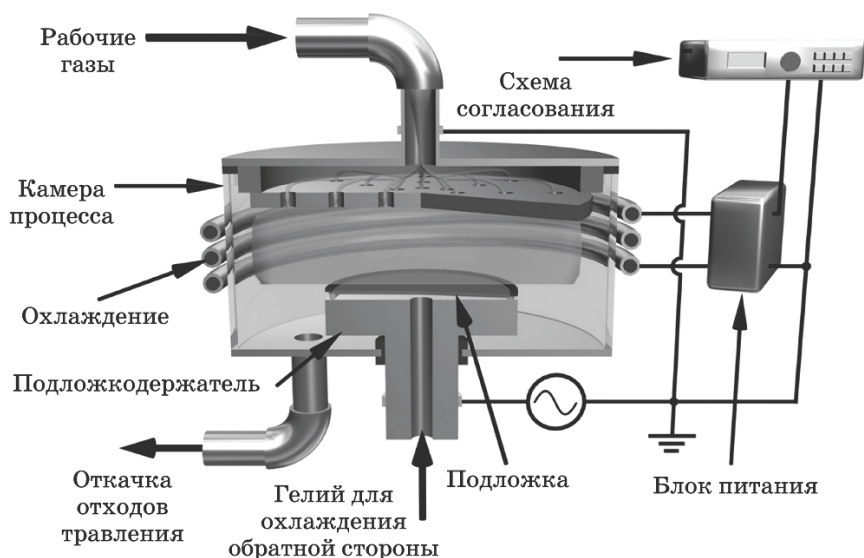


Рис. 3.35

Структура плазменного модуля травления

Цикл плазменного травления представлен на рисунке 3.36.

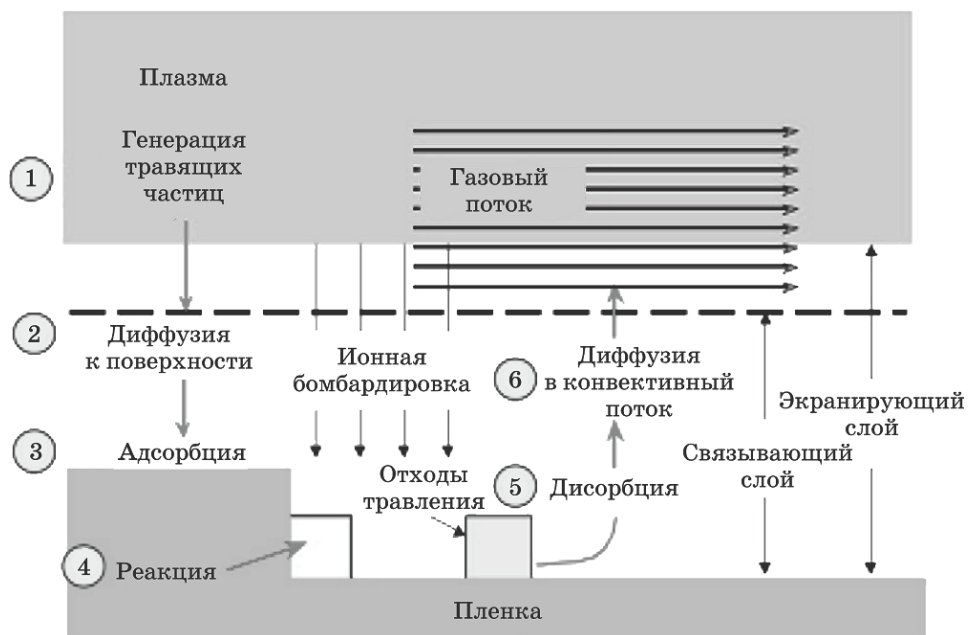


Рис. 3.36

Цикл плазменного травления

Основные критерии плазменного травления представлены на рисунке 3.37.

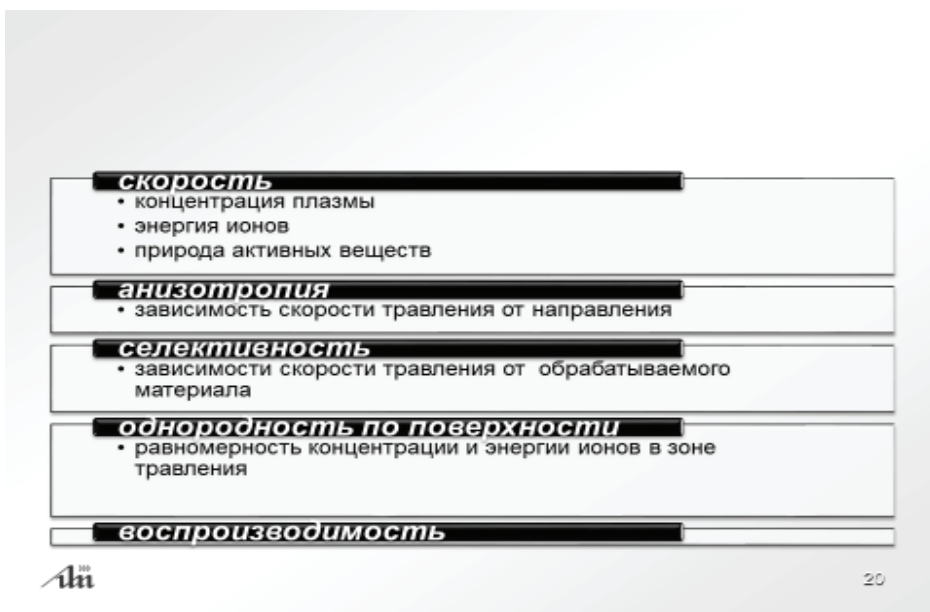


Рис. 3.37

Основные критерии плазменного травления

Контроль однородности травления определяется неразрушающими измерениями по контрольным точкам (рис. 3.38).



Рис. 3.38

Контроль однородности профиля травления

Основные требования к процессу глубокого плазмохимического травления представлены на рисунке 3.39.

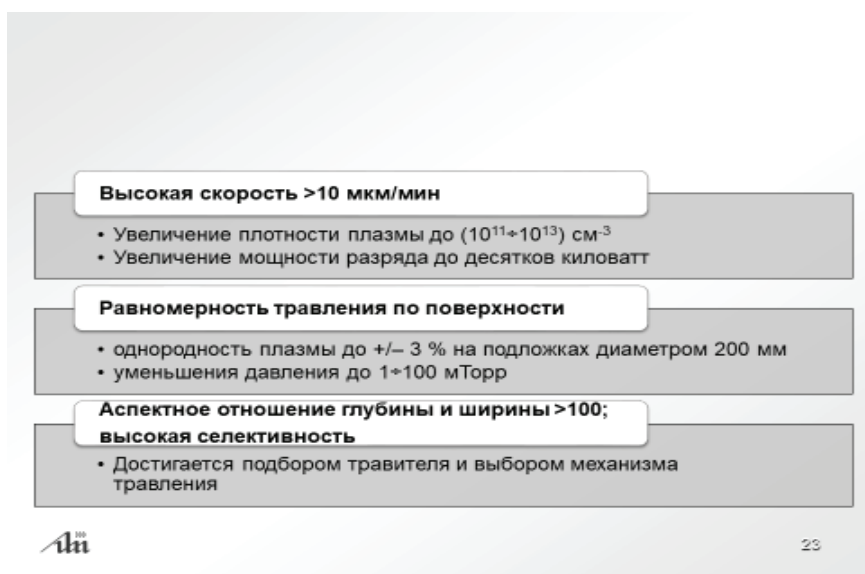


Рис. 3.39

Основные требования к процессу глубокого плазмохимического травления

Характеристики основных устройств плазмохимического травления представлены на рисунке 3.40.

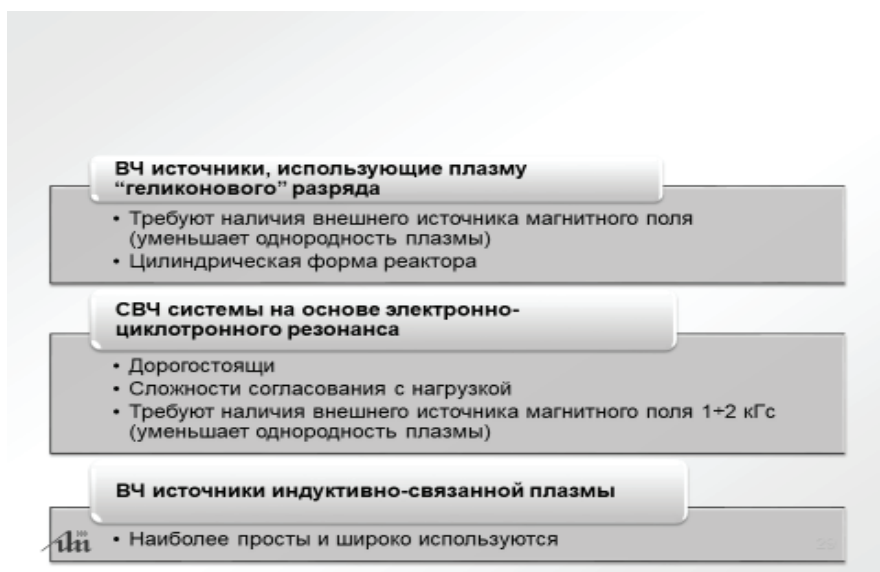


Рис. 3.40

Характеристики основных устройств плазмохимического травления

Исходя из информации рисунка 3.40, рассмотрим ВЧ-источники индуктивно связанной плазмы.

Цилиндрический источник индуктивно связанной плазмы представлен на рисунке 3.41.

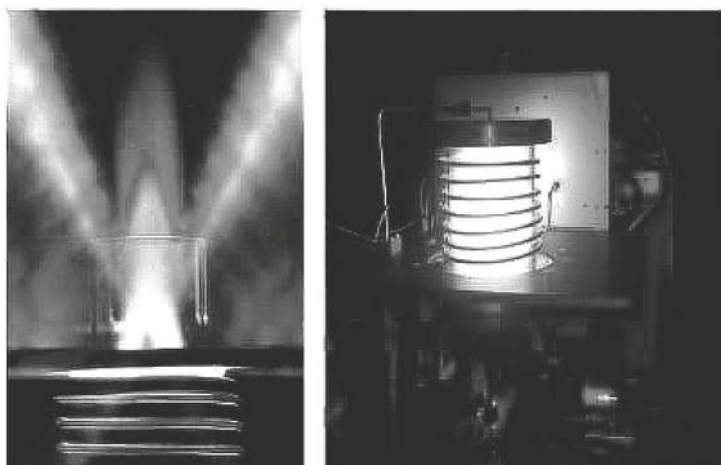


Рис. 3.41

Цилиндрический источник индуктивно связанной плазмы

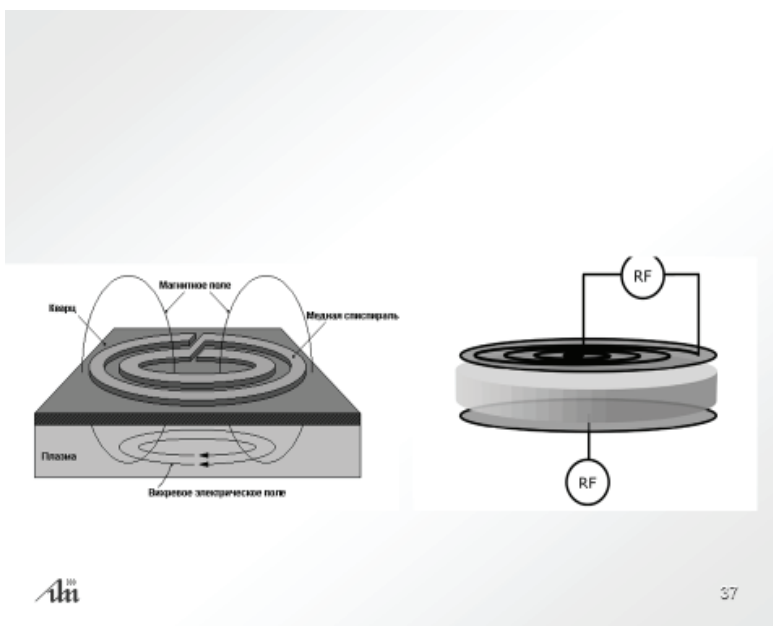
Однако такой источник обладает определенными недостатками (рис. 3.42).



Рис. 3.42

Недостатки цилиндрического источника индуктивно связанной плазмы

Более современным является плоский источник индуктивно связанной плазмы (рис. 3.43).



100

37

Рис. 3.43

Плоский источник индуктивно связанной плазмы

Несомненные достоинства плоского источника исходят из однородных азимутальных проекций магнитного и электрического полей (рис. 3.44, 3.45). Это обеспечивает равномерное на большой площади индуктивно связанной плазмы (рис. 3.46).

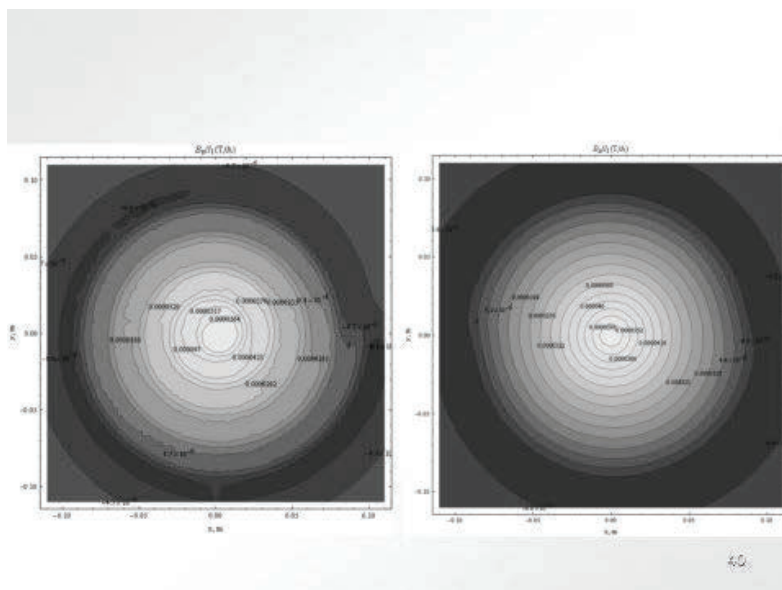


Рис. 3.44

Азимутальная проекция магнитного поля

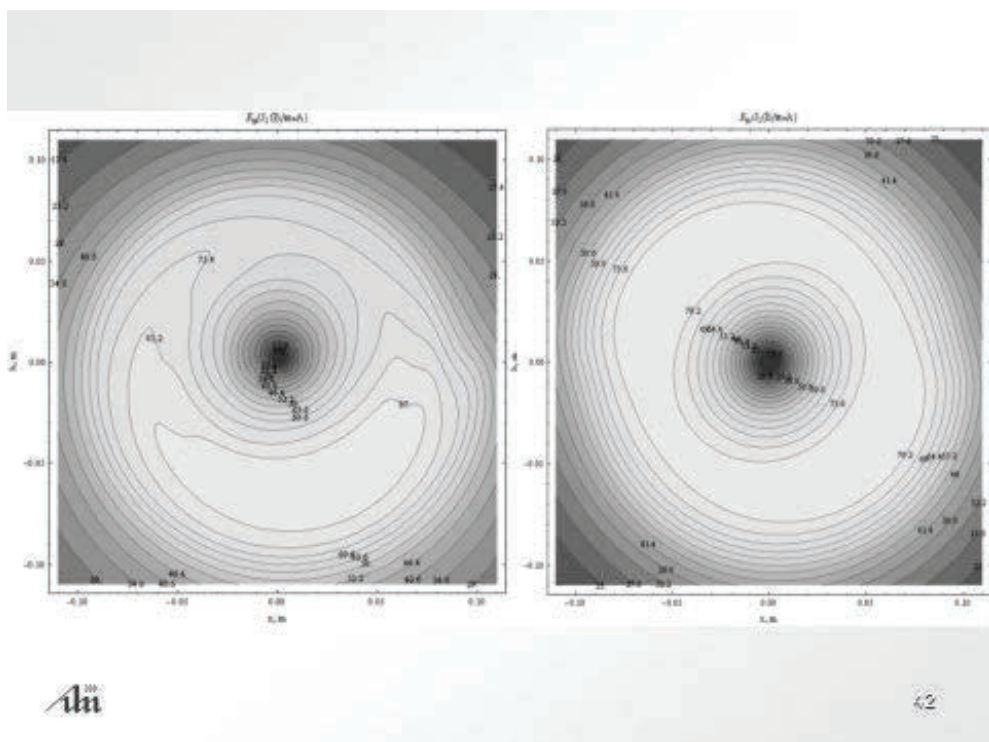


Рис. 3.45
Азимутальная проекция электрического поля

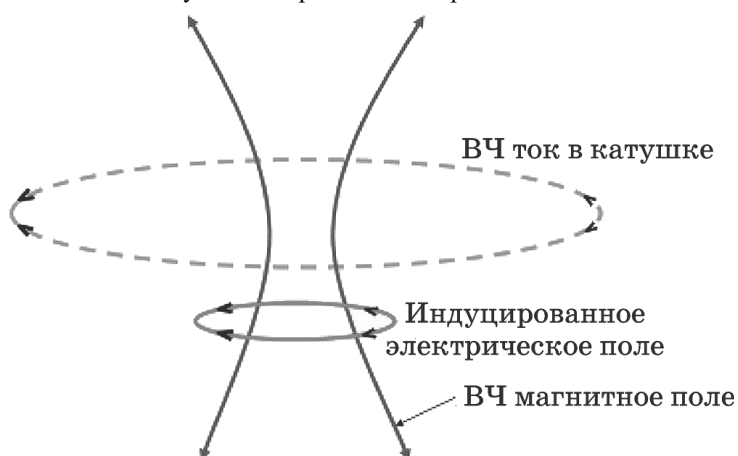


Рис. 3.46
Формирование индуктивно связанной плазмы

Качество размерного травления плотной компоновки канавок плоским источником видно из рисунков 3.47 и 3.48.

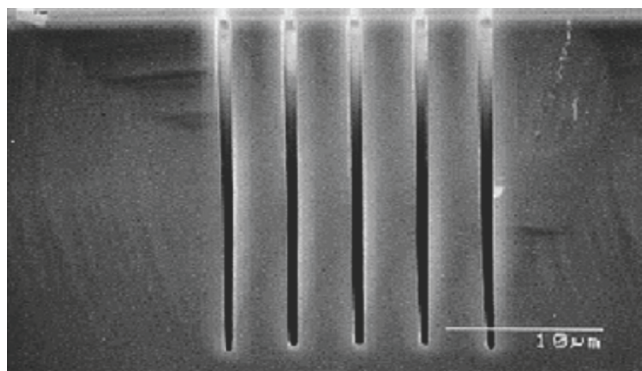


Рис. 3.47
Отношение глубины к ширине $> 50:1$

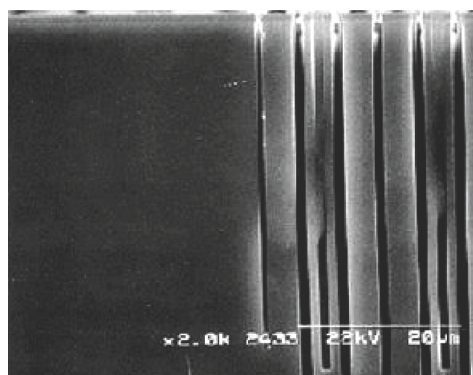


Рис. 3.48
Отношение глубины к ширине $> 90:1$

ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК

Нанесение пленок химическими методами возможно следующими способами: химическое осаждение из жидкой фазы, электрохимическое осаждение из жидкой фазы, нанесение химическим испарением из газовой фазы. В производстве микронанoeлектронных элементов используются все три в основном для создания слоев металлизации, полупроводников и диэлектриков.

4.1. Химическое осаждение пленок металла

Осаждение металла контролируется процессом химического восстановления, катализируемого осажденным металлом или сплавом:

- процесс осаждения является автокаталитической реакцией;
- электроны генерируются по месту реакции (рис. 4.1).

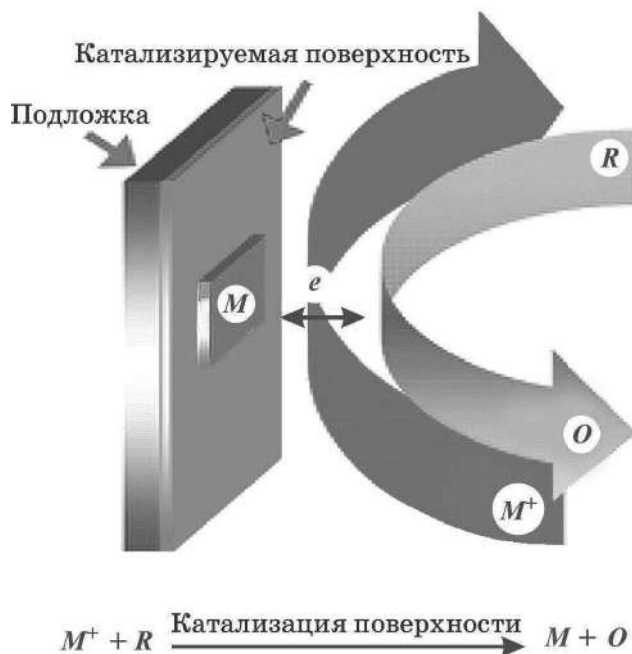


Рис. 4.1

Схематическое изображение процесса химического покрытия

Осаждение покрытия металла возможно на непроводящей подложке, при этом качество покрытия не зависит от геометрии подложки. Общепринятый состав и роль каждого компонента представлены на рисунке 4.2.

Ключевые положения метода химического осаждения:

- осаждение металла контролируется процессом химического восстановления, катализируемого осажденным металлом или сплавом;
- процесс осаждения является автокаталитической реакцией;
- электроны генерируются по месту реакции.

Химическое осаждение	
Состав электролита	Функции
Соль металла	Регулятор pH Улучшает адгезию, снижает поверхностное натяжение
Восстановитель	
Буфер	
ПАВ	Предотвращает разложение электролита
Стабилизатор	
Вода	

Рис. 4.2

Состав раствора осаждения

При этом осаждение металла возможно на непроводящую подложку (важно для производства ГИС) и не зависит от геометрии подложки.

Осаждение меди.

Рассмотрим на примере осаждения медного покрытия конкретные реактивы указанных компонент.

Восстановитель: фенолформальдегид, диметиламинборан (DMA), гипофосфит натрия.

Комплексообразователь: тартрат натрия калия (соль Рошель), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЕТДА), гликолевая кислота, триэтаноламин, кислород.

Стабилизатор: мочевины, 2-меркаптобензотиазол, диэтилдитиосарбамат, пятиокись ванадия.

Регулятор pH: цианид, проприонитрил, О-фенантролин.

Последовательность процесса осаждения представлена на рисунке 4.3.

Последовательность процессов химического осаждения	
Подготовка поверхности	Отмывка, обезжиривание Микротравление Активация: SnCl_2 , затем Pd
Химическая реакция	$\text{CuSO}_4 + 2\text{HCHO} + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu} + 2(\text{HCO})_2\text{Na} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Рис. 4.3

Последовательность процессов химического осаждения меди

Процесс разложения формальдегида:

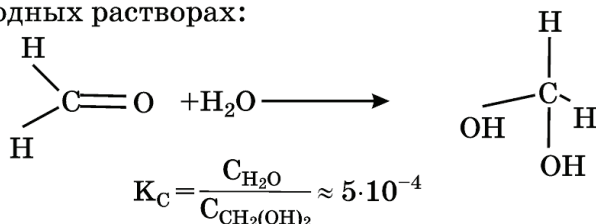


$$E = 0,32 - 0,12 \text{ pH}.$$

В процессе нанесения происходит образование мелких частиц меди на частичках палладия. Каталитическое действие оказывают Pd и Cu. Процесс из каталитического переходит в автокаталитический. Восстановление меди на Pd и Cu происходит по двум различным механизмам: Pd — по химическому, Cu — по непосредственному переносу электронов от восстановителя к восстанавливаемым ионам. Катализатор снижает стабильность промежуточного продукта взаимодействия (комплекс «восстановитель — восстанавливаемый ион»), вызывает деструкцию частицы восстановителя. Происходит образование активного продукта, реагирующего с повышенной скоростью с восстанавливаемым ионом.

Механизм химического осаждения происходит по схеме, показанной на рисунках 4.4a, б.

- В водных растворах:



- В щелочной среде метиленгликоль диссоциирует с образованием аниона $\text{CH}_2(\text{OH})_2^-$; $\text{p}K = 13,3$.
- Следовательно, в растворах химического меднения формальдегид в виде метиленгликоля и его аниона.

Рис. 4.4a

Механизм химического осаждения меди

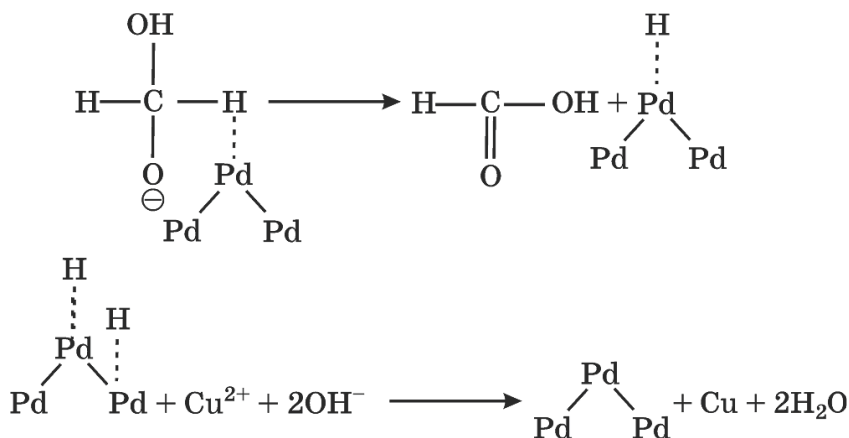
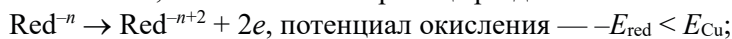


Рис. 4.4б

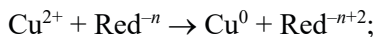
Динамика осаждения меди из химического раствора происходит по схеме:
— соль Cu — медь восстанавливается



– восстановитель, окисленный на границе раздела



– суммарная реакция



$$\Delta E = E_{\text{Cu}} + E_{\text{red}} > 0 \rightarrow \Delta G = -2q\Delta E < 0.$$

В промышленности наиболее востребованным является раствор меднения на основе гипофосфита натрия.

Его состав:

мМ CuSO_4 52 мМ цитрат натрия, 2 мМ NiSO_4 ;

100 мМ гипофосфит натрия;

мМ борная кислота;

pH = 9,2 NaOH;

рабочая температура раствора 65°C, активатор — NiSO_4 ;

Другой раствор меднения на основе гипофосфита натрия имеет состав:

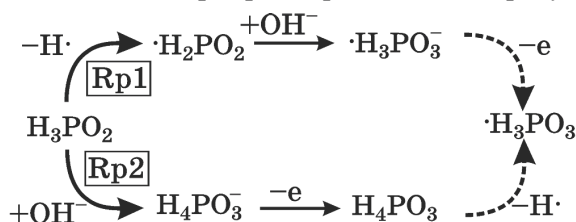
25 мМ CuSO_4 , 52 мМ, цитрат натрия, 2 мМ NiSO_4 , 100 мМ гипофосфит натрия, 150 мМ борная кислота;

pH = 9,2 NaOH;

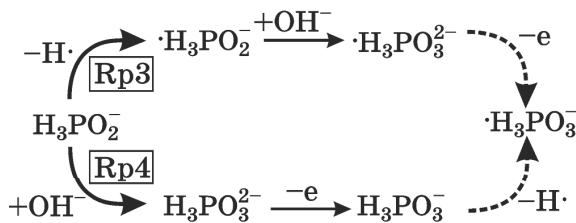
рабочая температура раствора 65°C;

активатор — NiSO_4 .

Механизм окисления гипофосфита представлен на рисунке 4.5.



а) в кислой среде



б) в щелочной среде

Рис. 4.5

Механизм окисления гипофосфита

Зарождение и рост островков представлены на рисунках 4.6, 4.7.

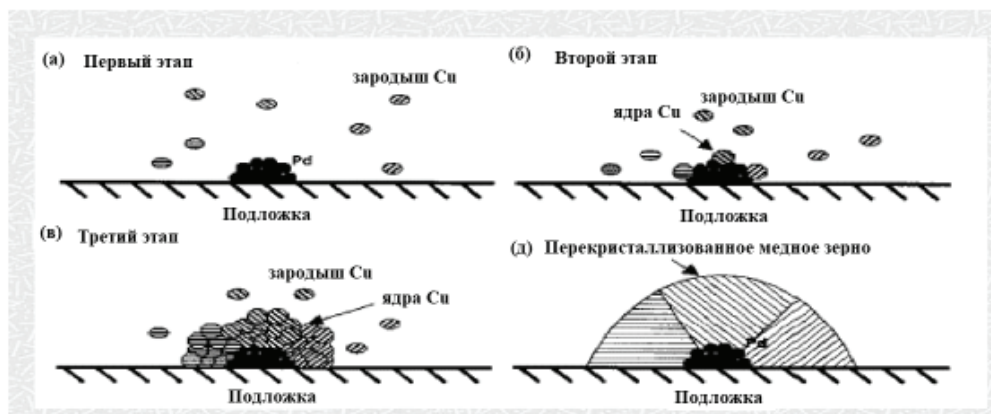


Рис. 4.6
Зародышеобразование меди

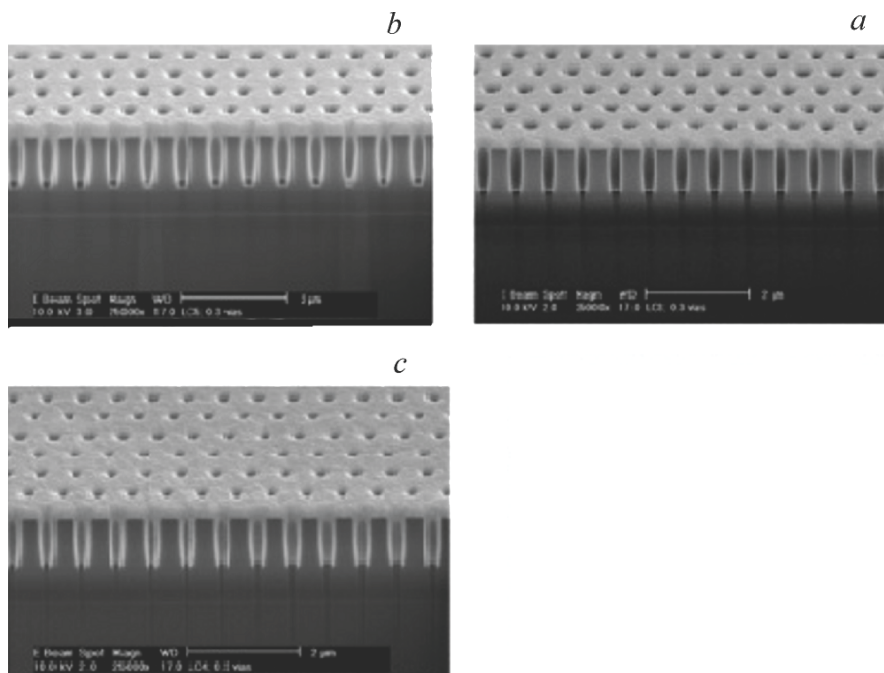


Рис. 4.7
3D-рост медной пленки

Ячейка химического осаждения представлена на рисунке 4.8. (Это ячейка для химического осаждения металла М из водного раствора МА и восстановителя Red. Один электрод и нет источника питания!)

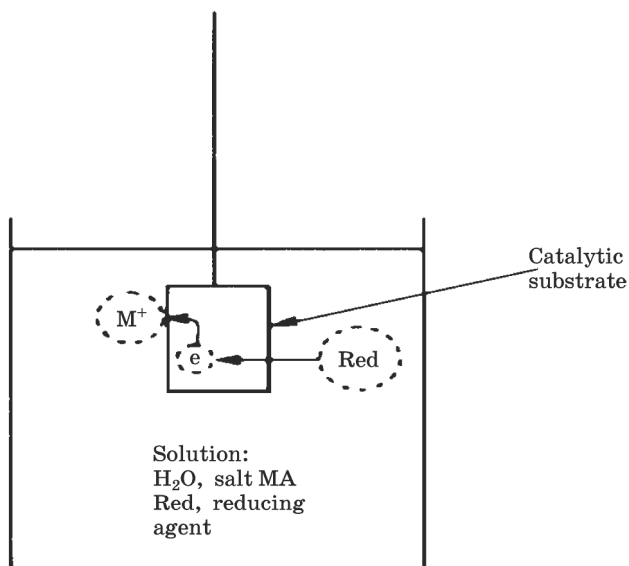


Рис. 4.8
Ячейка химического осаждения

Основными процессами при химическом осаждении являются:

1. Реакция замещения металла:

- окисление $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^-$, анодный, $E^0 = 0,76 \text{ В}$;
- восстановление $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$, катодный, $E^0 = 0,34 \text{ В}$;
- суммарная реакция $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{Cu}^0$, $E^0 = 1,1 \text{ В}$;
- ограничение по толщине составляет 1–3 мкм.

2. Автокаталитическое осаждение:

- селективное восстановление ионов металла только на каталитической поверхности подложки, погруженной в водный раствор ионов металла, с последующим осаждением на подложку посредством каталитического действия самого осадка.

Каталитической поверхностью может быть сама подложка S или каталитические ядра металла M' , диспергированные на некаталитической поверхности подложки. Именно восстановитель Red является источником электронов. При химическом осаждении реакции восстановления $M_{\text{раствор}}^{Z+}$ и окисления Red протекают на одном и том же электроде, на той же границе раздела «электрод — электролит». При химическом осаждении имеется статистическое деление каталитических центров на анодные и катодные. Поскольку эти каталитические центры являются частью одного и того же металла (подложки), между ними существует поток электронов.

Сравнительная оценка электролитического и химического осаждения представлена на рисунке 4.9.

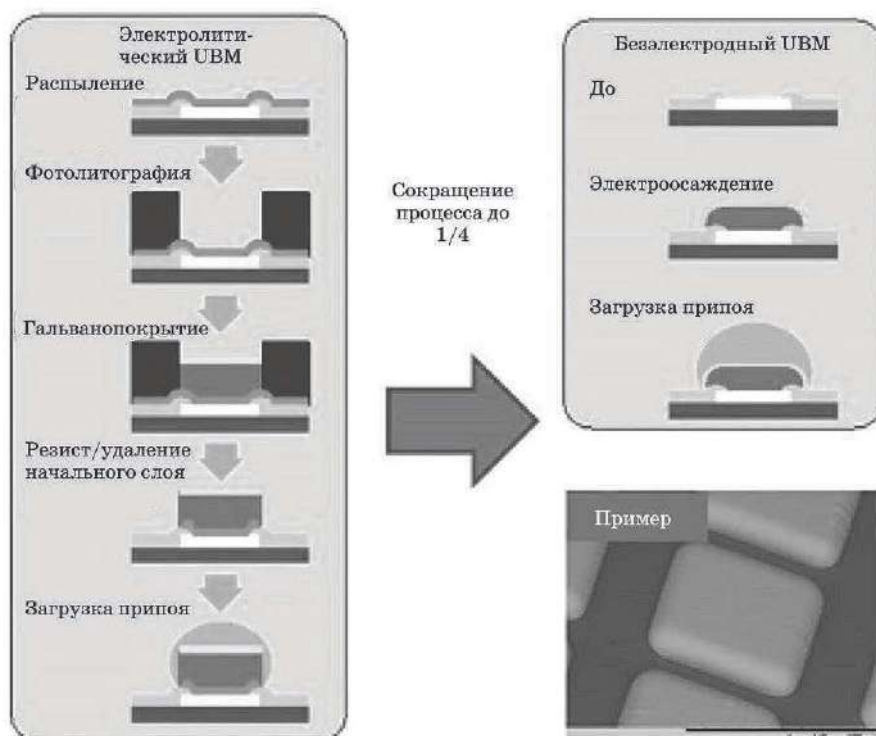


Рис. 4.9

Сравнительная оценка методов электролитического и химического осаждения

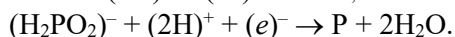
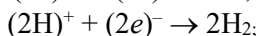
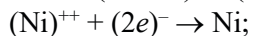
Преимущества метода химического осаждения: не требуется очерчивания области пайки (вакуумное осаждение металла, фотолитография, травление по маске), не ограничивается размер подложки, малые капитальные вложения, снижение затрат на оплату персонала.

Химическое осаждение никеля.

Электрохимическое осаждение никеля происходит по схеме:

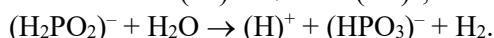
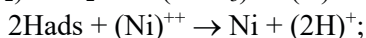
окисление гипофосфита → электроны → восстановление Ni^{2+} и H^+ .

Поэтапно это выглядит как:



Атомный водородный механизм осаждения никеля происходит по схеме: каталитическая дегидратация гипофосфита → выделение водорода.

Поэтапно это выглядит как:



Механизм химического осаждения никеля на цинк представлен на рисунке 4.10.

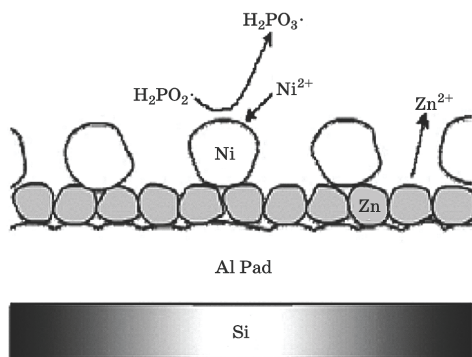


Рис. 4.10

Химическое осаждение никеля на цинк

Химическое осаждение серебра.

Механизм осаждения сводится к реакции *серебряного зеркала*.

Поэтапно это выглядят как:



Восстановление ионов серебра происходит из раствора $AgNO_3$.

Состав раствора: 0,03/М/л + NH_4OH (1,95) + $NaOH$ (0,38).

В раствор вводят дендримеры — молекулы углеводов, окисленные до кислоты или аминопроизводных за счет азотосодержащих соединений различной степени окисления (NO_3 или NH_4).

Технологический маршрут осаждения представлен на рисунке 4.11.

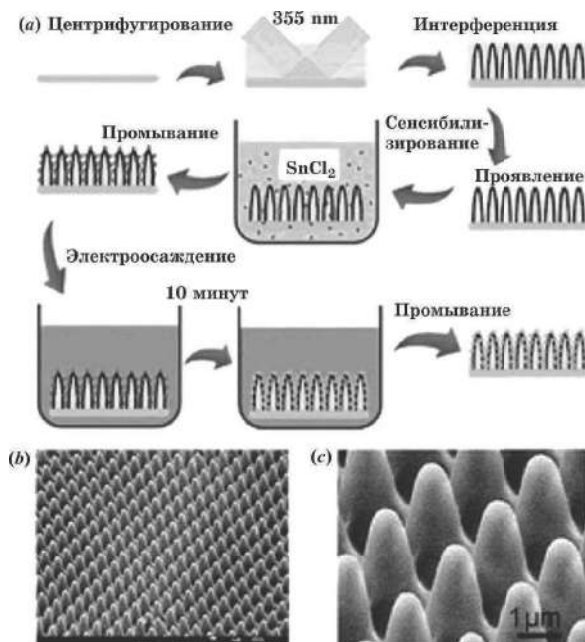


Рис. 4.11

Технологический маршрут осаждения серебра при создании микроиголок

Химическое осаждение цинка.

Принцип осаждения представлен на рисунке 4.12.

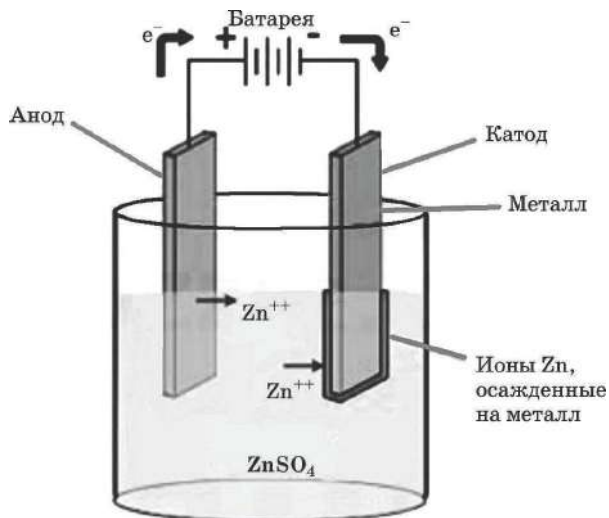


Рис. 4.12

Химическое осаждение цинка

Осаждение покрытия методом погружения.

Принцип метода представлен на рисунке 4.13.

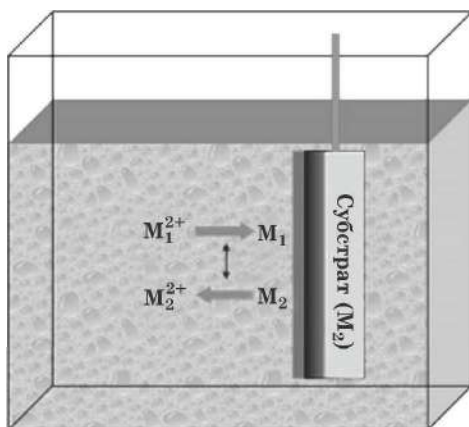


Рис. 4.13

Осаждение покрытия методом погружения

Принцип метода погружения сводится к следующему (например, покрытие цинка медью): при погружении Zn в раствор сульфата происходит анодное окисление Zn : $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ ($E_0 = 0,76$ — окисление) и катодное восстановление Cu : $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ ($E_0 = +0,34$ эВ восстановление).

В итоге медь покрывает цинк.

Рисунок 4.14 показывает разницу между методами химического осаждения и осаждения погружением.

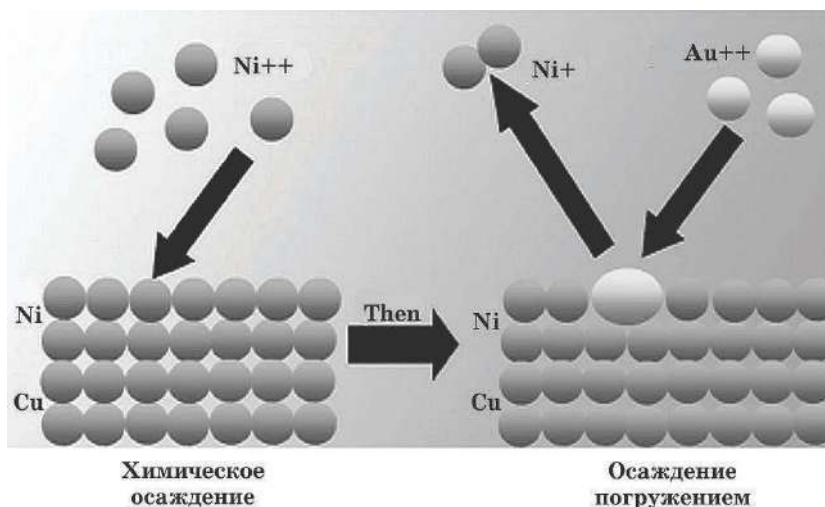


Рис. 4.14

Химическое осаждение и осаждение погружением

4.2. Электрохимическое осаждение металлов и сложных полупроводников

Катодное осаждение подчиняется основным принципам электрохимической кинетики, основанных на законах Фарадея.

Механизм электропереноса в растворе осуществляется посредством электрически заряженных частиц — ионов. При подаче потенциала положительные ионы (катионы) движутся в направлении катода, а отрицательные (анионы) — в направлении анода (рис. 4.15).

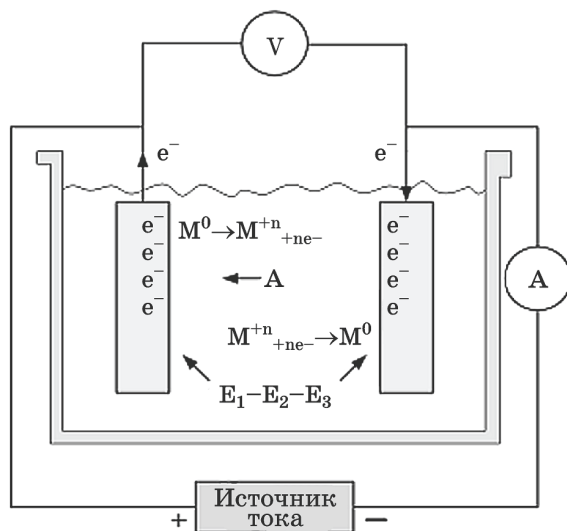


Рис. 4.15

Схема электрохимического осаждения

Электролит содержит дополнительные компоненты, влияющие на этот процесс.

$$E = E_1 + E_2 + E_3.$$

E_2 — потенциал для преодоления сопротивления электролита и подчиняется закону Ома; это может быть единственный потенциал, если в ЭХ процесс вовлечен один электрод. E_1 и E_3 — потенциалы на электродах для поддержания электролиза, если ток превышает потенциал одного электрода.

Дополнительное напряжение называется поляризацией (перенапряжением), которая увеличивается с увеличением тока.

Перенапряжение требуется для преодоления потенциального барьера на границе электрод/электролит.

Разницу между анодными и катодными реакциями поясняет рисунок 4.16.

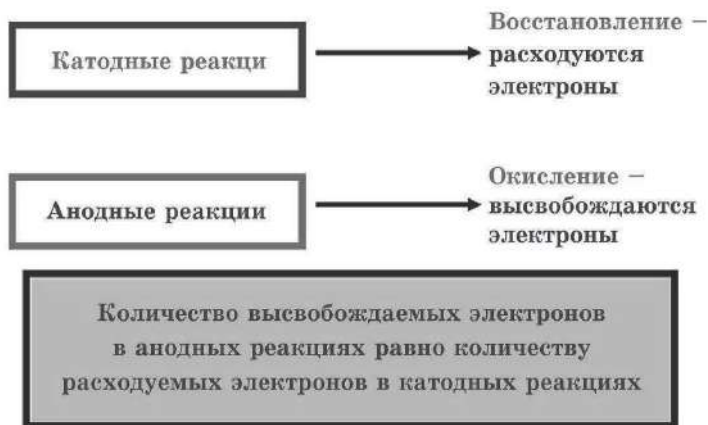


Рис. 4.16

Разница между катодными и анодными реакциями

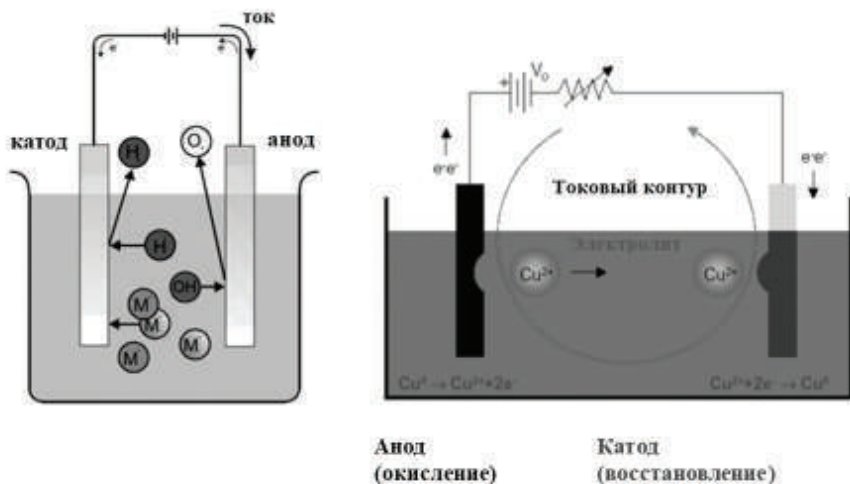


Рис. 4.17

Окисление-восстановление электродов

Законы Фарадея связывают ток, время и эквивалентный вес металла с весом осадка и могут быть сформулированы следующим образом:

1. Количественное химическое изменение на электроде прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор.

2. Количества различных веществ, образующихся на электроде при помощи данного количества электричества, пропорциональны их химическим эквивалентным весам.

Зависимость толщины h осаждаемого слоя металла от величины плотности тока при электролизе определяется как

$$h = it(V_m/zF),$$

где $i = I/S$ (I — общий ток; S — площадь всей покрываемой поверхности) и длительности электролиза t : $h = it(V_m/zF)$, где V_m — объем одного моля металла.

Для получения 1 атома металла требуется перенос z электронов, т. е. ze , а для получения 1 моля металла — соответственно заряда $zN_Ae = zF$ кулонов, где N_A — число Авогадро; $F = N_Ae$ — число Фарадея, равное 96 485 Кл.

При прохождении количества электричества Q кулонов будет получена масса металла, равная (в г): $M = QA/zF$, A — атомная масса металла. $W = it(V_m/zF)$ W — толщина слоя металла; $i = I/S$ (I — общий ток; S — площадь покрываемой поверхности); t — время; V_m — объем 1 моля вещества.

Выходом по току называют долю электрического заряда, затраченного на образование основного продукта — металла или сплава: $BT = Q_m/\Sigma Q = i_m/\Sigma i$, где Q_m — количество электричества, израсходованное на получение металла; ΣQ — суммарное количество электричества; $i_m, \Sigma i$ — соответствующие плотности тока.

Преобразование веса покрытия в толщину:

$W(\text{г}) = V(\text{см}^3)/\rho$, $V = d(\text{в мкм}) \times S(\text{м}^2)$. Ток, протекающий через проводник, создается разностью потенциалов или напряжением, величина которого определяется по закону Ома (1826–27) $E = IR$.

Потенциалы внутри электролита и, что более важно, границы раздела «электрод — электролит» являются фундаментальными факторами, не зависящими от закона Ома.

Потенциал между металлом и раствором называется стандартным электродным потенциалом E^0 . Величина разности потенциалов между металлом и его ионным раствором определяется с помощью уравнения Нернста: Потенциал между металлом и раствором называется стандартным электродным потенциалом E^0 .

Нернст в 1889 г. ввел термин «электродный потенциал». Величина разности потенциалов между металлом и его ионным раствором определяется с помощью уравнения Нернста.

Стандартный равновесный потенциал и перенапряжение:

$$E_p = E_0 + RT/(nF) \ln C/C_0,$$

где $C_0 = 1$ моль/л; R — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль К); T — абсолютная температура; n — число электронов, переносимых в катодном процессе.

Величина отклонения потенциала под током от равновесной величины для заданной электрохимической реакции называется *перенапряжением* η (от милливольт до 2 В).

Электросопротивление раствора.

Падение напряжения на ванне складывается из: *катодного + анодного перенапряжения; падения напряжения на контактах; падения напряжения в растворе. Сопротивление зависит от размеров электролизера, межэлектродного расстояния, конфигурации катода и анода, удельного сопротивления раствора.*

Факторы, определяющие процесс электроосаждения:

– двойной электрический слой (рис. 4.18) на границе раздела электрод/электролит (толщиной около 10А) и адсорбция ионов на поверхности в пределах 2–3 А;

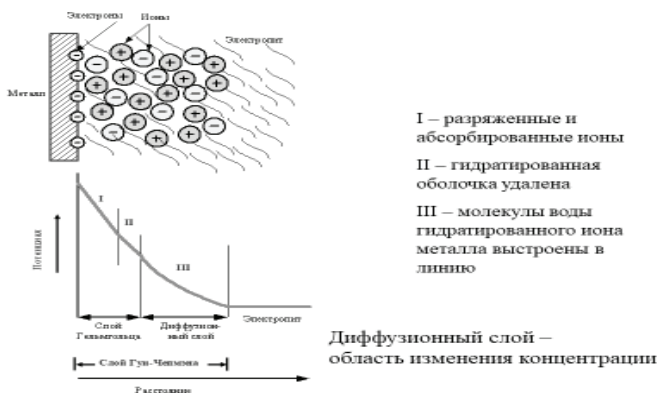
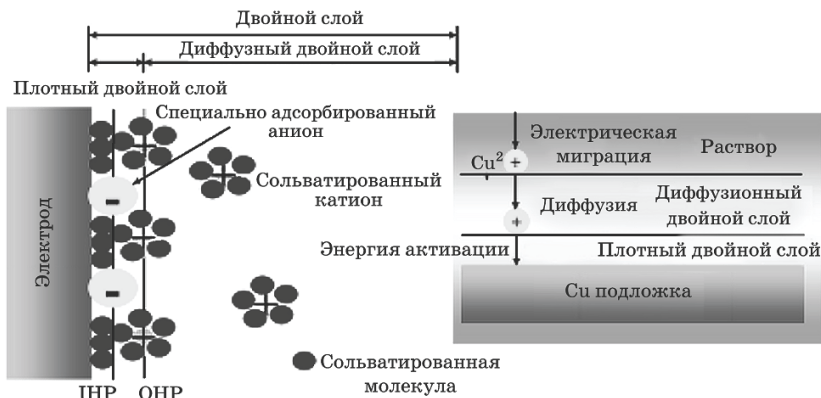


Рис. 4.18

Двойной электрический слой

– энергия и геометрия сольватированных ионов, включающих комплексные ионы. Для переноса металлических ионов необходима энергия десольватации;
– эффекты поляризации.
Особенности двойного электрического слоя показаны на рисунке 4.19.



Входной ток \Rightarrow DC или Плюс

Рис. 4.19

Особенности двойного электрического слоя

Структура устройства электрохимического осаждения представлена на рисунке 4.20.

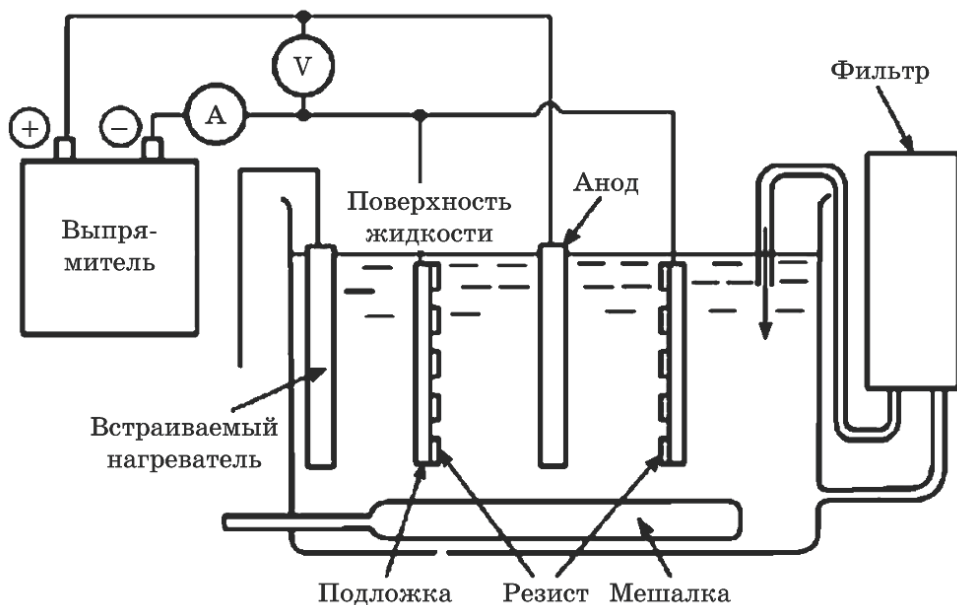


Рис. 4.20

Структура устройства электрохимического осаждения

Параметры процесса электрохимического осаждения:

1. Состав базового электролита:

- источники ионов металла;
- поддерживающие ионы — неорганические кислоты, щелочи и соли щелочных металлов — для повышения электропроводности электролита, предотвращения чрезмерной поляризации и пассивации, корректировки кислотности раствора;

- буферирующие вещества — для поддержания постоянной кислотности электролита (борная кислота), особенно при выделении водорода.

2. Вспомогательные вещества (Д-добавки):

- смачиватели (подавляют питтинг при выделении водорода, подавляют его выделение);

- поверхностно-активные вещества;

- выравнивание покрытий;

- повышение твердости покрытия;

- ингибиторы процесса выделения металла;

- кристаллизаторы;

- измельчение зерен, увеличение скорости образования зародышей.

Выравнивающие агенты — снижение скорости осаждения на выступах.

Блескообразователи — модификаторы морфологии поверхности, эффективная концентрация порядка 10^{-4} – 10^{-2} молей/л.

3. Параметры процесса осаждения.

– постоянный ток или напряжение, температура, перемешивание электролита.

4. Примеси.

Стадии электрохимических процессов.

1. Перенос компонентов к поверхности электрода.

2. Химическая реакция — дегидратация иона или отщепление части лигандов.

3. Электрохимический процесс — перенос заряда через границу металл/раствор.

Зависит от скачка потенциала на этой границе.

4. Кристаллизация — образование зародышей и рост новой фазы.

Теория Косселя и Странски:

1. Гидратированный или сольватированный ион металла → адсорбированный ион (все еще частично связанный) на центрах поверхности → планарная поверхность, края, углы, трещины и отверстия → центры преимущественной адсорбции.

2. Диффузия аниона → растущий край или ступенька → дегидратация или десорбция.

3. Перенос или диффузия → узлы или вакансии → координирование с другими адсорбированными ионами → дегидратация и координация с другими ионами (и электронами) → внедрение в решетку металла.

На рисунке 4.21 показана динамика осаждения металлической пленки на рельефную структуру подложки.

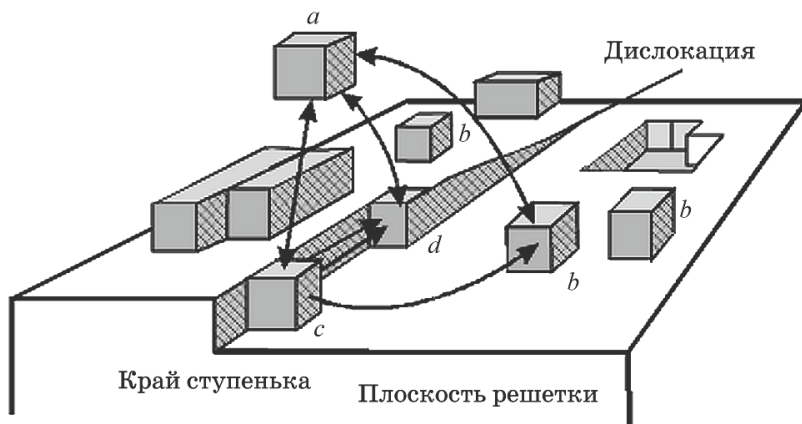


Рис. 4.21

Динамика осаждения металлической пленки на рельефную структуру подложки:

a — другая фаза (газ, расплав, электролит); *b* — атом на поверхности (ад-ион); *c* — ступенька (край центра); *d* — центр роста (узел).

На рисунке 4.22 показано омическое падение напряжения у катода.

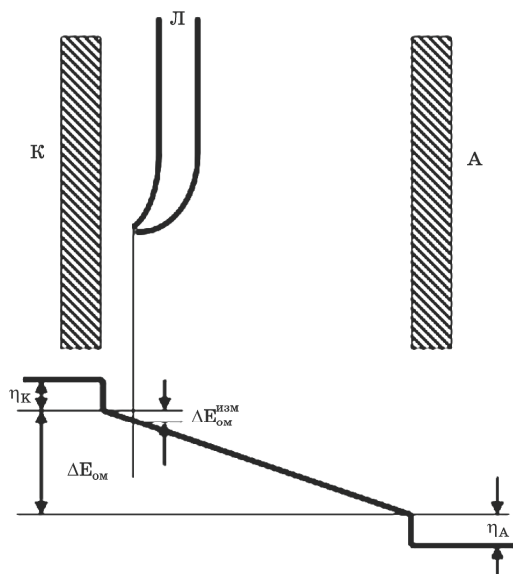


Рис. 4.22

Омическое падение напряжения у катода

Токовые и индикаторные электроды.

К токовым электродам относят рабочие электроды, на которых происходит осаждение металла, а также вспомогательные электроды, которые предназначены только для пропускания тока через рабочий электрод.

Индикаторные электроды используют для аналитических целей.

Разновидность индикаторных электродов — электроды сравнения, имеющие стабильное и воспроизводимое значения потенциала, что позволяет использовать их для измерения потенциала других электродов.

Рабочие электроды.

1. Нерасходуемые электроды.

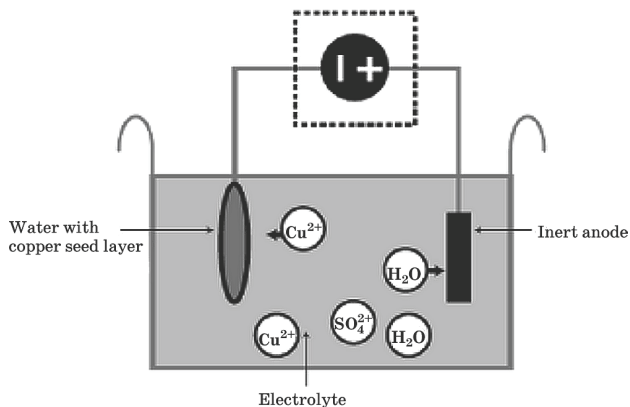


Рис. 4.23

Инертный анод

Не участвуют в электродной редокс-реакции (универсальными материалами являются платина и металлы платиновой группы, углеродные и углеродные материалы) (рис. 4.23).

2. Расходуемые электроды.

Металлический электрод, контактирующий с электролитом, в котором содержатся ионы данного металла (электрод первого рода) (рис. 4.24).

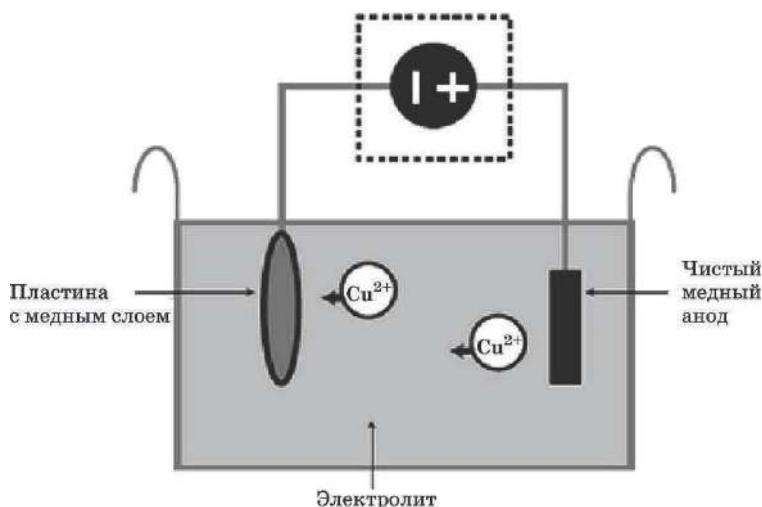


Рис. 4.24
Расходуемый анод

На расходуемых электродах второго рода в ходе реакции полностью изменяется кристаллическая структура твердых реагентов — решетка одного компонента распадается, а другого формируется.

Используют в химических источниках тока, а также в качестве электродов сравнения.

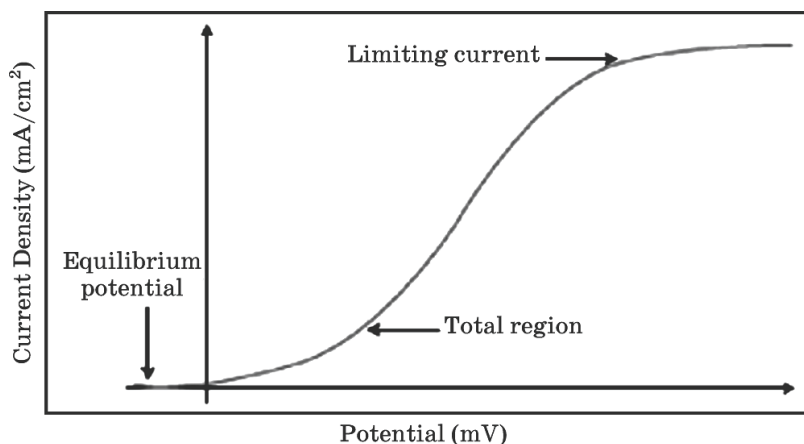


Рис. 4.25
Типичная ВАХ электроосаждения

Электрохимическая полировка.

Электрохимическая полировка (электрохимическая планаризация, электрополировка или электропланаризация) — это процесс, обратный электрохимическому осаждению (рис. 4.26).

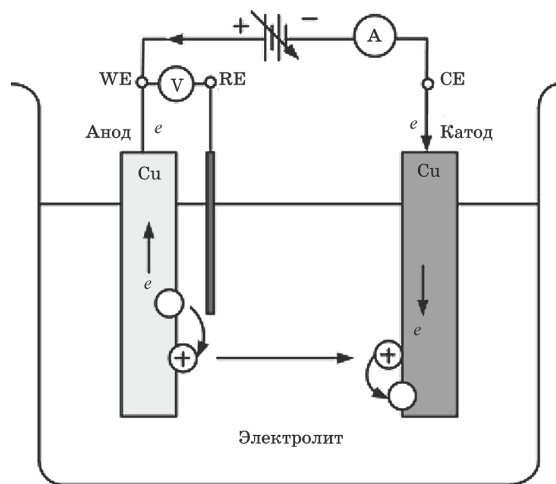


Рис. 4.26

Устройство осаждения/полировки меди

Электроды сравнения.

Как правило, катодные покрытия являются проводящими, поэтому процесс осаждения может продолжаться сколь угодно долго, пока в растворе есть ионы соответствующего металла и через электрохимическую цепь протекает ток.

Стандартный электрод сравнения — стандартный водородный электрод (SHE) (рис. 4.27). Потенциал такого электрода совпадает со значением стандартного потенциала, которое в водородной шкале принимают равным нулю.

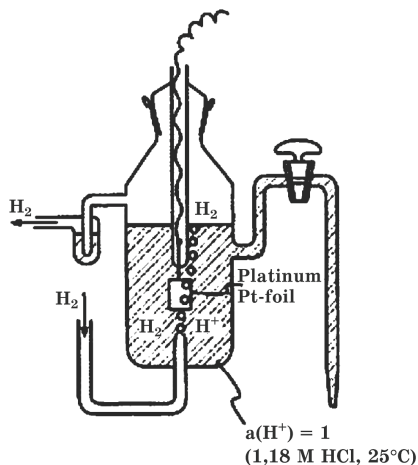


Рис. 4.27

Стандартный водородный электрод сравнения

Каломельный электрод сравнения.

Электрод (рис. 4.28) из ртути контактирует с раствором KCl определенной концентрации, насыщенным труднорастворимой солью ртути — каломелью Hg_2Cl_2 . Стандартный потенциал электрода равен $E^0 = 0,2676 \text{ В}$.

Хлорсеребряный электрод сравнения.

Представляет собой небольшую серебряную проволочку или пластинку, покрытую слоем хлорида серебра (рис. 4.29). Электрод погружен в раствор HCl и KCl определенной концентрации: $E^0 = +0,013 \text{ В}$.

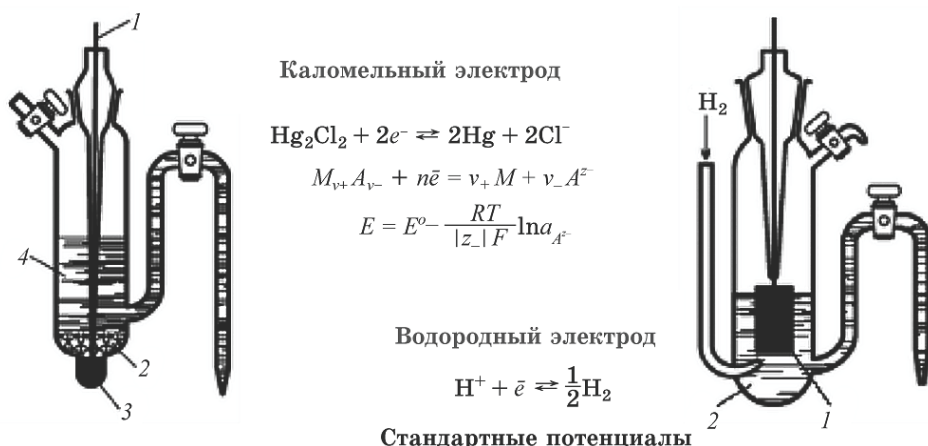


Рис. 4.28

Стандартный каломельный электрод сравнения

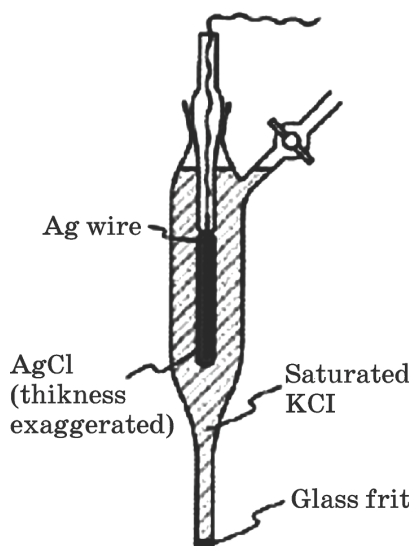


Рис. 4.29

Стандартный хлорсеребряный электрод сравнения

Потенциалы электродов сравнения при 20°C представлены в таблице 4.1.

Потенциалы электродов сравнения при 20°C

Тип электрода сравнения	Потенциал, В
Нормальный каломельный	0,284
Насыщенный каломельный	0,247
Хлорсеребряный	0,226
Хингидронный	0,696
Оксидно-ртутный	0,098

Трехэлектродная электрохимическая ячейка представлена на рисунке 4.30.

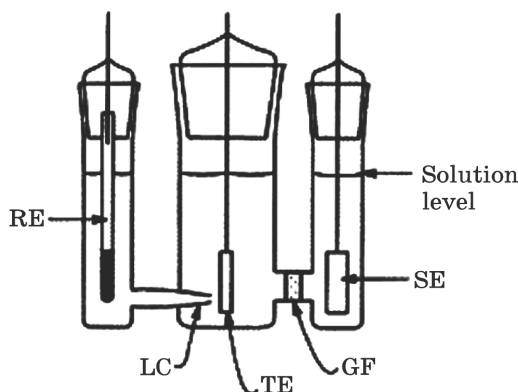


Рис. 4.30

Трехэлектродная электрохимическая ячейка:

RE — электрод сравнения; LC — капилляр Лагутина; TE — тестовый электрод; GF — стеклянная перегородка; SE — противэлектрод.

Основные режимы электроосаждения.

Гальваностатический режим.

Ток между тестовым электродом и противэлектродом поддерживается постоянным с помощью источника тока (гальваностата), а потенциал между тестовым электродом и электродом сравнения определяется как функция времени.

Потенциостатический режим.

В потенциостатическом режиме потенциал тестового электрода контролируется, тогда как ток является зависимой величиной и измеряется как функция времени. Разность потенциалов между тестовым электродом и электродом сравнения контролируется с помощью потенциостата.

Рассмотрим режим электроосаждения на примере меди.

Электролиты меднения подразделяют на две группы:

- 1) простые, в основном кислотные, в которых медь находится в виде аква-иона;
- 2) комплексные, преимущественно щелочные, где она входит в состав сложного катиона или аниона.

Сульфатный электролит.

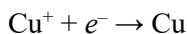
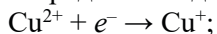
150–250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

50–70 г/л H_2SO_4 ;

$t = 18\text{--}40^\circ\text{C}$;

$i_k = 0,5\text{--}2 \text{ А/дм}^2$.

Разряд на катоде двухвалентных ионов меди по стадийному механизму:



с замедленной стадией присоединения первого электрона в катодном и второго электрона в анодном процессах. *Нитратные электролиты меднения* используются в гальванопластике и при изготовлении печатных плат. В этих случаях покрытия получаются малопористыми и пластичными.

Технология меднения весьма эффективна для металлизации сквозных отверстий (рис. 4.31).

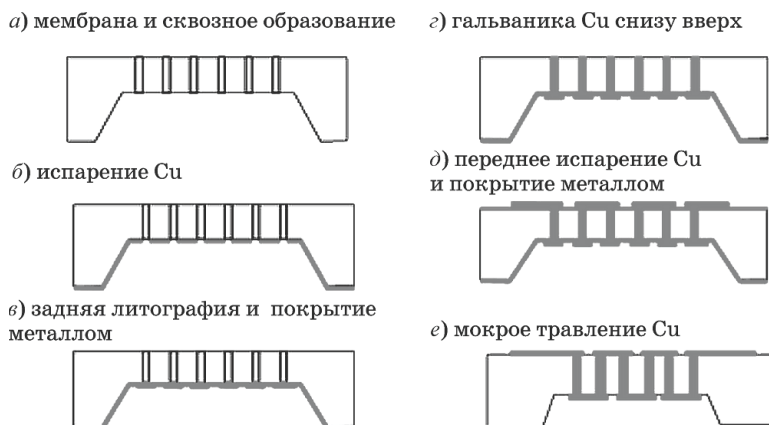


Рис. 4.31

Технология меднения сквозных отверстий



Рис. 4.32

Микрофотографии заполнения сквозных отверстий

Отличия дамасского процесса изготовления медных межсоединений (рис. 4.33) от традиционной алюминиевой технологии состоят в замене процесса травления металла и планаризации каждого слоя металла на травление диэлектрика и его заполнение металлом. Это позволяет примерно на треть сократить число технологических этапов.

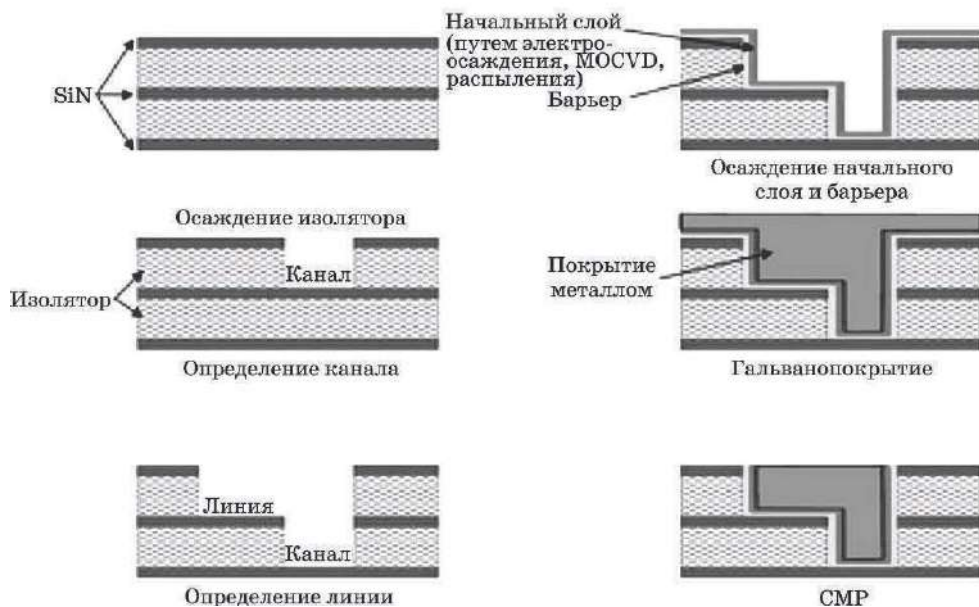


Рис. 4.33

Дамасская технология заполнения сквозных отверстий

Качество заполнения сквозных отверстий демонстрируют рисунки 4.34–4.35.

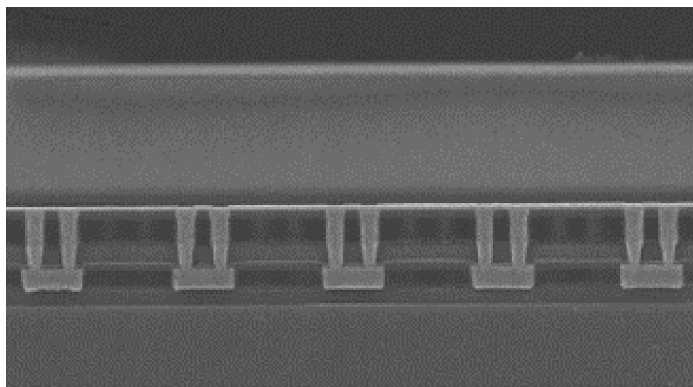


Рис. 4.34

90 нм — двойной дамасский процесс

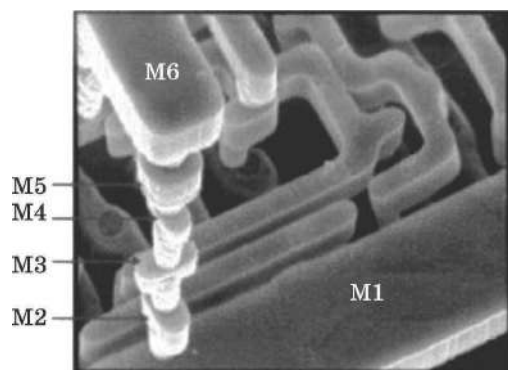


Рис. 4.35

Шестиуровневая система металлизации посредством двойного дамасского процесса (0,16 мкм)

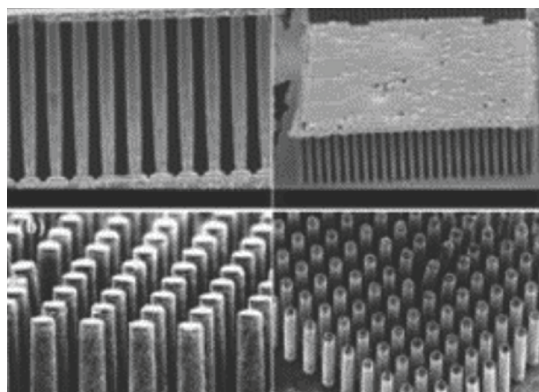


Рис. 4.36

Меднение сквозь подложку с высоким аспектным отношением после растворения кремния:
a — диаметр — 15 мкм, шаг — 35 мкм; *б* — диаметр — 30 мкм, шаг — 80 мкм, аспектное отношение — 12.

Рассмотрим особенности осаждения золота.

Классификация процессов осаждения представлена на рисунке 4.37.

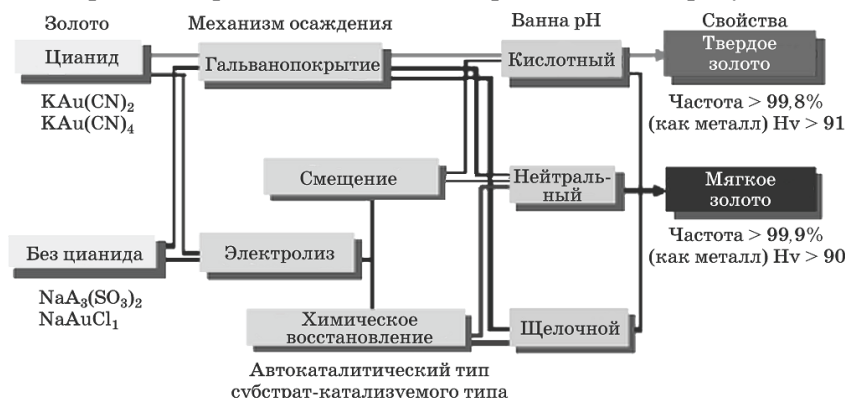


Рис. 4.37

Классификация процессов осаждения золота

Механическая ячейка для осаждения золота представлена на рисунке 4.38.

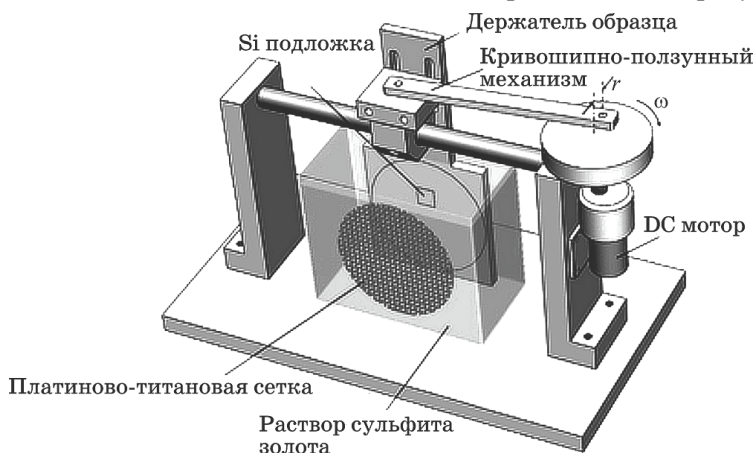


Рис. 4.38

Механическая ячейка для нанесения золота

Для осаждения используют комплексы Au (I) из-за нестабильности иона в водных растворах в результате гидратации и образования соединения AuOH.

Реакция идет по схеме $Au^+ + xL^{-n} \rightleftharpoons AuL_x^{(1-xn)}$.

Цианидный электролит обладает высокой скоростью осаждения, прочностью цианидного комплекса $Au(CN)^{2-}$. Цианид дешев, простой процесс производства.

Но у него плохая совместимость с позитивными фоторезистами, что приводит к разбросу и искажению размеров топологии. И он токсичен.

Состав сульфидного электролита представлен в таблице 4.42.

Таблица 4.2

Сульфидный электролит

Состав раствора	Режимы
$(NH_4)_3\{Au(SO_3)_2\}$	$[Au^+] = 10 \text{ г/дм}^3$
pH	9,5
Температура	40°C
Плотность тока	0,15–0,5 А/дм ²
Перемешивание	Магнитная мешалка

Применяются также смешанные электролиты, например смешанный тиосульфат-сульфитный электролит (табл. 4.43). Они обеспечивают высокую стабильность и не требуют стабилизаторов, среда близкая к нейтральной или слабощелочная, совместимы с фоторезистами.

Таблица 4.3

Смешанный тиосульфат-сульфитный электролит

Состав ванны	Моль/л
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$	0,06
$Na_2S_2O_3$	0,42
$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$	0,42 (варьируется 0,42–1,26)
Na_2HPO_4	0,30

Состав ванны	Моль/л
pH	6,0
Температура	60°C
Текущая плотность	5 мА/см ²

Электрохимическое осаждение металлов и полупроводников наиболее широко применяется для синтеза халькогенидов металлов. Процесс обладает всеми преимуществами, характерными для электрохимических методов: низкой температурой, высокой скоростью, дешевизной реагентов, низкими энергозатратами, возможностью обработки больших площадей и сложных профилей.

Возможность осаждения халькогенидов металлов обусловлена тем, что ионы халькогенов образуют осадки практически со всеми ионами металлов, за исключением *s*-элементов IА и IIА подгрупп Периодической таблицы Д. И. Менделеева. При этом произведения растворимостей соответствующих ионов характеризуются чрезвычайно низкими значениями (табл. 4.4). Благодаря этому свойству совместное присутствие халькогенида иона и иона металла всегда сопровождается самопроизвольным выпадением осадка соответствующего халькогенида металла согласно реакции



где А—Cd, Cu, Zn, Pb и т. д., В—S, Se, Te, *x* и *y* — заряды соответствующих ионов; *m* и *n* — стехиометрические коэффициенты.

Таблица 4.4

Значения произведения растворимостей (ПР) некоторых сульфидов металлов

Сульфиды	ПР	Сульфиды	ПР
MnS: телесный цвет зеленый цвет	$2,5 \times 10^{-10}$ $2,5 \times 10^{-13}$	PbS	$2,5 \times 10^{-27}$
FeS	5×10^{-18}	CuS	$6,3 \times 10^{-36}$
ZnS α	$1,6 \times 10^{-24}$	Cu ₂ S	$2,5 \times 10^{-48}$
ZnS β	$2,5 \times 10^{-22}$	HgS: черный цвет красный цвет	$1,6 \times 10^{-52}$ 4×10^{-53}
NiS α	$3,2 \times 10^{-19}$	Ag ₂ S	$6,3 \times 10^{-50}$
NiS γ	2×10^{-26}	Bi ₂ S ₃	1×10^{-97}
CoS α	4×10^{-21}	Sb ₂ S ₃	$1,6 \times 10^{-93}$
CoS β	2×10^{-25}	CdS	$7,2 \times 10^{-27}$

Электрохимическое осаждение сложных полупроводников.

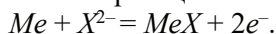
Катодное осаждение халькогенидов металлов широко известно и применяется для формирования микроэлектронных компонентов и оптически активных структур для различных спектральных диапазонов. Метод позволяет синтезировать широкий спектр соединений A^xB⁶ (*x* = 1–5) и твердых растворов на их основе. Известны также варианты катодного осаждения полупроводников типа A³B⁵.

В таблице 4.5 представлены технологические режимы электроосаждения некоторых полупроводниковых пленок.

Технологические режимы электроосаждения некоторых полупроводниковых пленок

Материал	Условия осаждения
CdTe	0,01–0,1 М CdSO ₄ , 0,005–0,02 М TeO ₂ , pH = 10,7
CdS	0,002 М CdSO ₄ , 0,1 М Na ₂ S ₂ O ₃ , pH = 2,3
Cu _x Se	0,05 М H ₂ SO ₄ , 10 мМ CuSO ₄ и 5 мМ H ₂ SeO ₃ , pH = 1,4
PbSe	0,001–1 М Pb(NO ₃) ₂ , 0,001 М SeO ₂
PbSe _{1-x} Te _x	0,05 М Pb(NO ₃) ₂ , 0,1–1 мМ SeO ₂ , 0,1–1 мМ TeO ₂
Cu _x In _{2-x} Se ₂	0,001 М CuSO ₄ , 0,01 М In ₂ (SO ₄) ₃ , 0,005 М SeO ₂
PbTe	1 мМ TeO ₂ и 50 мМ Pb(CH ₃ COO) ₂ при pH = 9
HgS	0,05 М HgCl ₂ , 0,1 М Na ₂ S ₂ O ₃
Hg _{1-x} Cd _x Te	0,5 М CdCl ₂ , 0,025 М TeO ₂ , 0,025 М HgCl ₂ , pH = 1,8. Отжиг пленки при 400°C в течение 10 мин
Sb ₂ Se ₃	0,0025–0,01 М SbCl ₃ , 0,0025–0,01 М SeO ₂ , отжиг при 200°C в течение 1 ч
In–Se	0,025 М InCl ₃ , 0,0125 М SeO ₂ , pH = 1,7
SnS	1–7,5 мМ SnSO ₄ , 100 мМ Na ₂ S ₂ O ₃ , pH = 3–4
SnSe	50 мМ SnCl ₂ , 5 мМ SeO ₂ , pH = 2,8

Общим для всех предлагаемых растворов является то, что в качестве источника элемента VI группы служат всего три типа анионов: S₂O₃²⁻, SeO₃²⁻ и TeO₃²⁻. В кислой среде формируется осадок, обогащенный элементом VI группы, который часто присутствует в пленке в виде фазы элементарного вещества. В щелочной среде образуются практически стехиометричные бинарные соединения. Избыток катионов металлов в растворе или слишком высокие задаваемые катодные потенциалы приводят появлению в пленке соответствующих металлических включений. Еще одной важной особенностью процесса катодного осаждения соединений является то, что для большинства систем полупроводник формируется при более положительных потенциалах, чем потенциал восстановления катиона металла. Для объяснения указанных особенностей многие авторы применяют понятие «сверхпотенциал осаждения» (underpotential deposition) и связывают это явление с реакцией типа



Бинарные соединения типа A²B⁶ и A⁴B⁶ (халькогениды цинка, кадмия, ртути, олова, свинца) и твердые растворы на их основе представляют большой научный и практический интерес, так как они, наряду с полупроводниковыми группы A³B⁵, относятся к важнейшим материалам полупроводниковой оптоэлектроники.

Наиболее широко в промышленности используются сульфид цинка, селенид кадмия и сульфид кадмия для изготовления люминофоров и фоторезисторов. Пленки из селенида и теллурида ртути применяют для изготовления высокочувствительных датчиков Холла. Монокристаллы соединений A²B⁶ применяют в качестве рабочего тела полупроводниковых лазеров, возбуждаемого электронным пучком.

Халькогениды свинца уже давно используют в качестве детекторов ИК-излучения. Благодаря хорошим фотоэлектрическим характеристикам их применяют в технологии фоторезисторов.

Особое внимание привлекали и привлекают твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ для создания приемников дальнего ИК-излучения в области 8–14 мкм. Перспективно также применение $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ для инжекционных лазеров с излучением в спектральном диапазоне до 30 мкм. Необходимо отметить, что халькогениды и других металлов находят применение в микро и нанoeлектронике в качестве материалов с различным функциональным назначением.

Известны различные способы осаждения халькогенидов металлов, таких как CdS и CdTe , CuSe , Cu_2Se , Cu_3Se_2 , PbSe , $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Источником халькогена для электрохимического осаждения халькогенида металла являются водные растворы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, SeO_2 или TeO_2 .

Анализ известных экспериментальных результатов позволяет выделить ряд общих характеристик процесса. На состав получаемых пленок оказывают влияние следующие факторы:

- соотношение компонентов раствора;
- кислотность раствора;
- потенциал осаждения.

Как правило, потенциал выделения одного из компонентов соединения в элементарном виде является более положительным. Как правило, этот элемент преобладает в пленке. Поэтому для получения стехиометричных осадков концентрацию этого компонента в растворе выбирают ниже концентрации менее благородного компонента. Очевидно, что по мере увеличения катодного смещения скорость осаждения первого элемента достигает своего предельного значения и дальнейшее изменение потенциала приводит к увеличению концентрации второго составляющего соединения компонента.

Следует специально отметить то, что в кислой среде всегда наблюдается значительное содержание элементарного вещества VI группы, а в щелочной — металла.

Сказанное наглядно иллюстрируется результатами, которые приведены в таблице 4.6.

Наглядно прослеживаемые аналогии протекания катодного осаждения различных халькогенидов металлов позволяют предположить единый механизм реакций. Существует термодинамический подход к разработке и оптимизации процесса электрохимического осаждения как халькогенидных пленок, так и массивов полупроводниковых квантовых нитей в диэлектрических матрицах.

Таблица 4.6

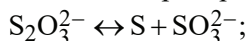
Зависимость содержания селена в PbSe от соотношения концентраций селена и свинца в растворе

	Состав раствора, М	Потенциал осаждения, В	Содержание элемента, ат%		Преобладающая фаза
			Pb	Se	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5×10^{-2}	–0,10	43	57	PbSe (Cryst.)
SeO_2	1×10^{-3}	–0,26	45	55	
HNO_3	1×10^{-1}	–0,40	44	56	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2×10^{-3}	–0,10	4	96	Se (Amorph.)
SeO_2	2×10^{-2}	–0,26	13	87	
HNO_3	1×10^{-1}	–0,40	18	82	

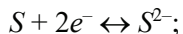
Установлены общие закономерности катодных реакций, протекающих в изученных системах $\text{Me-S-H}_2\text{O}$. На их основе создан единый подход к выбору составов электролитов и режимов осаждения, которые обеспечивают точный контроль фазового состава и структуры осаждаемых материалов.

Сульфиды металлов обычно получают катодным осаждением в водных растворах, которые содержат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и соли соответствующего металла, входящего в состав соединения. В литературе можно найти различные представления о реакциях, описывающих формирование CdS . Например, предлагается следующая последовательность реакций:

– на начальном этапе происходит диспропорционирование тиосульфат-иона

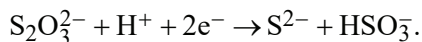


– на второй стадии происходит катодное восстановление элементарной серы



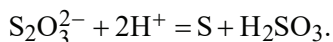
– образовавшийся анион взаимодействует с катионами кадмия, образуя труднорастворимое соединение.

Приведенное объяснение вызывает справедливую критику, так как этими реакциями обосновывают возможность осаждения соединения в нанопористую матрицу. Однако образование соединения не локализуется на поверхности электрода. В то же самое время результаты электронной и атомно-силовой микроскопии указывают на конформное заполнение наноразмерных пор в органической пленке.



Однако и в этом случае отсутствие твердого вещества, образующегося на подложке, затрудняет понимание образования хорошо связанных с подложкой осадков.

Для протекания процесса образования полупроводниковых пленок сульфидов на поверхности электрода (не в объеме раствора) необходимо, чтобы отдельные компоненты или в целом соединение восстанавливались в твердом виде на поверхности. Например, частично отвечают этим требованиям следующие две электродные реакции:



Наиболее простым способом определения оптимальных условий осаждения твердой фазы в обратимых электрохимических реакциях является применение диаграмм рН потенциала (диаграмм Пурбе).

При выяснении вероятности протекания той или иной реакции в гетерогенной электрохимической системе в данных конкретных условиях очень полезными оказываются диаграммы электрохимического равновесия. Последние отражают зависимость между равновесным потенциалом электрода, рН раствора и активностями (или концентрациями) прочих компонентов, участвующих в реакции.

Если в сильноокислых растворах первой катодной реакцией является осаждение элементарной серы, то в более щелочных растворах первой катодной реакцией оказывается образование полупроводникового осадка, который в за-

висимости от величин рН показателя и потенциала может быть обогащен серой либо металлом.

Так, при необходимости получения сплошных пленок полупроводника можно работать в широком диапазоне катодных потенциалов, где образуется CdS и не происходит осаждение металлического Cd. Однако если требуется заполнить полупроводником узкие и глубокие каналы в диэлектрических масках (например, поры в анодном оксиде алюминия), то требования к выбору режима осаждения изменяются. В этом случае потенциал осаждения должен выбирать-ся таким образом, чтобы избежать образования кислоты H_2S и ее диссоцииро-ванных форм, которые вступают в химическое взаимодействие с ионами кад-мия, стимулируя выпадение CdS в объеме раствора. В результате входные от-верстия каналов «зарастают» и заполнение полупроводником нижележащих областей затрудняется (рис. 4.39).

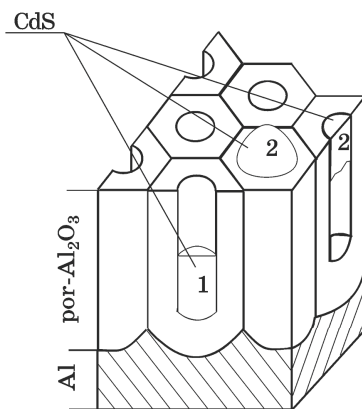


Рис. 4.39

Возможные пути осаждения CdS в $por-Al_2O_3$:

1 — формирование наноразмерных нитей; 2 — образование неупорядоченной структуры в результате объемного выделения полупроводника.

Катодное заполнение нанометровых диэлектрических пористых матриц халькогенидами металлов необходимо проводить в условиях, когда объемное выделение осадка минимально.

Электрохимическое осаждение нитевидных нанокристаллов в режиме постоянного тока возможно только в пористые оксиды с минимально тонким барьерным оксидом. Однако это сужает диапазон размеров нанокристаллов, которые возможно получить данным методом. Также полученные структуры характеризуются невысокой однородностью осаждения.

Чтобы решить эти проблемы, для осаждения используют алюмооксидные мембраны с напыленным электродом. Они изготавливаются по следующей схеме (рис. 4.40)

С использованием электрохимического осаждения в алюмооксидные мембраны получают равномерные массивы металлических или полупроводни-ковых нанокристаллов с диаметрами от 8 до 500 нм.

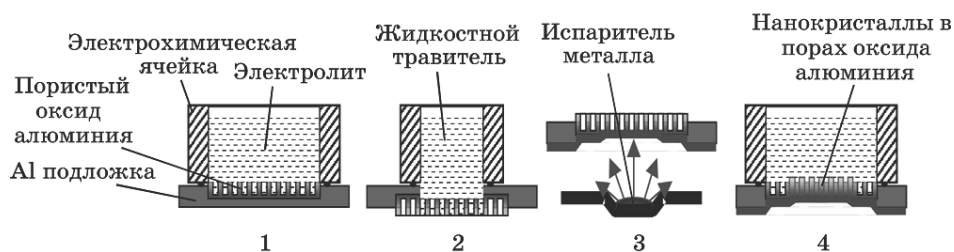


Рис. 4.40

Схема электрохимического формирования нитевидных нанокристаллов в режиме постоянного тока:

1 — формирование слоя пористого анодного оксида алюминия на алюминиевой подложке; 2 — формирование окна в алюминиевой подложке путем селективного удаления алюминия, удаление барьерного оксида; 3 — нанесение на одну из сторон полученной мембраны металлического контакта методом магнетронного распыления; 4 — электрохимическое осаждение материала в поры анодного оксида алюминия в режиме постоянного тока.

Однако, поскольку в данных структурах алюминиевую армирующую подложку удаляют, выращенные слои оксида алюминия характеризуются низкой прочностью, что затрудняет их дальнейшую механическую и термическую обработку.

Повышение прочности структур может быть достигнуто путем формирования алюмооксидной матрицы на поверхности электропроводящих оксидов. Однако получаемые таким образом структуры характеризуются невысокой адгезией между функциональными слоями.

Для получения прочных структур нитевидных нанокристаллов, размещенных в пористом оксиде алюминия, применяют метод электрохимического осаждения металлов в поры анодного алюминия в режиме переменного тока. Данный метод обеспечивает получение равномерных массивов нанокристаллов с размерами в широком диапазоне, при этом позволяет исключить удаление алюминиевой подложки. Его суть состоит в следующем.

Схематически пористый анодный оксид алюминия можно представить как массив упорядоченных относительно друг друга несквозных пор в пластине оксида алюминия, сформированного на алюминиевой подложке (рис. 4.41)

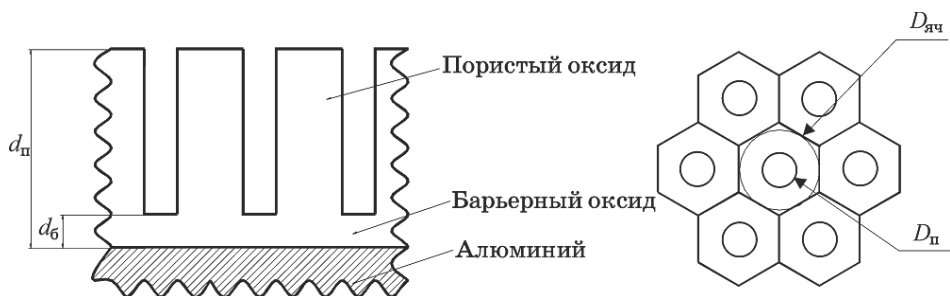


Рис. 4.41

Упрощенная схема пористого оксида алюминия (вид бокового скола и вид сверху)

Так как электролит и алюминиевая подложка являются электропроводящими материалами, а оксид алюминия — диэлектриком, можно представить данную систему в виде эквивалентной электрической схемы параллельно включенных конденсаторов C_{Π} и C_{δ} (рис. 4.42), емкости которых можно рассчитать по формулам:

$$C_{\Pi} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S_{\Pi}}{d_{\Pi}}, \quad C_{\delta} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S_{\delta}}{d_{\delta}}, \quad (4.2)$$

где S_{Π} — площадь поверхности пористого оксида; S_{δ} — суммарная площадь донной части пор; d_{Π} — толщина пористого оксида алюминия; d_{δ} — толщина барьерного слоя.

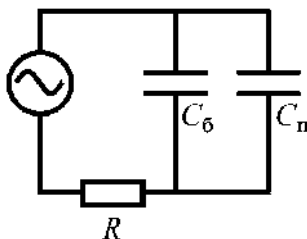


Рис. 4.42

Эквивалентная электрическая схема структуры пористого оксида алюминия

По закону Фарадея можно посчитать толщину металла, который в процессе электрохимического осаждения восстановится на площади S в зависимости от приложенного заряда Q :

$$h = \frac{QFM}{z\rho S}, \quad (4.3)$$

где F — постоянная Фарадея; M , z и ρ — молярная масса, валентность и плотность осаждаемого металла соответственно. Приложенный заряд в данной системе равен:

$$Q = \int_0^t i(t) dt = UC \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \right). \quad (4.4)$$

Для заполнения пор необходимо определить оптимальные длительности анодного и катодного импульсов. Длительность катодного импульса не должна превышать время полного закрытия (t_{k1}) пор металлом, осажденным на поверхность пористого оксида алюминия, так как пленка, образовавшаяся на поверхности оксида, затруднит осаждение металла на дно пор.

$$t_{k1} = -RC_{\Pi} \ln \left(1 - \alpha \frac{S_{\text{ПОВ}} D_{\Pi}}{2U_K C_{\Pi}} \right). \quad (4.5)$$

Для поддержания высокой скорости осаждения необходимо избегать обеднения электролита в порах ионами металла, так как это вызывает разложение воды и

выделение водорода и осложняет равномерное заполнение пор металлом. Полное истощение электролита в порах наступает за время t_{k2} , определяемое выражением

$$t_{k2} = -RC_6 \ln \left(1 - \beta \frac{\pi(d_{\Pi} - d_6)D_{\Pi}^2}{4U_K C_6} \right), \quad (4.6)$$

где U_K — амплитуда прилагаемого катодного сигнала; α и β — константы, зависящие от свойств конкретного металла, а именно $\alpha = z\rho/FM$, $\beta = zC_{Me}^Z/F$.

В зависимости от соотношения длительностей импульсов t_{k1} и t_{k2} возможны два варианта протекания процесса. Если $t_{k1} < t_{k2}$, то толщина слоя металла h^* , который выделится на поверхности за время закрытия пор, будет равна половине диаметра поры. В случае $t_{k1} > t_{k2}$ толщина слоя металла, осадившегося на поверхности оксида, за время истощения электролита в порах определяется выражением

$$h^{**} = \frac{U_K C_{\Pi} \left(1 - \exp \left(\frac{-t_{k2}}{RC_{\Pi}} \right) \right)}{\alpha S_{\text{ПОВ}}}. \quad (4.7)$$

Экспериментальные исследования реверсивного осаждения показали, что для всех осаждаемых металлов характерно соотношение $t_{k1} < t_{k2}$. То есть поры всегда будут закрываться осадившейся пленкой раньше, чем произойдет истощение электролита. Поэтому необходимо обеспечивать анодное удаление с поверхности пленки металла толщиной порядка половины диаметра поры.

Длительность анодного сигнала, необходимого для полного растворения металла с поверхности оксида, рассчитывается подобно по формуле:

$$t_a = -RC_{\Pi} \ln \left(1 - \alpha \frac{S_{\text{ПОВ}} h^*}{U_A C_{\Pi}} \right). \quad (4.8)$$

Однако в этом случае необходимо подбирать амплитуду анодного сигнала таким образом, чтобы предотвращать полное растворение слоя металла, осевшего на дно поры, толщина которого задается выражением

$$h^{***} = \frac{U_K C_6 \left(1 - \exp \left(\frac{-t_{k1}}{RC_6} \right) \right)}{\alpha S_{\text{ПОР}}}, \quad (4.9)$$

то есть

$$t_a < -RC_6 \ln \left(1 - \alpha \frac{S_{\text{ПОР}} h^{***}}{U_A C_6} \right). \quad (4.10)$$

На основании полученных уравнений можно рассчитать оптимальные длительности анодного и катодного сигналов в зависимости от размера пор анодного оксида алюминия, обеспечивающие осаждение различных металлов.

Высокие требования к планарности и шероховатости поверхности, а также необходимость заполнения топологических окон с высоким аспектным от-

ношением заставляют особое внимание уделять процессам массопереноса вблизи поверхности электрода с развитым рельефом.

Катодное осаждение меди протекает согласно реакции



Вблизи поверхности катода, где протекает реакция, электролит обедняется ионами меди. В первом приближении концентрационный профиль ионов у поверхности электрода может быть представлен в виде, изображенном на рисунке 4.43. В зависимости от температуры, вязкости и условий перемешивания электролита концентрация катионов у поверхности достигает значения средней по объему концентрации на расстоянии δ , называемом толщиной диффузионного слоя.

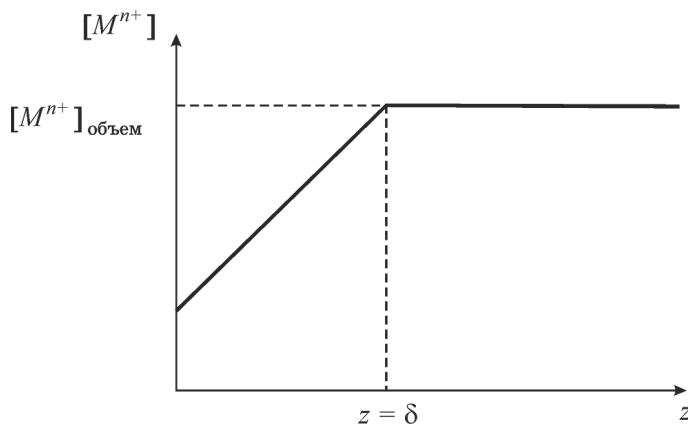


Рис. 4.43

Концентрационный профиль катионов вблизи поверхности катода

В пределах диффузионного слоя имеется ненулевой градиент концентрации, который определяет появление диффузионного потока ионов к поверхности электрода. В присутствии высокой концентрации фонового электролита дрейфом катионов можно пренебречь.

Очевидно, что концентрация катионов в непосредственной близости от поверхности не может принимать отрицательные значения, следовательно, существует максимальное значение плотности диффузионного тока, равное

$$j_{D, \text{пред}} = -\frac{2FD[\text{Cu}^{2+}]_{\infty}}{\delta}. \quad (4.12)$$

Неоднородные условия диффузии приводят к росту морфологической неустойчивости поверхности осаждения. В результате любые неоднородности исходного рельефа усиливаются в процессе катодного восстановления. Это явление наглядно иллюстрируется схемой, представленной на рисунке 4.44. Очевидно, что вблизи вершины выступа концентрация ионов, а следовательно, и диффузионный поток ионов оказываются значительно большими, чем у его основания. То есть выступы растут быстрее, чем зарастают впадины на поверхности.

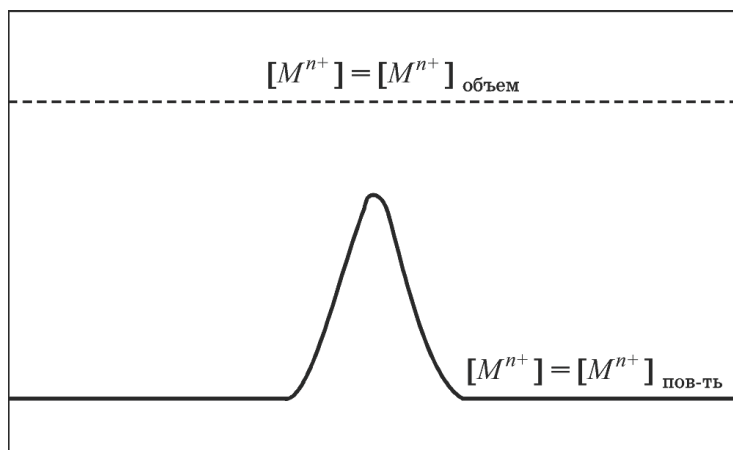


Рис. 4.44

Концентрационный контур $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_{\infty}$ и $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_0$
вблизи выпуклого участка поверхности

Наличие кривизны поверхности неизбежно приводит к неоднородному распределению напряженности электрического поля вблизи электрода. Напряженность поля возрастает в окрестности выступов с малым радиусом. Когда доставка ионов осуществляется совместно посредством электромиграции и диффузии, это приводит к развитию рельефа. Минимизировать этот эффект позволяют добавки фонового электролита, содержащего катионы с высокой подвижностью. Так, при осаждении меди фоновым электролитом может выступать H_2SO_4 . Подвижность ионов H^+ значительно превышает подвижность ионов Cu^{2+} . Поэтому первые вносят основной вклад в дрейфовый ток, а вторые движутся к электроду в основном посредством диффузии.

Помимо фоновых добавок электролиты меднения содержат ряд компонентов, которые за счет адсорбции на катоде влияют на протекание реакции осаждения. Наиболее часто в состав растворов вводят буферные добавки, обеспечивающие постоянство значения pH. Эти добавки часто содержат ионы Cl^- , которые за счет адсорбции активируют процесс образования плоскостей, ориентированных в направлении $[100]$. Это приводит к образованию характерного рельефа покрытия, состоящего из кристаллитов кубической формы.

Электролиты меднения также обязательно содержат блескообразующие добавки, понижающие шероховатость поверхности покрытия.

Главную роль в процессе заполнения топологических окон и траншей при создании пленок играют добавки, ускоряющие и замедляющие осаждение. В зависимости от состава электролита и режимов осаждения меди в окно с высоким аспектным отношением могут наблюдаться три различных вида заполнения: субконформное, конформное и суперконформное. Как показано на рисунке 4.45, в первых двух случаях в межуровневых соединениях образуются полости, которые повышают сопротивление проводников и при высоких плотностях тока могут приводить к выходу из строя систем металлизации в процессе работы схем.

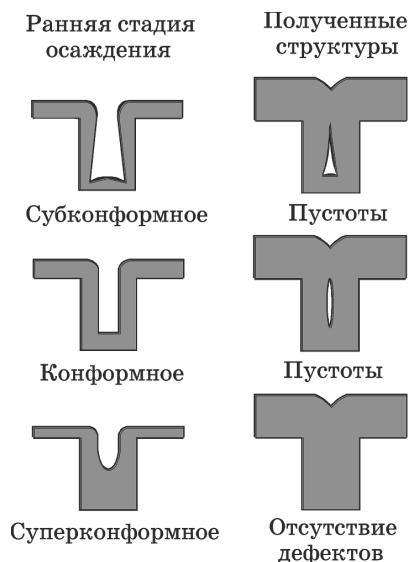


Рис. 4.45

Схема, иллюстрирующая морфологию заполняющего покрытия при субконформном, конформном и суперконформном осаждении меди

Суперконформное заполнение основано на действии специальных добавок, которые ингибируют осаждение на выступах и ускоряют рост меди в углублениях. Действие ускорителей можно пояснить на основании схемы, представленной на рисунке 4.49. Так как катодное осаждение может протекать только на проводящей поверхности, то на поверхность структуры предварительно наносят конформную тонкую пленку металла (как правило, меди). При пропускании тока молекулы ускоряющей добавки равномерно распределяются по поверхности тонкого затравочного слоя (рис. 4.46а). В процессе роста пленки меди площадь поверхности электрода внутри окна уменьшается, а концентрация ускорителя увеличивается (рис. 4.46б). Это приводит к увеличению скорости осаждения внутри окна, при этом концентрация ускорителя непрерывно растет (рис. 4.46в). Ускоренный рост пленки в области окна приводит даже к образованию выступа над окном (рис. 4.6з).

В качестве ускорителей осаждения меди наиболее часто применяют тиолы (другие названия — меркаптаны, тиоспирты), которые содержат в молекуле меркаптогруппу — SH (сульфгидрильную группу), непосредственно связанную с органическим радикалом. Концентрация таких добавок в электролитах обычно выбирается в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-5} моль/л.

Для повышения качества заполнения применяют замедлители (ингибиторы), которые представляют собой молекулы полимеров, таких как полиэтиленгликоль. При протекании катодного тока замедлители образуют пассивирующую пленку на поверхности. Поверхностная концентрация ингибитора зависит обратно пропорционально от концентрации ускорителя, поэтому ингибиторы преимущественно пассивируют внешнюю часть окон и препятствуют образованию пор в покрытии. Концентрация замедлителей обычно выбирается в диапа-

зоне от 10^{-4} до 10^{-3} моль/л. Схема, иллюстрирующая совместное действие ускорителя и ингибитора, представлена на рисунке 4.47.

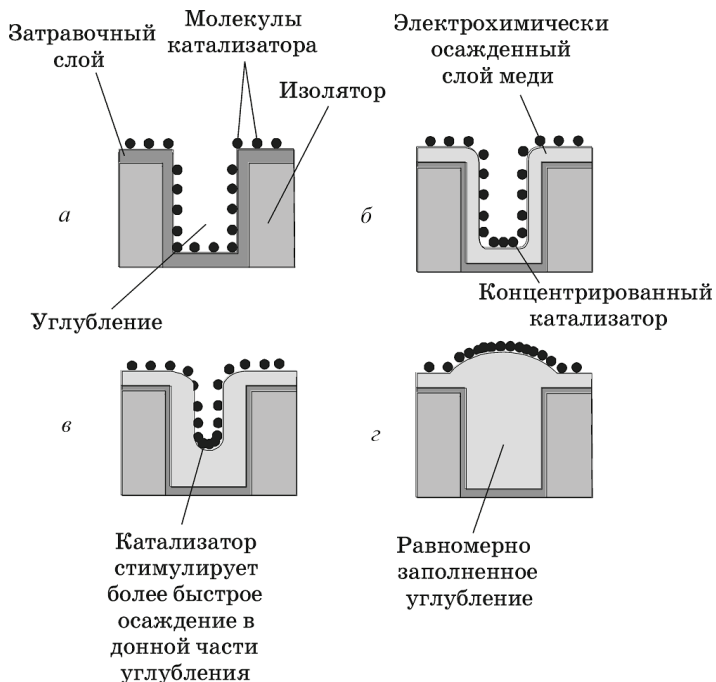


Рис. 4.46

Схема протекания суперконформного заполнения в присутствии ускорительных добавок

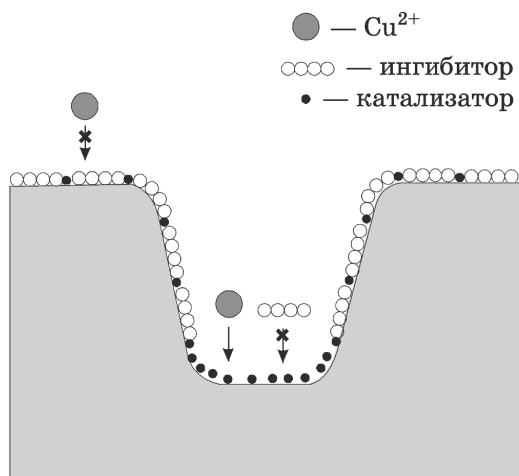


Рис. 4.47

Схема совместного влияния катализирующих и ингибирующих добавок на скорость осаждения меди

На основе катодного осаждения меди в технологии производства элементов микроэлектроники реализуется базовый процесс Damascene. Существуют две типичных разновидности процесса, схемы которых представлены на рисун-

ке 4.48. Их принципиальное различие заключается в количестве операций осаждения и химико-механического полирования (ХМП). Операция ХМП всегда входит состав маршрутов, включающих химическое и электрохимическое осаждение меди. Это связано с тем, что медное покрытие формируется не только в области окна, но и на нерабочих внешних поверхностях. Поэтому для удаления избыточного слоя меди обязательно применяют ХМП.

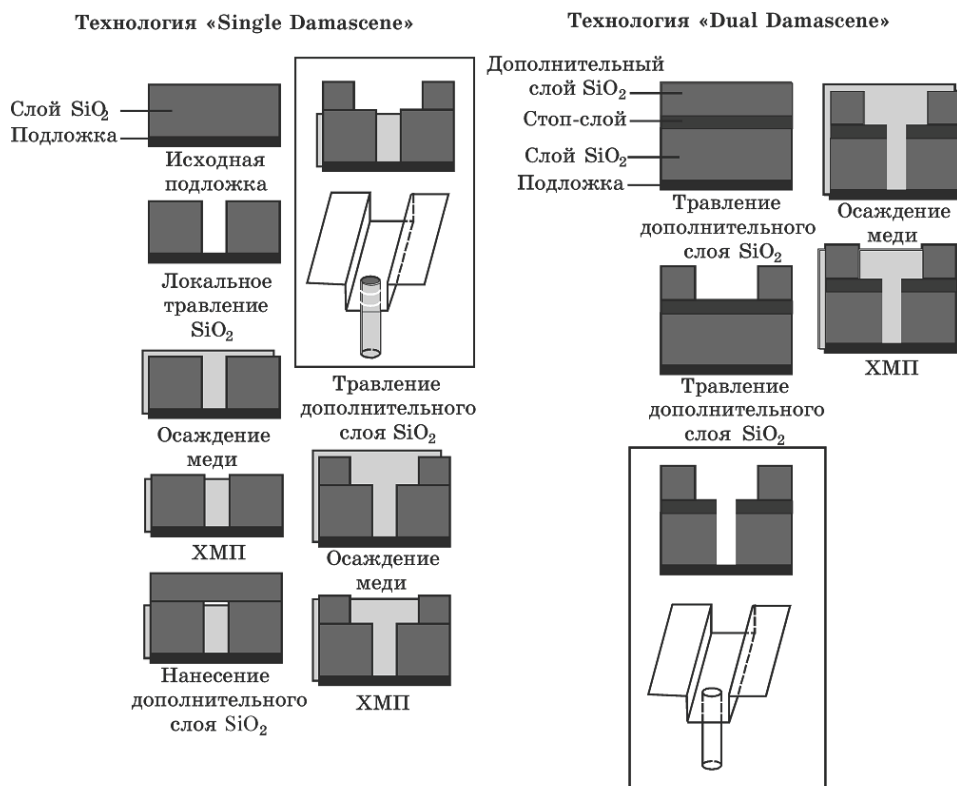


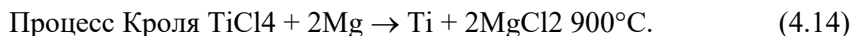
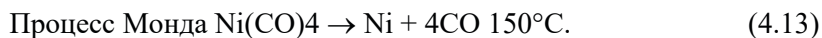
Рис. 4.48

Маршруты изготовления межуровневых соединений с использованием катодного осаждения меди

4.3. Осаждение из парогазовой фазы

Осаждение вещества (металла, полупроводника, диэлектрика) из газовой фазы основано на использовании слабой энергии химической связи извлекаемого элемента с другими элементами сложного газа (силы Ван-дер-Ваальса) по сравнению с энергией связи того же элемента в твердом и жидком состоянии (ионная, электронная, межатомная связи). Это обстоятельство дает возможность реализовать процесс осаждения пленок при минимальных затратах энергии. Поскольку энергия характеризуется как kT , где k — постоянная Больцмана, в практике это означает низкотемпературную возможность извлечения и осаждения тугоплавкого элемента. Это было обнаружено в начале XX столетия и использовано в пирометаллургии, где для получения тугоплавких элементов

(титан, вольфрам, ванадий, ...) удалось резко снизить температуру процесса. Например,



Это очень большая экономия энергии. В инженерной лексике этот процесс называют CVD-процессом (Chemical vapor deposition) — нанесение химическим испарением.

Кинетика процесса осаждения сводится к следующей последовательности:

- газ или парогазовая смесь (ПГС) вводятся в реактор;
- частицы вещества преодолевают приповерхностный слой и обогащают поверхность;
- частицы адсорбируются на поверхности подложки;
- на поверхности подложки происходит химическая реакция;
- твердые частицы, оставшиеся на поверхности подложки, образуют центры кристаллизации;
- центры кристаллизации преобразуются в островки;
- островки объединяются в непрерывную тонкую пленку;
- газообразные продукты реакции десорбируются с поверхности подложки;
- газообразные продукты диффундируют через приповерхностный слой и улетучиваются из реактора.

Эта схема демонстрируется рисунками 4.49–4.50.

- SiH_4 (газ) + O_2 (газ) \rightarrow SiO_2 (жидкость) + 2H_2 (газ)
- SiH_4 (газ) + H_2 (газ) + SiH_2 (газ) \rightarrow 2H_2 (газ) + Поликремний (жидкость)

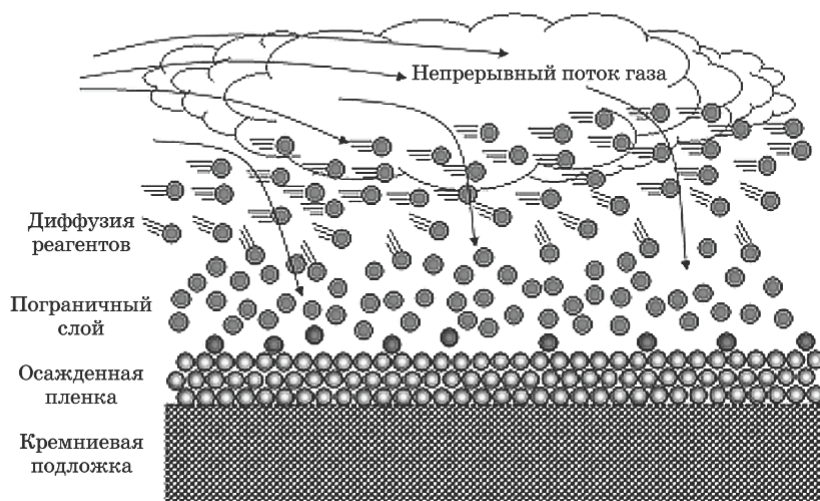


Рис. 4.49
Принцип CVD-процесса

Варьировать структурой и свойствами осаждаемой пленки можно параметрами осаждения (температурой, концентрациями элементов газовой смеси, скоростью продувки газового потока, ...), конструкцией реактора нанесения и введением дополнительных устройств, позволяющих ускорить динамику химических реакций. Например, при температурном разложении моносилана $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$, меняя температуру процесса, можно получить разные структуры кремния: на монокристаллической кремниевой подложке при $T > 900^\circ\text{C}$ осаждается монокристаллический кремний, при $900^\circ\text{C} > T > 550^\circ\text{C}$ осаждается поликремний, при $T < 550^\circ\text{C}$ осаждается аморфный кремний (рис. 4.51).

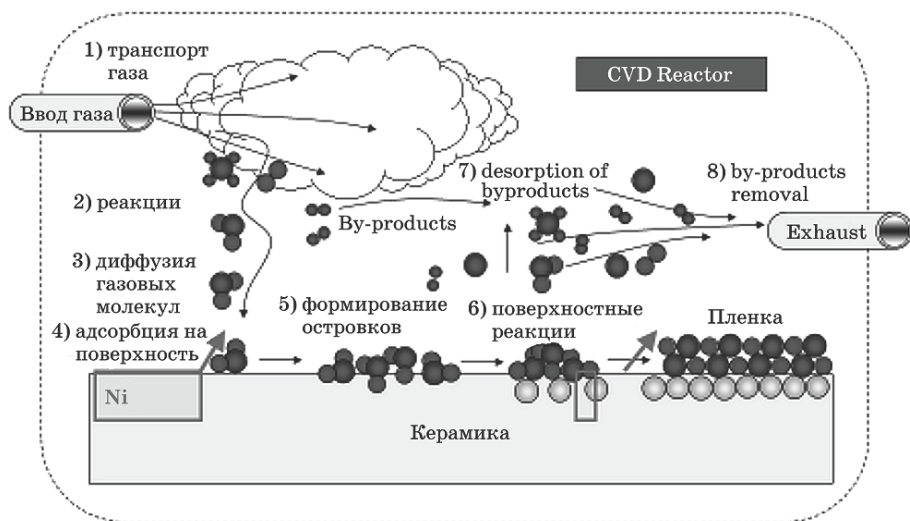


Рис. 4.50

Кинетика процесса осаждения при CVD-процессе

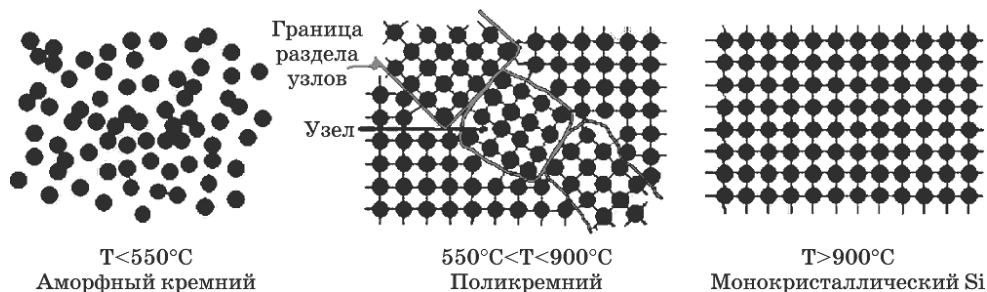


Рис. 4.51

Температура и кристаллическая структура при обработке моносилана

4.3.1. Газофазная эпитаксия

Газофазная эпитаксия как один из вариантов CVD-процесс является одной из основных технологических операций в микро и нанoeлектронике при получении монокристаллических, поликристаллических, аморфных слоев и окислов кремния.

Эпитаксия (*греч.*) — ориентированное наращивание. Это означает, что мы можем наносить на кремниевую подложку тонкий слой кремния (гомоэпитаксия) с такой же структурой, как и структура нижележащей подложки. То есть между подложкой и слоем не будет четкой границы раздела. Спрашивается, а зачем же на кремний осаждать такой же кремний? Здесь экономическая выгода. На относительно недорогие (менее высокого качества) кремниевые подложки толщиной до 500 мкм (достаточно толстые подложки делаются из-за требований механической прочности при работе с подложками) осаждается тонкий (0,18–10 мкм) слой очень высокого качества (соответственно очень дорогого) кремния. Такой слой обеспечивает также низкоомный контакт с подложкой. По сути, кремниевая подложка здесь нужна только как чисто механический носитель и поверхность, задающая структуру осаждаемой пленки. И все технологические операции создания ИМС проводятся только в этом тонком слое. Одним из принципов микроэлектроники является повышение рабочей частоты работы микроэлемента. Известно, что в мегагерцовом диапазоне явно проявляется так называемый скин-эффект (эффект вытеснения электронных процессов на поверхность с повышением рабочей частоты), и тогда для современных ИМС при мега/гигагерцовой рабочей частоте вполне достаточной является субмикронная толщина рабочего слоя. Более того, в процессе осаждения эпитаксиальной пленки ее можно легировать донорными либо акцепторными газовыми присадками, т. е. пленки кремния могут быть противоположной проводимости по сравнению подложкой (как *n*-, так и *p*-типа). Это — *гомоэпитаксия*.

Осаждение эпитаксиальной пленки на подложку другой структуры (например, монокристаллического кремния на сапфир) называется *гетероэпитаксией*.

Итак, имеется газ AX с очень высокой степенью очистки, где A — кремний; X — фтор, хлор, бром, водород. По такой схеме получают газы $SiCl_4$, SiH_4 , SiF_4 ... Воздействуем на эти газы энергией (теплом, квантом света, лазерным излучением, СВЧ-излучением). Под действием приложенной энергии молекула газа AX разлагается на A и X . A -компонента экстрагирует (оседает) как твердотельный продукт, а X уходит как вторичный газовый продукт (отходы). Поскольку AX — это газ, то между атомами молекулы действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Более того, в процессе формирования низкотемпературной пленки физико-химические процессы можно дополнительно интенсифицировать воздействием лазерного и ВЧ/СВЧ-излучений. Это также снизит энергетические затраты при создании технологического слоя и повысит качество пленок, например адгезию с подложкой. В настоящее время существует много схем ВЧ-, СВЧ-, лазерного излучений. Они используются для интенсификации эпитаксиальных процессов.

Наиболее распространенными кремнийсодержащими реагентами для получения эпитаксиального кремния являются тетрахлоридкремния $SiCl_4$ и моносилан SiH_4 .

Технологический маршрут осаждения поликристаллической пленки кремния, структура установки которого изображена на рисунке 4.52, сводится к следующему.

Этапы осаждения:

- очистка газовой системы, включая реактор, потоком N_2 ;
- выдержка с обработкой потоком N_2 ;
- загрузка подложки в блок с обработкой потоком N_2 ;
- блок поднимается в камеру обработки (bell jar) с обработкой потоком N_2 ;
- в камере понижается давление до базового уровня ($< 2 \text{ mTorr}$) путем отключения потока N_2 ;
- температура подложки стабилизируется при помощи потока N_2 и во время проверки утечки;
- процесс происходит при давлении $\sim 250 \text{ mTorr}$ в потоке N_2 ;
- открывается поток SiH_4 и отключается поток N_2 , начинается осаждение;
- закрывается задвижка, заполняется N_2 и повышается давление до атмосферного;
- блок опускается, и температура подложки понижается при обработке потоком N_2 ;
- подложка извлекается под обработкой потока N_2 ;
- камеру продувают потоком N_2 .

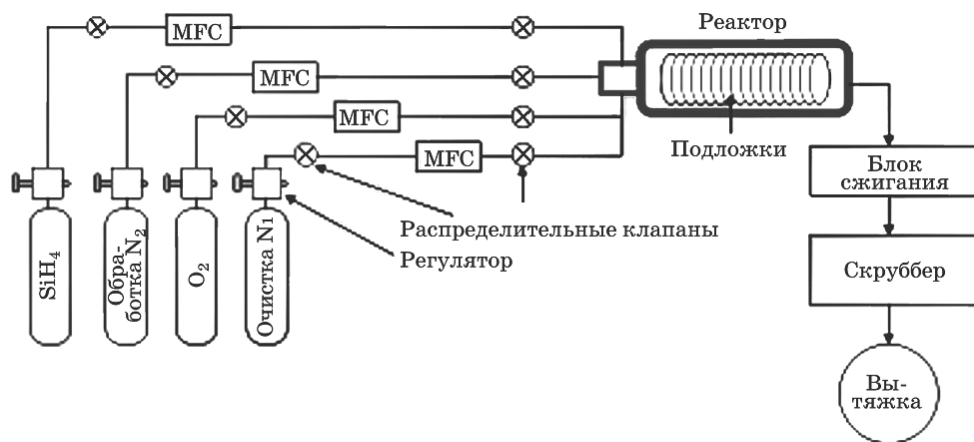


Рис. 4.52

Структурная схема установки получения поликристаллической пленки кремния

В современной технической документации изложенный текстом маршрут, как правило, заменяется графиком (рис. 4.53).

Традиционной для промышленности является структура эпитаксиального осаждения при атмосферном давлении (рис. 4.54).

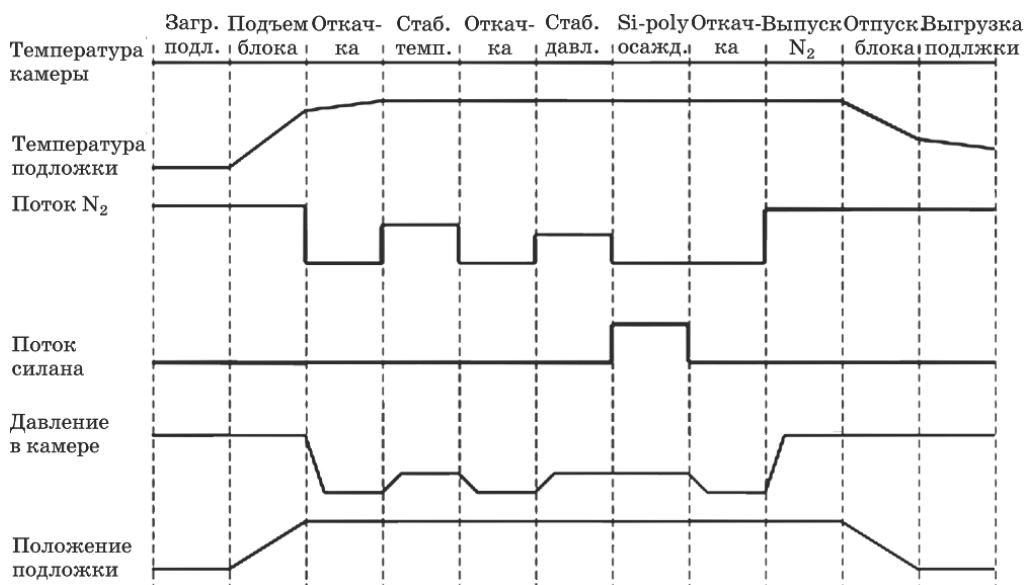


Рис. 4.53

Технологический маршрут получения эпитаксиальной пленки поликремния

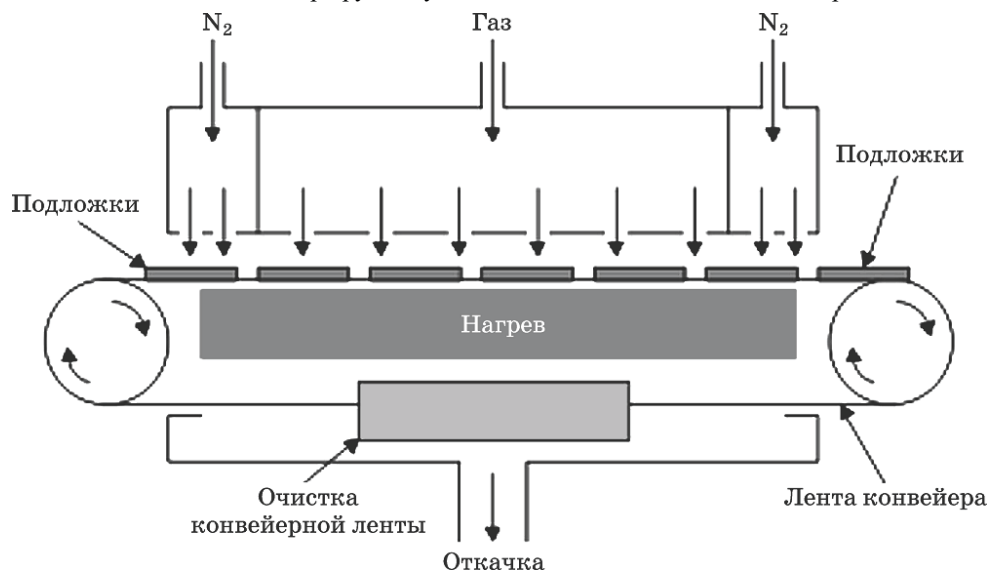


Рис. 4.54

Структура высокопроизводительного реактора эпитаксии при атмосферном давлении

Такой метод высокопроизводителен, поскольку работает конвейерная лента, на которую можно постоянно загружать/снимать подложки.

Востребованы также изолированные от атмосферы реакторы, позволяющие получить более качественные покрытия (рис. 4.55).

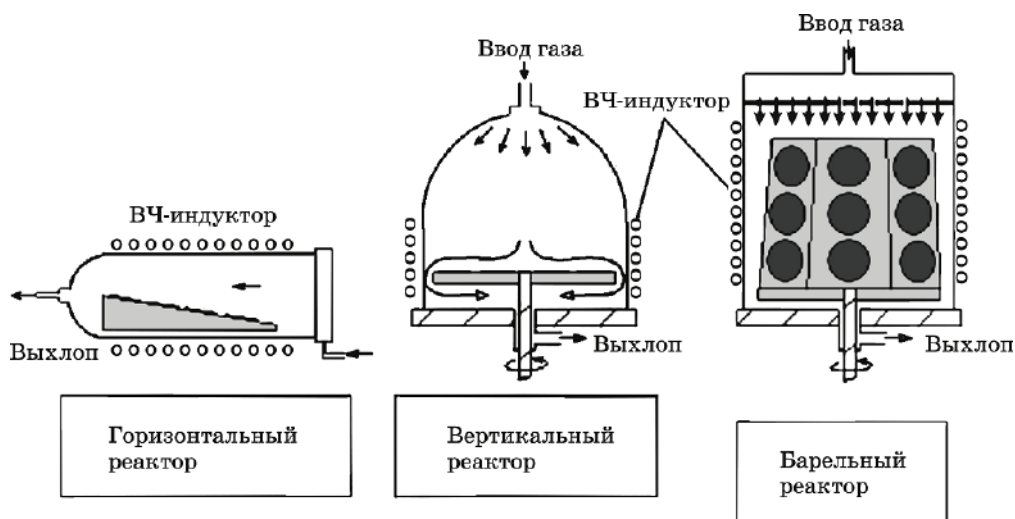


Рис. 4.55

Основные виды эпитаксиальных реакторов при атмосферном давлении

В таких реакторах главной проблемой является получение однородной толщины покрытия по всей поверхности подложки, особенно на подложках большого диаметра.

Горизонтальный реактор работает на *ламинарном* (однородном) потоке газа. Параметр, описывающий характер течения газа в реакторе, определяется числом Рейнольдса $Re = D_r \nu \rho / \mu$, где ρ — плотность газа; μ — вязкость; D_r — диаметр трубы. При $Re < 2000$ поток ламинарный, при $Re > 2000$ — турбулентный (вихревой). Таким образом, ламинарность потока, обеспечивающая равномерность осаждения по площади подложек, обеспечивается вариацией геометрии реактора для конкретного газа.

При прохождении потока вдоль поверхности происходит уменьшение концентрации активных реагентов, поэтому толщина пленки постепенно уменьшается (рис. 4.56).

Основными параметрами массопереноса являются: толщина пограничного слоя $Y = (D_r X / Re)^{1/2}$, где X — расстояние вдоль оси реактора от входа; D_r — диаметр трубы; Re — число Рейнольдса.

Реагенты диффундируют из пограничного слоя к подложке. Продукты реакции диффундируют от подложки в пограничный слой и уносятся газовым потоком. Поток реагентов к подложке определяется как $J = D dc/dy$. Поэтому для достижения равномерного осаждения пленки необходимо поддерживать постоянным поток J путем поддержания $dc/dy = \text{const}$, т. е. конструкцией реактора.

Для решения этой проблемы держатель подложки делают (в сечении) в виде клина (рис. 4.57).

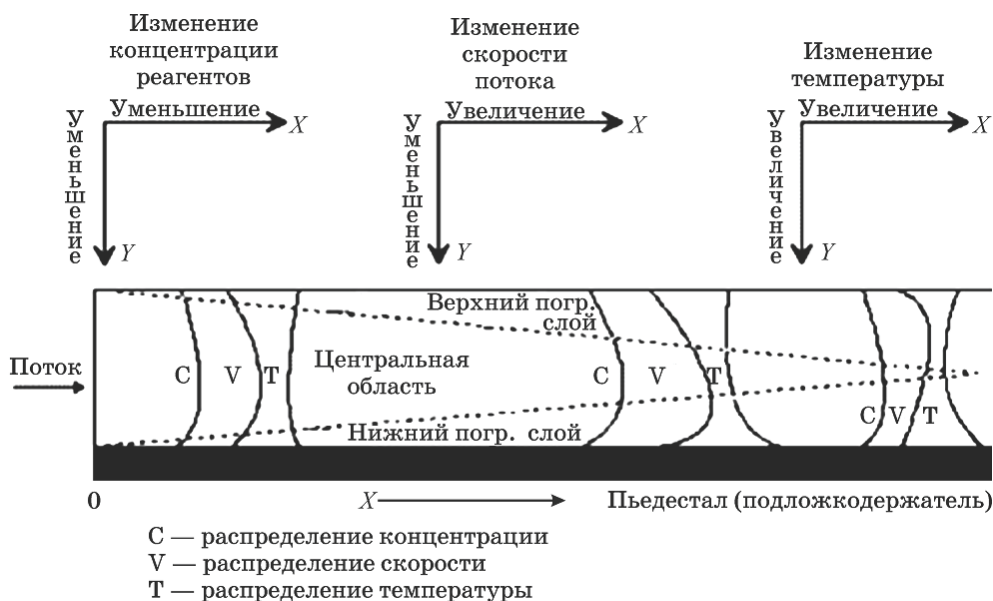


Рис. 4.56

Формирование пограничного слоя газа с уменьшением скорости течения газа у стенок трубы
ВЧ-индуктор

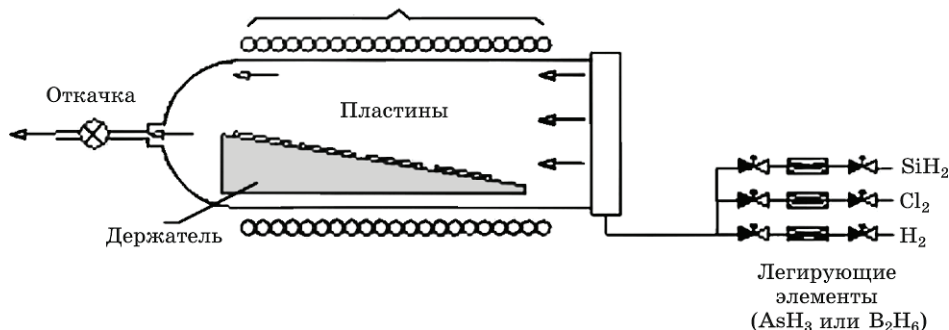


Рис. 4.57

Горизонтальный реактор

Вертикальный и барельный реакторы работают на турбулентном потоке, поэтому здесь равномерность осаждения определяется высоким числом Рейнольдса (высокое перемешивание компонентов газа за счет вращения подложкодержателя).

Процесс эпитаксии в серийном производстве сводится к следующему:

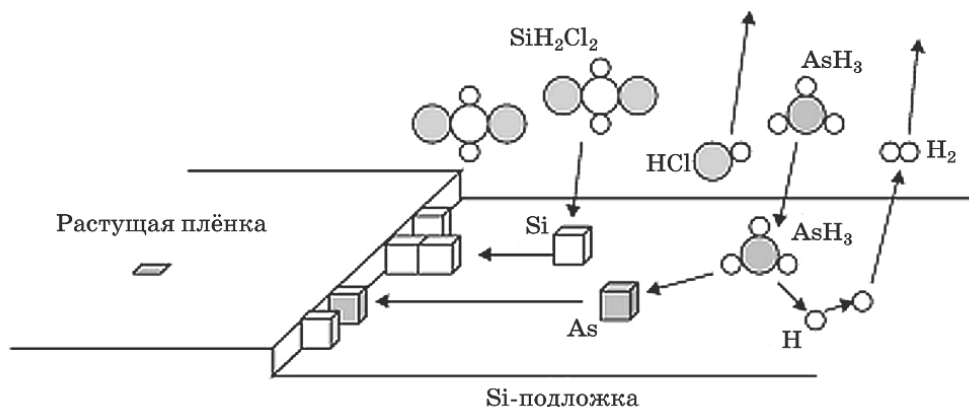
- водородная чистка, снижение температуры;
- газовое травление в HCl ;
- рост эпитаксиального слоя;
- водородная чистка, остывание;
- чистка азотом;
- открытие камеры, выгрузка подложки, повторная загрузка.

Причины очистки водородом.

Большинство систем используют азот в качестве очищающего газа (продувка камеры). Азот достаточно устойчив и широко распространен, однако при $T > 1000^\circ\text{C}$ N_2 реагирует с кремнием с образованием Si_3N_4 . Это влияет на смещение эпитаксиального слоя по поверхности подложки. Поэтому для чистки камеры при высоких температурах используется H_2 .

Легирование эпитаксиальных слоев.

Механизм наращивания слоя Si, легированного As, представлен на рисунке 4.58.



- подход молекулы SiH_2Cl_2 и AsH_3 к поверхности
- адсорбация молекул на поверхности подложки
- реакция разложения SiH_2Cl_2 и AsH_3 на поверхности
- десорбция продукта реакции HCl и H_2
- упорядочение атомов Si в решётке

Рис. 4.58

Механизм наращивания слоя Si, легированного As

Вакуумно-плазменные эпитаксиальные реакторы.

Осаждение при низких давлениях (вакуум) позволяет увеличить длину свободного пробега частиц, улучшить профиль и однородность осаждения. Горизонтальная (рис. 4.59) и вертикальная (рис. 4.60) печи требуют меньше активных частиц, имеют выше производительность и невысокую зависимость от потока газа. Вертикальный тип удобен для автоматизации процессов загрузки и меньше деформирует профиль подложки при групповой загрузке. В него конструктивно удобно встраивать плазменную систему интенсификации процесса.

Одной из положительных особенностей CVD-процессов является возможность создания покрытия рельефных структур. Это особенно важно при создании пассивационных покрытий на последней стадии формирования микроэлектронной ячейки, когда вместо конформного покрытия возможно неполноценное покрытие вертикальных стенок защитным слоем. Это, в свою очередь, вызовет коррозию металлизации ИМС при длительной работе в условиях высокой влажности. Под понятием «конформность» понимают равномерное и

одинаковое по толщине покрытие со всех сторон структурных выступов нижележащего слоя (рис. 4.61).

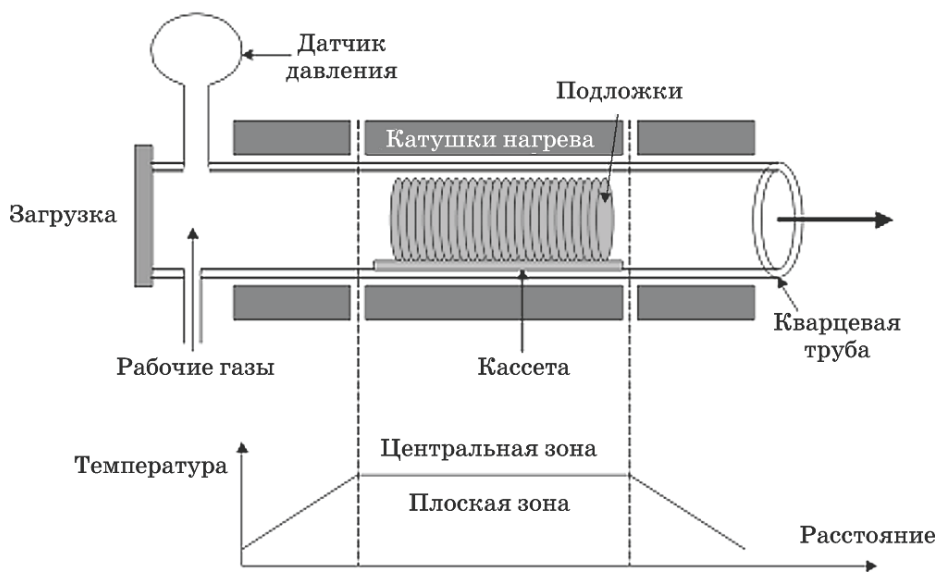


Рис. 4.59

Горизонтальный эпитаксиальный реактор пониженного давления (LPCVD)

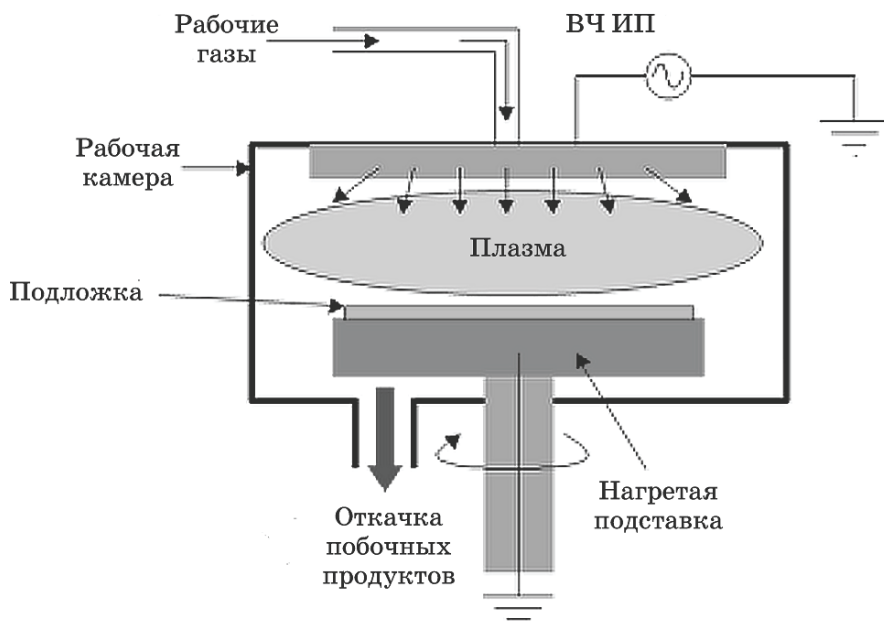
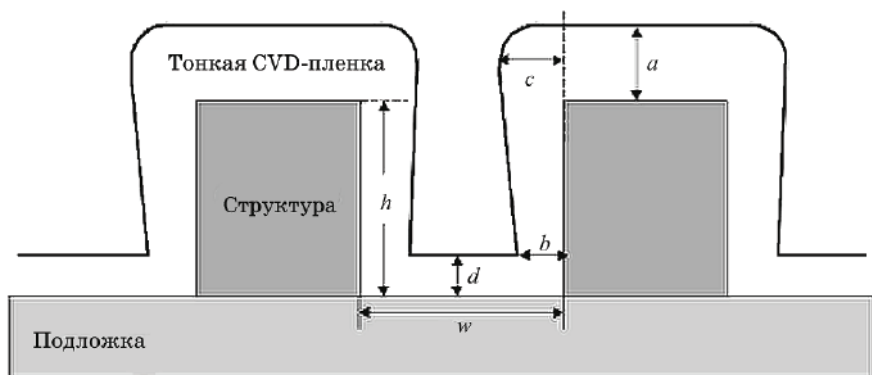


Рис. 4.60

CVD-система, усиленная плазмой



Боковое покрытие выступов = b/a

Конформность = b/c

Покрытие выступов снизу = d/a

Выступ = $(c - b)/b$

Коэффициент сжатия = h/w

Рис. 4.61

Покрытие выступов и конформность

При обычных физических методах нанесения покрытия на профильные структуры в наносимом слое возможно образование пустот (рис. 4.62), которые после их «захлопывания» могут содержать агрессивные газы. В процессе работы под электрической нагрузкой эти газы повышают свою химическую активность и разрушают пленку, что приводит к нестабильности параметров микроэлектронной ячейки, или закорачиванию токопроводящих структур.

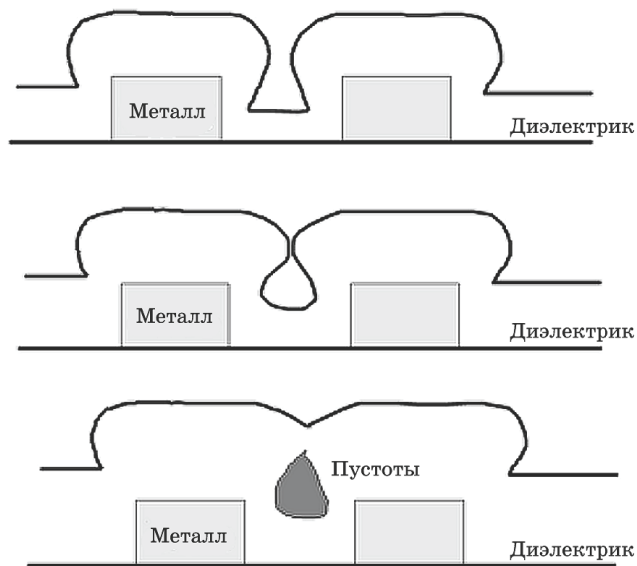


Рис. 4.62

Процесс образования сквозных пустот

Равномерность осаждения покрытия будет определяться углом падения реагирующих частиц, их поверхностной подвижностью и адгезией с поверхностью профиля. В этом случае критическими углами осаждения являются углы 90, 180 и 270° (рис. 4.63).

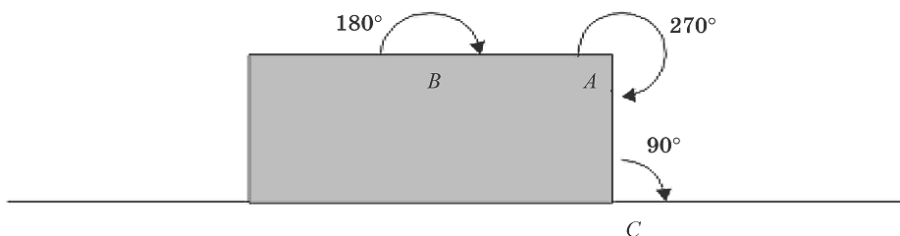


Рис. 4.63

Критические углы осаждаемой пленки

Угол *A* является наиболее критичным с точки зрения конформности (равномерность покрытия рельефа). Это особенно ярко проявляется при эпитаксии в атмосферных условиях (APCVD); при пониженных давлениях (LPCVD) профиль выравнивается, а в случае газа с очень высокой подвижностью молекул (глубокий вакуум) профиль становится полностью конформным (рис. 4.65).



Рис. 4.64

Технологические возможности управлением профиля осаждаемого слоя

Заполнение пустот и контактных отверстий в толстых пленках имеет свои особенности — малый диаметр при большой глубине отверстия (рис. 4.70).

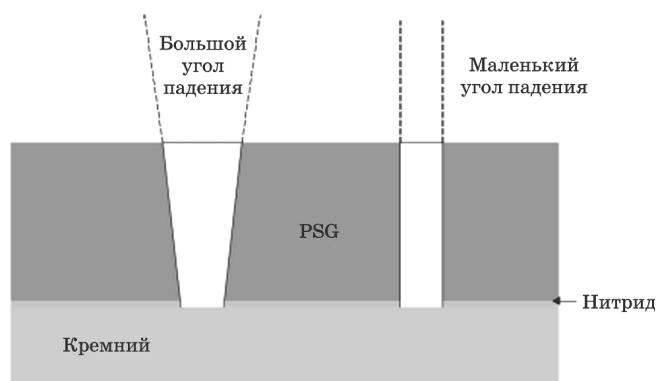


Рис. 4.65

Варианты пустот и контактных отверстий

Поэтому вероятно проникновение осаждаемого слоя металла внутрь пустот, т. е. появляется возможность возникновения короткого замыкания (рис. 4.66–4.67). В подобных случаях для устранения такой ситуации осаждение диэлектрического покрытия по рельефному проводящему слою проводят по схеме «осаждение — травление — осаждение» (рис. 4.68).

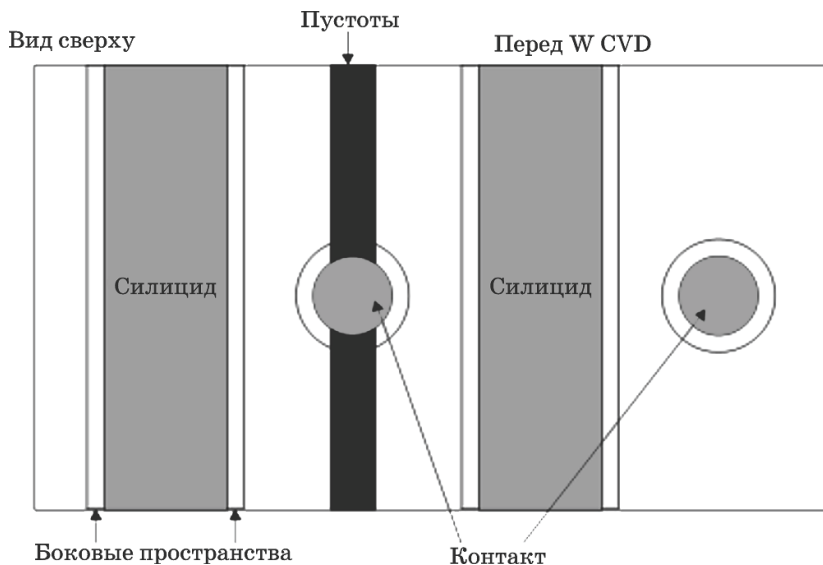


Рис. 4.66

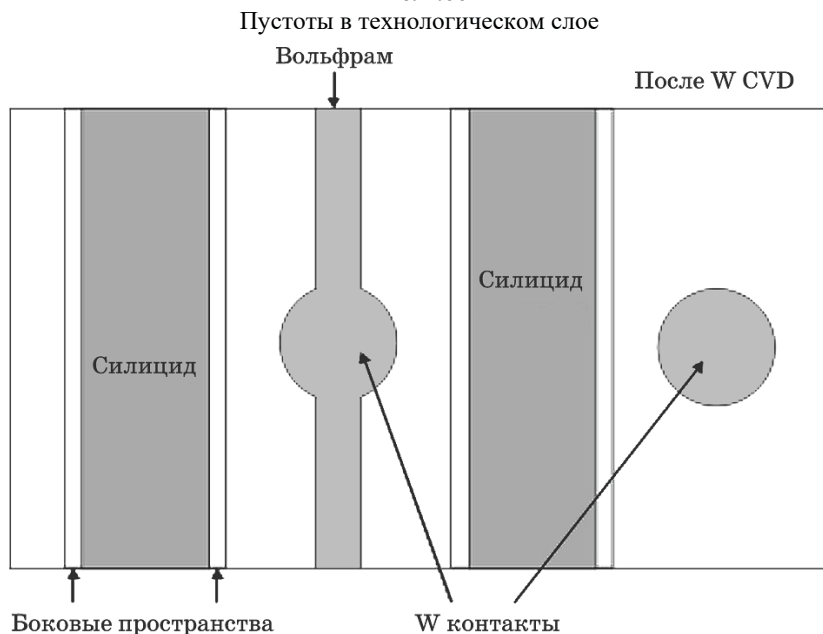


Рис. 4.67

Нежелательное наличие вольфрама между областями

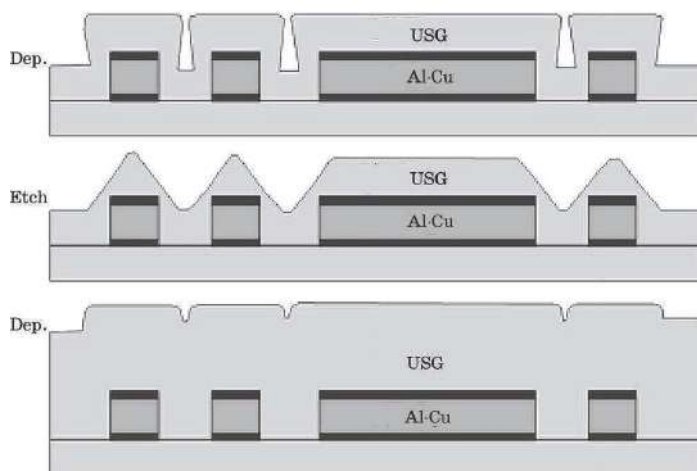


Рис. 4.68

Осаждение окисла кремния по схеме «осаждение — травление — осаждение»

В результате получаем частичную планаризацию (рис. 4.69).

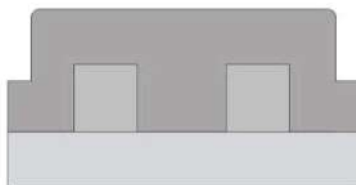


Рис. 4.69

Частичная планаризация

Избыток (по высоте) слоя окисла снимают химико-механической полировкой (рис. 4.70).

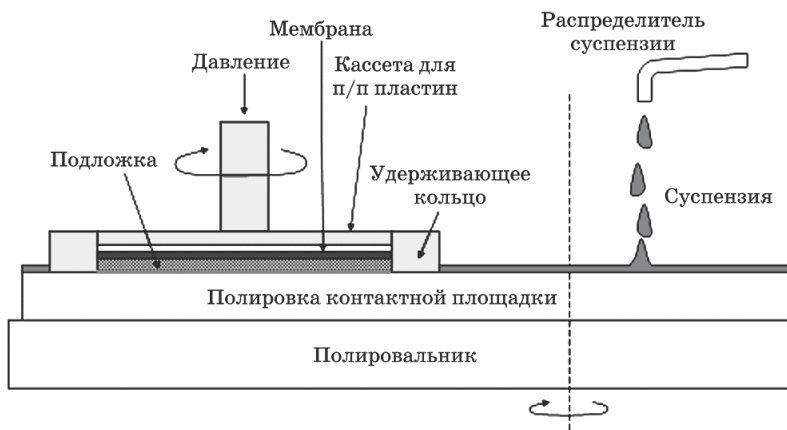


Рис. 4.70

Химико-механическая полировка

В качестве суспензии для окисла кремния используют щелочной раствор.

Рассмотренные реакторы предназначены для группового осаждения. Однако это возможно только для подложек малого диаметра (до 200 мм). Для подложек диаметром 300 мм используется только реактор индивидуального осаждения (рис. 4.71–4.72). Это объясняется тем, что с увеличением размера подложки необходимо увеличивать ее толщину для обеспечения ее прочности. Поэтому загрузка партии таких подложек будет иметь большой вес, что может привести к поломке реактора.



Рис. 4.71

Реактор индивидуального осаждения

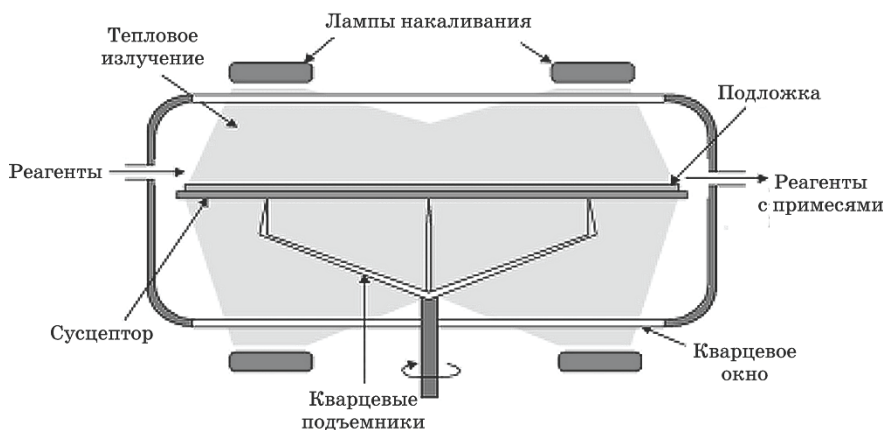


Рис. 4.72

Особенности крепления подложки в реакторе

Фиксация подложки на трех игольчатых основаниях обеспечивает минимальный теплоотвод с пластины, что, в свою очередь, обеспечивает равномерность температуры по всей площади подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Василевич, В. П.* Химическая обработка в технологии ИМС / В. П. Василевич, А. М. Кисель, А. Б. Медведева [и др.]. — Полоцк : Полоцкий гос. Ун., 2001.
2. *Карапетьянц, М. Х.* Введение в теорию химических процессов. — М. : ЛЕНАНД, 2019.
3. *Карапетьянц, М. Х.* Строение вещества / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дронин. — М. : Либроком, 2019.
4. *Кокорева, В. В.* Основы химии / В. В. Кокорева, О. И. Сюняева. — М. : КноРус, 2019.
5. *Лобанова, В. Г.* Окислительно-восстановительные реакции комплексных и органических соединений / В. Г. Лобанова, В. В. Поливанская. — М. : НИТУ «МИСиС», 2018.
6. *Родионов, Ю. А.* Литография в производстве интегральных микросхем. — Минск : Дизайн ПРО, 1998.
7. *Родионов, Ю. А.* Производство гибридных интегральных схем. — Вологда : Инфра-Инженерия, 2020.
8. *Сироткин, О. С.* Химия / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин. — М. : КноРус, 2017.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ	4
1.1. Деионизованная вода	4
1.1.1. Требования к качеству деионизованной воды	4
1.1.2. Получение деионизованной воды	6
1.1.3. Транспортировка и распределение деионизованной воды	12
1.1.4. Контроль качества деионизованной воды	17
1.2. Химреактивы	32
1.2.1. Требования к качеству химреактивов	32
1.2.2. Хранение, расфасовка и транспортировка химреактивов	38
1.2.3. Фильтрация химреактивов	47
1.2.4. Способы контроля примесей в химреактивах	53
1.2.5. Методы контроля основного вещества в технологическом растворе ...	54
1.3. Технологические газы	60
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ	65
2.1. Типы и виды загрязнений подложек и технологических слоев	65
2.2. Методы контроля поверхностных загрязнений и качества химической очистки поверхности	66
2.3. Традиционные методы удаления загрязнений с поверхности подложек и технологических слоев	78
2.4. Химическая обработка поверхности пластин	94
2.4.1. Химическая очистка поверхности кремния и оксида кремния	95
2.5. Последовательность применения технологических растворов для очистки веществ	101
2.6. Очистка химически активных поверхностей	103
2.7. Удаление фоторезиста	106
2.7.1. Удаление фоторезиста в органических растворителях	109
2.7.2. Удаление фоторезиста в кислотных составах	111
2.7.3. Удаление фоторезиста в щелочных составах	113
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ	115
3.1. Травление кремния	115
3.1.1. Травление кремния в смеси азотной и плавиковой кислот	117
3.1.2. Травление кремния в щелочных растворах	119
3.1.3. Использование травления для выявления дефектов кремниевых подложек	121
3.2. Травление диоксида кремния	122
3.3. Травление нитрида кремния	130
3.3.1. Назначение пленок Si_3N_4 в технологическом процессе изготовления интегральных микросхем	130
3.3.2. Удаление нитрида кремния с поверхности кремниевых пластин	132
3.3.3. Травление нитрида кремния в ортофосфорной кислоте	135
3.4. Травление тонких металлических пленок	140
3.4.1. Травление алюминия и его сплавов	143

3.4.2. Травление хрома	147
3.4.3. Травление меди и ее сплавов	149
3.4.4. Травление никелевых слоев	151
3.4.5. Травление пленок ванадия	152
3.4.6. Травление многослойных покрытий	153
3.5. Электрохимическое травление пленок металлов	153
3.6. Плазмохимическое травление	156
ГЛАВА 4. ХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК	165
4.1. Химическое осаждение пленок металла	165
4.2. Электрохимическое осаждение металлов и сложных полупроводников	174
4.3. Осаждение из парогазовой фазы	201
4.3.1. Газофазная эпитаксия	203
ЛИТЕРАТУРА	216

Юрий Анатольевич РОДИОНОВ
**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**
Учебное пособие

Зав. редакцией
инженерно-технической литературы *Е. В. Баженова*
Ответственный редактор *Н. А. Кривилёва*
Подготовка макета *Д. А. Вакулова*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 27.12.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 17,88. Тираж 30 экз.

Заказ № 029-21.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.