

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Imamura T., Hasuo S. Characterization of Nb/AlO<sub>x</sub>-Al/Nb junction structures by anodization spectroscopy // IEEE Trans. on Magn.— 1989.— Vol. 25, N 1.— P. 1131—1134.  
 2. Lebedeva T. S., Navala S. Y., Shpilevoy P. B., Vojtovich I. D. Investigation of thin-film cryoelectronic structures by anodization spectroscopy method // Superconductive electronic and biomagnetism (Киев).— 1994.— С. 24—33.  
 3. Войтович И. Д., Лебедева Т. С., Навала С. Я., Шпилевой П. Б. Разработка и применение метода анодной спектроскопии для анализа криоэлектронных тонкопленочных структур // Тр. Украинского вакуумного общества.— 1997.— Т. 3.— С. 371—376.  
 4. Lebedeva T. S., Navala S. Y., Shpilevoy P. B., Vojtovich I. D. Express-control of superconducting microcircuits technology by

anodization spectroscopy method // Jour. de Phys. IV.— 1998.— Vol. 8.— P. Pr. 3—309—315.  
 5. Morohashi S., Kataoka Y., Imamura T., Hasuo S. Secondary ion mass spectrometry for Josephson junction with Nb/AlO<sub>x</sub>-Al/Nb structure // Appl. Phys. Lett.— 1993.— Vol. 62(11).— P. 1164—1166.  
 6. Pringle J. P. S. The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory // Electrochem. Acta.— 1980.— Vol. 25.— P. 1423—1434.  
 7. Imamura T., Morohashi S. Fabrication of high quality Nb/AlO<sub>x</sub>-Al/Nb Josephson junction: deposition of thin Al layers on Nb films // IEEE Trans on Supercond.— 1992.— Vol. 2, N 2.— P. 84—93.  
 8. Гаврилов С. А., Сорокин И. Н. Электрохимический анализ строения и кинетики образования пористого анодного оксида алюминия // Электрохимия.— 2000.— Т. 36, № 5.— С. 617—621.

*А. Э. ИВАНЧИКОВ, А. М. КИСЕЛЬ, А. Б. МЕДВЕДЕВА,  
 В. И. ПЛЕБАНОВИЧ, к. ф.-м. н. В. Н. ПОНОМАРЬ, В. Е. ШИКУЛО*

Беларусь, г. Минск, НПО "Интеграл"  
 E-mail: dz\_prod@integral.minsk.by

Дата поступления в редакцию  
 29.05—11.09 2003 г.

Оппонент к. т. н. А. С. ДЗЯН  
 (КУЭИТТ, г. Киев)

## МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ВЫЗВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

*Проведен сравнительный анализ методов удаления полимерных загрязнений и описаны механизмы удаления полимера в растворах различного типа.*

Для реализации субмикронных размеров элементов топологии сверхбольших интегральных схем (СБИС) необходимо обеспечить высокую точность не только при формировании рисунка, но и при последующем травлении маскированного слоя диэлектриков или металла.

Травление слоев может производиться либо методом жидкостного травления, либо методом сухого травления. По мере увеличения степени интеграции СБИС применение метода жидкостного травления становится малопримемлемым из-за низкой степени анизотропности. Методы сухого травления более точны и позволяют получить профиль элемента с вертикальными стенками и минимальным боковым уходом под маску фоторезиста. Поэтому в технологии изготовления СБИС широкое применение нашли методы реактивно-ионного и плазмохимического травления (ПХТ) [1, 2].

Получение безуходного вертикального профиля при плазмохимическом травлении возможно благодаря защите боковых стенок создаваемого рисунка пленкой полимера, которая образуется в процессе травления. Формирующийся в плазме пленкообразующий агент осаждается на всю подвергаемую травлению поверхность, но затем в процессе травления под воздействием бомбардировки заряженными частицами удаляется с горизонтальных поверхностей элементов схемы, оставаясь при этом на их вертикальных стенках [2, 3].

Адсорбированная полимерная пленка играет положительную роль лишь непосредственно в процессе травления, резко снижая горизонтальную составляющую скорости травления. В то же время она является нежелательным остаточным загрязнением на боковых стенках сформированных элементов, особенно контактных окон, формируемых в пленке диоксида кремния или фосфоросиликатного стекла. Здесь это приводит к локальному отсутствию контакта "металл-кремний", "металл-металл", к ухудшению металлизации контактных окон и появлению обрывов металлизированных дорожек, к уменьшению эффективной площади контакта.

Возможны два метода удаления полимерных остатков после ПХТ:

— химический метод с использованием различных химикатов;

— термический метод выжигания полимера при температуре 800—900°C в среде кислорода. Этот метод реализуется обычно при проведении операции «оплавление контактов», функционально предназначенной для сглаживания профиля контактного окна и для удаления полимера.

В настоящей работе исследована эффективность указанных методов удаления полимерных остатков при формировании малоразмерных контактных окон методом плазмохимического травления.

### Методика и эксперимент

Исследования проводились в типовом технологическом процессе изготовления интегральной микросхемы с двухуровневой металлизированной разводкой на двух группах контрольных пластин КДБ-12 диаметром 150 мм. В соответствии со схемой, пред-

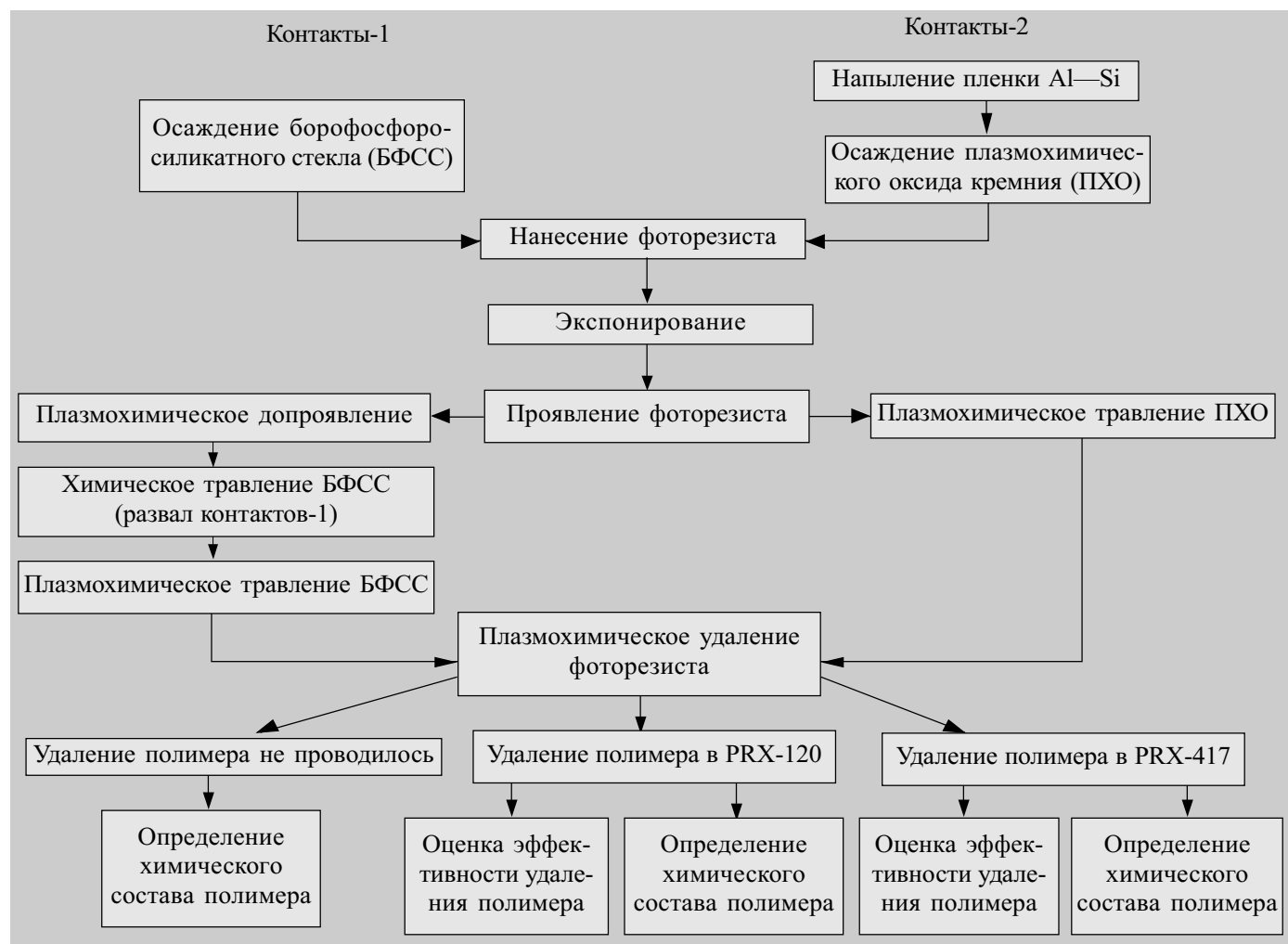


Рис. 1. Схема формирования контактов-1 и -2 на контрольных пластинах

ставленной на **рис. 1**, на первой группе пластин формировались контактные окна (контакты-1) в борофосфоросиликатном стекле (БФСС), на второй группе (контакты-2) — в плазмохимическом оксиде кремния (ПХО).

Каждая группа пластин делилась на три подгруппы, на которых удаление полимерных загрязнений выполнялось в растворах PRX производства фирмы Shipley:

1-я подгруппа — удаление полимерных остатков проводилось в растворе PRX-120 (безводный щелочной органический раствор на основе гидроксилами-на) в течение 30 мин при 80°C;

2-я подгруппа — в растворе PRX-417 (полуводный органический раствор фторида аммония) в течение 30 мин при 22°C;

3-я подгруппа — удаление полимерных остатков не проводилось.

Для обнаружения полимерных остатков в контактных окнах использовался растровый электронный микроскоп фирмы Hitachi. Для установления состава полимерных остатков использовался оже-спектрометр РН1-660 фирмы Perkin Elmer.

С целью изучения механизма воздействия химических растворов PRX на полимер и оценки химической стойкости контактирующих с растворами технологических слоев определялась скорость травления каждого слоя в растворах PRX. Измерение тол-

щины слоев проводилось на автоматизированном измерителе толщины LTS-M/SP фирмы Leica.

Кроме того, на маршруте изготовления изделия БиКМОП при проведении операции «оплавление контактов» были проанализированы две группы рабочих пластин для косвенной (по разбросу толщины окисла в контактных окнах к  $n^+$ -областям) оценки возможности удаления полимера термическим методом. Операция «оплавление контактов» выполнялась на установке «Оксид-3ПО» при температуре 850°C в сухом кислороде в течение 30 мин. На первой группе пластин перед операцией выполнялась обработка в растворе PRX-417, на второй группе обработка не выполнялась. После операции «оплавление контактов» на обеих группах пластин измерялась толщина окисла в контактных окнах к  $n^+$ -областям.

### Результаты и обсуждение

Известно, что на образование полимерных загрязнений при плазмохимическом травлении влияют несколько факторов:

- энергетические параметры плазмы, зависящие от мощности ВЧ-генератора установки;
- соотношение атомов фтора и углерода в газовой смеси, участвующей в процессе травления (чем меньше соотношение F/C, тем больше образуется полимерных загрязнений [2]);
- наличие на поверхности пластины фоторезистивной маски и скорость травления пленки фоторе-

зиста в плазме (плазмохимическая эрозия фоторезиста приводит к образованию углеродсодержащих радикалов и тем самым уменьшает соотношение атомов F/C в газовой смеси);

— время плазмохимического травления (чем больше дополнительное время травления после вскрытия контактов — время перетрава, тем больше в плазме генерируется радикалов  $C_xF_y'$ , которые при рекомбинации могут образовывать полимерные пленки);

— химический состав вытравливаемого и лежащего ниже слоев (наличие металлов приводит к дополнительному образованию металлоорганических полимеров).

Количественные характеристики некоторых из перечисленных факторов приведены в табл. 1, из которой видно, что основное влияние на увеличение ко-

личества полимерных остатков при формировании контактов-2 оказывают время перетрава, а также соотношение компонентов травящей газовой смеси «аргон —  $CF_4$  (хладон-14) —  $CHF_3$  (хладон-23)».

Установлено, что полимерные загрязнения образуются в обоих исследованных процессах плазмохимического травления диэлектриков. Однако в процессе изготовления контактов-1 полимерная пленка возникает лишь в верхней части контактного окна (рис. 2, а), а при формировании контактов-2 полимер распределен по всему профилю контактного окна. При этом высота полимерного образования, которое по своей форме напоминает цилиндр, превышает толщину пленки окисла, подвергаемой плазмохимическому травлению (рис. 3, а).

Из фотографий, представленных на рис. 2 и 3, следует, что полимерные загрязнения из области контактного окна эффективно удаляются при воздействии обеих композиций растворов PRX (PRX-120, PRX-417).

При изучении оже-спектров поверхности пластин до и после обработки в этих растворах выяснилось, что, в отличие от спектра исходного образца с полимерными загрязнениями, в спектрах поверхности пластин после очистки в растворах PRX практически полностью отсутствуют пики, соответствующие атомам фтора и углерода. Спектральный анализ поверхности пластин показал, что полимерные загрязнения, образующиеся при плазмохимическом травлении, состоят, в основном, из фторуглеродных соединений без примесей металлов.

Таблица 1

Характеристики параметров процесса плазмохимического травления для контактов-1 и -2

Параметр процесса	Контакты-1	Контакты-2
Мощность ВЧ-генератора, Вт	700	700
Объемное соотношение компонентов травителя $Ar:CF_4:CHF_3$	30:2,5:4	30:4:3
Соотношение атомов F/C в используемом травителе	3,0	3,57
Скорость травления фоторезиста, нм/мин	0,96	1,6
Величина перетрава, %	50	100

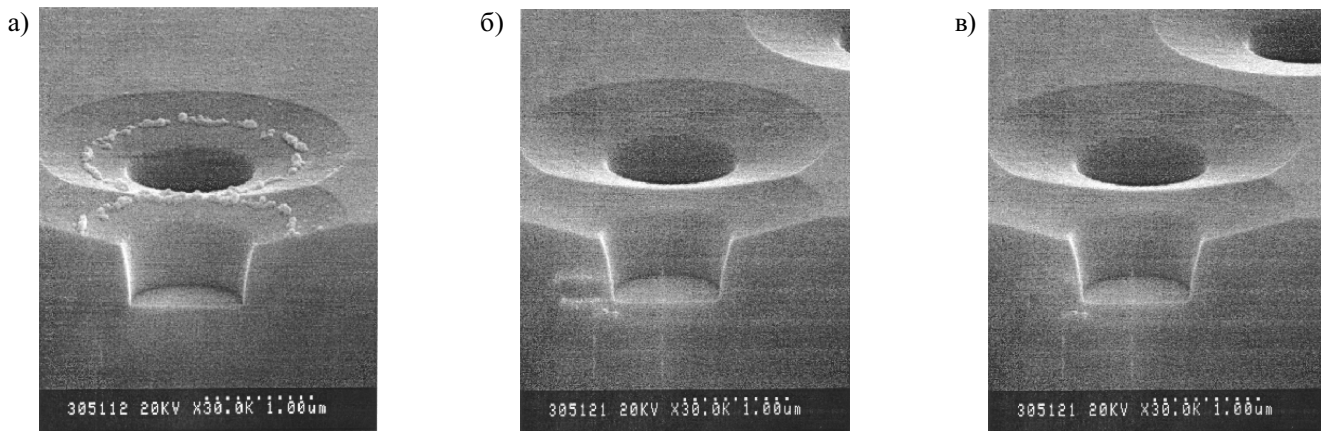


Рис. 2. Фотографии контактов-1:

а — полимер не удален; б — полимер удален в растворе PRX-120; в — полимер удален в растворе PRX-417

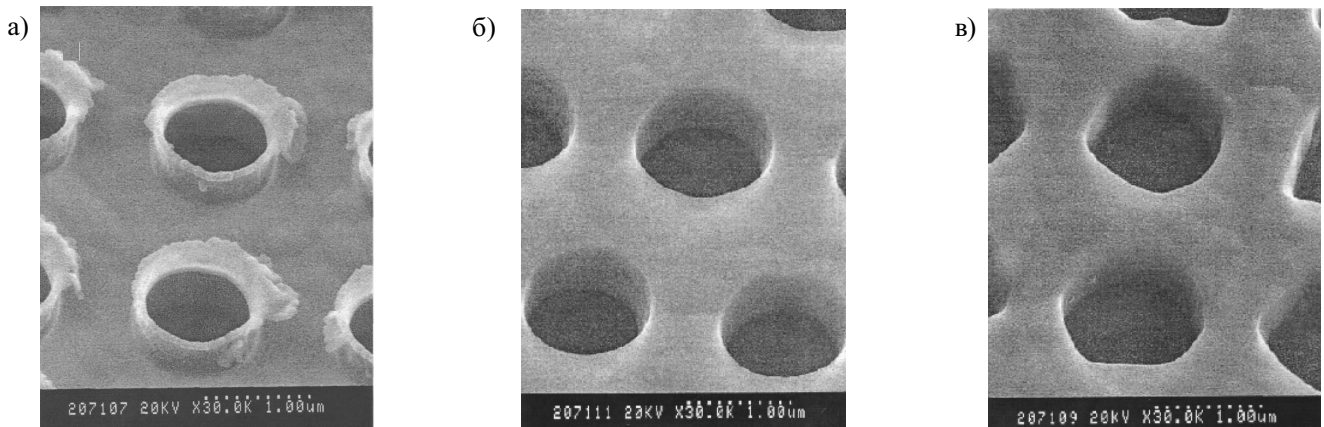


Рис. 3. Фотографии контактов-2:

а — полимер не удален; б — полимер удален в растворе PRX-120; в — полимер удален в растворе PRX-417

Таблица 2

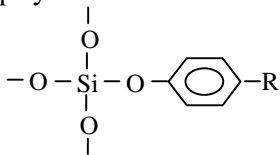
Скорость травления различных технологических слоев в растворах PRX-120 и PRX-417

Технологический слой	Скорость травления, нм/мин	
	PRX-120	PRX-417
Термический диоксид кремния	0	0,05
Борофосфоросиликатное стекло	0	1,18
Плазмохимический оксид кремния	0	0,56
Пленка алюминия	<< 0,1	<< 0,1

Анализ скорости травления различных технологических слоев (табл. 2) в исследованных растворах позволяет предположить следующий состав и механизм удаления полимерных остатков.

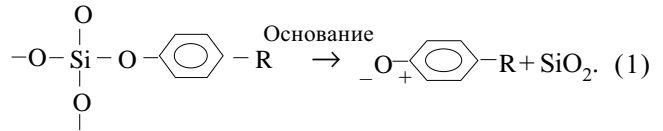
Остатки, образующиеся после плазмохимического травления диоксида кремния, представляют собой сложные полимерные композиции, включающие диоксид кремния и радикалы фоторезистивных смол.

В общем виде полимер может быть представлен формулой

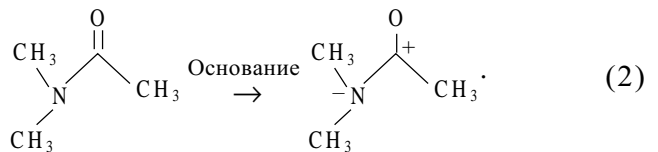


В безводных щелочных растворах (типа PRX-120) не происходит взаимодействия окисных технологи-

ческих слоев с раствором. Удаление полимерных загрязнений в растворе PRX-120 происходит за счет химического растворения пленки полимера в направлении от внешней его поверхности к стенкам контактных окон. При удалении полимера в щелочных растворах органическое основание выступает в качестве сольбизирующего агента по отношению к органическому радикалу полимера и превращает его в поляризованный диполь:



Одновременно под влиянием органического растворителя протонируется и апротонный органический растворитель, что ведет к увеличению диполя растворителя:

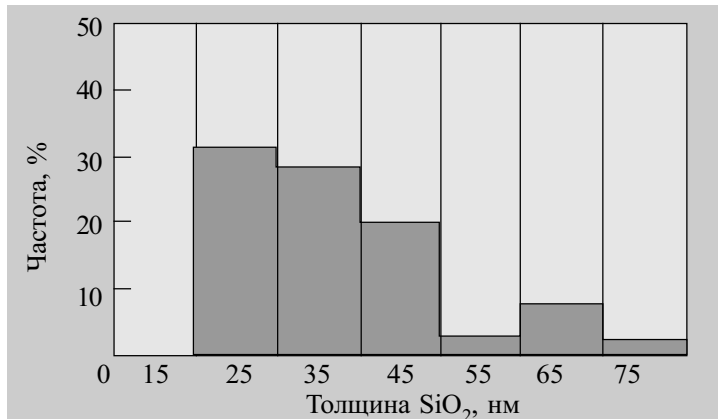


За счет диполь-дипольного взаимодействия двух образующихся диполей происходит растворение полимерной композиции.

Полуводные органические растворы фторида аммония (типа PRX-417) химически взаимодействуют с различными типами окисных слоев, и по мере растворения слоя окисла раствор проникает в пространство между стенкой контактного окна и полимерной

а)

Описательная статистика	
Среднее	33,0
Стандартная ошибка	1,2
Медиана	29,6
Мода	22,4
Стандартное отклонение	13,1
Дисперсия выборки	172,6
Экссес	0,7
Асимметричность	1,1
Интервал	55,8
Минимум	17,7
Максимум	73,5
Счет	119



б)

Описательная статистика	
Среднее	20,3
Стандартная ошибка	0,3
Медиана	20,1
Мода	19,7
Стандартное отклонение	3,5
Дисперсия выборки	12,4
Экссес	1,0
Асимметричность	-0,2
Интервал	20,4
Минимум	11,3
Максимум	31,7
Счет	115

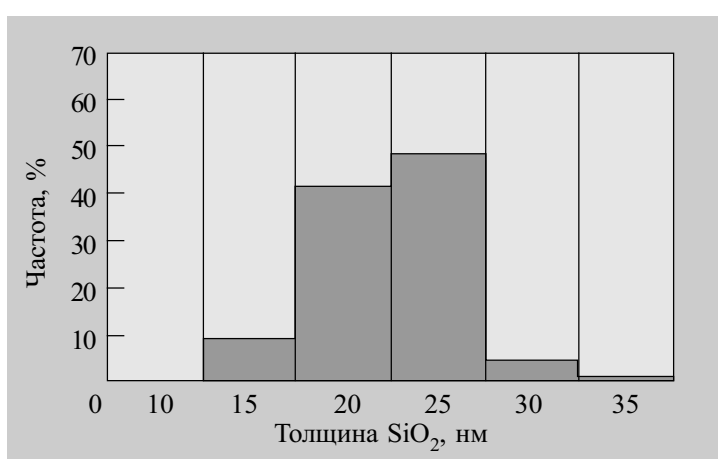
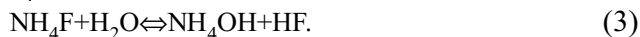


Рис. 4. Гистограмма распределения толщины пленки оксида кремния после операции «оплавление контактов»: а — перед операцией удаление полимера не производилось; б — перед операцией полимер удалялся в растворе PRX-417

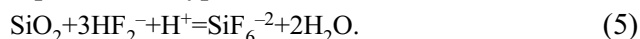
пленкой, что приводит к отслаиванию и удалению полимерной пленки (метод взрыва). В полупроводных органических растворах фторида аммония фтористый аммоний гидролизует с образованием основания ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и фтористоводородной кислоты ( $\text{HF}$ ):



Имеющиеся в растворе фторид-ионы ( $\text{F}^-$ ) реагируют с фтористоводородной кислотой с образованием бифторид-ионов ( $\text{HF}_2^-$ ):



Образование и наличие бифторид-ионов в растворе является причиной подтравки окисного слоя. Травление протекает по уравнению

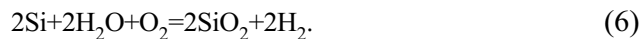


Кроме того, можно предположить, что образование в растворе основания способствует протонизации и увеличению, таким образом, диполя полярного апротонного растворителя по уравнению (2). В свою очередь, такой растворитель способствует сольватации и переводу в раствор органической составляющей полимера.

По значениям толщины пленки оксида кремния в контактных окнах к  $n^+$ -областям после операции «оплавление контактов» на двух группах пластин (с обработкой в растворе PRX-417 до операции и без обработки) можно, по мнению авторов, судить о неравномерности удаления полимера в контактных окнах на группе пластин, прошедших только термическую операцию. На неравномерность удаления полимера указывает большой разброс толщины окисной пленки (от 17,7 до 73,5 нм) в контактных окнах к  $n^+$ -областям кремния (рис. 4, а). Предшествующая операции обработка пластин в растворе PRX-417 на второй группе пластин позволила снизить разброс толщины оксида в контактных окнах от 11,3 до 31,7 нм (рис. 4, б) при тех же условиях окисления.

Наблюдаемая на первой группе пластин (без обработки в растворе PRX-417) высокая скорость роста слоя оксида кремния при выполнении операции

«оплавление контактов» является, по нашему мнению, подтверждением наличия остаточного полимера в областях контактов. То, что полимер ускоряет рост диоксида кремния, говорит о том, что в составе полимера содержится водород. Разрушение пленки полимера при проведении высокотемпературной операции сопровождается образованием паров воды, которые реагируют с кремнием и, тем самым, ускоряют рост слоя диоксида кремния согласно уравнению реакции



#### Заключение

1. Образующиеся после плазмохимического травления диоксида кремния полимерные загрязнения содержат в своем составе углерод, фтор, водород.

2. Использование безводных щелочных растворов органических веществ (типа PRX-120) и полуводных органических растворов фторида аммония (типа PRX-417) позволяет полностью удалить полимерные загрязнения после плазмохимического травления, несмотря на различный механизм взаимодействия растворов с полимером.

3. Удаление полимера полуводными органическими растворами фторида аммония предпочтительнее, т. к. операция может проводиться при комнатной температуре и не требует дополнительной обработки пластин спиртом перед промывкой их в воде.

4. Термическое удаление полимера, реализуемое при выполнении операции «оплавление контактов», не позволяет полностью удалить полимер из контактных окон. Остатки полимерных загрязнений в контактных окнах приводят к невоспроизводимому разбросу толщины пленки оксида кремния, образующейся на вскрытых областях кремния.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Таруи Я. Основы технологии СБИС.— М.: Радио и связь, 1985.
2. Моро У. МикролитогRAFия. Ч. 2.— М.: Мир, 1990.
3. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна.— М.: Мир, 1987.

#### НОВЫЕ КНИГИ

### Шахгильдян В. В. (под ред.). ПРОЕКТИРОВАНИЕ РАДИОПЕРЕДАТЧИКОВ.— М.: Радио и связь, 2003.— 4-е изд., перераб. и доп.

Рассмотрены вопросы проектирования радиопередатчиков различных назначений, диапазонов волн, мощностей, с амплитудной, однополосной и угловой модуляцией (включая цифровые виды модуляции). Приводятся примеры расчета: структурных схем передатчиков с элементами их оптимизации; радиочастотных каскадов усиления мощности на транзисторах и радиолампах; модуляционных устройств; синтезаторов частоты и автогенераторов.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности «Радиосвязь, радиовещание и телевидение». Книга может быть полезна студентам специальности «Радиотехника».

Учебное пособие для вузов.

