

ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им.А.Р. БЕРУНИ

ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА «ЦИФРОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И
МИКРОЭЛЕКТРОНИКА»

РЕФЕРАТ

По предмету «Технология полупроводниковых
приборов и интегральных схем»

Тема: Химическое травления
полупроводниковых подложек

Выполнил: студент гр. 108-13 ЭА
Мажидов М.

Ташкент 2016

ВВЕДЕНИЕ

Основными целями технохимических процессов подготовки подложек ИМС являются: получение чистой поверхности полупроводниковой пластины; удаление с поверхности полупроводниковой пластины механически нарушенного слоя; снятие с полупроводниковой пластины слоя исходного материала определенной толщины; локальное удаление исходного материала с определенных участков поверхности подложки; создание определенных электрофизических свойств обрабатываемой поверхности подложки; выявление структурных дефектов кристаллической решетки исходной подложки; получение мезаструктур; осаждение гальванических покрытий.

Получение чистой поверхности полупроводниковых подложек связано с требованием недопустимости каких-либо загрязнений при проведении процессов диффузии, эпитаксиального наращивания и др. Поэтому основной целью технохимических процессов является удаление с поверхности исходных подложек различного рода загрязнений. Получение чистой поверхности подложек связано с большими трудностями и, как правило, достигается проведением комплекса различных технохимических процессов: промывка в воде, ультразвуковая промывка в растворителях, химическое или газовое травление и т. д.

Удаление с поверхности подложки механически нарушенного слоя, образовавшегося в результате шлифовки и полировки с использованием абразивных или алмазных микропорошков, необходимо для получения атомарно совершенной структуры поверхностного слоя, который, в свою очередь, позволяет создать в подложке активные структуры ИМС с высокими электрофизическими параметрами. Удаление механически нарушенного слоя с поверхности подложек можно осуществлять химическим и газовым травлением, а также ионно-плазменной и плазмохимической обработкой.

Снятие с подложек слоя определенной толщины проводят для получения нужных толщин подложек, поступающих на последующие технологические операции. Требуемая толщина подложек определяется конкретным типом ИМС. Наиболее часто для этой цели

используют химическое травление полупроводниковых материалов в различных травителях.

Локальное удаление полупроводникового материала с определенных участков поверхности исходной подложки проводят для создания рельефа, который дает возможность решать сложные технологические вопросы конструирования и изготовления полупроводниковых приборов и ИМС. Локальное удаление исходного материала подложки обычно осуществляют электрохимической обработкой в электролите либо химическим травлением через защитную маску,

Технохимические процессы дают возможность регулировать и изменять *электрофизические свойства* поверхности обрабатываемой полупроводниковой подложки. К этим свойствам в первую очередь следует отнести изменение поверхностной проводимости и скорости поверхностной рекомбинации. Наиболее эффективными в этом случае являются процессы химического травления в различных травителях, ионно-плазменной и плазмохимической обработки.

Большой практический интерес технохимические процессы имеют при исследовании *структурных дефектов кристаллической решетки полупроводниковых подложек* на различных этапах их обработки. К таким дефектам следует отнести дислокации, дефекты упаковки, двойникование и др. Выявление дефектов наиболее часто проводят с использованием селективного химического травления.

Получение мезаструктур является широко распространенным технологическим приемом при изготовлении большого класса полупроводниковых приборов и ИМС. Форма и геометрические размеры мезаструктуры определяются рисунком защитного рельефа, а глубина

травления — типом химического травильного состава и технологическим режимом травления.

Осаждение гальванических покрытий из металлов позволяет создавать на поверхности полупроводниковой подложки токопроводящие дорожки, омические контакты и пассивные элементы ИМС.

Таким образом, технохимические процессы дают возможность подготовить полупроводниковую подложку с определенной чистотой поверхности и определенным ее рельефом для дальнейших технологических операций: осаждения эпитаксиальных пленок и защитных диэлектрических пленок, диффузионных процессов, процессов ионного легирования и др.

Выбор того или иного технохимического процесса обработки полупроводниковых подложек зависит от требований конкретного технологического процесса изготовления определенного типа полупроводниковых приборов или ИМС.

Виды загрязнений полупроводниковых подложек

Наличие на поверхности полупроводниковой подложки различного рода загрязнений приводит к резкому снижению процента выхода годных изделий на последующих технологических операциях.

Загрязнение подложек обычно происходит при механической обработке полупроводниковых слитков и пластин (резке, шлифовке и полировке), а также за счет адсорбции различных веществ из технологических сред.

Все виды загрязнений можно классифицировать по двум признакам: *их физико-химическим свойства и характеру их взаимодействия с основными полупроводниковыми материалами*, на которых они находятся.

По физико-химическим свойствам загрязнения могут быть органические, неорганические, солевые, ионные, механические и др.

По характеру взаимодействия с материалом подложки загрязнения делят на *физически и химически адсорбированные*.

К *физически адсорбированным загрязнениям* относятся все виды механических частиц (пыль, волокна, абразив, металлические включения и пр.), а также все виды органических материалов, связанные с поверхностью подложки силами физической адсорбции. Механические частицы достаточно легко удаляются различными технологическими промывками в водных проточных и ультразвуковых ваннах. Для удаления органических загрязнений требуется более сложный процесс отмывки подложек.

Среди всех видов загрязнений особое внимание следует уделять органическим загрязнениям, так как они при нагревании разлагаются и выделяют газообразные вещества (кислород, оксид и диоксид углерода, пары воды и др.), которые в значительной степени ухудшают последующие технологические процессы (диффузии, эпитаксии, осаждения защитных диэлектрических пленок и др.).

Органические загрязнения, в свою очередь, могут быть *полярными* и *неполярными*. К полярным органическим загрязнениям относятся главным образом олеиновая и стеариновая кислоты, канифоль, синтетические вещества и смолы. К неполярным органическим загрязнениям относятся минеральные масла, вазелин, нефтяные парафины и воск.

К *химически адсорбированным загрязнениям* в первую очередь следует отнести различные виды оксидных и сульфидных пленок на поверхности полупроводниковых подложек, а также катионы и анионы химических веществ. Наиболее трудноудаляемыми химическими загрязнениями являются электроосажденные в порах подложки металлы и труднорастворимые оксиды. Такие виды загрязнений удалить с помощью даже самого сложного процесса промывки подложки не представляется возможным. Их удаляют проведением комплекса химических реакций с использованием определенных типов и составов травильных растворов.

Таким образом, для полной очистки подложки от загрязнений необходимо выбрать технологический процесс, который включал бы в себя ряд последовательных операций, каждая из которых позволяла бы удалять с

поверхности один или несколько видов загрязнений. При этом необходимо руководствоваться общими закономерностями: механические загрязнения удаляют промывкой в водных ваннах с использованием ультразвука или гидродинамической обработкой; органические загрязнения — обработкой в кипящих растворителях; химические загрязнения — путем химического травления в

щелочных или кислотных травителях; соляные и ионные загрязнения — ионным обменом или промывкой в особо чистой высокоомной деионизованной воде и т. д.

При выборе окончательного технологического процесса очистки полупроводниковых подложек следует помнить об экономических аспектах этого процесса и строить его таким образом, чтобы при минимальных затратах получить наиболее чистую поверхность. В этом случае надо всегда исходить из требований по чистоте поверхности подложки, диктуемых той технологической операцией, на которую поступают эти подложки. Так, требования по чистоте к подложкам, поступающим с механической на химическую обработку, резко отличаются от требований по чистоте к подложкам, поступающим с химической обработки на эпитаксиальное наращивание, и т. д.

Все многообразие процессов удаления загрязнений с поверхности полупроводниковых подложек можно свести к двум основным процессам: удаление физических и химических загрязнений.

Химическая обработка полупроводниковых подложек

Процесс химической обработки полупроводниковых подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных травителей. Данный процесс является гетерогенным, так как взаимодействие полупроводникового материала с травителем осуществляется на границе раздела двух различных сред: твердой (подложка)

и жидкой (травитель). Другая особенность химического взаимодействия подложки с травителем состоит в том, что процесс травления подложки не является равновесным — объем удаляемого полупроводникового материала меньше, чем травителя. Избыток травителя и фиксация его температуры позволяют производить процесс химической обработки с постоянной скоростью и таким образом точно рассчитать толщину удаляемого слоя полупроводникового материала.

Однако следует учитывать тот факт, что скорость травления слоя, нарушенного при механической обработке, и исходного ненарушенного материала не одинакова. Скорость травления механически нарушенного слоя значительно выше. Это объясняется наличием в механически нарушенном слое большого количества структурных нарушений, которые увеличивают эффективную площадь взаимодействия полупроводникового материала с травителем, что приводит к возрастанию скорости травления.

Существует две теории саморастворения полупроводниковых материалов: химическая и электрохимическая. Согласно химической теории, растворение полупроводникового материала происходит в две стадии: сначала он окисляется, а затем образовавшийся оксид переходит в раствор (растворяется). Согласно электрохимической теории, взаимодействие между полупроводниковым материалом и травителем не ограничивается чисто химическими процессами окисления и растворения оксида, а состоит из анодного и катодного процессов, сопровождающихся протеканием локальных токов между отдельными участками полупроводниковой пластины. При погружении полупроводниковой подложки в травитель на поверхности раздела подложка — травитель образуется двойной электрический слой и между электролитом и подложкой возникает разность потенциалов, которая и приводит к электрохимическому процессу растворения полупроводника.

Травление германия. Для химической обработки германия используют различные по составу травители. Основными составными частями

травителей для германия является азотная и плавиковая кислоты, а также перекись водорода. Азотная кислота является сильным окислителем германия, а плавиковая хорошо растворяет диоксид германия. При использовании в качестве травителя перекиси водорода химическая обработка германия проводится при температуре 70—80°C. К основным частям травителя иногда вводят добавки, которые играют роль ускорителей химической реакции (бром) или замедлителей (уксусная кислота).

Основным параметром химической обработки является скорость травления германия. Для различных составов травителей и различных кристаллографических направлений скорости травления существенно различаются. Различия в скорости растворения германия объясняются неодинаковой энергией, необходимой для высвобождения атома из кристаллической решетки.

Наиболее употребительный травитель для германия имеет такой состав:

5 об. ч. HNO₃ + 3 об. ч. HF + 3 об. ч. CH₃COOH + 0,06 об. ч. Вгг.

Вместо брома для ускорения реакции можно использовать NaI, BiAgCl₂·0,7 и другие добавки.

Травление кремния. Химическая инертность кремния объясняется наличием на исходной пластине оксидной пленки, которая растворима только в водных растворах щелочей и плавиковой кислоты. Поэтому для химической обработки кремния используют два вида травителей: кислотный и щелочный. В качестве кислотных травителей применяют различные смеси азотной и плавиковой кислот. Максимальная скорость травления кремния достигается при соотношении HNO₃: HF = 1 : 4,5 в молярных долях. Растворение кремния в этом составе травителя происходит по следующей реакции: $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} = 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$.

За счет разницы в концентрации травителя у выступов и впадин, которые имеют место на поверхности кремния, происходит более быстрое растворение выступов. Это приводит к сглаживанию поверхности полупроводниковой подложки.

В качестве щелочных травителей используют водные (10—20%) растворы КОН и NaOH. Травление кремния в щелочных составах проводят при температуре 90—100°C. Обработка в щелочных травителях не дает желаемой зеркальной поверхности кремния, поэтому данный вид травителя в качестве полирующего не нашел широкого практического применения в промышленности. Однако щелочный травитель часто используют для так называемого анизотропного травления, т. е. в тех случаях, когда требуется вытравить на поверхности подложки лунку определенной формы. Особый интерес представляют лунки V-образной формы, широко используемые для изоляции отдельных областей ИМС.

Для анизотропного вытравливания V-образных лунок на поверхности кремния можно использовать травитель, состоящий из гидразина, пропилового спирта и воды. В качестве окислителя в этом травителе выступает гидразин, окисляющий кремний до гидратированного диоксида кремния, пропиловый спирт является комплексообразующим агентом, способствующим образованию комплексного иона.

Характерной особенностью данного травителя является то, что он не реагирует с пленкой диоксида кремния и пленкой алюминия, которые могут быть использованы в качестве защитных масок, при вытравливании лунок.

Селективным травителем для кремния является смесь N_2H_4 с водой. Этот травитель обеспечивает высокую скорость травления кремния (около 0,05 мкм/с при температуре 120°C) в направлении, перпендикулярном плоскости подложки и совпадающем с кристаллографической плоскостью (100).

В технологии изготовления ИМС в настоящее время используют анизотропное травление кремниевых подложек, ориентированных по плоскостям (100) и (110), так как другие ориентации не позволяют получать нужных углублений.

Скорости травления основных кристаллографических плоскостей? в кремнии находятся в следующих соотношениях: $(110) > (100) > (111)$ — для кислотных травителей и $(100) > (110) > (111)$ — для* щелочных травителей.

Травление карбида кремния. Карбид кремния чрезвычайно устойчив к химическому воздействию при температурах до нескольких сотен градусов Цельсия. Ни один из рассмотренных травителей' не является достаточно действенным, чтобы обработать поверхность подложки из карбида кремния. Для травления такого материала, как карбид кремния, необходимо, чтобы в соединении с реагентом вступали оба компонента материала, в данном случае кремний » углерод.

Наиболее подходящими травителями для карбида кремния являются составы на основе расплавленных солей и щелочей. В качестве примера приведем несколько травильных составов для карбида кремния: расплавленная NaOH(KOH) при температуре 900°C ^ расплавленная соль K_2CO_3 при температуре 1000°C ; смесь расплавленных солей Na_2CO_3 и K_2CO_3 , взятых в соотношении 3 : 1, при температуре 1000°C .

Травление арсенида галлия. Арсенид галлия травят как в щелочных, так и в кислотных травителях. Щелочной травитель, состоящий из 5%-ного водного раствора NaOH и 30%-ной перекиси водорода, взятых в соотношении 5 : 1, используют для химической обработки подложек при температуре $40\text{—}60^{\circ}\text{C}$. Кислотный травитель,- состоящий из смеси азотной и соляной кислот и воды, взятых в соотношении 1:2:2, используют главным образом для травления* подложек из арсенида галлия, ориентированных по плоскости (111) при температуре $25\text{—}30^{\circ}\text{C}$.

Полирующим травителем для подложек из арсенида галлия является состав на основе азотной и плавиковой кислот и воды, взятых в соотношении 3:1:2.

Представляет интерес анизотропное травление арсенида галлия при подготовке подложек для локальной эпитаксии, а также для вытравливания углублений в исходных подложках для изоляции отдельных областей полупроводниковых структур. Для анизотропного травления арсенида галлия используют смесь из воды, перекиси водорода и серной кислоты, взятых в соотношении 1:8:1 или 8:1:1.

Условием получения хороших лунок травления является низкое содержание серной кислоты в составе травильной смеси.

При оптимальных условиях химической обработки на поверхности подложек из арсенида галлия могут быть получены углубления с достаточно плоским дном и определенным углом наклона боковой поверхности лунки.

Химико-динамическая обработка полупроводниковых подложек

Если проводить процесс химической обработки таким образом, что исходная полупроводниковая подложка будет находиться в статическом (неподвижном) положении, то процесс растворения полупроводникового материала будет проходить неравномерно по всей поверхности подложки. Неравномерность травливания полупроводникового материала объясняется следующими факторами. Во-первых, в статическом положении подложки концентрация травильного раствора различна для различных участков поверхности. Во-вторых, за счет неровностей (выступы и впадины) поверхности подложки в разных ее частях выделяется неодинаковое количество теплоты, что приводит к локальному перегреву отдельных участков подложки и резкому увеличению скорости растворения полупроводникового материала. В-третьих, периферийные области подложки (ее краевые части), к которым быстрее поступает свежий травитель, находятся не в одинаковых термодинамических условиях и в результате этого подвергаются более интенсивному травлению.

Указанные факторы приводят к тому, что в результате химической обработки подложки, находящейся в статическом положении, резко ухудшается ее плоскопараллельность и возникают завалы на ее краевых участках.

Для устранения этих нежелательных эффектов в полупроводниковой технологии применяют так называемую химико-динамическую обработку полупроводниковых подложек. Принцип химико-динамической обработки заключается в активном перемешивании травителя непосредственно у поверхности подложки и постоянном вращении подложки в объеме травителя.

Известно, что скорость травли полупроводникового материала в первую очередь зависит от скорости удаления продуктов реакции от поверхности подложки и скорости доставки новых порций травильного раствора к границе раздела подложка — травитель. Перемешивание травителя безусловно способствует быстрейшему выравниванию состава травителя по всему объему травильной камеры и, как следствие, приводит к равномерности процесса химической обработки полупроводниковой подложки.

Химико-динамический процесс обработки подложек позволяет получать поверхность с высокой однородностью по плоскопараллельности, требует меньших затрат времени и реактивов и, что самое важное, легко поддается автоматизации. В настоящее время в полупроводниковой технологии применяют установки химико-динамической обработки, позволяющие добиваться гладкой зеркальной поверхности полупроводниковых подложек, соответствующей 14-му классу чистоты обработки.

Установка химико-динамического травления полупроводниковых подложек включает в себя в качестве основного узла фторопластовый барабан-стакан, в который помещены кассеты с подложками. Барабан-стакан наклонен к плоскости нормали под углом $20\text{—}40^\circ$ и соединен через редуктор с валом двигателя. При включении двигателя барабан-стакан начинает вращаться с заданной скоростью, а помещенные внутрь барабана-стакана кассеты с подложками перекачиваются по его внутренней поверхности.

Установка снабжена автоматическим устройством для загрузки и выгрузки кассет с подложками, а также для плавной регулировки скорости перемещения подложек в процессе травления. Ванны для травления, а также емкости с запасом кислот полностью изолированы от оператора, что гарантирует безопасность проведения химико-динамического процесса обработки подложек.

Способ химико-динамического травления полупроводниковых подложек широко используется при создании мезоструктур, которые находят применение при изготовлении диодов и транзисторов, а также в различных типах ИМС.

§ 4.6. Электрохимическая обработка полупроводниковых подложек

Электрохимическая обработка полупроводниковых подложек включает в себя два процесса: электролитическое анодное растворение и анодно-механическое травление полупроводниковых материалов.

Процесс электролитического анодного растворения осуществляют, подавая на обрабатываемый полупроводниковый материал (подложку) положительный потенциал. Если через подложку и металлический электрод, погруженные в электролит, пропускать электрический ток, то начинается процесс электролиза, при котором химические превращения происходят на электродах, т. е. там, где ионный механизм электропроводности в растворе изменяется на электронный в полупроводнике и металле.

Весь процесс является окислительно-восстановительной реакцией, причем анод служит окислителем, так как он принимает электроны, а катод — восстановителем, так как он отдает их. Следовательно, электрохимическое травление полупроводниковых материалов состоит из двух электродных процессов: анодного растворения и катодного восстановления. Анионы и катионы, теряя свой заряд на электродах, вступают во вторичное взаимодействие с электродами, раствором и между собой.

Электролитическое анодное растворение кремния производят главным образом в растворах, содержащих плавиковую кислоту. Практическое использование получил состав электролита на основе плавиковой кислоты, бифторида аммония и глицерина. Сам процесс анодного растворения кремния проходит в узком интервале плотностей тока.

При малых плотностях анодного тока ($20\text{—}50\text{ мА/см}^2$) растворение кремния сопровождается образованием толстой аморфной пленки фтористых соединений двухвалентного кремния. В состав этой пленки входит фтористо-кремниевый комплекс SiF_2 , который медленно растворяется в воде с выделением водорода.

При больших плотностях тока ($50\text{—}70\text{ мА/см}^2$) процесс анодного окисления ускоряется и ток, протекающий через электролит, уменьшается. Однако ускорение процесса окисления лимитируется недостатком молекул плавиковой кислоты, которые диффундируют из объема электролита. Это, в свою очередь, затрудняет образование пленки фтористых соединений, и начинается новый электролитический процесс анодного растворения кремния в четырехвалентной «форме». Продуктом реакции при этом процессе является кремниевая фтористоводородная кислота.

При еще более высоких плотностях тока ($80\text{—}150\text{ мА/см}^2$) происходит образование пассивирующей пленки диоксида кремния, т. е. начинается процесс анодного окисления, а процесс анодного растворения кремния прекращается.

Процесс электролитического анодного растворения кремния имеет ряд преимуществ (отсутствие завалов по краям пластины, высокая плоскопараллельность пластин и высокий класс чистоты обработки), которые позволяют использовать этот процесс для подготовки подложек.

Процесс анодно-механического травления полупроводниковых подложек основан на использовании одновременно двух способов:

анодного растворения полупроводникового материала в электролите и механического воздействия полировки. Сущность анодно-механического процесса заключается в том, что на обрабатываемую полупроводниковую подложку подают положительный потенциал, а на полировальный круг — отрицательный потенциал (полировальный круг служит вторым электродом), а между подложкой и полировальным кругом помещают слой электролита. В полировальном круге имеются радиальные пазы, по которым электролит растекается по всей обрабатываемой поверхности. Для интенсификации процесса сторона обрабатываемой полупроводниковой подложки, соприкасающаяся с полировальником, освещается для генерации необходимых при анодном растворении дырок.

Производительность анодно-механического процесса зависит от частоты вращения полировального диска-катода, состава и свойств электролита, плотности анодного тока, скорости подачи электролита в рабочее пространство и температуры проведения процесса.

Список используемой литературы

1. Березин А.С., Мочалкина О.Р.: Технология и конструирование интегральных микросхем. — М. Радио и связь, 1983. — 232 с., ил.
2. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. — М.: Радио и связь, 1991. — 528 с.: ил.
3. Коледов Л. А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок: Учебник для вузов. — М.: Радио и связь, 1989. — 400 с., ил.
4. Конструирование и технология микросхем. Курсовое проектирование.: под ред. Л. А. Коледова. — М.: Высш. шк., 1984. — 231 с., ил.
5. Степаненко И. П. Основы микроэлектроники: Учебное пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2000 — 488 с., ил.
6. Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров: Учебник ля вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Радио и связь, 1987. — 464 с.: ил.