

Активируемая озоном очистка пластин Si от фоторезиста.

Мантузов А.В., НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, Россия

Потапова Г.Ф., НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, Россия

Клочихин В.Л., ИБРАЭ РАН и МГУПИ, Москва, Россия

Шульга Ю.М., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Технологические проблемы обработки поверхности кремния для электроники.

Операция по удалению пленки фоторезиста является самой массовой при изготовлении ИМС.

Основным требованием, предъявляемым к различным способам - полное удаление пленки фоторезиста без вторичного загрязнения и разрушения поверхности подложки.

Для удаления фоторезиста используют различные способы:

- химические путем деструкции полимеров в смесях различных кислот или органических растворителях.

Недостаток – высокая агрессивность травителя, его токсичность и трудность нейтрализации отходов, наличие ионов металлов в этих смесях.

- физические путем обработки в низкотемпературной кислородной, азотной плазме, УФ-облучением с последующей промывкой в растворах щелочи и др.

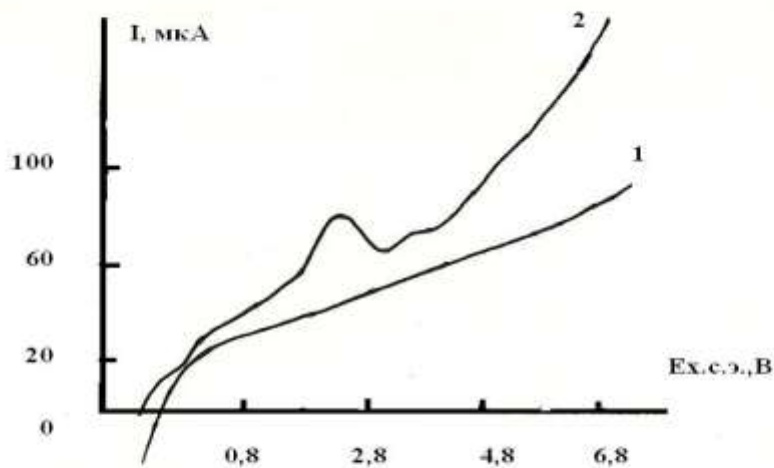
Недостатки - необходимость удаления образующейся оксидной пленки, использование сложного оборудования, многократная промывка в растворах щелочи.

- мокрая технология очистки полупроводниковых пластин Si с использованием озона.

Недостаток - быстрый рост слоев SiO_2 .

Для исследований был применен комплекс современных физических (ИК-, ОЖЕ-, РФЭС-, МСВИ-) и электрохимических (импульсной потенциодинамики, поляризационных кривых) методов. Использовалось оборудование центров коллективного пользования ФГУП «НИФХИ им.Л.Я.Карпова» и ИПХФ им.Н.Н.Семенова.

Поляризационные кривые ППП Si в растворе $2\text{ N H}_2\text{SO}_4$



Кривая 1 - ППП Si без фоторезиста ,
Кривая 2 - ППП Si с фоторезистом ФП-383.
Наличие на кривой –2 пика с $E_{\text{max}} = 2,1\text{В}-2,2\text{В}$ свидетельствует об окислении ФП, в то время как на кривой 1- наблюдается монотонный рост оксидной пленки.

Эти результаты явились основой экспресс метода качественного анализа состояния поверхности ППП Si.

Кинетика удаления фоторезиста с ППП Si

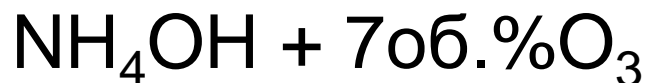


Время озонирования, минуты	Визуальные наблюдения
5	Снимается ФП
10	Снялся ФП
15	Снялся ФП
30	Снялся ФП

Для ускорения снятия ФП необходимо увеличить концентрацию лабильного кислорода.

Известно, что в водных растворах в интервале pH от 8 до 10 константа скорости распада озона возрастает соответственно от 100 до 1000 моль⁻¹.л.мин⁻¹.

Кинетика удаления фоторезиста с ППП Si



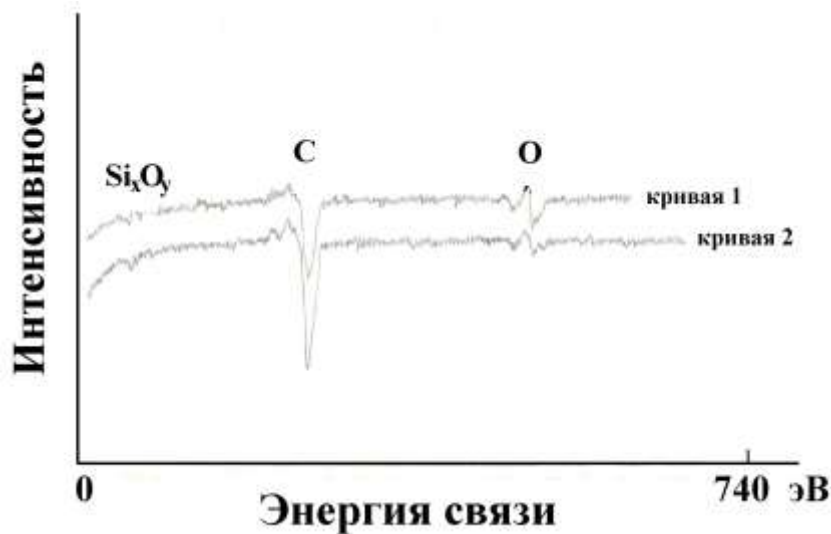
Состав раствора	Время озонирования, минуты	Визуальные наблюдения
0,1 м NH_4OH + 7об.% O_3	15	Полностью снимается
1 м NH_4OH + 7об.% O_3	10	-----”-----
13 м NH_4OH + 7об.% O_3	1-2	-----“-----

На производстве технологическое время удаления фоторезиста 15-20 минут.

Аммиачные растворы, активированные концентрированным озоном позволяют снизить время обработки ППП Si и температуру.

Закономерности удаления фоторезиста с поверхности ППП Si в 40% NH_4HF_2 + 15,9об.% O_3

ОЖЕ-спектр



после обработки разрушается полимерная фоторезистивная пленка, на что указывает уменьшение интенсивности пика с энергией связи 285,6 эВ, принадлежащий C 1s.

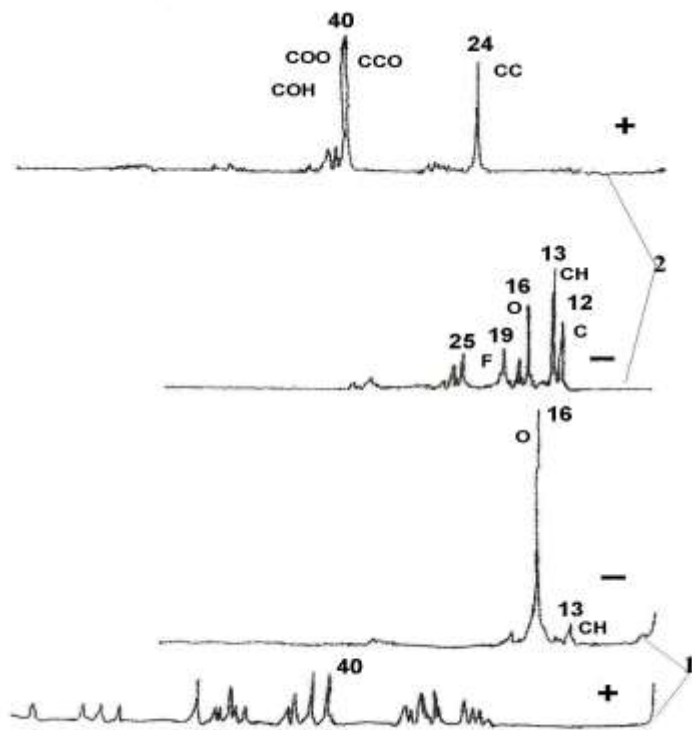
Очищенная поверхность образца ПП Si покрывается тонкой окисной пленкой о чем свидетельствует увеличение интенсивности пика с энергией связи 533,8 эВ.

Эти результаты явились основой

Закономерности удаления фоторезиста с поверхности ППП Si в 40% NH_4HF_2 + 15,9об.% O_3

Масс-спектры вторичных ионов

1-исходная ПВ Si, 2- ПВ Si – после удаления ФП-383



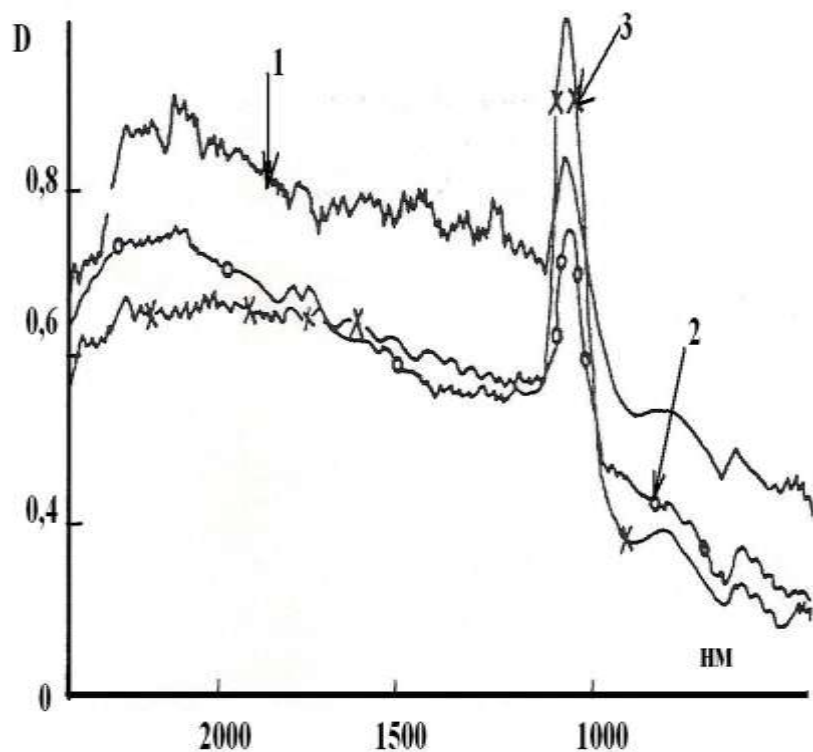
На масс-спектрах вторичных ионов регистрируются следующие основные фрагменты с M/e : 12- C^- ; 13 – CH^- ; 16 – O^- ; 17 – OH^- ; 19 – F^- ; 24 – CC^+ ; 40- Si-C^+ .

Наличие хемосорбированных фторсодержащих фрагментов позволит регулировать толщину, стабильность во времени оксидной пленки.

Закономерности удаления фоторезиста с поверхности ППП Si в $\text{NH}_4\text{HF}_2 + 15,6\text{об.}\% \text{O}_3$

ИК-спектр

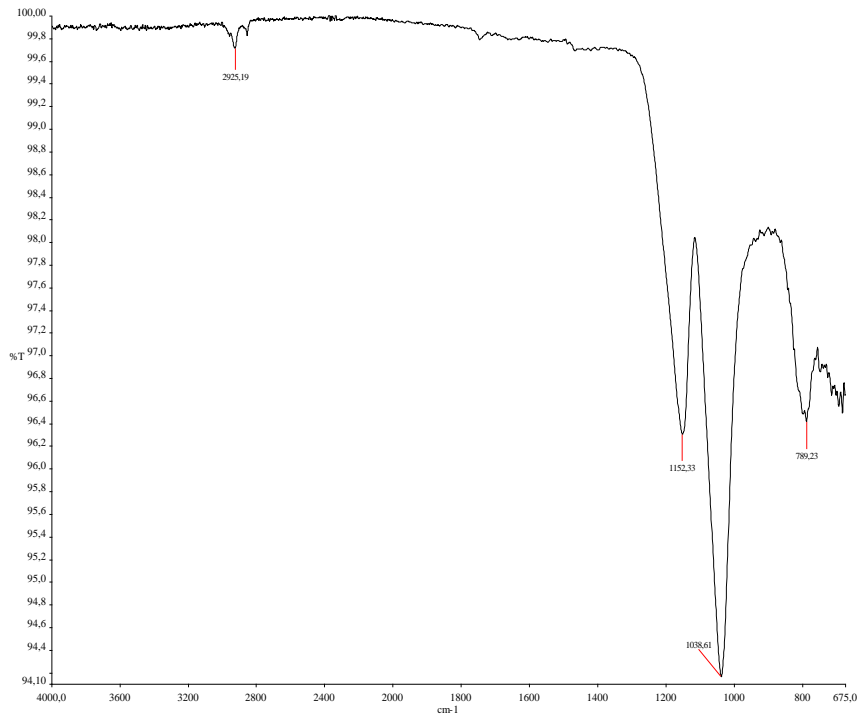
1-исходная ПВ Si, после обработки:
2- 1 м NH_4HF_2 , 3-0,1 м NH_4HF_2



Видим, что интенсивность полосы поглощения с частотой валентных колебаний $1030-1040\text{см}^{-1}$ изменяется с концентрацией NH_4HF_2 . Таким образом, обработка поверхности ППП Si моющими растворами NH_4HF_2 , активированными концентрированным озоном, позволяет **объединить в одну стадию снятие фоторезиста и стадию удаления/наращивания толщины слоя диоксида Si.**

Закономерности удаления фоторезиста с поверхности ППП Si в 1 m NH₄OH + H₂O₂ + O₃

ИК-спектр ПВ Si после удаления фоторезиста



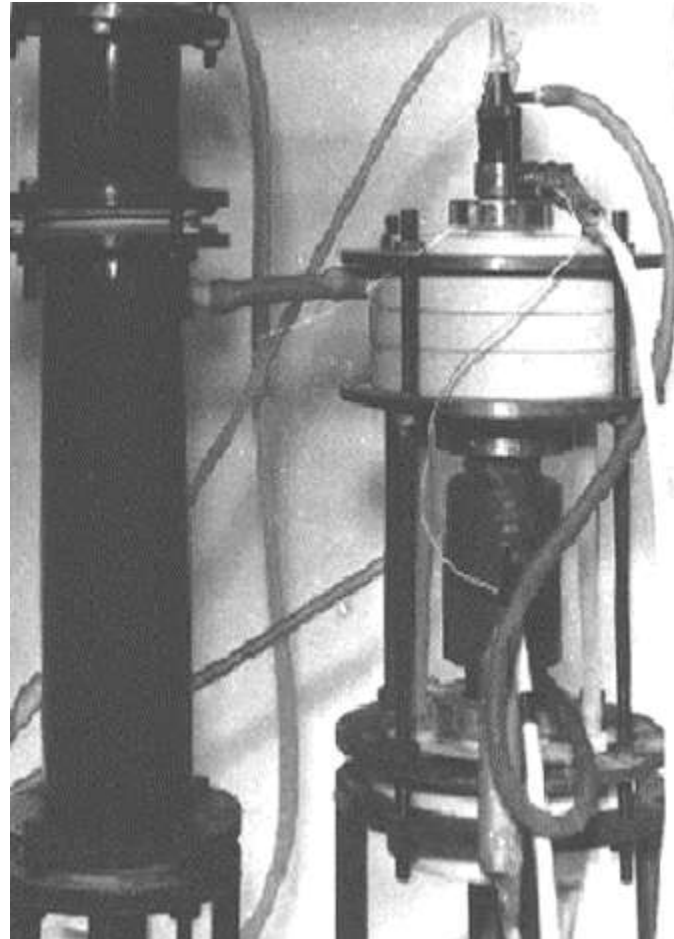
На ИК-спектре регистрируются только интенсивные полосы поглощения при 1152, 1038 и 789 см⁻¹, характерные для диоксида Si.

Применение моющих растворов на основе NH₄OH, активированных O₃ + H₂O₂ позволяет полностью удалить органические загрязнения (нет полосы поглощения при 1750 см⁻¹), получить плотные наноразмерные оксидные покрытия (нет полос поглощения Si-OH 3400 см⁻¹ и Si-H 2100 см⁻¹) без вторичного загрязнения и разрушения поверхности подложки. Величина полуширины полосы поглощения 1038 см⁻¹ ($\Delta\omega_{1/2} = 70 \text{ см}^{-1}$).

Производственные испытания

- Кремниевые пластины с фоторезистом тип ФП-404 и ФП-051 помещались в технологическую тару и затем в ванну с растворами для снятия фоторезиста. Объем ванны 7 л. Количество пластин в технологической таре от 1 до 25 штук.
- Озон получали электролизом водных растворов 40% NH_4HF_2 в модуле озонатора тип СУ-10 при токовой нагрузке 40А -60А. Поток озон-кислородной смеси, выделяющийся на аноде, поступал через барбатер из фторопласта в ванну с растворами для снятия фоторезиста. Распределение газа по объему раствора было неравномерным. Концентрация озона в выделяющейся озон-кислородной смеси от 10% до 25% в зависимости от задаваемых токовых нагрузок. Качество снятия фоторезиста оценивалось технологами цеха по стандартным методикам.

- Фото озонатора



В условиях промышленной технологии обрабатывались режимы удаления фоторезиста с ППП Si в растворах, активированных концентрированным озоном.

Марка фоторезиста	Раствор 1m NH ₄ NO ₃ + 2 m H ₂ SO ₄			1m NH ₄ OH		
	Кол-во пластин	Время снятия, минуты	Результат	Кол-во пластин	Время снятия, минуты	Результат
ФП-404	1	15	ФП снялся полностью, качество снятия удовлетворяет требованиям ТК	1	15	ФП снялся полностью, качество снятия соответствует ТК
	16	15	-----“-----	3	15	-----“-----
	19	15	ФП снимается, но качество снятия не удовлетворяет требованиям ТК	7	15	-----“-----
				25	60	ФП полностью не снялся

Очистка ППП Si позволяет получить необходимые уровни чистоты поверхности. Таким образом, перспективность и эффективность применения концентрированного озона в процессе жидкостной очистке полупроводниковых пластин Si от органических загрязнений очевидна.

Характеристики традиционной технологии очистки ППП Si от фоторезиста и новым способом.

Процесс		<u>Традиционная очистка</u> $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$, 125 °С, 70 °С $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$, 70 °С $HCl + H_2O_2 + H_2O$ 80 °С $HF + H_2O_2 + H_2O$ Промывка в воде	<u>Новая технология</u> $NH_4OH + H_2O_2 + O_3$ $NH_4HF_2 + O_3$ Промывка в воде
Материалоемкость Энергоемкость Эксплуатационные расходы Органические загрязнения Оксидные покрытия	руб. кВтч руб. г/см ² нм	541,8 12 570,7 менее 10 ⁻⁸ г/ см ² наноразмерные 10Å - 20Å	19,7 0,704 21,41 менее 10 ⁻⁸ г/ см ² наноразмерные 10Å - 20Å

В процессе снятия фоторезиста изменяется химический состав травильного раствора в результате загрязнения продуктами окисления ФП. Замедляется процесс снятия фоторезиста и требуется частая корректировка состава раствора. Применение предлагаемого способа не требует частой корректировки состава раствора из-за полного декструктивного окисления ФП до полной минерализации.

Выводы:

- 1. Применение моющих растворов на основе NH_4OH , активированных O_3 или $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ позволит повысить качество удаления фоторезиста без вторичного загрязнения и разрушения поверхности подложки.**
- 2. Применение моющих растворов на основе NH_4OH и фторидсодержащих, активированных окислителями O_3 или $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, позволит получать покрытия ПП Si свободное от органических и металлических загрязнений и управляемый рост наноразмерных оксидных покрытий, что обеспечит высокое качество ИМС.**
- 3. Полученные результаты показали высокую эффективность и перспективность применения концентрированного озона для снятия фоторезиста.**
- 4. Предлагаемый нами способ удаления фотрезиста с использованием растворов гидроксида аммония и бифторида аммония, активированных озоном и перекисью водорода характеризуется меньшими материальными, энергетическими затратами.**

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям Российской Федерации (Госконтракт № 02.513.12.3078).

Благодарю за внимание.