

Лабораторная работа № 4.

Изучение завершающих операций технологического цикла фотолитографии.

Цель: исследование влияния состава реагентов, температуры и продолжительности обработки на скорость и качество проведения операций травления электропроводящего покрытия и снятия фоторезиста в процессе фотолитографии на стеклянных подложках.

Теоретические сведения

В научно-технической литературе фотолитография определяется как процесс формирования на твердотельной поверхности рельефного (сегментного) покрытия с изображением определенных элементов с помощью шаблона и слоя светочувствительного химически стойкого материала, а также последующего переноса этого изображения из слоя на подложку. Буквальный перевод слова «фотолитография», имеющего греческое происхождение, означает «изготовление рисунка («графо-») с помощью света («фотос») на камне («литос»)». Наряду с фотолитографией в современных производствах формирования сегментных слоев используются другие виды литографических процессов такие, как электроно-, рентгено-, ионно-лучевая, лазерная литографии. Эти технологии позволяют во многом решить проблемы качества и размера рисунков, но характеризуются пониженной производительностью.

Литографические процессы стали возможны благодаря разработке резистов – материалов, способных заметно изменять свои физико-химические свойства при определенных внешних воздействиях. Фоторезисты (ФР) – светочувствительные полимерные композиции, в которых под действием света протекают необратимые химические процессы, приводящие к изменению их свойств. Внешним проявлением действия света на такие композиции является изменение характера их растворимости. ФР выполняет в процессах фотолитографии две функции:

- позволяет переносить изображение с шаблона на подложку за счет отличающихся свойств засвеченных и незасвеченных участков;

- защищает заданные элементы рисунка при травлении подложки.

По способу перенесения изображения (рис. 1) ФР разделяют на негативные (рисунок шаблона – негатив изображения на подложке) и

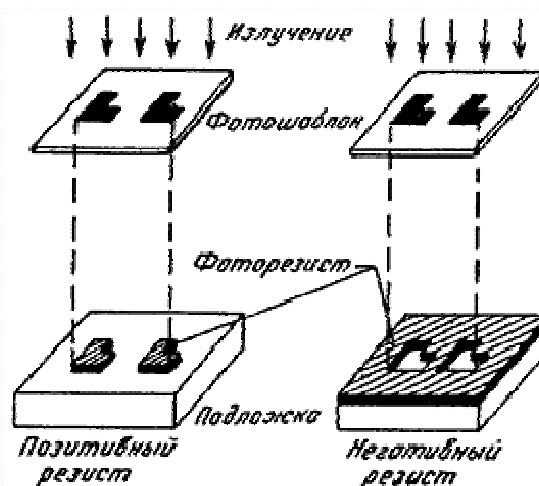


Рис. 1. Перенос рисунка с использованием позитивного и негативного резиста

позитивные (рисунок шаблона – позитив изображения на подложке). При облучении в пленках негативных ФР происходит реакции фотоприсоединения – фотополимеризации, а в позитивных – фоторазложения – фотолиза. В результате растворимость *засвеченных* участков *негативных* ФР *уменьшается* за счет поперечной сшивки молекул полимера ФР, а *позитивных* - *увеличивается* за счет разрыва наиболее слабых связей с образованием активных функциональных групп.

В состав ФР обычно входят:

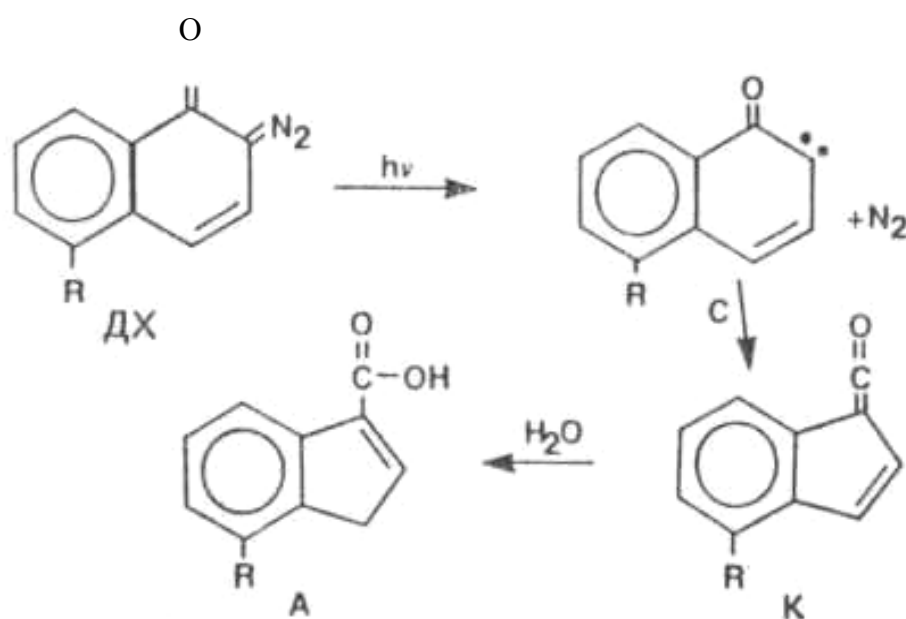
- светочувствительный компонент (сенсебилизатор, т.е. группа, включающая светочувствительную двойную связь $C=C$, $C=N$ и др.);
- пленкообразующее вещество (полимерная основа);
- растворитель (кетоны, спирты, диметилформамид и др.)

В качестве основы *негативных* фоторезистов (ФН) чаще используют сложный эфир поливинилового спирта $(-CH_2-CHON-)_n$ и коричной кислоты $C_6H_5-CH=CH-COOH$, который называют поливинилциннамат (ПВЦ). При облучении в таких материалах происходит разрыв двойной связи в циннамоильной группе и *сшивка* спиралевидной длинной молекулы ПВЦ в химически стойкую трехмерную структуру.

Наиболее распространенный *позитивный* ФР в качестве основного компонента включает сложный эфир 1,2-нафтохинондиазид - 5-сульфо кислоты (ДХ на рис. 2) и новолака $(-C_6H_5OH-CH_2-)_n$.

Под воздействием фотонов (рис. 2) в таком эфире происходит разрыв связи $C=N_2$ в сенсебилизаторе (ДХ) и перестройка (*деструкция*) гексацикла в пентацикл с последовательным образованием карбена (С), затем кетена (К). Кетен реагирует с поглощенной влагой, присутствующей в смоле, с образованием иденкарбоновой кислоты (А), которая имеет повышенную растворимость в щелочных растворах.

Позитивные резисты на основе новолачных смол имеют ряд



существенных преимуществ по сравнению со сшивающимися негативными резистами:

1. При проявлении водным

Рис. 2. Схема фотостимулированных превращений в позитивном фоторезисте на основе нафтохинондиазида

раствором щелочи (без набухания) в первую очередь анизотропно растворяются наиболее сильно засвеченные внутренние области изображений, а внешние области, экспонированные рассеянным излучением, растворяются незначительно. Негативные же резисты проявляются со стороны этих внешних областей, которые в случае сшивающихся резистов не растворяются из-за набухания. Максимально достижимое аспектное соотношение для негативных фоторезистов составляет 1:1. Кроме того, их проявители экологически вредны.

2. Не чувствительны к кислородному ингибированию фотохимических реакций.

3. Имеют наилучшую среди обычных резистов плазмостойкость благодаря наличию фенольных компонентов в смоле.

4. Могут быть термически стабилизированы до 200 °С.

5. Допускают допроявление, легко удаляются, пригодны для взрывной литографии.

6. Могут использоваться для двуслойных резистных систем в качестве маски, стойкой в плазме O₂.

7. Возможно обращение изображений для получения негативного изображения.

Главными недостатками указанных позитивных резистов являются малый допуск на параметры проявления при умеренных и малых дозах экспонирования, а также плохая адгезия к поверхности кремния, что вызывает необходимость специальной обработки подложки перед нанесением.

К важнейшим параметрам фоторезистов относятся следующие:

1. Светочувствительность – величина, обратная экспозиции (количеству световой энергии), требуемой для перевода фоторезиста в растворимое (для ФП), или нерастворимое (для ФН) состояние. После экспонирования проявитель взаимодействует как с облученными, так и с необлученными участками, поэтому процесс проявления существенно влияет на светочувствительность. Светочувствительность определяют экспериментально, измеряя скорость проявления фоторезиста в зависимости от степени его облучения.

2. Разрешающая способность – максимальное количество линий одинаковой ширины, разделенных промежутками той же ширины, которые можно получить в данном фоторезисте на отрезке длиной 1 мм. Разрешающую способность определяют также экспериментально с помощью специальных фотошаблонов со штриховым рисунком различного шага.

3. Стойкость к воздействию агрессивных сред (например, кислотостойкость).

4. Стабильность эксплуатационных свойств во времени (срок службы при правильных условиях хранения и эксплуатации).

Важными характеристиками фоторезистов являются спектры поглощения, которые определяют тип источников экспонирования и помогают выбрать материал для экранирования пластин с фоторезистом от засвечивания при хранении.

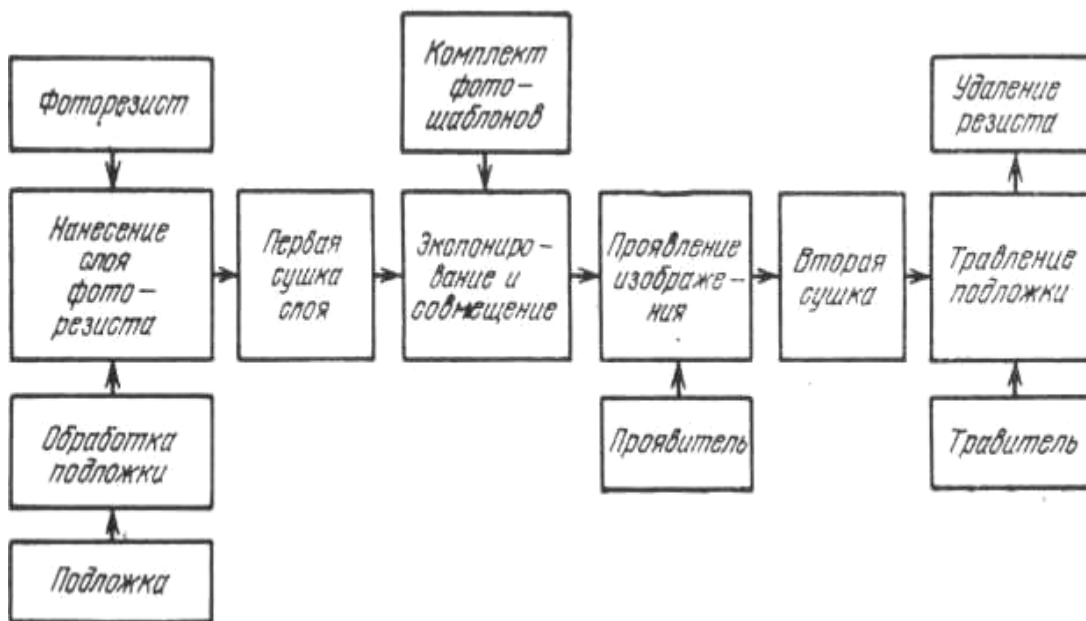


Рис. 3. Схема технологического цикла фотолитографии

которые можно разделить на несколько блоков:

- формирование на поверхности подложки слоя фоторезиста (операции подготовки подложки, приготовления и нанесения фоторезиста, термообработка (сушка) нанесенного слоя);

- передача изображения с фотошаблона на слой фоторезиста (операции совмещения фотошаблона и пластины, экспонирование слоя фоторезиста ультрафиолетовым излучением, проявление рисунка в слое фоторезиста, термообработка этого рельефного слоя (задубливание));

- формирование соответствующего рельефного рисунка на подложке (операции локального травления подложки через маску фоторезиста, удаление сегментного слоя фоторезиста).

В данной лабораторной работе изучаются технологические особенности проведения заключительных операций фотолитографии, а именно локального травления подложки, снятия фоторезиста и контроля качества литографического рисунка на примере производства жидкокристаллических индикаторов (ЖКИ). Объектами локального травления в этом случае являются электропроводящие покрытия состава $In_{2-x}Sn_xO_3$ с преобладанием оксида индия (пленки ИТО) на поверхности стеклопластин. В результате проведения фотолитографии на стеклянных подложках формируются проводящие сегменты, обеспечивающие отображение знаковой информации в жидкокристаллических устройствах, которые все шире используются как в обычных наручных электронных часах, так и в экранах современных компьютеров и других электронных

Технологический цикл процесса фотолитографии (рис. 3) включает множество операций,

приборах.

Основными требованиями, предъявляемыми к очень важной операции травления, являются:

- малое отношение скорости горизонтального травления к скорости вертикального травления;
- высокая селективность травителя;
- низкое газовыделение;
- приемлемая скорость травления.

Наиболее доступным способом локального травления в производстве ЖКИ при использовании позитивных фоторезистов остается в настоящее время химическая обработка в кислотных растворах, которая обеспечивает достаточно высокую скорость травления, но не обеспечивает требуемое качество в случае высокой плотности рисунка (например, для жидкокристаллических экранов и дисплеев) или повышенного содержания оксида олова в покрытии (свыше 10 мол.%). В последних случаях необходимо либо подбирать эффективные катализаторы травления, либо использовать дорогостоящую плазмохимическую обработку.

Травление ИТО может осуществляться в различных растворах (табл.1). Наиболее распространенным травителем является концентрированная соляная кислота, в которую вводят некоторые активирующие добавки.

Таблица 1

Скорость травления ИТО в различных травителях при температуре 50 °С

Состав травителя	Скорость травления, нм/мин
6М CH ₃ COOH	Менее 0.1
6М H ₃ PO ₄	около 0.3
2.2М HOOC—COOH	около 0.3
6М HNO ₃	2.0
6М H ₂ SO ₄	около 0.2
6М HCl	19
6М HBr	18
6М HI (в присутствии I ₂)	90
6М HClO ₄	0
6М HCl+0.1М I ₂	33
6М HCl+0.2М FeCl ₃	50

Механизм химического травления ИТО составляет в настоящее время задачу научных исследований и дискуссий. Приводятся, в частности, данные о том, что активной реакционной частицей в данном процессе является недиссоциированная молекула галогеноводородной кислоты, а продуктами растворения являются растворимый галогенидный комплекс металла покрытия (индия) и вода. При этом предполагается, что происходит синхронный разрыв связей In—O и H—Cl, а также образование связей

In—Cl и H—O. Следует учитывать, что оксид олова устойчив к воздействию приведенных в таблице 1 кислот, поэтому его содержание свыше 10-15 мол.% значительно затормаживает процесс травления. Для увеличения скорости травления на производстве обычно используют повышенные температуры вплоть до 40-50 °С.

Качество операций травления слоя подложки и удаления ФР значительно влияет на качество последующих операций. В настоящее время химические “мокрые” методы осуществления этих операции вытесняются более чистыми и точными “сухими” методами такими, как ионно-лучевая и плазмо-химическая обработка фоторезиста в кислородсодержащей среде.

Выполнение работы

Оборудование: фторопластовая и стеклянная посуда для химической обработки и промывки образцов; пинцет; термометр; электрическая плитка; сушильный шкаф; металлографический микроскоп МЕТАМ-1 в комплекте с микрометром, вольтметр.

Материалы: образцы стеклопластин С1 (нанесен слой SiO₂, ИТО (содержание Sn 5 %), позитивного фоторезиста, прошедшего экспонирование и проявление) и образцы стеклопластин С2 без фоторезиста (нанесен слой SiO₂, ИТО (содержание Sn 5 %)); дисциллированная вода; толуол (этанол); HCl; HNO₃; NaOH; FeCl₃; фильтровальная бумага.

Выполнение работы включает следующие опыты.

1. Приготовить растворы азотной, соляной чистой и с различным добавлением хлорида железа кислот в соответствии с таблицей 1 и заданием преподавателя, а также 1-10 % растворы щелочей .

2. Определить предполагаемое время травления покрытия толщиной около 100 нм по таблице для каждого травителя.

3. Провести эксперименты по травлению образцов С1 в приготовленных травителях при различной продолжительности операции (диапазон длительности травления в пределах $t_{\text{табл.}} \pm 50\%$). Шаг варьирования продолжительности обработки задается преподавателем. Эксперименты при более высокой продолжительности осуществляются на тех же пластинах путем необходимой дополнительной обработки.

Внимание! Используемые растворы являются высоко агрессивными. При работе следует соблюдать осторожность. В непосредственной близости от емкости с кислотой должен располагаться стакан с дисциплированной водой для непроточной промывки, после которой следует провести промывку в проточной воде.

4. Для указанного травителя провести эксперименты при различных температурах (35, 40, 45, 50 °С). Для определения скорости травления используются образцы С2. Полнота удаления электропроводящего покрытия фиксируется по увеличению поверхностного сопротивления стеклопластины.

5. Провести эксперименты по удалению слоя фоторезиста в режиме периодических хронометрированных погружений с целью точного определения длительности операции удаления фоторезиста. Эксперименты

проводятся в приготовленных растворах NaOH или KOH. Степень удаления фоторезиста контролируется визуально по исчезновению желто-коричневых сегментов с поверхности пластины.

5. Проконтролировать качество травления с помощью оптического микроскопа, предварительно осуществив снятие фоторезиста в 10-% NaOH. Качественно протравленными являются пластины с контрастным четким рисунком с ровными краями. Браком являются недотравы (неконтрастный рисунок), перетравы и подтравы (неровные края сегментов, наличие вытравленных очагов внутри сегментов). Результаты наблюдений отражаются в виде эскизов.

6. По данным экспериментов оценить экспериментальную скорость (для С2) и качество (для С1) травления в различных условиях. Провести анализ по влиянию технологических параметров на особенности травления пленок ITO на стеклопластинах и представить результаты в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов локального травления ITO

№ опыта	Условия обработки			Скорость травления	Качество травления
	Состав травителя	Температура	Продолжительность		

Контрольные вопросы

1. Сущность и особенности литографических технологий в современных производствах электронных устройств. 2. Определение, назначение, классификация, состав фоторезистов. 3. Особенности фотохимических процессов, протекающих в негативных и позитивных фоторезистах. 4. Сравнительная технологическая характеристика фоторезистов различных типов. 5. Основные этапы фотолитографии и структура подложек на каждом этапе. 6. Назначение и требования к операции травления в процессе фотолитографии. Требования, предъявляемые к травителям, и факторы их обуславливающие. 7. Технологические особенности травления ITO в галогенноводородных кислотах.

Литература

1. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. – М.: Высшая школа, 1987. – с. 194 – 225. 2. Технология СБИС / Под ред. Зи С. – В 2-х кн., кн.1. – 1986. – с.354 – 373. 3. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. – М.: Радио и связь, 1991. – с. 336 – 419. 4. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. – М.: Высшая школа, 1984. – с. 100–130.