



Министерство образования и науки Российской Федерации



Государственная корпорация
«Российская корпорация нанотехнологий»



Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

Л.Р. Битнер, Е.В. Анищенко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР

Учебное пособие

Модуль 1. Физика наноматериалов и физико-химические
основы нанотехнологий

Томск
2010

Битнер Л.Р., Анищенко Е.В.

Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов и структур : Учебное пособие / Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – Томск : 2010. – 61 с. : ил.

Для слушателей программы переподготовки в области промышленного производства наногетероструктурных монолитных интегральных схем СВЧ диапазона и дискретных полупроводниковых приборов.

В данном учебном пособии изложены физико-химические основы процессов травления, очистки органических и неорганических материалов в активированных плазмой средах. Рассмотрены основные превращения полимерных материалов (фото - и электронорезистов) в процессе литографической обработки.

© Л.Р.Битнер, Е.В. Анищенко, 2010

© Томск.гос.ун-т сист.упр-я и радиоэл-ки, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Физика и химия фото- и электронно-чувствительных полимеров	4
1.1 Полимеры в микролитографии.....	4
1.2 Фото- и электронорезисты. Требования к резистам в соответствии с международной технологической дорожной картой	4
1.3 Составы резистов. Основные используемые композиции	6
1.4 Литографические характеристики.....	9
1.5 Процессы формирования резистивных пленок.....	13
1.6 Физико-химические процессы, протекающие при термообработке резистов. Физические состояния полимеров	15
1.7 Экспонирование резистов	16
1.7.1 Фотохимические реакции в пленках фоторезистов.....	16
1.7.2 Взаимодействие электронов с материалом резиста.....	17
1.8 Процессы проявления	19
1.9 Термозадубливание резистивных масок.....	20
1.10 Срок хранения резистов. Реакции, протекающие в растворах при старении	21
2. Общие вопросы гетерофазных процессов очистки и травления материалов	23
2.1 Поверхностные явления и межфазные взаимодействия	23
2.1.1 Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел	23
2.1.2 Роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов	26
2.1.3 Механизмы удаления поверхностных загрязнений	27
3. Процессы очистки и травления материалов в газообразных и активированных плазмой средах	29
3.1 Физика и химия низкотемпературной плазмы	31
3.2 Ионно-плазменный и плазмохимический методы травления.....	35
3.3 Плазмохимическое травление неорганических материалов.....	38
3.4 Очистка поверхности газовым травлением.....	45
3.5 Плазмохимическое травление органических материалов.....	46
3.5.1 Плазмохимическая полимеризация.	47
3.5.2 Действие плазмы на полимерные материалы.....	50
3.5.3 Методы исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы.....	55
Литература	58

1. ФИЗИКА И ХИМИЯ ФОТО- И ЭЛЕКТРОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1.1 Полимеры в микролитографии

Полимеры, чувствительные к различным видам излучения занимают особое место среди большого разнообразия материалов, применяемых в современной микроэлектронике. Композиции на их основе, называемые резистами, имеют первостепенное значение, так как топология электронной схемы передается на полупроводниковую пластину через слой резиста с помощью литографических методов. Создание таких композиций представляет собой сложную задачу, решаемую с помощью органической, коллоидной и физической химии, химии и физики высоких энергий и других наук.

Согласно данным международной технологической дорожной карты в области полупроводникового производства (The International Technology Roadmap for Semiconductors) к технологии и материалам литографии предъявляются высокие требования. Дальнейшее развитие в этой области связано с разработкой принципиально новых способов литографии и материалов для них. В связи с этим, производителями резистов проводятся интенсивные исследования по усовершенствованию существующих и созданию принципиально новых композиций с целью создания материалов с оптимальными свойствами для различных видов экспонирующего излучения. Состав, литографические свойства резиста и различные технологические приемы обработки определяют возможности его использования в конкретном технологическом процессе.

Несомненно, успешное проведение процесса литографии зависит от уровня культуры производства и совершенства оборудования, но в значительной степени определяется качеством используемых резистов и пониманием физико-химических процессов происходящих на каждом этапе технологической обработки резиста.

1.2 Фото- и электронрезисты. Требования к резистам в соответствии с международной технологической дорожной картой

Фото- и электронрезисты – материалы, изменяющие физико-химические свойства под воздействием излучения и предохраняющие поверхность подложки от воздействия агрессивных сред (англ. resist – устойчивый). В традиционном варианте резисты представляют собой композиции пленкообразующих полимеров, чувствительных к излучению веществ и модифицирующих свойства состава добавок в органических растворителях.

В зависимости от вида экспонирующего излучения (УФ свет, электронный луч, рентгеновское излучение, поток ионов) различают фото-, электроно-, рентгено- и ионорезисты. Излучение, воздействующее на резист и вызывающее протекание реакций в пленке резиста, называется актиничным.

По типу изображения, формирование которого обусловлено

различными реакциями, протекающими в пленках под воздействием излучения, резисты делятся на позитивные и негативные. Позитивный резист в экспонированных областях разрушается с образованием растворимых соединений, которые в дальнейшем удаляются в проявителе. Негативный резист под действием излучения сшивается и становится нерастворимым, а в проявителе удаляются неэкспонированные области (рисунок 1.1). Исторически негативные резисты появились раньше позитивных в виде аравийских асфальтов, бихроматных составов на основе желатина или поливинилового спирта. Затем появились синтетические композиции на основе циклизо-ванного каучука, обладающие большей стабильностью и защитными свойствами. После появления позитивных резистов выбор типа резиста определялся особенностями технологического процесса. Начиная с 80-х годов XX века, благодаря ряду достоинств, в микроэлектронике преимущественно используются позитивные резисты.

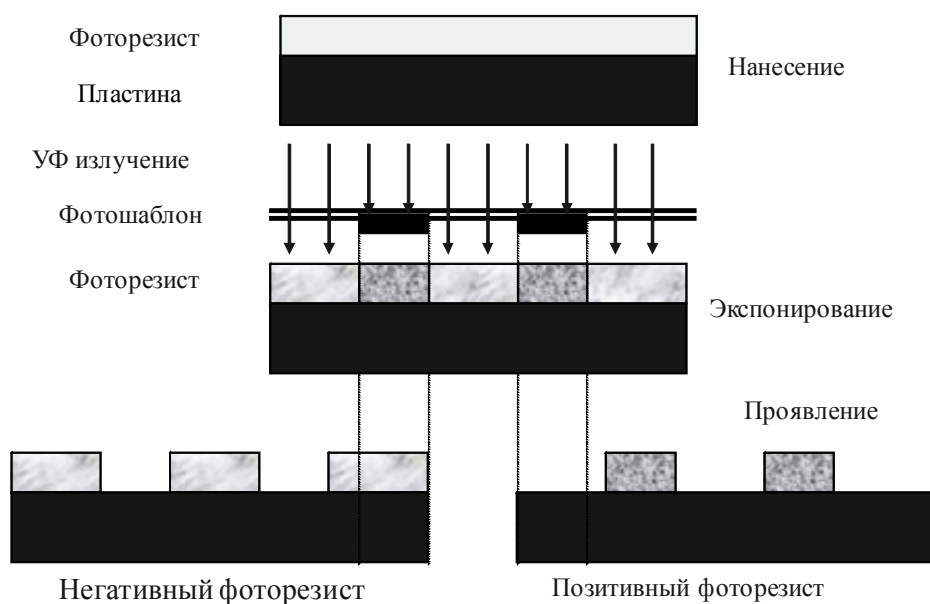


Рис. 1.1 Схематическое изображение литографического процесса с использованием позитивного и негативного резистов

Требования, предъявляемые к резистам, противоречивы и часто определяются спецификой технологии, но можно выделить основные критерии которым должны соответствовать все резисты: высокая чувствительность к актиничному излучению, высокая разрешающая способность и контрастность, стойкость в процессах жидкостного и «сухого» травления, хорошая адгезия к поверхности подложки, малая дефектность.

Ряд требований к параметрам резистов представлен в международной технологической дорожной карте. Один из важнейших параметров – чувствительность фоторезистов используемых в настоящее время в кремниевой технологии, должна составлять 20-50 мДж/см² на длине волны экспонирования 193 и 248 нм. При переходе в область экстремального ультрафиолетового излучения (ЭУФ) с длиной волны 13,5 нм требуется

материалы с более высокой чувствительностью 5-20 мДж/см². Для экспонирования электронным лучом с энергией 50-100 кВ значение чувствительности электронорезистов должно составлять 5-30 мКл/см².

С уменьшением геометрических размеров элементов топологии ИС толщина резистов используемых в процессах изготовления ИС снизилась с 150-265 нм (для топологической нормы 90 нм) до 70-130 нм (для топологической нормы 45 нм). При этом предъявляются высокие требования к дефектности пленок, количество дефектов размером 30 нм не должно превышать 0.01 шт/см². Важным контролируемым параметром при уменьшении геометрических размеров элементов является неровность ширины линии (Line Width Roughness – LWR) в резисте. Она должна составлять менее 8% от критического размера элемента.

В процессе экспонирования излучением с длиной волны 193 и 13.5 нм, а также электронным лучом резисты могут выделять газообразные углеводороды и пары остаточного растворителя, что может являться причиной загрязнения деталей установок, поэтому в настоящее время введен контроль газовыделения из резистов. Кроме вышеперечисленных параметров регламентируются разрешение, термическая стабильность, селективность травления, угол наклона стенок профиля, содержание примесей металлов и др.

Комплекс перечисленных требований реализуется как при выборе и синтезе составных частей композиции, так и при выборе оптимальных режимов их применения. Необходимо отметить, что не всегда удается подобрать резист одновременно удовлетворяющий всем желаемым требованиям, например, обладающий высокой чувствительностью, разрешающей способностью и стойкостью к травлению. В большинстве случаев выбор состава резиста является компромиссным решением, приводящим к оптимальному для данной технологии набору свойств.

1.3 Составы резистов. Основные используемые композиции

Используемые в микролитографии резисты представляют собой высокомолекулярные соединения, обладающие либо собственной чувствительностью к излучению (однокомпонентные резисты), либо чувствительностью, обусловленной введением в композицию сенсibilизирующих соединений (двухкомпонентные резисты). Большинство фоторезистов являются двухкомпонентными. Самую большую группу среди используемых в настоящее время фоторезистов представляют композиции, основными компонентами которых являются новолачная смола (НС) и различные производные фотоактивного органического соединения о-нафтохинондиазида (НХД) (рис. 1.2).

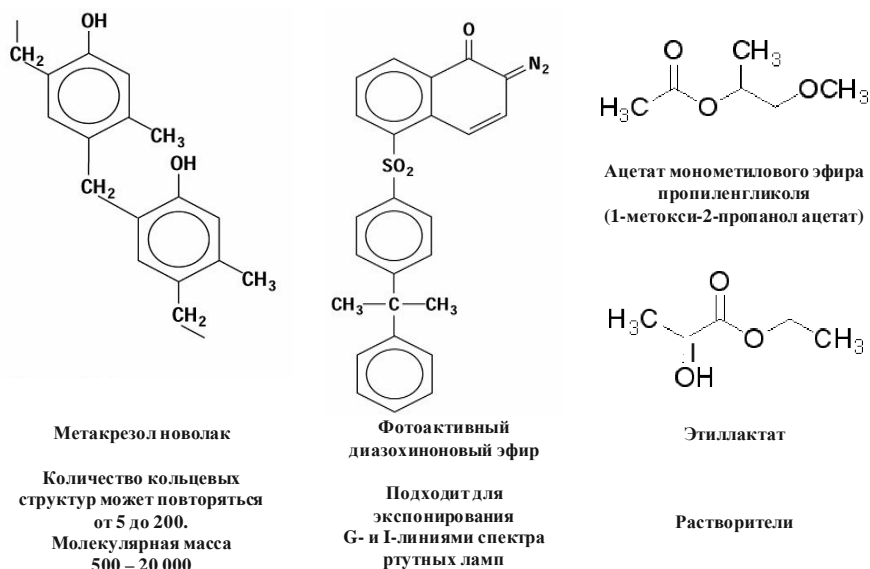


Рис. 1.2 Структурные формулы компонентов позитивных фоторезистов

Их суммарная концентрация в растворе варьируется. Эти компоненты растворены в органическом растворителе (2-метоксипропилацетат, этиллактат и др.) или чаще в смеси органических растворителей. Полимерная основа – новолачная смола обеспечивает хорошее пленкообразование, адгезию, устойчивость в процессах травления. НХД придает резисту необходимую светочувствительность. Композиции хинондиазидных фоторезистов состоят как правило из эфира полифенола с 5-сульфокислотой-2-диазо-1-нафталинона и низкомолекулярной фенольной или крезольной новолачной смолы. Эфир связан с полимерной основой водородной связью или эфирной связью.

В общем случае в состав фоторезиста в зависимости от его назначения могут входить следующие вещества:

- высокомолекулярные соединения – для придания пленкообразующих и защитных свойств;
- светочувствительные соединения – обеспечивают изменение свойств при воздействии УФ излучения;
- растворители – для создания композиций с максимальной совместимостью, смачивания поверхности подложки;
- фотоинициаторы – для ускорения процесса фотопревращений;
- фотосенсибилизаторы – для смещения диапазона чувствительности;
- пластификаторы – для увеличения подвижности и гибкости полимера с целью уменьшения внутренних напряжений;
- промотеры адгезии – для улучшения адгезии резиста к поверхности подложки;
- красители – для уменьшения отражения света от подложки;
- стабилизаторы – для повышения срока хранения составов.

Все реагенты, используемые для изготовления резистов и при работе с

ними должны иметь высокую степень чистоты. Растворы резистов с целью повышения их стабильности и улучшения качества пленок очищают от примесей центрифугированием и фильтрацией через специальные фильтры.

На основе системы НС/НХД были созданы многочисленные композиции резистов для спектрального диапазона 320-460 нм, соответствующего области спектральной чувствительности НХД. Резисты этого класса используются в контактной литографии при экспонировании полным спектром ртутных ламп. Многие составы оптимизированы для проекционной литографии, работающей на I- (365 нм), G-(436 нм) линиях ртутных ламп.

При переходе к излучению с длиной волны 248 нм потребовался материал с высокой чувствительностью, высоким разрешением и плазмостойкостью. Резисты на основе НС/НХД не подходят для экспонирования в этом спектральном диапазоне из-за высокого поглощения излучения новолачными смолами.

Для увеличения чувствительности резистов используется каталитический эффект. Фотохимический генератор выделяет сильную кислоту в процессе экспонирования фоторезиста излучением ДУФ диапазона. В течение послеекспозиционной термообработки, индуцированная нагреванием кислота диффундирует внутрь полимера и реагирует с макромолекулами. Кислота взаимодействует с защитными гидрофобными группами, вызывая их разрушение. Молекулы кислоты катализируют разрушение гидрофобных групп с образованием гидрофильных и вновь высвобождаются. Число реакционных актов (разрушения гидрофобных групп полимерной молекулы) на один поглощенный квант света составляет примерно 100. Экспонированные участки затем удаляются в проявителе. Схема процесса представлена на рисунке 1.3.

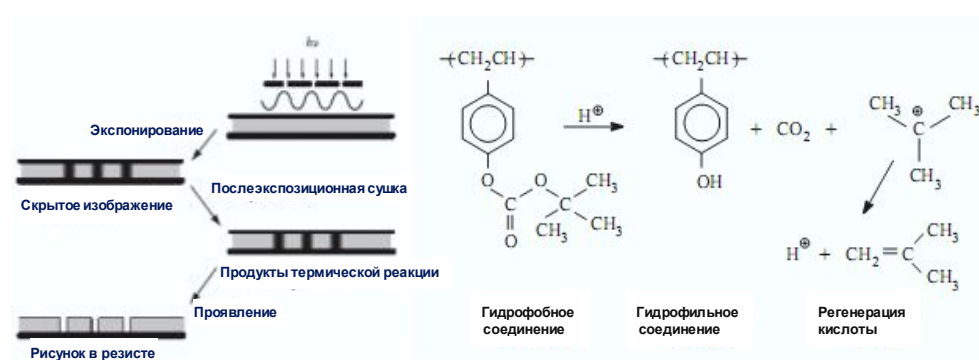
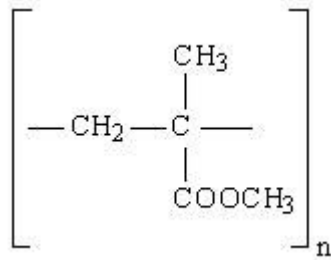
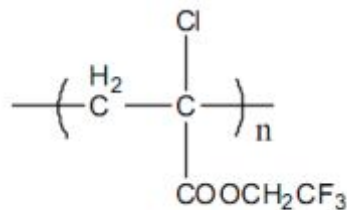


Рис. 1.3 Упрощенная схема литографических процессов для резистов с химическим усилением

Одним из наиболее распространенных электронорезистов благодаря высокой разрешающей способности, стабильности и воспроизводимости своих параметров является полиметилметакрилат (ПММА):



При создании электронорезистов используются растворители анизол, хлорбензол, этиллактат, толуол. Резисты на основе ПММА отличаются молекулярной массой полимера и содержанием сухих компонентов. Одним из недостатков ПММА является его невысокая электроночувствительность и плазместойкость, поэтому на его основе разработаны и продолжают создаваться резисты с улучшенными параметрами. Химический состав полимера является основным параметром, который в значительной степени определяет чувствительность к ионизирующему излучению.



Например, сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой обладает в несколько раз большей электроночувствительностью. Большой чувствительностью к электронному лучу обладают резисты на основе полифторалкилметакрилатов, например резист EBR-9:

1.4 Литографические характеристики

Каждый резист обладает набором контролируемых параметров, которые определяют возможность его применения в том или ином технологическом процессе. Один из основных параметров фоторезиста чувствительность к УФ излучению или – светочувствительность, S . Она определяется как величина обратная дозе УФ света, поглощенной фоторезистом и необходимой для полного сшивания (негативный резист) или полного удаления (позитивный резист) резиста в процессе проявления:

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{I \cdot t},$$

где H – экспозиция (или доза) облучения УФ светом, Дж/см²,

I – интенсивность облучения, Вт/см²,

t – длительность облучения, с,

S – светочувствительность, см²/Дж.

Чем меньшая доза облучения требуется резисту для начала фотохимической реакции, тем выше его светочувствительность.

Используемые в производстве резисты имеют светочувствительность в диапазоне 10-100 мДж/см². Наиболее полно оценить светочувствительность резиста позволяет исследование характеристической зависимости толщины пленок после проявления от дозы экспонирования $d = f(\lg H)$. Такие зависимости еще называют сенситометрическими кривыми или кривыми чувствительности. На рис. 4 представлены типичные характеристики позитивного и негативного резистов.

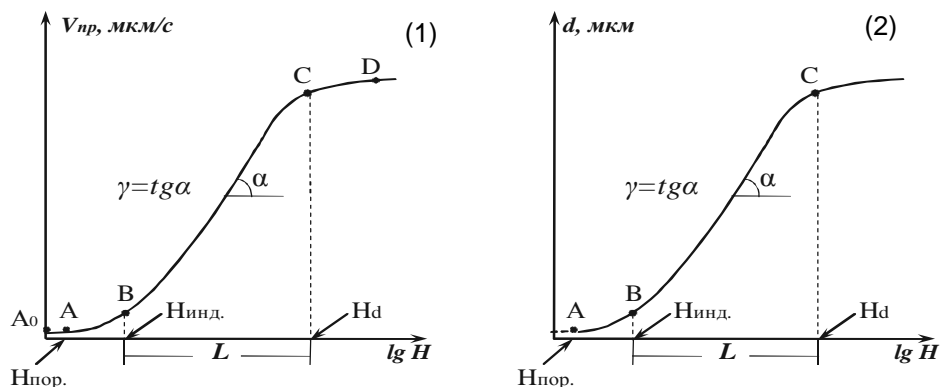


Рис. 1.4 Характеристические зависимости позитивного (1) и негативного (2) резистов

Характеристические кривые позитивных резистов снимают также в координатах $V_{\text{проявл}}, \text{ мкм/с} - \lg H$. Основные параметры, определяемые из данных зависимостей следующие:

$H_{\text{пор}}$ ($H_{\text{мин}}$) – экспозиция, соответствующая началу образования нерастворимых фракций в негативном резисте и называемая пороговой экспозицией или пороговой дозой. В случае позитивных резистов это величина, при которой скорость облученных участков асимптотически приближается к скорости растворения необлученных участков;

$H_{\text{инд}}$ – величина экспозиции, необходимой для образования сшитой пленки негативного резиста такой толщины, что дальнейшее ее приращение происходит пропорционально $\lg H$. Для позитивного резиста это экспозиция необходимая для того, чтобы изменение скорости проявления было пропорционально $\lg H$;

H_d ($H_{\text{макс}}$) – величина экспозиции, необходимая для полного сшивания пленки негативного резиста и величина экспозиции, вызывающая при данных условиях проявления максимальную скорость растворения облученных участков пленки позитивного резиста;

L – фотографическая широта – область экспозиций для прямолинейного участка характеристической кривой. L – это диапазон высокоточной передачи изображения. Для позитивных резистов в пределах этой области скорость проявления растет пропорционально экспозиции;

$\gamma = \text{tg } \alpha$ – тангенс угла наклона прямолинейного участка характеристической кривой. Иначе γ называют контрастом резиста и определяют как отношение $\gamma = H_{\text{макс}}/H_{\text{мин}}$. От контраста зависит прежде всего профиль формируемой фоторезистивной маски (рисунок 1.5); в меньшей

степени от него зависят размеры критических элементов сформированных фоторезистных масок. Фоторезист должен иметь большую величину контраста, такую, чтобы отраженный от подложки или появившийся благодаря дифракционным эффектам свет не влиял на формирование фоторезистной маски.

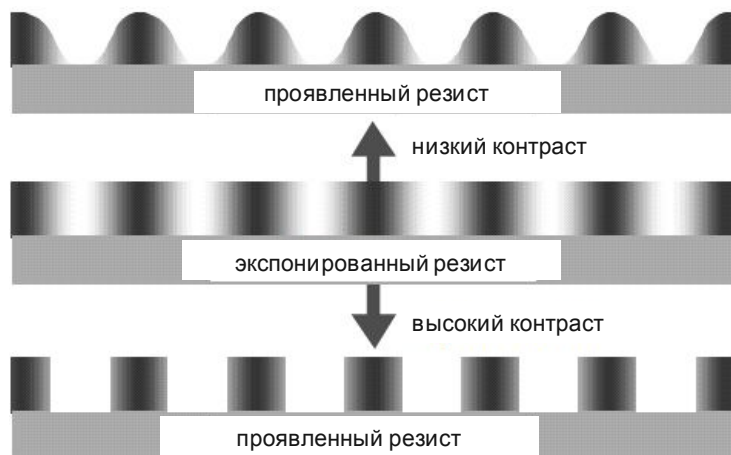


Рис. 1.5 Влияние величины контраста на профиль в резисте

При работе во всей области характеристической кривой отдельные ее участки на примере позитивного резиста можно рассматривать следующим образом:

- область левее А – экспонированные участки после проявления визуализируются, но не вскрываются;
- участок АВ – область недодержек, где скорость проявления мала;
- участок ВС (L) – область пропорциональной передачи изображения;
- участок СД – область передержек.

Светочувствительное вещество в резисте поглощает свет в определенном интервале длин волн. Поэтому вводят также понятие спектральной светочувствительности фоторезиста, которую можно определить из спектров поглощения фоторезиста (рис. 1.6).

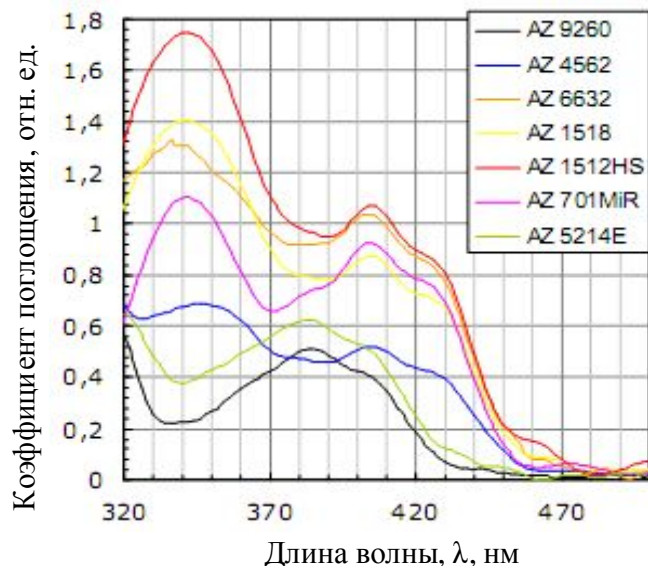


Рис. 1.6. Спектры поглощения фоторезистов

В зависимости от длины волны фоторезист будет поглощать свет по-разному, различаться будут и дозы экспонирования, необходимые для проявления пленки. Кроме того, иногда говорят также об интегральной светочувствительности фоторезиста. Она определяется как светочувствительность фоторезиста при воздействии света всех длин волн, поглощаемых фоторезистом.

Следующим важным свойством резистов является их разрешающая способность. Ее определяют как способность резиста к созданию резистивной маски с заданными минимальными размерами элементов. Разрешающая способность обычно определяется как минимальный размер элемента в периодической структуре (линия/промежуток) который можно получить в резисте или как число линий равной ширины, разделенных промежутками такой же ширины и уместающихся в 1 мм. Следует различать разрешающую способность резиста и разрешающую способность процесса литографии с его использованием. На практике необходимо ориентироваться на разрешающую способность литографического процесса.

Перенос изображения полученного в резисте на полупроводниковую подложку осуществляется методами травления. Для травления используют как растворы травителей, так и плазму. Для качественного выполнения процесса травления резист должен обладать такими свойствами как кислотостойкость (так как в состав травителей в основном входят кислоты) и плазмостойкость. Кислотостойкость определяют, как способность резистивной маски защищать поверхность подложки от воздействия кислотного травителя. Величиной кислотостойкости является время, в течение которого резист выдерживает действие травителя до начала появления таких дефектов, как частичное разрушение, отслаивание от подложки, локальное растравливание резистивного слоя или подтравливание его на границе с подложкой. Кислотостойкость резиста взаимосвязана с адгезией пленки резиста, которая определяется, как способность слоя резиста

препятствовать проникновению травителя (и проявителя) к подложке по периметру создаваемой резистной маски. Снижение адгезии проявляется в нарушении размеров элементов при проявлении, а также в подтравливании. Адгезию резиста определяют как время отрыва элементов заданных размеров полученных в резисте от подложки в ламинарном потоке растворителя.

Для оценки плазмостойкости резиста используют понятие селективности травления резиста по отношению к нижележащему слою, который подвергается травлению. Например, при травлении во фторсодержащих средах в качестве критерия обычно используют относительную скорость травления материала фоторезиста по отношению к скорости травления оксида кремния, SiO₂. Стойкость фоторезиста к химическим воздействиям зависит не только от состава, но и толщины и состояния резистной маски.

Еще одной важной характеристикой резиста является его дефектность. Под дефектностью понимается количество микроскопических дефектов в пленке резиста, которые могут передаваться в нижележащие слои. Плотность дефектов выражают в шт/см². Дефекты в пленке резиста могут возникать из-за наличия в резисте механических включений, продуктов разложения светочувствительных компонентов, а также нарушения технологических режимов нанесения или сушки покрытий. Уменьшение дефектности пленок фоторезистов возможно только при обязательном условии тщательного проведения операций подготовки и применения фоторезистов с постоянным контролем режимов на всех стадиях литографического процесса.

1.5 Процессы формирования резистивных пленок

К пленкам резистов предъявляются противоречивые требования. Толщина пленки резиста должна быть как можно большей для сохранения целостности покрытия и уменьшения пористости и как можно меньшей для обеспечения высокой разрешающей способности. Пленки резиста должны быть однородными по толщине и иметь высокую адгезию к различным поверхностям.

На качество формируемых пленок сильно влияет химическое строение полимера, содержание сухих компонентов в растворе резиста, тип растворителя, вид подложки и состояние поверхности, метод нанесения пленки и условия ее формирования.

Нанесение пленок резиста характеризуется испарением летучих компонентов резиста (растворителей) и возникновением структуры пленки.

Наиболее распространенным методом нанесения пленок резиста, позволяющим получать однородные покрытия толщиной 0.001 – 30 мкм является центрифугирование. При центрифугировании на резист действуют преимущественно две силы – центробежная и сила вязкостного трения. Эмпирическая формула для расчета толщины пленки резиста:

$$h = \frac{\eta^b \omega}{t},$$

где η – вязкость раствора резиста, ω – частота вращения, t – время растекания

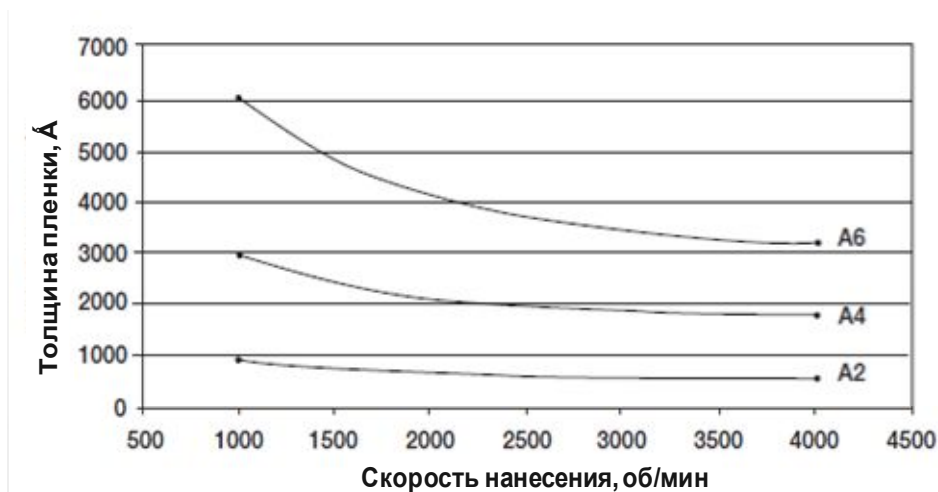


Рис. 1.7 Зависимость толщины пленки электронорезиста 495 PMMA A (содержание сухих компонентов 2% - 6% в анизоле) от скорости вращения ротора центрифуги

Для заданной концентрации резиста имеется критическая скорость, превышение которой не вызывает уменьшения толщины слоя (рисунок 1.7). Этот момент соответствует равновесию когезионных и центробежных сил, а также образованию связей макромолекул с поверхностью пластины. На толщину пленки резиста оказывает влияние относительная влажность воздуха в рабочей зоне в течение нанесения резиста. Например, толщина резиста AR-P 3510 (компания Allresist, www.allresist.de) уменьшается на 2 нм при увеличении относительной влажности воздуха на 1 %.

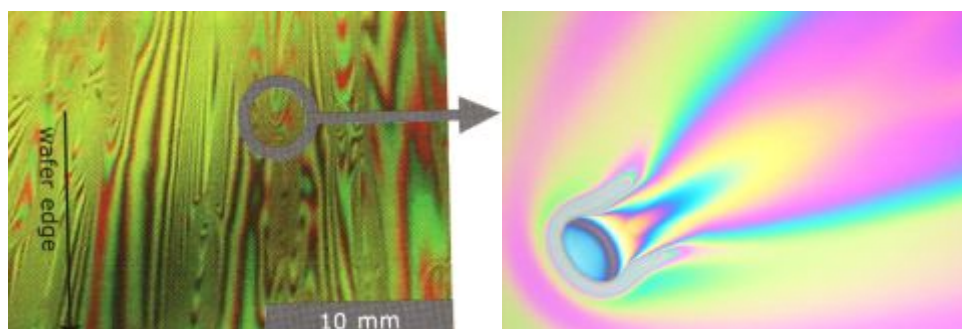


Рис. 1.8 Дефекты в пленке резиста – «кометы»

Наличие пылинок или пузырьков воздуха в резисте могут приводить к возникновению «комет» в пленке резиста (рисунок 1.8). Поэтому в процессе формирования пленок резистов в зоне нанесения необходимо поддерживать высокий класс чистоты.

1.6 Физико-химические процессы, протекающие при термообработке резистов. Физические состояния полимеров

Для удаления остатков растворителя, улучшение адгезии резиста к поверхности подложки и улучшения однородности пленки необходима термообработка (сушка) сформированных пленок резиста. Сушка резиста является важнейшей операцией, правильно подобранные условия ее выполнения определяют режимы экспонирования, светочувствительность, результаты травления и позволяют улучшить воспроизводимость процесса литографии.

Для выбора режимов термообработки необходимо знать ряд физических и химических характеристик компонентов резиста, таких как температура стеклования полимера T_g , температура кипения растворителя $T_{кип}$, температуры разложения всех составляющих компонентов T_d .

Температура стеклования определяется из термомеханической кривой полимера (рисунок 1.9), характеризующей физическое состояние полимера.

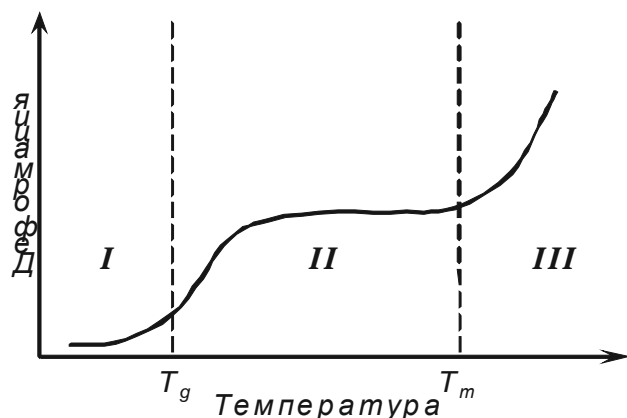


Рис. 1.9 Термомеханическая характеристика аморфных полимеров

В интервале II между T_g и температурой текучести T_t полимер находится в присущем только ему высокоэластичном состоянии. Термообработка полимеров типа полиметилметакрилата при температуре выше температуры стеклования приводит к уменьшению свободного объема пор и высвобождению растворителей из межмолекулярного пространства. При $T > T_g$ растворитель быстро диффундирует из пленки резиста, обеспечивая затекание пор и однородность полимерной пленки. Таким образом, температура термообработки должна быть выше температуры стеклования T_g полимера и желательно выше температуры кипения растворителей, но меньше температуры разложения T_d всех составляющих компонентов. Температуры T_g и T_d определяют нижний и верхний пределы сушки.

Типичные температуры предэкспозиционной термообработки резистов на основе НХД и НС резистов составляют 85-115 °С, резистов на основе ПММА - 150-190 °С.

1.7 Экспонирование резистов

1.7.1 Фотохимические реакции в пленках фоторезистов

В процессе экспонирования в пленках фоторезистов протекают фотохимические реакции, вследствие поглощения энергии оптического излучения происходит изменение химического состава и свойств фоторезиста. В связи с тем, что способность поглощать электромагнитное излучение является общим свойством всех молекул, сущность органических фотохимических реакций состоит в активации системы поглощенным квантом света. Все процессы фотохимических превращений можно разделить на следующие стадии:

- 1) акт поглощения молекулой кванта света;
- 2) первичные фотохимические процессы, в которых участвуют электронно-возбужденные состояния;
- 3) вторичные или «темновые» реакции различных химических соединений, образующихся в результате первичных процессов

Важнейшей характеристикой фотохимических процессов является квантовый выход Φ . В общем виде, квантовый выход равен:

$$\Phi = \frac{\text{число молекул, прореагировавших в единице объема за единицу времени}}{\text{число квантов, поглощенных в единице объема за единицу времени}}$$

Поглощение веществом кванта света подчиняется закону Бугера – Ламберта и Бера, согласно которому каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает определенную долю входящего в него светового излучения и поглощение данным тонким слоем пропорционально концентрации поглощающих молекул. Для слоя толщиной d и интенсивности падающего излучения I_0 соблюдение закона Ламберта выражается формулой

$$I = I_0 \exp^{-kd},$$

где k – коэффициент поглощения, зависящий от характера среды и длины волны падающего света; I – интенсивность прошедшего через слой d светового потока.

Первичные и вторичные процессы приводят к следующим изменениям в пленке фоторезиста: деструкции полимера и образованию других функциональных групп, изменению молекулярно-массового распределения молекул полимера, изменению структуры полимера (образование поперечных связей).

В резистах на основе нафтохинондиазида и новолачной смолы под действием УФ излучения происходит фотохимическое разложение НХД с образованием карбена и молекулярного азота (рисунок 1.10).

Затем карбен перегруппировывается в кетен, являющийся чрезвычайно реакционноспособной частицей и взаимодействует со следами воды с образованием инденкарбоновой кислоты. Инденкарбоновая кислота в отличие от НХД является гидрофильной. Разложение НХД приводит также к разрушению водородных связей между НХД и макромолекулами новолака.

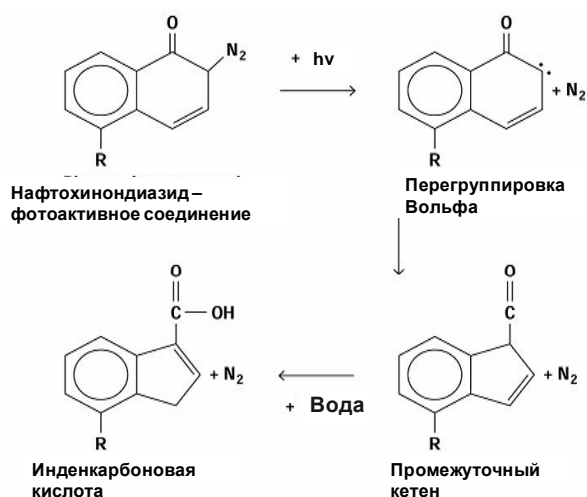


Рис. 1.10 Фотохимические реакции нафтохинондиазида под действием ультрафиолетового излучения

Кроме того, выделяется газообразный азот, который в толще фоторезиста образует микроканалы. Все это способствует проникновению молекул воды в экспонированные области фоторезиста.

1.7.2 Взаимодействие электронов с материалом резиста

Между световым излучением и излучением высоких энергий существуют принципиальные различия. Для поглощения световой энергии характерна селективность, поглощение энергии высоких излучений менее избирательно, и за исключением мягкого рентгеновского излучения почти не зависит от строения полимеров. У большинства полимерных материалов под действием электронного луча одновременно протекают процессы структурирования, циклизации и деструкции, а также соединение концов полимерных цепей. Однако на основании экспериментальных данных полимерные материалы можно разделить на две группы по типу преобладающего процесса. Критерием может служить теплота полимеризации соответствующего мономера, которая за небольшим исключением, выше у полимеров, склонных к структурированию.

Существует несколько механизмов передачи энергии среде электронами. Преобладание того или иного механизма определяется прежде всего энергией электронов и в меньшей степени свойствами поглощающего материала. Рассеяние электронов ведет к распространению электронного излучения по всем направлениям, следовательно, электронорезист экспонируется в тех местах, куда первоначально не направлялся поток электронов. Энергия, рассеянная в единице объема зависит от атомного номера элемента входящего в состав поглощающей среды, толщины подложки и слоя резиста, а также скорости падающих электронов (ускоряющего напряжения). На рисунке 1.11 показаны траектории 100 электронов в ПММА, рассчитанные

методом Монте-Карло при различном ускоряющем напряжении. На основании этих данных рассчитываются экспозиционные профили в резисте, позволяющие осуществлять выбор оптимальных параметров для получения требуемого размера элементов и толщины рельефа.

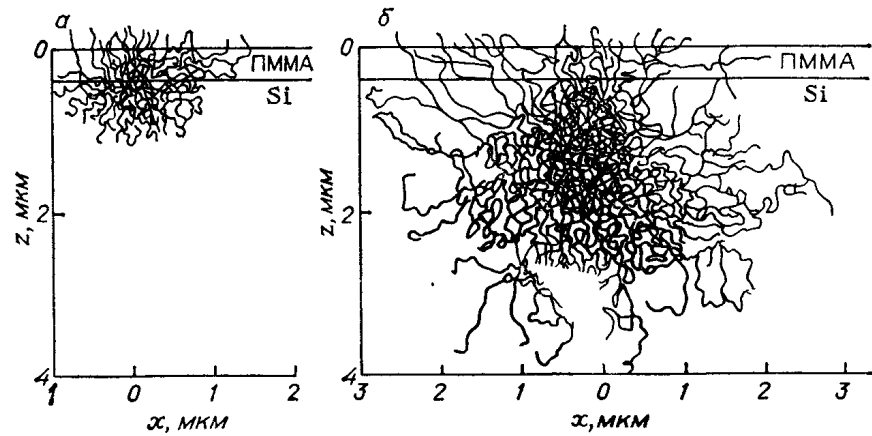
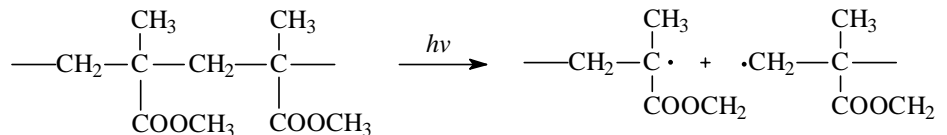


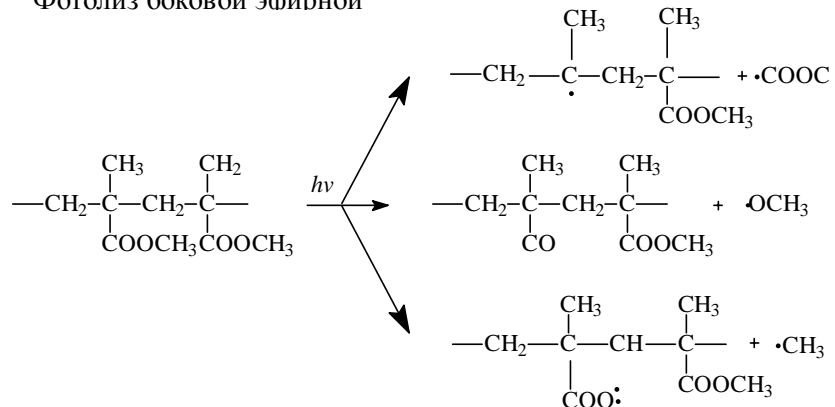
Рис. 1.11 Траектории 100 электронов в ПММА на кремнии

В позитивных резистах на основе полиметилметакрилата под действием электронного луча идет деструкция полимерной цепи на фрагменты с относительно небольшим молекулярным весом:

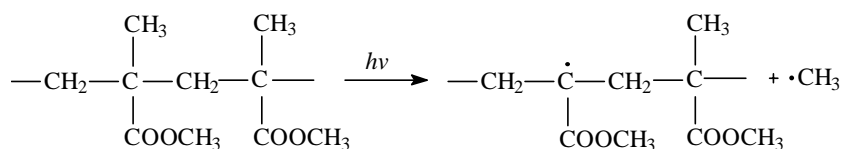
Случайный разрыв основной цепи



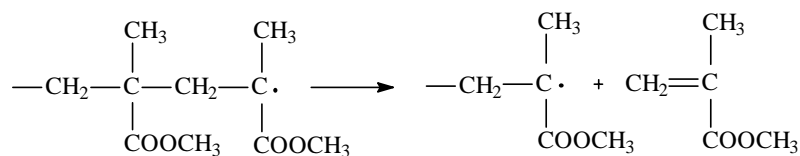
Фотолиз боковой эфирной



Фотодиссоциация α -метильной группы



Расщепление радикальной цепи



1.8 Процессы проявления

Проявление резиста – визуализация скрытого изображения, воспроизводимое и контролируемое удаление резиста с экспонированных участков (позитивный резист) или неэкспонированных участков (негативный резист).

Операция проявления является стадией, где в конечном итоге выявляются все недостатки качества резистов и предшествующих режимов их обработки.

В случае негативных резистов проявление это процесс растворения полимера, для позитивных – химическая реакция взаимодействия продуктов фотолиза с проявителем, в результате которого появляются новые вещества с другой растворимостью.

После экспонирования резист на основе НХД/НС, переходит в гидрофильное, легко смачиваемое водным проявителем состояние. Образовавшаяся в процессе реакции кислота в процессе проявления взаимодействует с водными растворами щелочей. Экспонированные области значительно быстрее растворяются в проявителе в сравнении с неэкспонированными областями. Именно такое изменение в скорости растворения фоторезиста ответственно за образование позитивного рельефа в позитивных фоторезистах, состоящих из НХД производных и новолачных смол. В настоящее время наиболее используемым проявителем являются водные растворы гидроксида тетраметиламмония.

При проявлении позитивных электронных резистов экспонированные участки вымываются в специально подобранных проявителях, в состав которых входят кетоны или ацетаты. Наиболее распространенным проявителем для ПММА являются смеси метилизобутилкетона и изопропилового спирта в различных соотношениях.

Растворимость экспонированных областей, по меньшей мере, в 10 раз выше, чем неэкспонированных, что обуславливает высокую разрешающую способность и контрастность акрилатных резистов.

После процесса проявления осуществляется контроль сформированного

рельефа. Контролируемые параметры: минимальный размер элемента, неровность края резиста, адгезия и др. Именно после проявления оцениваются литографические характеристики резистов, технологическая ширина процессов, т.е. величина интервала отклонения того или иного свойства фоторезиста или процесса от оптимального значения, при котором еще достигается удовлетворительное качество изделий (рис. 1.12). Чем больше технологическая ширина процесса или материала, тем стабильнее производственный процесс.

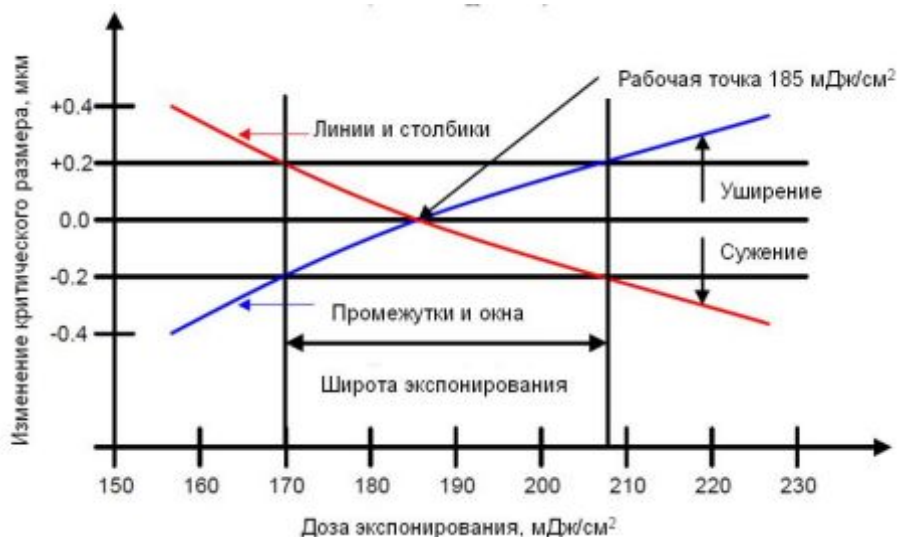


Рис.1.12 Технологическая ширина процесса экспонирования

1.9 Термозадубливание резистивных масок

Назначение процесса термозадубливания – испарение остаточного растворителя, воды или ополаскивателя, поглощенных в процессе проявления, улучшение адгезии резиста к подложке.

В процессе термозадубливания (термической обработки) в резисте происходят термохимические внутри- и межмолекулярные реакции (термолиз) с участием смолы, чувствительного компонента (если он есть), остаточного растворителя и воздуха.

Выбор температуры термозадубливания определяется температурой фазового перехода полимера ($T_g - T_c$) и максимальной температурой, при которой еще не происходит термического изменения компонентов. Температура термозадубливания выше, чем температура первой сушки, но не должна достигать точки, в которой резист сильно размягчается и оплывает.

Режимы термозадубливания зависят от типа резиста и требований последующих этапов обработки. Типичные температуры термозадубливания резистов на основе НС и НХД 120-140 °С. Для электронных резистов на основе ПММА 100-105 °С.

Ограничения процесса задубливания определяются в практике наличием дополнительных искажений изображения, обусловленных плавлением или

химической деструкцией резиста. На рисунке 1.13 продемонстрировано оплавление рельефа сформированного в резисте AZ 40XT при изменении времени и температуры термозадубливания. Определяющим фактором этого процесса является температура термообработки.

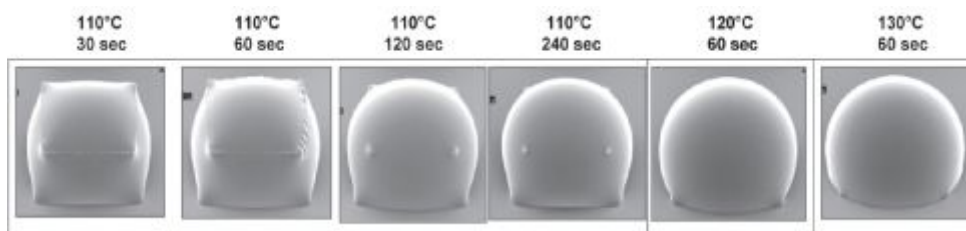


Рис. 1.13 Оплавление резиста AZ 40XT при различных времени и температуре термозадубливания

Различные коэффициенты термического расширения резиста и подложки могут приводить к растрескиванию резиста и ухудшению его защитных свойств в последующих процессах жидкостного и «сухого» травления, электрохимического осаждения. В некоторых случаях избежать этого можно с помощью медленного нагрева и охлаждения резиста.

Поскольку энергия активации процесса задубливания ДХН составляет около 40 ккал/моль, то изменение температуры существенно влияет на скорость химических превращений при задубливании. Вариации температуры на $\pm 10^\circ\text{C}$ вызывает 10 – кратное изменение степени превращения, поэтому рекомендуется контролировать температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Отсчет длительности задубливания следует вести с момента достижения изотермических условий, поэтому нужно измерять температуру в ходе всего процесса.

1.10 Срок хранения резистов. Реакции, протекающие в растворах при старении

Срок хранения резистов ограничен и составляет 6 -12 месяцев, поэтому в процессе транспортировки и хранения резистов следует придерживаться данных производителем инструкций.

С течением времени в растворах фоторезистов медленно протекают следующие основные реакции:

- гидролиз целлозольвацетата (растворителя);
- термолиз нафтохинондиазида с выделением азота и последующим образованием азокрасителя;
- азосоединение нафтохинондиазида и воды;
- гидролиз сульфэфиров с образованием растворимых продуктов.

Внешний вид пленки, сформированной из раствора резиста с истекшим сроком хранения, представлен на рисунке 1.14.

Степень старения резиста можно определить по изменению его литографических характеристик – светочувствительности, разрешающей способности, адгезии.

На хранение высушенных пленок резистов оказывает влияние адсорбция

влаги, поэтому длительное хранение высушенных пленок не рекомендуется.



Рис. 1.14 Формирование частиц, их рост и объединение в пленке резиста при старении

2. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ГЕТЕРОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ И ТРАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

2.1 Поверхностные явления и межфазные взаимодействия

Во взаимодействии любой системы со своим окружением преимущественно участвуют те частицы, которые находятся вблизи поверхности. Относительное количество таких частиц невелико по сравнению с их полным числом в системе и быстро падает с увеличением ее размеров. Следовательно, для системы больших размеров энергия ее взаимодействия с внешним окружением пренебрежимо мала по сравнению с внутренней энергией. Это позволяет с достаточной точностью считать энергию всей системы равной сумме энергий ее частей.

Ситуация нарушается при уменьшении размеров входящих в нее частей, когда становятся сравнимыми количества «приповерхностных» и «объемных» частиц. Для подобного рода систем, содержащих, например, зародыши новой фазы, адсорбированные поверхностью частицы, мелкодисперсные частицы в коллоидных средах и т. п., основные положения термодинамики подлежат пересмотру.

Состояние частицы (молекулы, атома, иона) в приповерхностном слое конденсированной фазы отличается от состояния той же частицы внутри объема этой фазы. В последнем случае любые парные взаимодействия между частицами уравновешены аналогичными взаимодействиями со стороны других соседних частиц, что и определяет минимум свободной энергии в объеме фазы. В отличие от этого для частицы, находящейся у границы раздела фаз, ее взаимодействия со своими соседями не являются уравновешенными по всем направлениям из-за различия физических свойств смежных фаз. Это приводит к тому, что в межфазном (приповерхностном) слое возникает дополнительное поле межмолекулярных (межатомных или межйонных) сил, изменяющее термодинамические свойства этого слоя по отношению к объемным свойствам смежных фаз. В результате появляется избыточная поверхностная энергия и изменяется концентрация частиц.

Следовательно, для частиц малых размеров их температура плавления всегда ниже точки плавления для безграничной твердой фазы.

2.1.1 Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел

Адсорбцией называется процесс концентрирования вещества на границе раздела двух фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называют адсорбентом, а поглощаемое из объемной фазы - адсорбатом. В зависимости от характера силовых взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента различают физическую адсорбцию и химическую адсорбцию, составляющие два последовательных этапа единого сорбционного процесса.

Диаграмма показывает зависимость энергии взаимодействия частицы с поверхностью твердого тела от расстояния до этой поверхности. Устойчивому состоянию физадсорбции соответствует положение молекулы в

потенциальной яме глубиной U_ϕ , расположенной на расстоянии x_ϕ от поверхности. Величина U_ϕ определяется силой взаимодействия молекулы с поверхностью и называется энергией физической адсорбции. Процесс физического адсорбирования всегда идет с выделением энергии в виде теплоты.

Среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии зависит от энергии физической адсорбции U_ϕ . Оно определяется соотношением,

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left(\frac{U_\phi}{kT}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_\phi}{RT}\right)$$

Здесь $\tau_0 = 10 - 13$ сек. Теплота физической адсорбции обычно не превышает 10 ккал/моль, тогда величина τ_a при комнатной температуре измеряется микросекундами, уменьшаясь с ростом температуры.

Молекулы неинертных газов и паров металлов, пройдя этап физадсорбции, способны к дальнейшему более сильному взаимодействию с поверхностью за счет сил химической природы типа гомеоплярной и гетероплярной связи. Поскольку такая связь возможна лишь на атомарном уровне, то физически адсорбированная молекула предварительно диссоциирует на атомы, которые и обеспечивают межатомное взаимодействие, лежащее в основе процесса хемосорбции. Хемосорбцию нельзя считать химической реакцией, так как при этом не образуется каких-либо новых веществ. Она является как бы преддверием гетерогенной химической реакции, также как физическая адсорбция предшествует процессу хемосорбции.

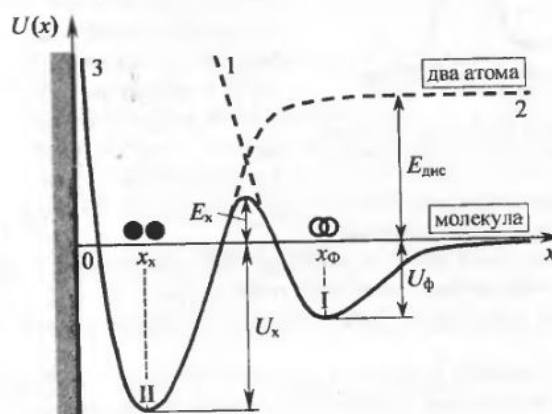


Рис. 2.1 Энергетическая диаграмма для последовательных этапов физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела

Приближающаяся к поверхности молекула самопроизвольно физически адсорбируется, т. е. скатывается в потенциальную яму 1 глубиной U_ϕ и располагается на расстоянии x_ϕ от поверхности. Дальнейший переход такой молекулы в хемосорбционную потенциальную яму 2 глубиной U_x , в виде двух атомов, расположенных на расстоянии x_x , требует преодоления

потенциального барьера высотой E_x , который разделяет ямы 1 и 2. На это способны лишь энергичные молекулы, обладающие достаточным запасом энергии, превышающим энергию диссоциации $E_{дис}$. Высота E_x хемосорбционного потенциального барьера называется энергией активации процесса хемосорбции. В этом смысле хемосорбция, подобно диффузии, является термоактивационным процессом. Поэтому ее часто называют активированной адсорбцией.

Поскольку межатомные силы в 5-10 раз превышают силы Ван-дер-Ваальса, то теплота химической адсорбции достигает 50-100 ккал/моль. Это обеспечивает времена жизни частицы в адсорбированном состоянии, измеряемые часами, сутками и даже годами в зависимости от температуры.

В области низких температур энергия тепловых колебаний физически адсорбированных молекул недостаточна для их отрыва от поверхности. В результате возникает адсорбционный монослой со степенью заполнения θ_0 , близкой к единице. С повышением температуры величина θ_0 падает из-за увеличения вероятности выброса молекул наружу из потенциальной ямы 1. По мере роста температуры вступает в действие конкурирующий процесс переброса молекулы (в форме двух атомов) через активационный барьер E_x в яму 2. Следовательно, при достаточно большой температуре процесс превращения физически адсорбированных молекул в хемосорбированные атомы начинает преобладать над процессом теплового выброса первых наружу из потенциальной ямы 1. Это объясняет рост θ_0 , начинающийся с некоторой температуры T_0 на рисунке 2.2. Однако при еще более высокой температуре хемосорбированные атомы имеют настолько высокую энергию тепловых колебаний, что выбрасываются наружу из потенциальной ямы 2 и, соединившись в молекулы, испаряются с поверхности. В результате этого появляется хемосорбционный максимум.

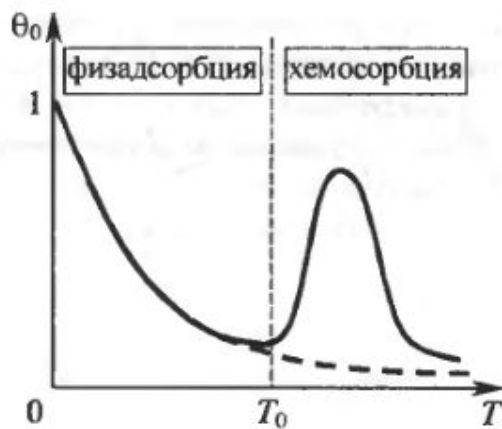


Рис. 2.2 Температурная зависимость стационарной степени заполнения адсорбционных центров

2.1.2 Роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов

Процесс газопоглощения заключается в проникновении газовых молекул внутрь твердого тела с образованием твердых растворов или химических соединений в объеме этого тела. Молекулы газа, пройдя предварительные этапы физической и химической адсорбции на поверхности твердого тела, растворяются в его поверхностных слоях путем вхождения в кристаллическую решетку с последующим диффузионным распределением по всему объему. Таким образом, физадсорбция, хемосорбция, растворение и диффузия представляют собой последовательные стадии единого процесса поглощения газов твердым телом. Исключение одной из стадий в этой последовательности делает невозможным газопоглощение в целом. Так, отдельные газы, не хемосорбируемые поверхностью металлов, не растворяются в них: все благородные газы и азот не хемосорбируются такими металлами, как Cu, Ni, Al, Ag, Au; кроме того, золото не хемосорбирует водород и кислород, что и делает его благородным металлом.

Поскольку растворение и диффузия завершают предшествующие им этапы адсорбции, то возможно построение общей энергетической диаграммы для процесса газопоглощения в целом, которая приведена на рисунке 2.3. Правая часть диаграммы при $x > 0$ повторяет энергетическую диаграмму для физической и химической адсорбции, изображенную на рисунке 2.1. Левая часть при $x < 0$ соответствует кристаллической решетке твердого тела.

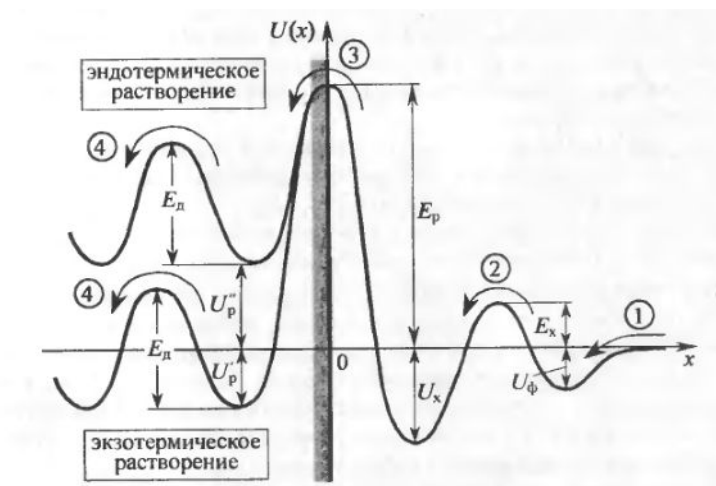


Рис. 2.3 Энергетическая диаграмма поглощения газов твердым телом, включающая последовательные этапы физической адсорбции (1), хемосорбции (2), растворения (3) и диффузии (4).

1) Если энергия связи атомов с решеткой велика, то процесс растворения экзотермический, т. е. сопровождается выделением теплоты. Такая ситуация реализуется при поглощении газов активными газопоглощающими материалами типа Ti, Zr, Ta, Th, Nb и др., в которых растворение газов идет с образованием химических соединений в твердой фазе (гидридов, нитридов, оксидов и т. д.). В этом случае формула коэффициент растворимости

уменьшается с ростом температуры.

2) Если энергия связи атомов с решеткой относительно невелика, то процесс растворения эндотермический, т. е. сопровождается поглощением теплоты. Такая ситуация реализуется при поглощении газов обычными конструкционными металлами типа Fe, Ni, Cu, W, Mo и их сплавами, в которых растворение газов идет в основном с образованием твердых растворов. Коэффициент растворимости увеличивается с ростом температуры.

Газопоглощающая способность активных газопоглотителей намного превосходит таковую для простых металлов. Например, растворимость водорода в титане при 0°C примерно в 5000 раз больше, чем в никеле при 800°C.

2.1.3 Механизмы удаления поверхностных загрязнений

Химические методы очистки поверхности могут быть разделены на две большие группы, использующие:

- а) химически активные травители (типа кислот и щелочей) и электрохимические процессы,
- б) нейтральные жидкие растворители (типа трихлорэтилена, четыреххлористого углерода, этилового спирта, дистиллированной и деионизованной воды).

В первом случае химическое травление разрушает поверхностные загрязнения вместе с частичным удалением приповерхностных слоев материала, делая очищаемую; поверхность активированной, т. е. способной к повторному взаимодействию с загрязнениями из окружающей среды. Поэтому предпочтительными являются методы очистки приводящие не к активации, а к пассивации очищенной поверхности путем сохранения на ней мономолекулярного слоя, состоящего из молекул растворителя. Этот пассивирующий слой предохраняет поверхность от повторных загрязнителей и легко удаляется при последующем термическом отжиге в вакууме или в атмосфере водорода.

Химически нейтральные молекулы растворителя (часто называемого в этом случае моющей жидкостью), благодаря большей сорбционной активности, вытесняют молекулы загрязнения с адсорбционных центров. Молекула загрязнения, удерживаемая на поверхности за счет физической адсорбции, располагается в потенциальной яме глубиной U_{ϕ} , изображенной на рисунке 2.4, а. Она живет в адсорбированном состоянии довольно короткое время t_a (порядка микросекунд). После отрыва молекулы от поверхности ее место занимает молекула растворителя. Так как последних много больше, особенно при наличии протока моющей жидкости, то поверхность постепенно должна очищаться от загрязнений. Однако простое замещение одних молекул другими не может обеспечить эффективную очистку.

Более значительным фактором является уменьшение глубины потенциальной ямы в результате взаимодействия между молекулами загрязнения и растворителя, что ослабляет связь загрязнения с поверхностью.

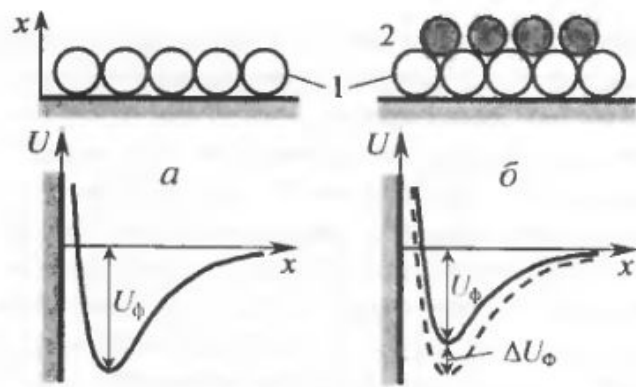


Рис. 2.4 энергетическая диаграмма для физически адсорбированных молекул загрязнения 1 на поверхности тела (а) и то же (б) при наличии молекул моющей жидкости 2, уменьшающих глубину потенциальной ямы для молекул загрязнения на величину ΔU_ϕ .

3. ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ И ТРАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В ГАЗООБРАЗНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ СРЕДАХ

Развитие технологии производства СБИС требует создания принципиально нового вакуумного технологического оборудования, использующего перспективные физические принципы обработки. Для формирования микроструктур с размерами элементов в субмикронной области наиболее перспективны ионно-плазменные процессы, использующие плазму, генерируемую в скрещенных электрическом и магнитном полях. В последние годы повышенное внимание привлекают также методы, реализующие ионно-плазменную обработку при использовании ВЧ- и СВЧ-плазмы.

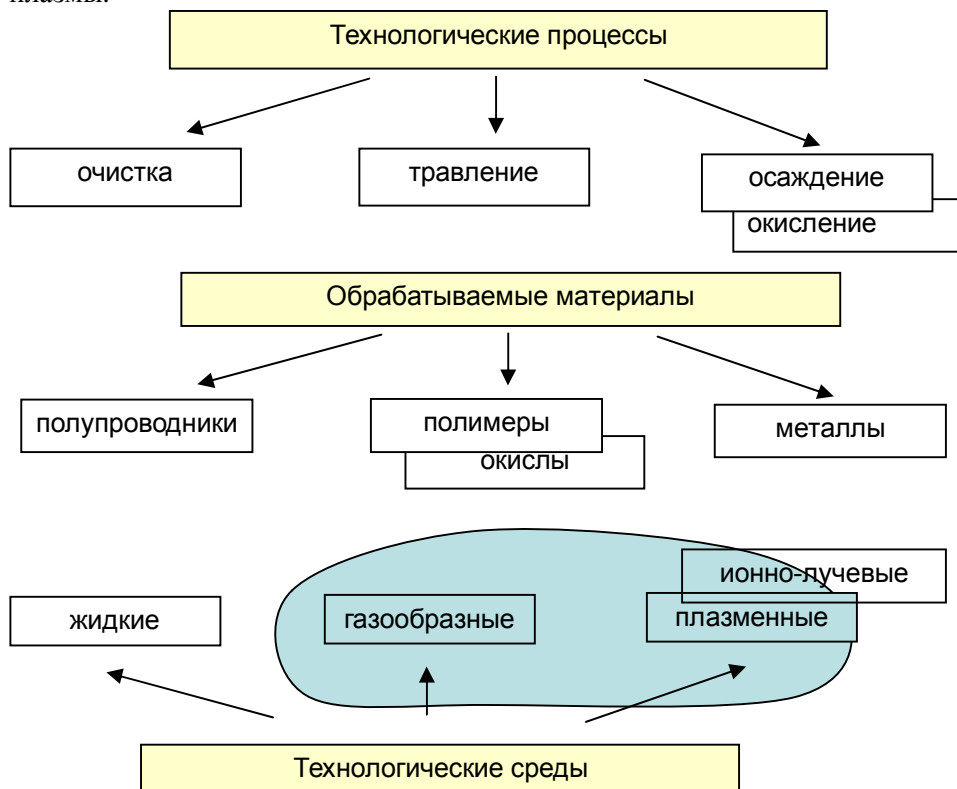


Рисунок 3.1 Схема основных процессов, материалов и технологических сред, применяемых в микроэлектронике

Ионно-плазменные и плазмохимические технологии используются для решения следующих задач:

- Травление и очистка полупроводниковых материалов, диэлектриков, металлов.
- Травление фоторезистов и электронорезистов.
- Осаждение диэлектриков, металлов, полупроводников.

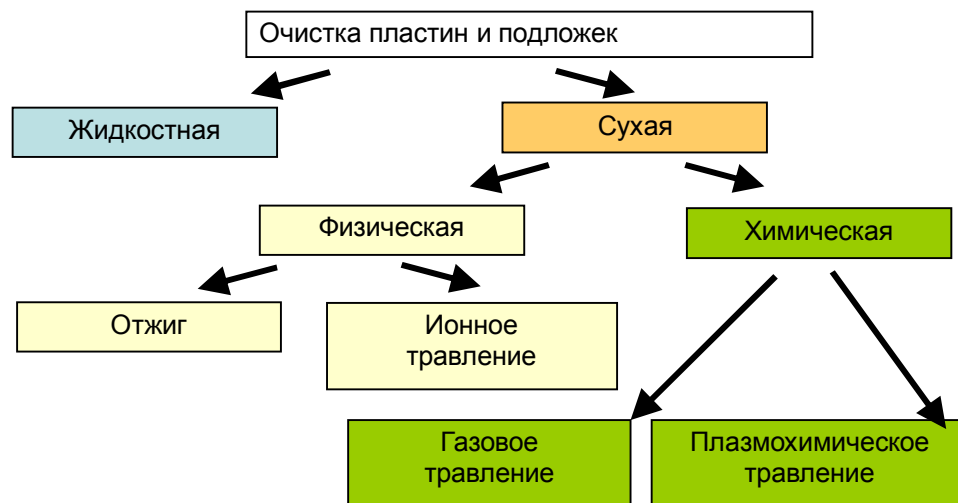


Рис. 3.2 Классификация методов очистки поверхности. Процесс травления широко используется в микроэлектронике для очистки поверхности

В зависимости от фазового состава реагирующей системы, включающей плазму, обрабатываемые вещества и продукты их взаимодействия, плазмохимические процессы, в свою очередь, делятся на гомогенные и гетерогенные. Так как плазма (газ) является обязательным компонентом любой плазмохимической системы, возможен лишь один вариант гомогенной системы, когда сырье и продукты реакции находятся в одной фазе — газовой. В гетерогенных процессах либо сырье, либо продукты взаимодействия, либо и то и другое находятся в конденсированной фазе — жидкой или твердой.

Одна из важнейших технологических операций при изготовлении современных полупроводниковых приборов с минимальными размерами элементов 0,1 мкм и менее – прецизионное вытравливание сформированного литографией рисунка. Для этого скорость травления в направлении, перпендикулярном поверхности, должна быть максимальной, а в боковом направлении – минимальной. Но анизотропное травление некоторых специальных материалов (нитрида кремния, двуокиси кремния, нитрида галлия, арсенида галлия и т.п.) с помощью традиционных химических процессов – задача практически неразрешимая. С ней может справиться ионное травление. Но из-за высокой энергии ионов (порядка 500–1500 эВ) глубина нарушенного слоя в полупроводнике достигает 20 нм, что резко ухудшает параметры полупроводникового прибора. Лучшие результаты обеспечивает реактивное ионное травление.

При реактивном ионном травлении поверхность материала подложки бомбардируется направленным потоком ионов и ненаправленным потоком радикалов, образующихся в результате диссоциации технологического газа в плазме. Энергия ионов при этом не превышает 50–200 эВ, что в большинстве случаев безопасно для кристаллической решетки полупроводника. Необходимая высокая скорость травления достигается благодаря химическому взаимодействию активированных частиц технологического газа с материалом подложки, в результате чего образуются летучие продукты, удаляемые откачными средствами.

3.1 Физика и химия низкотемпературной плазмы

Низкотемпературная плазма в настоящее время широко используется для решения не только разнообразных научных, но и конкретных производственных задач. Наиболее привлекательные аспекты ее применения связаны с тем, что по сравнению с традиционными химико-технологическими процессами плазменные процессы не требуют использования каких-либо жидких растворов (то есть потенциально являются экологически чистыми), а также существенно менее энергоемкие. Физико-химическая активность плазмы известна уже более 100 лет. Однако систематические широкие исследования химических реакций в таких условиях начались только в конце 50-х годов после значительных успехов физики плазмы, а широкое промышленное использование было обусловлено прогрессом микроэлектроники, когда стало ясно, что получение полупроводниковых структур субмикронных размеров невозможно без плазмохимических процессов.

Плазменные технологии используют в основном для осуществления гетерофазных процессов: получения и травления тонких пленок из органических и неорганических материалов, обработки и модификации поверхности изделий с целью придания им требуемых свойств.

Неравновесные плазмохимические процессы проводят в реакторах периодического действия, близких по своим характеристикам к реакторам идеального смешения, обычно в условиях небольшого потока газа. В плазму помещают подложки, на которые необходимо нанести (или с которых необходимо стравить) пленку (например, полимерную), или изделия, поверхность которых подлежит обработке. Воздействие активных частиц плазмы (ионов, электронов, свободных радикалов), оптического излучения плазмы и другие эффекты приводят к изменению химического состава и структуры поверхностного слоя и позволяют получать материалы и изделия с улучшенными, часто уникальными (по сравнению с традиционными технологиями), свойствами поверхности.

Под плазмой понимают квазинейтральную среду, содержащую положительно и отрицательно заряженные частицы. Под такое определение попадают, например, растворы электролитов и полупроводниковые вещества, но далее речь будет идти о газоразрядной плазме, которая реализуется при низких давлениях (10^{-2} - 10^3 Па). Это частично ионизованный газ (степень ионизации меньше 10^{-4}), в котором концентрация заряженных частиц (электронов, положительных и отрицательных ионов), достаточная для обеспечения квазинейтральности, поддерживается за счет ионизации атомов или / и молекул плазмообразующего газа ударами электронов, ускоряемых во внешнем электрическом поле. Это поле может быть постоянным (разряд постоянного тока) и переменным (высокочастотный, сверхвысокочастотный разряд и разряд оптического диапазона).

Ввиду большого различия в массах заряженных частиц энергию от внешнего поля приобретают преимущественно электроны. Их столкновения с частицами плазмообразующего газа приводят к ионизации (образованию электрона и положительного иона), и условием стационарного существования плазмы является равенство скоростей образования и гибели

заряженных частиц. Поскольку энергия ионизации молекулы превышает энергию возбуждения любых ее внутренних степеней свободы, то в плазме одновременно происходят образование вращательно-, колебательно- и электронно-возбужденных состояний молекул, в том числе и излучающих, а также их распад (диссоциация). Образовавшиеся под действием электронного удара частицы могут реагировать как между собой, так и с материалами, находящимися в контакте с плазмой. Таким образом, плазма представляет исследователю широкий набор химически активных частиц, источником образования которых является не тепловая, как в классических технологических процессах, энергия, а энергия внешнего электрического поля. Это же обуславливает еще одну важную особенность такой системы - ее неравновесность. Непрерывно приобретая энергию, электроны путем соударений передают ее атомам и молекулам. Однако ввиду относительно низкой эффективности этой передачи возникает большая разница между поступательной энергией электронов и тяжелых частиц. Функция распределения электронов по энергиям не является максвелловской, то есть ее нельзя характеризовать таким параметром, как температура. Она начинает зависеть от состава газовой фазы и напряженности электрического поля. Если пересчитать среднюю энергию электронов в соответствующие тепловые единицы, то типичные значения "температуры" электронов составят 30000-100000 К. При этом температура, соответствующая поступательной энергии тяжелых частиц, мало отличается от комнатной. По этой причине газоразрядную плазму низкого давления еще называют низкотемпературной или холодной. Сочетание низкой газовой температуры с высокой химической активностью делают такую плазму перспективным инструментом для обработки нетермостойких материалов, и в частности полимерных.

Необходимо отметить еще одно важное преимущество низкотемпературной плазмы, связанное с ее неравновесностью. Известно, что в химической реакции принимают участие не все частицы, а только те, энергия которых (поступательная или внутренняя) превышает определенную величину (энергию активации реакции). В равновесных условиях тепловая энергия статистически распределяется по всем степеням свободы частиц в соответствии с законом Максвелла-Больцмана. Согласно этим законам, все компоненты раствора, даже не принимающие непосредственного участия в целевой химической реакции, получают энергию, а концентрации возбужденных состояний частиц, которые и являются наиболее реакционноспособными, всегда меньше, чем концентрации частиц в основных состояниях. По этой причине энергетическая эффективность химических реакций (отношение энергии, затрачиваемой на осуществление реакции к полной) является невысокой. Для неравновесных условий имеется возможность селективного направления потока энергии для активации нужных компонентов химически реагирующей системы. Сказанное справедливо для всех неравновесных систем, например радиационных и фотохимических. Что касается низкотемпературной газоразрядной плазмы, то такое управление возможно путем выбора соответствующих внешних ее параметров. Например, доли энергии, затрачиваемые электронами на возбуждение различных состояний в плазме являются функцией приведенной

напряженности электрического поля E / N (E - напряженность поля, N - суммарная концентрация частиц плазмы). Величина E / N примерно обратно пропорциональна давлению. При высоких давлениях основная часть энергии расходуется на возбуждение колебательных состояний молекулы O_2 , а при низких - на возбуждение электронных уровней. Такая ситуация является типичной для всех молекулярных плазмообразующих газов, что позволяет реализовать концентрации химически активных частиц гораздо более высокие, чем наблюдались бы при такой же газовой температуре в равновесных условиях. Так, например, в плазме воздуха и азота при газовых температурах $\sim 300-400$ К реализуются такие концентрации колебательно-возбужденных молекул N_2 основного состояния, которые могут быть достигнуты в условиях равновесия при нагреве до $5000-10000$ К.

В условиях низкотемпературной плазмы резко возрастает скорость химических превращений по сравнению с традиционными технологиями (время плазмохимических процессов $0,1 - 10$ мс). Как правило, такие процессы легко управляются и оптимизируются.

Плазмохимические системы являются неравновесными и существуют пока имеется поток энергии через них. Основные особенности кинетики неравновесных процессов:

- 1) сами химические процессы вызывают существенное отклонение системы от равновесия;
- 2) плазмохимическая реакция является многоканальным процессом, идущим с участием целого ряда возбужденных состояний;
- 3) многоканальность процесса со своей пороговой энергией каждого канала приводит к невозможности описания процесса в рамках представления о единой энергии активации типа аррениусовской.

Таблица 3.1 Характеристики взаимодействующих ансамблей частиц в плазмохимической и классической кинетике

Характеристика взаимодействующих процессов	Классическая химическая кинетика	Плазмохимическая кинетика
Средняя энергия относительного движения взаимодействующих частиц	Не более 0,1 эВ	Много больше 0,1 эВ
Колебательное возбуждение реагирующих частиц	Преобладает заселенность основного колебательного уровня	Велика роль высоколежащих колебательных уровней
Состояние продуктов реакций	В основном невозбужденные	Значительная доля продуктов возбуждена
Реакции заряженных частиц в газовой фазе	Практически отсутствуют	Весьма существенны, иногда определяющие
Роль взаимодействий электронно-возбужденных частиц	Очень мала	Зачастую преобладающая
Энергии поступательного движения легких и тяжелых частиц	Близки	Энергия электронов во много раз выше
Соотношение упругих и неупругих соударений	Преобладают упругие соударения	Велик вклад неупругих соударений

В газоразрядной плазме низкого давления механизм, связывающий физические и химические процессы, имеет свою специфику. Неравномерность такой плазмы почти полностью определяется условиями передачи энергии от внешнего электромагнитного поля электронному газу, а затем — газу тяжелых частиц. Стационарность состояния плазмы требует выполнения условий баланса электронов. Любые химические превращения, влияя на состав газа тяжелых частиц, изменяют условия баланса электронов и формирования их энергетического распределения. Так как прямая связь энергетического распределения электронов с химической активацией плазмы достаточно очевидна, плазму низкого давления нужно рассматривать как самосогласованную в физико-химическом смысле систему.

Напряженность поля в плазме и обусловленное им энергетическое распределение электронов должны устанавливаться на таком уровне, чтобы обеспечивалось стационарное существование плазмы (баланс электронов), а скорость химических превращений и стационарный химический состав плазмы удовлетворяли условиям формирования этого электронного распределения.

Таким образом, связь физических и химических характеристик неравновесной плазмохимической системы необходимо искать, учитывая два аспекта проблемы:

- 1) соотношение кинетики объемных химических превращений и обмена энергией при соударениях тяжелых частиц;
- 2) связь химических превращений с условиями стационарного существования неравновесной плазмы низкого давления.

В микроэлектронике обычно используются высокочастотные разряды, которые делятся на электродные и безэлектродные. Основное преимущество безэлектродных ВЧ разрядов над электродными – это снижение количества загрязнений, генерируемых электродами. Преимущества ВЧ разрядов над разрядами постоянного тока: формируется плазма большого объема с высокой однородностью, реализуется более широкий диапазон давлений газа, степени ионизации плазмы, энергии ионов и т.д.

В микроэлектронике обычно используют следующие типы разрядов:

- Магнетронный электродный разряд постоянного тока и ВЧ
- ВЧ - емкостной разряд
- ВЧ - индукционный разряд
- Разряд в условиях электронного циклотронного резонанса

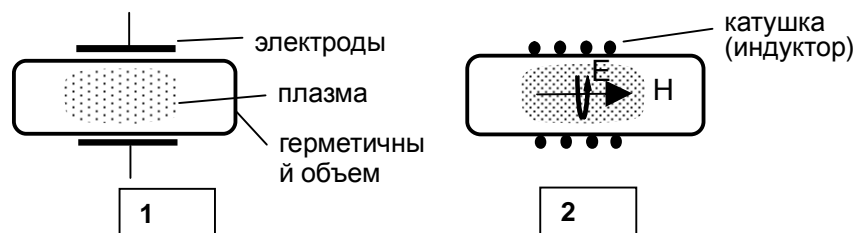


Рис. 3.3 Безэлектродные ВЧ-разряды. 1- емкостно-связанный (силовые линии электрического поля не замыкаются в плазме), 2- индуктивно-связанный (силовые линии электрического поля замыкаются в плазме)

3.2 Ионно-плазменный и плазмохимический методы травления.

Разработки и внедрение в технологию литографии процессов ионного травления направлены на преодоление тех недостатков, которые свойственны жидкостному травлению. К ним относятся: во-первых, отклонение размеров окон в пленке двуокиси кремния и металлических дорожек межэлементных соединений от размеров рисунка в фоторезистивной маске (в результате бокового подтравливания под слоем фоторезиста увеличиваются размеры элементов интегральных микросхем и снижение ширины дорожек соединений); во-вторых, неконтролируемое загрязнение поверхности пластины кремния из-за недостаточной очистки от примесей жидкостных травителей; в-третьих, трудоемкость операции химического травления и определенная сложность автоматизации этого процесса.

Разрушение мишени (катода) бомбардировкой ионов в плазме тлеющего разряда, используемое для нанесения тонких пленок, может иметь и самостоятельное значение. Если в качестве мишени используется кремниевая пластина с нанесенными на ее поверхность тонкими пленками, которые необходимо локально удалить, то процесс разрушения поверхности мишени называют ионно-плазменным травлением. При этом в качестве защитной маски может использоваться материал с существенно более низкой (по сравнению с пленкой) скоростью травления.

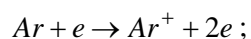
Плазмохимический метод состоит в том, что разрушение обрабатываемого материала происходит благодаря химическим реакциям между ионами активного газа или другими активными частицами, образующимися в плазме газового разряда, и атомами этого материала. При этом в результате химических реакций образуются летучие соединения. При плазменном травлении в качестве рабочих используются галогеносодержащие газы. Их выбор обусловлен тем, что именно в галогеносодержащей плазме появляются элементы, реагирующие с применяемыми в микросхемах материалами и образующие легколетучие соединения. Особенность травления в газовом разряде - наличие электронов, возникновение и потеря которых определяет равновесное состояние в разряде.

Основные стадии процесса плазмохимического травления:

- образование активных частиц в плазме (атомов галогенов, кислорода и галогеносодержащих радикалов)
- адсорбция ХАЧ на поверхности материала и диффузия вглубь материала
- химические реакции в твердом теле с образованием летучих галогенидов и оксигалогенидов
- десорбцию летучих продуктов с поверхности материала и распыление нелетучих продуктов.

Ионизация молекул рабочего газ может осуществляться наряду с диссоциацией молекул. Ниже приведены возможные типы реакций, протекающих в плазме:

1) простая ионизация



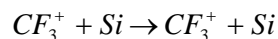
2) ионизация с диссоциацией молекул



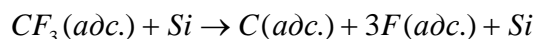
3) ионизация с диссоциацией молекул и адсорбцией



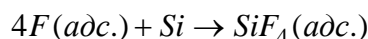
Например, травление Si происходит в соответствии с реакциями:
адсорбция CF_3^+ на поверхности Si



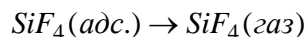
хемосорбция с диссоциацией CF_3



1) химическое взаимодействие



2) десорбция молекул продуктов реакции



3) удаление углерода

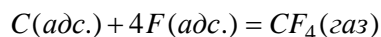


Схема установки для плазменного травления на основе ВЧ электродного разряда представлена на рисунке 3.4.

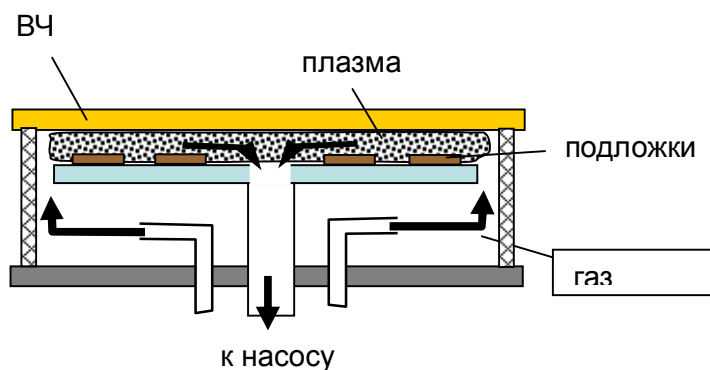


Рис. 3.4 Установка для плазмохимического травления

Давление в рабочей камере чаще всего варьируется от 13,3 до 1330 Па, частота подаваемого напряжения составляет несколько мегагерц. При работе на установке следует учитывать, что в результате химических реакций образуются отравляющие вещества. В таблице 2.2 указаны рабочие газы, используемые при плазменном травлении основных пленок в производстве микросхем.

Таблица 3.2 Рабочие газы, используемые для травления и пассивации поверхности и продукты химических реакций

Материал	Плазма	Активные частицы		Продукты	
		травлен.	пассивация	в газе	в твердом теле
Si	SF ₆	F, SF ₅	(O)	SiF ₄ , SiF ₂ SiS _x F _y	SiF, SiF ₂ SiF ₃ , (SiO), S
	SF ₆ +O ₂	F, SF ₅	O	SiF ₄ , SiF ₂	SiO, SiF _x (x=1-3)
	CF ₄	F	CF _x (x=1-3) (O), C	- " -	SiF _x (x=1-3) SiO, SiC, C
	CF ₄ +O ₂	F	O	- " -	SiF _x (x=1-3), SiO
SiO ₂	SF ₆	F, SF ₅	-	SiF ₄ , SO	
Al	Cl ₂	Cl, Cl ₂	(O)	Al ₂ Cl ₆	AlCl _x , Al ₂ O ₃
	CCl ₄	- " -	CCl _x (x=1,2)	- " -	[-CHCl-] _n Al(OH) ₃

На разных этапах изготовления микросхем приходится либо травить пленки, не нарушая подложки, либо травить один из слоев многослойной пленки, не нарушая других. В этих условиях важна селективность травления пленок, которая характеризуется отношением скоростей травления различных материалов. Например, селективность травления Si по отношению к SiO₂ определяется отношением V_{Si} / V_{SiO_2} . Данные рисунка 3.5 дают представление о селективности травления ряда пленок при плазмохимическом травлении.

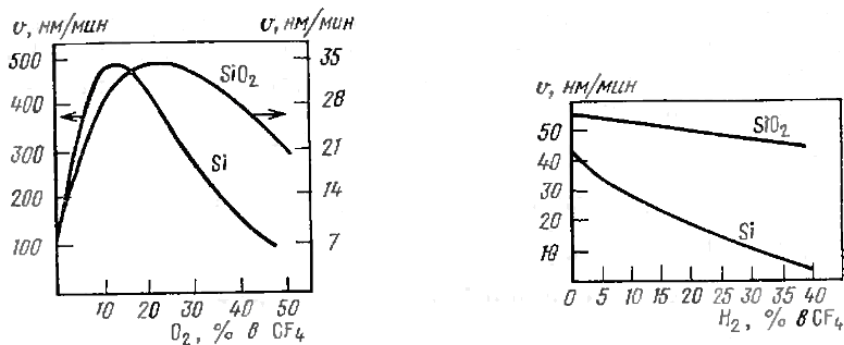


Рис. 3.5 Зависимость скорости травления Si и SiO₂ от содержания H₂ (1) и O₂ (2) в плазме CF₄

В технологии фотолитографии широкое распространение получил плазмохимический метод удаления фоторезистов. Этот метод используется и в тех случаях, когда применяются обычные методы жидкостного травления через фоторезистивные маски, и в сочетании с методами ионно-плазменного травления. В качестве активного газа для удаления фоторезистов обычно используют кислород, иногда с небольшими (примерно 1%) добавками водорода или азота.

Активными частицами, вступающими в химическую реакцию с фоторезистом, являются атомарный кислород и озон, которые возникают благодаря диссоциации молекул кислорода в плазме газового разряда. Концентрация атомарного кислорода в такой плазме оценивается величиной 10... 20%. Наблюдаемое увеличение скорости удаления фоторезиста при добавлении водорода и азота объясняют их каталитическим действием в тех химических превращениях, которые приводят к появлению атомарного кислорода.

Кислород вводится в реакционно-разрядную камеру со скоростью 100... 1000 см³/мин при непрерывной его откачке для поддержания давления на уровне 4 Па.

Возможности фотолитографии ограничены длиной волны излучения, к которому чувствительны разработанные фоторезисты, поскольку в результате дифракции света происходит расширение получаемого окна. В реальных процессах серийного производства контактная фотолитография позволяет получать в слое фоторезиста минимальный размер до 0,8 мкм, проекционная фотолитография до 0,4 мкм.

С учетом особенностей жидкостного химического травления этот размер в рабочих пленках увеличивается до 2...3 мкм. Использование ионно-плазменных и плазмохимических методов обработки позволяет получить размеры рисунка в рабочих пленках близкими к размерам в слое фоторезиста.

3.3 Плазмохимическое травление неорганических материалов

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

поверхностью материалов, при ионном травлении (ИТ), при ионно-стимулированном травлении материалов галогенами (ИТ, РИТ). Эти исследования выявили основные стадии процессов: образование активных частиц - в первую очередь атомов галогенов, кислорода и галогенсодержащих радикалов в плазме, адсорбцию их на поверхности материала, диффузию вглубь материала под поверхностный слой атомов, химические реакции в твёрдом теле с образованием летучих галогенидов, оксигалогенидов материалов и окислов (в случае травления полимеров), десорбцию летучих продуктов с поверхности материала и распыление нелетучих продуктов. Так, количественные данные по концентрациям атомарного фтора в плазме различных разрядов позволили установить факты как значительного увеличения скорости травления кремния и металлов, так и заметного снижения по сравнению со скоростями травления в послесвечении разрядов, то есть в отсутствие бомбардировки заряженными частицами при одинаковых потоках атомов фтора на поверхность. Например, для кремния увеличение достигает свыше двух порядков величины, а снижение наблюдается при больших концентрациях атомов фтора и больших потоках и энергиях заряженных частиц и достигает от нескольких десятков процентов до нескольких раз.

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

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

Уменьшение скорости травления в плазме по сравнению со скоростью травления в послесвечении (при бомбардировке одними атомами фтора)

связано с различными факторами, приводящими к пассивации поверхности - за счёт бомбардировки травимой поверхности ненасыщенными радикалами, приводящими к осаждению полимерного слоя, препятствующего травлению, за счёт переосаждения нелетучих продуктов, распыляемых вследствие ионной бомбардировки поверхности стенок реакторов и электродов, что приводит даже к зависимости скорости травления от времени. Детальные исследования состава поверхности образцов после травления обнаружили в этом случае нелетучие продукты распыления материалов стенок реактора - фториды щелочных металлов.

Наглядное подтверждение сильного влияния материала поверхности на скорости и вероятности травления материалов в плазме получено при изменении материалов электродов, на которых располагаются, как правило, обрабатываемые образцы. Вероятность травления кремния в послесвечении разряда с электродами, покрытыми кремнием, составляет $5 \cdot 10^{-4}$ и уменьшается при покрытии электродов алюминием, оксидом алюминия и тефлоном. В плазме разряда вероятность травления увеличивается в 140 - 540 раз. На алюминиевых электродах вероятность хотя и увеличивается за счет одновременной бомбардировки поверхности образца атомами фтора и ионами, но остается минимальной. При покрытии из оксида железа наблюдается монотонный спад вероятности травления со временем экспозиции. В обоих случаях на поверхности образцов после травления обнаружены атомы материала покрытия электродов - алюминия и железа. Поверхность образцов оказалась абсолютно чистой после травления в плазме с электродами, покрытыми кремнием и вольфрамом. Их фториды летучи и не переосаждаются на образцах. Более того, поверхность электродов является в этом случае геттером, абсорбирующим все примеси, способные пассивировать поверхность травимых материалов, сводя к минимуму их влияние. Вероятность травления в этих случаях максимальна. Эти результаты подтверждают роль окисления в пассивации поверхностей травимых материалов. Аналогичное увеличение вероятности травления (в 10 раз) наблюдалось и для сплава WTi (5:1) при покрытии алюминиевых электродов вольфрамом.

Более сложное влияние, различное для разных материалов, оказывает одновременная бомбардировка поверхности заряженными и различными нейтральными частицами. Например, одновременная бомбардировка атомами фтора и кислорода поверхности кремния и тантала приводит к снижению вероятности травления за счёт окисления поверхности, регистрируемого после экспозиции образцов в плазме. В то же время в случае вольфрама вероятность травления при малых отношениях потоков атомов кислорода и фтора также снижается, но при увеличении этого отношения вновь увеличивается. Это объясняется тем, что образующиеся оксифториды вольфрама являются летучими, так же как и фториды, и не пассивируют поверхность, а десорбируясь, ускоряют травление.

Кремний.

Основные частицы, активные в травлении кремния - атомы фтора и радикалы SF_5 (вклад последних в скорость травления составляет около 30%). Скорость травления при всех условиях и составах плазмы прямо

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

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

Скорости травления увеличиваются по мере увеличения давления газа и мощности разряда. При больших площадях поверхности экспонируемых образцов наблюдается изменение состава плазмы за счет больших потоков продуктов, а также обеднения плазмы активными частицами. Это приводит к так называемому эффекту большой загрузки - снижению скорости травления с увеличением площади образцов.

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

Вольфрам.

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

же концентрации кислорода вероятность травления возрастает, что обусловлено летучестью оксифторида вольфрама, и анизотропия также исчезает.

Молибден.

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

Тантал.

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

Титан.

Во фторсодержащей плазме скорость травления мала вследствие малой летучести продуктов и ограничивается чисто ионным распылением образующейся пленки фторидов. Электронная бомбардировка ускоряет фторирование. Соответственно велика анизотропия травления. Плазмохимическое травление титана наблюдается в хлорсодержащей плазме вследствие более высокой летучести тетрахлорида титана (низкая температура травления). Однако в этом случае насыщенного хлорида в газовой фазе не обнаружено. По-видимому, летучими являются продукты TiF_xCl_x . На поверхности наблюдаются большие концентрации фтора, связанные с взаимодействием фторсодержащих радикалов. Активными частицами в травлении являются не только атомы, но и молекулы хлора, и возможно, интергалогена FCl.

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

Сплав WTi (5:1).

Механизм травления этого сплава интересен тем, что один из его компонентов имеет нелетучие фториды или хлориды при низких температурах. Во фторсодержащей плазме активными частицами в травлении являются радикалы SF_5 и атомы фтора. Вследствие разной скорости травления фтором компонентов сплава на Аррениусовских зависимостях скорости травления от температуры наблюдается излом при температурах около 350 K. Эта температура ниже температуры плавления фторида титана,

но выше соответствующей температуры плавления фторида вольфрама. Но фторид преобладающего компонента - вольфрама вовлекает в травление и титан, так как выше этой температуры сплав травится как единый материал и обогащения титаном на поверхности после травления не происходит. В то же время при $T < 350$ К на поверхности наблюдается обогащение титаном и увеличивается энергия активации и соответственно снижается скорость травления.

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

Алюминий.

Алюминий - один из основных металлов, используемых в металлзации при изготовлении БИС и СБИС - не имеет летучих галогенидов при комнатной температуре, за исключением димера Al_2Cl_6 , температура возгонки которого составляет 297 К. Поэтому травление пленок алюминия осуществляют в плазме хлорсодержащих газов и их смесей: Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 , Cl_2/CCl_4 ; Cl_2/BCl_3 . Активными частицами, взаимодействующими с чистой поверхностью алюминия, являются атомы и молекулы хлора. Вероятности их реакций при комнатной температуре одинаковы и ионная бомбардировка их не ускоряет. Скорость травления не зависит от разности потенциалов между плазмой и поверхностью, мощности разряда. Основной продукт - Al_2Cl_6 . Поверхность пленок алюминия легко окисляется атмосферным воздухом. Поэтому в технологии, как правило, на практике травятся окисленные пленки. Окисленные пленки травятся преимущественно атомами хлора. Анизотропия травления достигается за счет добавок газов (CCl_4 , BCl_3), генерирующих в плазме хлоруглеродные и бор-хлорные радикалы (CCl_x , $x=1-3$; BCl_x , $x=1-2$). Они осаждаются на поверхности, пассивируя ее, и удаляются, так же как и окисленные слои, за счет ионной бомбардировки. Продукты травления переосаждаются на поверхности стенок реактора и частично на поверхности травимых образцов. Присутствие паров воды вследствие гигроскопичности хлоридов алюминия адсорбируются, вступая с ними в реакцию с образованием гидроксида алюминия. Это приводит к невоспроизводимости результатов и изменению свойств изделий вплоть до полного стравливания оставшихся участков пленки в БИС и СБИС во время хранения на атмосфере даже под защитным покрытием. Поэтому необходим строгий контроль за примесью паров воды, а также меры по очистке и пассивированию поверхности после травления и защите изделий, чтобы исключить последующий контакт алюминиевых слоев с атмосферой.

Медь.

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

В результате взаимодействия на поверхности образуется слой хлорида

меди CuCl , толщина которого при комнатной температуре пропорциональна времени экспозиции. Единственным летучим продуктом является тример Cu_3Cl_3 , температура сублимации которого составляет 423°C .

Хром.

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

Оксиды металлов.

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

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

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

Оксиды кремния.

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

Скорость травления двуокиси во фторсодержащей плазме меньше скорости травления непассивированного кремния, поэтому, как правило, наблюдается высокая селективность травления кремния по отношению к SiO_2 . В случае пассивации поверхности кремния за счет осаждения полимерной пленки (например, в плазме C_2F_4 , C_3F_4) возможна полная остановка травления кремния. Тогда возможно достижение абсолютной обратной селективности - травления SiO_2 к Si , так как пленка на поверхности диоксида не образуется. Повышение селективности травления диоксида к кремнию возможно и при пассивации кислородом, поскольку в этом случае атомарный кислород окисляет поверхность кремния до SiO , скорость травления которого, по крайней мере, на порядок меньше, чем SiO_2 , и $S(\text{SiO}_2/\text{Si}) = 20 - 30$. При высокой селективности травления диоксида оно становится и анизотропным, так как ионная бомбардировка ускоряет

травление диоксида.

Моноксид кремния и кристаллический кварц можно травить, в основном, путем преимущественно ионной бомбардировки - при больших потоках и энергиях падающих ионов в режиме реактивного ионного травления.

Нитрид кремния.

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

3.4 Очистка поверхности газовым травлением

После травления неорганических материалов в плазме требуется очистка поверхности и удаление привнесенных дефектов структуры (встроенный заряд, нарушенные слои, примеси и т.д.).

Эти операции осуществляются, например, путем отжига материалов (до 1000°C) в вакууме и в атмосфере различных газов.

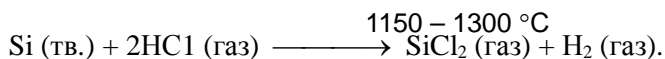
В последнее время в планарной технологии широко используется газовое травление пластин кремния как метод окончательной очистки их поверхности. Помимо удаления загрязнений с поверхности происходит травление слоя кремния с механическими нарушениями.

Продуктами реакции при газовом травлении являются только газообразные вещества, чем и обусловлена высокая эффективность очистки поверхности.

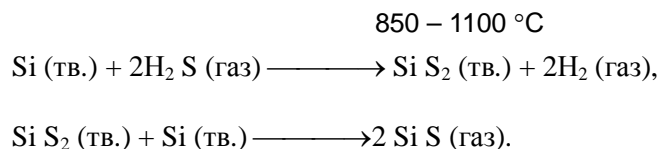
Прогрессивным методом очистки является ионно-плазменное травление.

Газовое травление обычно используется в тех технологических процессах, в которых особо важную роль играет структура поверхностного слоя, например при эпитаксиальном наращивании или при получении тонкого подзатворного слоя SiO_2 в МОП-структурах.

В качестве травителей используют смеси водорода или гелия с галогенами (фтор, хлор, бром), с галогеноводородами (HBr , HCl), с сероводородом H_2S , гексафторидом серы SF_6 . Молярное содержание этих веществ в водороде или гелии может изменяться от десятых долей до единиц процентов. Обработка осуществляется при температурах $800 \dots 1300^\circ\text{C}$ в установках для окисления либо непосредственно в реакторах для эпитаксиального наращивания. При травлении кремния в HCl происходит следующая реакция:



Аналогичны реакции при травлении кремния в НВг. При травлении сероводородом идут реакции:



3.5 Плазмохимическое травление органических материалов

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

Как правило, органические материалы травятся в кислородсодержащей плазме. Основными активными частицами являются атомы кислорода, а десорбируемыми продуктами деструкции оксиды углерода - CO, CO₂, водород - H₂, H₂O и радикалы OH (при комнатной температуре), которые, взаимодействуя с водородом в объеме плазмы или вблизи поверхности, превращаются в пары воды. Для широкого круга полимерных фоторезистов скорость травления в кислородной плазме при одинаковых условиях меняется в небольших пределах - несколько десятков процентов. Энергия активации травления в большинстве случаев варьируется от 4 до 15 ккал/моль и зависит от параметров плазмы, а также состава и структуры полимера.

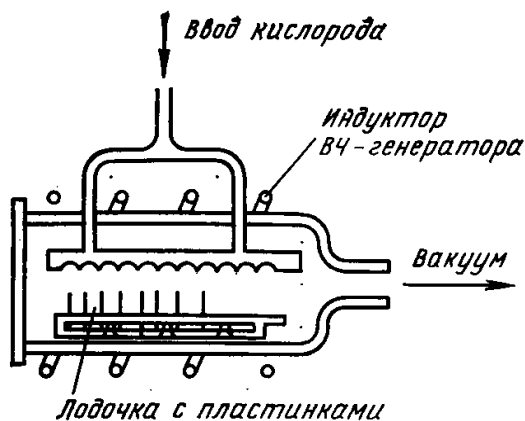


Рис. 3.6 Схема плазмохимического удаления фоторезиста в установке на основе ВЧ индукционного разряда

Фторсодержащие и полностью фторированные полимеры травятся со скоростями на порядок меньшими, чем углеводородные, и используются для повышения стойкости масок. Предварительная термообработка или ионная

бомбардировка полимерных резистов может приводить к сшивкам полимерных цепей, что увеличивает стойкость полимеров в кислородсодержащей плазме. Этот эффект используется для создания негативных фоторезистов. В некоторых случаях предварительное облучение полимеров может приводить к структурным изменениям (обрывам цепей, боковых групп, образованию сшивок и т.п.), увеличивающим скорость травления, и используется для создания позитивных резистов.

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

3.5.1 Плазмохимическая полимеризация

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

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

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

Скорость роста полимерной плёнки во всех исследованных случаях существенно зависит от потока ионов при неизменных прочих потоках частиц (радикалов, УФ-квантов, стабильных ненасыщенных соединений). Встраивание ионов, как правило, не даёт значительного вклада в рост плёнки. В случае фторорганических соединений (перфторциклобутана) скорость роста полимера увеличивается и при увеличении электронной бомбардировки поверхности. Однако, для роста полимера необходима бомбардировка нейтральными частицами, а именно различными и особенно тяжелыми ненасыщенными радикалами. Наиболее приемлемой для объяснения полученных данных в углеводородной и фторуглеродной плазме оказалась активационно-рекомбинационная модель. Согласно этой модели, ионная бомбардировка поверхности или ион-электронная рекомбинация на поверхности приводят к созданию на ней свободных центров роста - ненасыщенных валентностей, к которым присоединяются радикалы,

имеющие от одной до нескольких свободных валентностей. Гибель свободных центров может происходить в результате присоединения атомов водорода или галогена, в частности, фтора, а также вследствие взаимной рекомбинации центров. Экспериментально показано, что скорость полимеризации во всех исследованных случаях сильно падает по мере увеличения температуры поверхности. Объяснение этого факта в активационно-рекомбинационной модели вызывает наибольшие затруднения. Привлекаются соображения о сложной структуре поверхности, в результате чего с увеличением температуры увеличивается скорость взаимной рекомбинации свободных центров, а также об ускорении с ростом температуры взаимной рекомбинации поверхности центров и десорбции пришедших радикалов до их полной термализации после присоединения к центрам роста. Кроме того, эксперименты показали, что ионная бомбардировка приводит не только к ускорению роста. В случае галогенуглеродов при больших энергиях ионов в бедных смесях фторуглеродов с инертными газами наблюдается травление полимера в результате ионной бомбардировки, приводящее к прекращению роста и даже уменьшению массы ранее полученного полимера. Этот процесс также зависит от температуры поверхности. Скорости отдельных элементарных актов сложного процесса, которым является плазмохимическая полимеризация, зависят от температуры поверхности и её электрического потенциала. Релаксационные исследования подтвердили активационную модель для ряда исследованных углеводородных и галогенуглеродных газов. При этом показано, что время жизни активных центров на поверхности достигает нескольких секунд. В первоначальной модели предполагалось, что образование активных центров является результатом выделения энергии только при рекомбинации ионов на поверхности. Однако в дальнейшем было показано, что скорость их образования в галогенсодержащей плазме зависит от кинетической энергии ионов.

Активационно-рекомбинационная модель полимеризации подтверждена путём математического моделирования газофазных и гетерофазных реакций в плазме смесей метана с инертными газами, а также в галогенуглеродной плазме (C_2F_4 , C_3F_6 , $\alpha-C_4F_8$). Использование результатов детального экспериментального исследования механизмов газофазных реакций и закономерностей процесса полимеризации в плазме $\alpha-C_4F_8$, а также математического моделирования этих процессов показало, что первичный распад фторуглеродов происходит в результате однократных столкновений электронов с молекулами по ряду параллельных каналов, включающих образование стабильных ненасыщенных молекул, моно- и бирадикалов и атомарного фтора. Атомарный фтор вступает в быстрые реакции диспропорционирования с ненасыщенными фторуглеродами, разлагая их на более лёгкие радикалы, что значительно снижает его концентрацию и гибель свободных центров на поверхности. Вторичные реакции радикалов (рекомбинации, диспропорционирования с участием бирадикалов) приводят к образованию более тяжелых ненасыщенных стабильных продуктов, концентрация которых проходит через максимум в зависимости от времени пребывания газа в плазме вследствие диссоциации электронным ударом и

диспропорционирования. Вторичные реакции монарадикалов приводят к образованию насыщенных фторуглеродов, не участвующих в полимеризации, концентрация которых растёт пропорционально времени пребывания частиц в плазме τ_p . Вследствие вторичных реакций с участием радикалов в плазме синтезируются более тяжелые молекулы и радикалы (C_nF_m , $n \geq 5-11$), чем исходные молекулы. Основной вклад в скорость роста полимерной плёнки при $\tau_p > 50$ мс на поверхности даёт встраивание нейтральных тяжёлых радикалов $C_4 - C_8$ на активные поверхностные центры. Вклад более лёгких радикалов увеличивается по мере уменьшения времени пребывания частиц в плазме ($\tau_p < 20$ мс). Активные центры на поверхности образуются за счёт ионной и электронной бомбардировки поверхности и гибнут при присоединении атомов фтора и монарадикалов. Процесс полимеризации продолжается и при прекращении разряда (при импульсной модуляции тока), что обеспечивается вкладом бирадикалов. Большой вклад бирадикалов, в первую очередь CF_2 и C_2F_4 , в модулированной плазме приводит к резкому изменению структуры и состава полимерных плёнок, которые приближаются к составу и структуре тефлона. Этому способствует и отсутствие ионной бомбардировки поверхности в паузе тока. Тогда как при больших временах пребывания, характерных для стационарной плазмы, используемой в травлении материалов, полимер является сильно сшитым, а состав соответствует $C : H = 1 : 1,2 - 1 : 1,8$.

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

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

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

После достижения требуемой геометрии рельефа в случаях анизотропного плазмохимического травления в полимеризующейся плазме необходимо вводить операцию изотропного травления полимерной пленки с

целью удаления ее с боковых поверхностей и точного воспроизведения размеров и поверхностных свойств материалов.

Необходимо отметить, что общей особенностью протекания процессов травления неорганических соединений в плазме является образование на поверхности травимых материалов слоёв нелетучих продуктов (пассивация) в результате взаимодействия с углеродсодержащими радикалами (полимеризация) и с кислородом, а также в результате переосаждения на поверхности травимых материалов продуктов распыления материалов стенок и электродов ионной бомбардировкой. Эти нелетучие продукты удаляются только за счёт последующей ионной бомбардировки пассивированной поверхности, что и составляет основу для разработки анизотропных (направленных) процессов травления для создания элементов рельефа с отвесными стенками. Используется тот факт, что потоки ионов падают на поверхность по силовым линиям электромагнитных полей и при бомбардировке удаляют пассивирующие слои с горизонтальных участков поверхности, оставляя их там, куда бомбардирующие ионы не попадают. Кроме того, выявлено, что различные материалы травятся неодинаково разными частицами, что составляет основу для изменения селективности травления разных слоёв материалов по отношению друг к другу с целью направленного формирования необходимых структур на поверхности. Ионная бомбардировка оказывает многостороннее воздействие на поверхность, ускоряя диффузию галогенов и кислорода вглубь материала, разрывая связи и ускоряя реакции в теле, распыляя нелетучие продукты. Результат существенно зависит от конкретной системы.

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

В настоящее время плазмохимические методы травления различных материалов в сочетании со стимулированными плазмой процессами осаждения различных слоев позволили создать полностью замкнутые сухие методы создания сложных изделий микроэлектроники - СБИС и сверхбыстродействующей схемы.

3.5.2 Действие плазмы на полимерные материалы

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования.

Экологически чистые современные плазмохимические методы значительно выигрывают по сравнению с химической модификацией, при которой используются такие агрессивные реагенты, как кислоты, гидроксиды, щелочноземельные металлы и их соединения и т. п. С середины 80-х годов во многих промышленно развитых странах широко производится необходимое вакуумное оборудование, созданное специально для реализации плазмохимических процессов.

Наиболее важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100 \AA до нескольких микрон. Основная же масса полимера не изменяется, сохраняя механические, физико-химические и электрофизические свойства модифицируемого материала.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.) Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.). В случае применения аммиака или его смесей с водородом на поверхности возникают азотсодержащие группы (амино-, амидо-, имидо-, имино- и т.п.). Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы.

Используя метод полимеризации в плазме для органических и элементарноорганических соединений, можно осаждать на поверхности полимерных материалов тонкие пленки различной химической природы и состава: гидрофильные, гидрофобные или содержащие атомы металлов. Это позволяет в очень широких пределах изменять поверхностные свойства исходного полимера.

Процессы плазмохимической модификации полимеров осуществляют с использованием низкотемпературной плазмы, т.е. температура рабочего газа составляет примерно 300К. Используют низкочастотные разряды (частота от 50Гц), высокочастотные разряды (в основном, 13,56 МГц) и СВЧ-разряды (обычно 2,45 ГГц), а также разряд постоянного тока.

Для неравновесной плазмы тлеющего разряда пониженного давления

характерными являются следующие параметры:

- температура молекул $T_m \approx 300\text{K}$,
- температура электронов $T_e = 1-10 \text{ эВ}$,
- температура ионов $T_i = 300 - 1000\text{K}$.

Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение.

Приведенные выше значения энергий активных частиц свидетельствуют о том, что они воздействуют только на поверхность и тонкий поверхностный слой полимера. Исключение может составлять лишь ВУФ-излучение плазмы, глубина проникновения которого определяется особенностями его поглощения в зависимости от структуры модифицируемого полимера.

При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого полимера.

Это, во-первых, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы полимера и образованию летучих продуктов деструкции. Процесс травления широко используется в микроэлектронике как для очистки поверхности полимерных слоев, так и для получения их необходимой конфигурации (глубокое травление с применением маски).

Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов; оно приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, вхождение атомов N и F в структуру полимера). Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов, изменяя его диффузионные характеристики. И, наконец, с помощью плазмы можно осуществить прививку очень тонких слоев полимеров различной химической природы, что позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала-подложки. Прививка возможна не только непосредственно в плазме, но и с использованием ее для предварительной активации поверхности, после чего применяются традиционные методы полимеризации, например, в растворе.

Следует особо подчеркнуть, что перечисленные выше физико-химические процессы наблюдаются при плазмохимической модификации часто одновременно и в различных сочетаниях.

При травлении полимеров в плазме происходит разрушение поверхностного слоя и удаление образующихся при этом газообразных продуктов. Травлению подвергается поверхностный слой полимера, который, как правило, является более дефектным, чем его основная масса. Скорость травления зависит как от вида газа, в атмосфере которого оно проводится, так и от структуры и свойств полимера.

Следует отметить, что методы травления и распыления полимеров с использованием плазмы могут применяться и для вакуумного осаждения полимерных покрытий.

Результатом воздействия низкотемпературной плазмы на полимерные материалы является изменение их адгезионных характеристик. Под воздействием плазмы поверхность полимера может становиться как более гидрофильной, так и более гидрофобной.

Экспериментальным критерием характера поверхности является величина краевого угла смачивания, измеряемая гониометрическим методом для ряда жидкостей (полярных и неполярных). На основании значений краевого угла смачивания для двух жидкостей (одной полярной и одной неполярной) можно рассчитать работу адгезии, а также величину поверхностной энергии. Обработка в разряде приводит к увеличению и работы адгезии и поверхностной энергии.

Значения краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависят от природы газовой фазы и условий обработки в плазме. Основные изменения гидрофильности происходят, как правило, в течение короткого времени воздействия (первые 30–120 с), что является характерной особенностью процесса.

До недавнего времени воздействие плазмы на полимеры рассматривали как процесс, связанный с изменением только их поверхностных свойств. Структурно-химические превращения наблюдались на поверхности и в тонком приповерхностном слое и не влияли на объемные свойства полимерных материалов. Однако известно, что УФ-излучение плазмы может проникать вглубь полимера, причем глубина его проникновения и поглощение в значительной степени зависят от структуры и свойств материала.

Характеризуя общее положение дел в области исследований взаимодействия плазма-полимер, можно сказать следующее. Получены многие положительные эффекты, которые уже реализованы в промышленности. Однако за счет чего эти эффекты достигаются - во многом неясно.

Таким образом, первая проблема - это выяснение механизмов химических реакций в конденсированной фазе, то есть определение типов частиц, реагирующих с полимером, и кинетических характеристик взаимодействия. Задача эта не простая, учитывая тот факт, что все изменения происходят в поверхностных слоях, и для исследований необходимо применять такие тонкие методы, как, например, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и т.д. Вторая проблема - выяснение механизмов химических реакций в газовой фазе, то есть определение реакций, контролируемых потоки активных частиц на поверхность. Обе проблемы трудноразделимы. Дело в том, что низкотемпературная плазма является самоорганизующейся системой, физические характеристики которой, определяющие ее химическую активность, сами зависят от скоростей химических реакций. Это означает, что методы определения механизмов химических реакций, разработанные для квазиравновесных условий, не могут

быть использованы без дополнительных обоснований. Естественными компонентами, маскирующими свойства плазмы исходного плазмообразующего газа, неизбежно являются продукты реакций полимера, выделяющиеся в газовую фазу.

К настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, характеризующих, в основном, изменение свойств и структуры поверхности модифицированных в плазме полимеров. Однако, представления о механизме этого процесса существуют в самом общем виде и являются феноменологическими. Это обстоятельство связано со сложностью обоих объектов, принимающих участие в процессе: и низкотемпературной плазмы, и полимерных материалов.

Выше было отмечено, что для низкотемпературной плазмы активными компонентами процесса модификации поверхности полимерных материалов могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также УФ-излучение. Характерные значения энергий частиц свидетельствуют о поверхностном характере их воздействия, за исключением УФ-излучения, глубина поглощения которого существенно зависит от структуры полимера.

Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически невозможно разделить на последовательные стадии. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным, и, как правило, указанные выше его направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала.

Вклад различных активных частиц плазмы в значительной степени зависит от частоты разряда (постоянный ток, НЧ, ВЧ, СВЧ) и расположения образца в его определенной зоне (на электродах, в катодном падении, в послесвечении и т.д.).

Существенную роль играет природа плазмообразующего газа: в плазмохимии различают полимеробразующую плазму (в такой плазме происходит образование полимеров) и плазму, которая сама полимеров не образует. Не образуют полимеров в плазме инертные газы, H_2 , N_2 , NH_3 , O_2 , воздух, но их действие изменяет поверхность модифицируемого материала, в том числе с включением в состав полимера с образованием полярных групп (для N_2 , NH_3 , O_2 , воздуха). Полимеробразующие газы (“мономеры”) вносят в плазму химические структуры, из которых затем образуются макромолекулы, причем наличие ненасыщенных связей в “мономере” совсем не обязательно (например, CF_4 , C_6H_6 , насыщенные углеводороды и т.п.).

Результатом первичных актов в структуре модифицируемого в плазме полимера является разрыв химических связей и образование свободных радикалов (в том числе, долгоживущих), которые затем претерпевают химические (в том числе, окислительные) и рекомбинационные превращения:

сшивание и деструкцию, образование ненасыщенных связей, образование полярных групп и т.п. Окислительные процессы практически всегда присутствуют при модификации в плазме, так как образцы для исследований, как правило, выносят на воздух, а модифицированные полимеры используют и хранят в условиях атмосферы.

Осаждение полимера в плазме является рекомбинационным процессом, в котором образование и гибель свободных радикалов не являются последовательными и зависящими друг от друга (как при цепном механизме) стадиями. Это объясняет и возможность использования для плазмохимического метода осаждения пленок практически любых органических и элементарноорганических соединений. Более того, нерегулярный и вероятностный характер структуры образующихся в плазме полимеров приводит к тому, что для осаждения гидрофильных покрытий из соединений с двойной связью часто применяют традиционные методы полимеризации с предварительной активацией поверхности исходного материала в плазме (создание поверхностных радикалов, по которым затем идет обычный цепной процесс прививки).

Однако, недостаточность современных знаний о механизме плазмохимической модификации полимеров не является препятствием для использования этого процесса в конкретных технологиях. При их разработке выбирают вид разряда и тщательно определяют оптимальные условия его воздействия с целью получения у модифицируемого полимера необходимых характеристик.

3.5.3 Методы исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы

Основными методами изучения травления полимерных материалов в плазме являются: измерение скорости убыли массы (весовой и пьезокварцевый методы) и скорости выделения газообразных продуктов (масс-спектрометрия). Они характеризуют скорость процесса травления, а метод масс-спектрометрии дает также представление о качественном и количественном составе газообразных продуктов (их основную массу составляют CO_2 , CO , H_2 , H_2O). Для получения данных о составе и структуре поверхностного слоя полимера используют методы ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) и электронной микроскопии. Метод ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) позволяет получать данные о химической структуре (группы, связи) на поверхности и в приповерхностном слое до и после травления. Метод ЭСХА дает информацию об элементном составе и химической структуре (группы) полимера, а с помощью метода электронной микроскопии можно фиксировать изменения надмолекулярной структуры полимерного материала.

Одним из наиболее информативных методов исследования состава и структуры полимеров в процессе плазмохимической модификации является метод ИК-спектроскопии МНПВО, поскольку он позволяет изучать химическую природу материала в тонком слое (до нескольких мкм). Рабочими элементами приставки МНПВО служат кристаллы KRS-5,

халькогенидное стекло, монокристаллы Si и Ge, обеспечивающие не менее 25 исходных отражений анализирующего луча при углах падения 30–60°. Использование современных приборов – ИК–Фурье–спектрометров позволяет не только получить высокое разрешение полос поглощения, но и фиксировать профили концентраций определенных структур на глубину до 10 нм. Метод позволяет установить образование функциональных групп различной химической природы или изменение их количества (например, кислород–, азот– и фторсодержащие структуры), фиксировать отрыв водорода и сшивание в поверхностном слое, а также прививку тонкого слоя на поверхности.

Не менее важные данные по составу и структуре модифицированных пленок могут быть получены с помощью метода ЭСХА. Он позволяет не только иметь информацию о химическом составе очень тонкого поверхностного слоя полимера (20–100 ангстрем), но и путем послойного травления в условиях высокого вакуума получать данные об изменении состава и структуры материала по его толщине, т.е. определять глубину обработки в плазме. Использование современных ЭСХА–спектрометров дает возможность проведения элементного анализа по C, N, O, Si, F, H, Cl, S и т.п. На основании полученных данных можно рассчитать изменение элементного состава полимера, исходя из его элементарного звена. Следует особо отметить, что метод позволяет определять степень окисления поверхности и вид образующихся кислородсодержащих групп, потерю ароматичности путем насыщения или разрыва ароматического кольца, а также устанавливать виды других функциональных групп (азот– и фторсодержащих, сульфогрупп и т.п.).

Метод электронной микроскопии (ЭМ), который широко используется для установления надмолекулярной структуры полимеров, позволяет получать важные результаты при исследовании тонких полимерных слоев, наносимых на поверхности плазмохимической полимеризацией. С помощью ЭМ можно подтвердить сам факт плазмохимического осаждения слоя полимера на подложку иной химической природы. Метод позволяет также контролировать наличие порошкообразного полимера в структуре осаждаемого покрытия. Такой порошок при определенных условиях образуется в газовой фазе плазмы и встраивается в пленку, существенно ухудшая ее однородность, диэлектрические и электрофизические характеристики, т.е. свойства, которые важны при использовании пленок в микроэлектронике. ЭМ позволяет также фиксировать изменения профиля шероховатости и надмолекулярной структуры полимеров при травлении в плазме.

Для изучения процессов, происходящих в плазме, используется также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Известно, что синтезированные в плазме полимеры, содержат значительные количества захваченных долгоживущих свободных радикалов, в основном, алкильного типа. Это характерно для рекомбинационного механизма, играющего основную роль в плазмохимической полимеризации, когда образование и гибель радикалов не являются последовательными и зависящими друг от друга стадиями. Методом ЭПР фиксируются все радикалы, находящиеся в

объеме исследуемого образца, а не только те, которые локализованы на его поверхности и активны в контактных свойствах. Это следует учитывать при использовании данного метода для изучения процесса плазмохимической модификации полимеров.

С помощью метода ЭПР была получена информация о механизме образования гидрофильных групп на поверхности гидрофобных полимеров при их модификации в разряде инертных газов (Ar, He). Было установлено образование свободных радикалов, которые при выносе образцов на воздух или в атмосферу кислорода окисляются и превращаются в гидрофильные кислородсодержащие группы различной химической природы.

Метод динамического конденсатора позволяет измерять величину поверхностного потенциала и рассчитывать количество зарядов на поверхности полимера. Использование этого метода при изучении процесса плазмохимической модификации ПИ в тлеющем НЧ-разряде позволило не только установить, что действие разряда приводит к возникновению в поверхностных слоях полимера отрицательных и положительных зарядовых состояний, но и показать их роль в увеличении гидрофильности полимера.

4. ЛИТЕРАТУРА

1. The International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://www.itrs.net/>
2. Microlithography: science and technology, J. R. Sheats, B. W. Smith. – New York: Marcel Dekker, 1998
3. Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. – М.: Радио и связь, 1982. – 136 с.
4. www.microchemicals.eu
5. www.allresist.de
6. www.microchem.com
7. W.D. Hinsberg, F.A. Houle, M.I. Sanchez, G.M. Wallraff, Chemical and physical aspects of the post-exposure baking process used for positive-tone chemically amplified resists. IBM Journal of Research and Development. 2001, V.45, №.5, P. 667-681
8. Электронно-лучевая технология в изготовлении микросхем: пер. с англ. под ред. Ф. П. Пресса / Под ред. Дж. Р. Брюэра. – М.: Радио и связь, 1984. – 336 с.
9. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. А. В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985 – 296 с.
10. Моро У. Микролитография: принципы, методы, материалы.– М.: Мир, 1990. – 1240 с.
11. Словецкий Д.И. Гетерогенные реакции в галогенсодержащей плазме // Химия плазмы. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат. 1989. Вып.15. С.208-265;
12. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М., «Наука», 1982
13. Барыбин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. СПб., «Лань», 2002
14. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления пленок. М., «Техносфера», 2007
15. Плазмохимическая технология /В.Д.Пархоменко, П.И.Сорока, Ю.И.Краснокутский и др. Новосибирск., «Наука», 1991
16. Березин А.С., Мочалкина О.Р. Технология и конструирование интегральных микросхем. М., «Радио и связь», 1992

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вопросы для самотестирования

Вопросы к главе 1

1. Что такое резисты? Типы резистов. Основные компоненты, входящие в состав резиста.
2. Сформулируйте требования к резистам в соответствии с международной технологической дорожной картой.
3. Опишите механизм действия фоторезистов с химическим усилением.
4. Назовите основные литографические характеристики резистов.
5. Опишите характеристическую кривую позитивных резистов. Какие параметры резистов можно определить, пользуясь этой зависимостью?
6. Какие характеристики резистов наиболее важны в процессах жидкостного и «сухого» травления нижележащих слоев?
7. Опишите процесс фотохимических превращений нафтохинондиазида под действием излучения.
8. Какие процессы протекают в полимерах под действием электронного луча?
9. Какая реакция лежит в основе процесса проявления фоторезистов на основе новолачной смолы и нафтохинондиазида?
10. Что такое технологическая ширина процесса?
11. С чем связан ограниченный срок хранения растворов резистов?

Вопросы к главе 2

1. Дайте определение процесса адсорбции. В чем заключаются отличия между процессами физической адсорбции и хемосорбции?
2. Опишите роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов.
3. Механизмы удаления поверхностных загрязнений.
4. Опишите энергетическую диаграмму физической и химической адсорбции двухатомной молекулы на поверхности твердого тела.

Вопросы к главе 3

1. Дайте определение низкотемпературной плазмы.
2. Опишите особенности кинетики реакций в плазмохимических системах.
3. Охарактеризуйте ионно-плазменный и плазмохимический методы травления.
4. Особенности процесса плазмохимического удаления фоторезистов. Какие частицы являются активными в этом процессе?
5. Плазмохимическое травление неорганических материалов.

6. Опишите особенности травления в плазме различных металлов и их оксидов.
7. Применение газовой плазмы для очистки поверхности.
8. Напишите уравнения реакций травления кремния в галогеноводородах.
9. Назовите основные закономерности плазмохимической полимеризации.
10. Опишите действие плазмы на полимерные материалы.
11. Какие методы исследования используются для исследования изменений поверхностного слоя полимеров под действием плазмы

Учебное пособие

Битнер Л.Р., Анищенко Е.В.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР**

Коррекция, верстка - СКБ «Смена» им. Т.И. Семеновой (ТУСУР)
Дизайн обложки - А.И. Секачёва