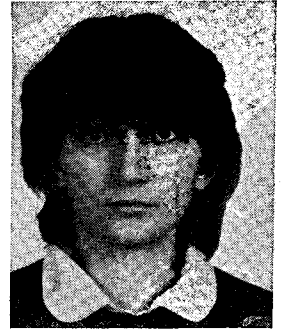


Fémezés előtti műveletek szerepe az IC-technológiában*

BUZÁSNÉ JAMRICH KLÁRA
SZENDRŐ ISTVÁN
Mikroelektronikai Vállalat



BUZÁSNÉ
JAMRICH KLÁRA

1970-ben végzett a BME Vegyészmérnöki Karán. Azóta a Mikroelektronikai Vállalatnál gyártmányfejlesztő

mérnök. Bipoláris IC-technológiában előforduló kémiai műveletekkel (különböző rétegek marása, Si szövet tisztítása, víz tisztasága, fotoreziszt eltávolítása stb.) foglalkozik.

ÖSSZEFOGLALÁS

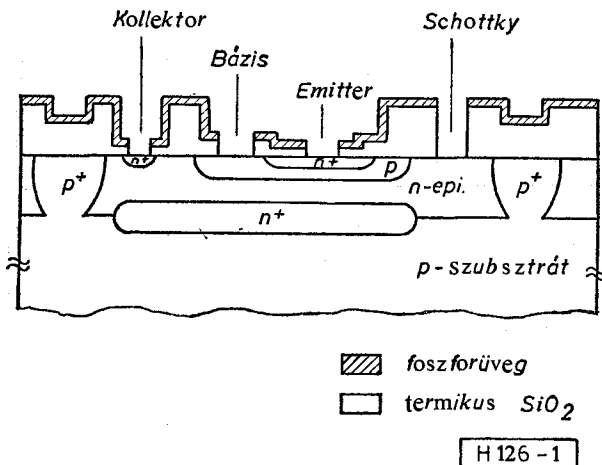
A félvezető gyártás folyamán komoly problémát okoz a bipoláris integrált áramköröknél (IC), hogy a már kinyitott kontaktusablakokban a levegőn, ill. a reziszt műveleteket követő kémiai tisztítás során egy vékony $\sim 2-10$ nm „szilícium-oxid” réteg keletkezik. E vékony oxidréteg megakadályozhatja a kontaktusablakokba párologtatott fém (pl. alumínium, platina) és a szilícium közötti jó kontaktus, a fém-félvezető ötvözet kialakulását. Ezért szükséges egy végső oxideltávolító lépés (frissítés) a fémzést közvetlenül megelőzően.

A legtöbb IC-technológiában a legfelső réteg „oxidált-foszforüveg” ($xP_2O_5 \cdot ySiO_2$), amire szükség van jó getterező hatása miatt. A hagyományosan frissítésre használt marókban az „oxidált-foszforüveg” lényegesen nagyobb sebességgel maródik, mint a termikus SiO_2 . Így frissítéskor az ablakokban újraképződött oxidréteg eltávolítása során az inaktív területek felett levő getterező hatású foszforüvegből sok lemaródik. Munkánk során olyan marókkal dolgoztunk, ahol e két réteg marási sebessége közelíti egymáshoz.

A frissítés hatékonyságát, azaz a jó kontaktus kialakulását legbiztosabban a fém-félvezető átmenet elektromos tulajdonságainak mérésével lehet kimérni. A cikk különböző marókkal végzett eltérő idejű frissítések hatásának kimérésével foglalkozik Schottky-dióda karakterisztikájának minősítésén keresztül.

1. Bevezetés

Bipoláris IC-k aktív területeinek kialakítása után kontaktusokat nyitnak az elemek megfelelő zónáiba. Bipoláris IC tranzisztorának keresztmetszeti képét mutatja az 1. ábra kontaktusablaknyitás után. A ki-



1. ábra. Kontaktusablaknyitás bipoláris IC-nél

*A cikk Posterként megjelent a Relectronic '85 konferencián 1985. augusztus 28-án, Budapesten. Bérkezett. 1985. XII. 4. (A)

nyitott kontaktusablakokban felpárologtatott fém (alumínium, platina stb.) $300-500^\circ C$ -on hőkezeli (szintereli) N_2 vagy H_2 atmoszférában. Az „ideális” fém-félvezető átmenet kialakulását megakadályozhatja, ha a fém alatt egészen vékony „szilícium-oxid” van. A fotoreziszt eltávolítása, a kémiai tisztítások során, ill. a levegőn egy igen vékony $\sim 2-10$ nm oxidréteg keletkezhet a kontaktusablakokban, amit közvetlenül a fémezés előtt el kell távolítani (frissítés).

2. Fémezés előtti frissítés

A legtöbb IC technológiában „oxidált-foszforüveg” ($xP_2O_5 \cdot ySiO_2$) van a fém alatti inaktív területek felett (lásd 1. ábra). E réteg jó getterező, ill. passzíváló sajátságú, megtartása kívánatos. Azonban a frissítésre leggyakrabban használt marók sokkal gyorsabban marják a foszforüveget, mint a termikus SiO_2 -t. Pl. 1: 20-as hígítású HF esetén: $V_{foszforüveg} = 160$ nm/min, $V_{SiO_2} = 12$ nm/min, $V_{fosz.ü.}/V_{SiO_2} \sim 13$ ($t = 25^\circ C$). A SiO_2 marási sebessége nő a foszforadalekölés növelésével is [1, 2, 3].

Munkánk során alkalmazott maróknál a két réteg marási sebessége között kicsi a különbség, miközben a marási sebességek alacsonyak a marási idő kézben tarthatósága miatt.

Termikus oxid marására NH_4F -dal pufferolt HF oldat használatos. Itt a SiO_2 marási sebessége a következő paraméterek függvénye [4].

$$(1) \quad R = A[HF] + B[HF_2^-] + C$$

R — SiO_2 marási sebessége (nm/min)

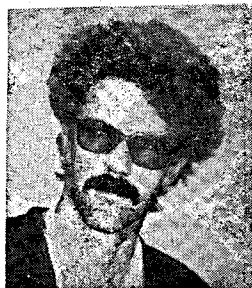
[HF], $[HF_2^-]$ — HF, HF_2^- koncentráció molaritásában

A, B, C — konstansok

Az (1) egyenlet mutatja a marási sebesség HF, HF_2^- koncentráció függését.

Az oxidált-foszforüvegnél a P_2O_5 koncentráció a szilícium felületre merőleges irányban erősen inhomogén [5]. A mintáknál a szilícium felület közelében ~ 250 nm adalékolatlan SiO_2 , felette ~ 100 nm foszforüveg (PSG) réteg helyezkedett el.

Az egyes rétegek marási sebességét az időegység alatt lemaródott rétegvastagság jellemzi. Az oxid-



SZENDRŐ ISTVÁN

1970-ben végzett az ELTE fizikus szakán, Korábban a TUNGSRAM Rt. majd a MEV-nél dolgozik fejlesztő mérnökként. Si alapú diszkrét és integrált áramkörök technológiájával és hozzá szükséges berendezések fejlesztésével foglalkozik.

vastagság meghatározása ellipszométerrel kalibrált termikus SiO₂ színskálával történt mikroszkóp alatt 125×-ös nagyításnál. A két réteg (adalékoltatlan-adalékolt SiO₂) közti törésmutató különbségből adódó vastagságmérési pontatlanságot elhanyagolhatónak tekintettük.

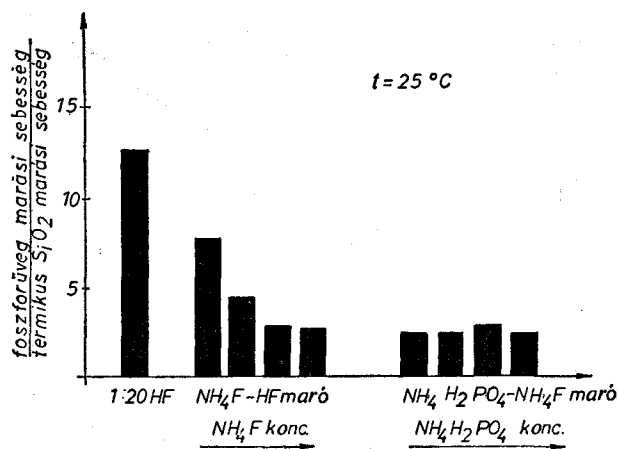
2.1 Kísérleti eredmények

A marási sebességek megállapításához 8 ohmcm *p*-típusú Si-szelettel dolgoztunk. 1100 °C-on nyitott csöves rendszerben foszforüveget választottunk le, majd 950 °C-on nedves oxigén közegben oxidáltuk. Így a 4 ohm/□ rétegellenállást kaptunk a Si-on. Az így kapott szeleteket nedves kémiai módszerrel martuk.

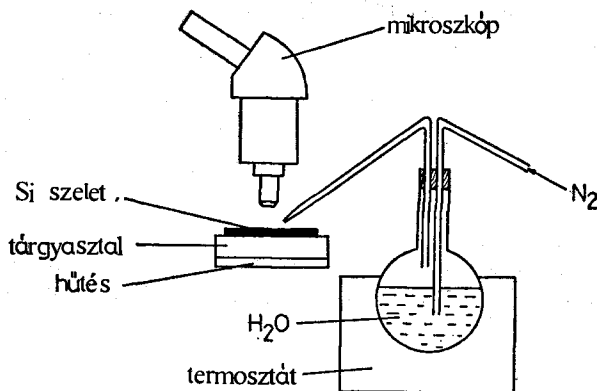
A hagyományosan alkalmazott NH₄F-dal pufferolt HF maróknál 2% HF koncentrációnál — ahol az NH₄F koncentráció 10—40% között változik — optimálisan alacsony marási sebességek adódnak ($V_{\text{fosz.ü.}} = 300\text{—}100$ nm/min, $V_{\text{SiO}_2} < 50$ nm/min). Az NH₄F koncentráció növelése csökkenti mind a foszforüveg marási sebességét, mind a két réteg marási sebesség rátáját. Ezért a 40%-os NH₄F oldatnál 2—10% HF koncentráció mellett ismét alacsony marási sebességet kapunk, miközben a sebességi ráta (~3) nem változik szignifikánsan a maró összetételével.

Egy másik marórendszerrel — ami 12,5%-os NH₄H₂PO₄ és 40%-os NH₄F elegyei [6] — $V_{\text{fosz.ü.}} < 200$ nm/min, $V_{\text{SiO}_2} < 100$ nm/min, ill. ~2,5 sebességi ráta érhető el a két rétegre az oldat összetételétől közel függetlenül [7].

Az NH₄F—HF, ill. az NH₄H₂PO₄—NH₄F marórendszereknél elérhető foszforüveg-termikus oxid marási sebesség arányok összehasonlítása az 1:20-as hígítású HF-dal a 2. ábrán látható.



2. ábra. Frissítő marórendszerek összehasonlítása a foszforüveg-termikus SiO₂ marási sebesség arányára



Vízgőzkondenzációs berendezés

H 126 -3

3. ábra. Vízgőzkondenzációs készülék

3. A frissítés hatékonyságának ellenőrzése

A frissítés hatékonyságát, azaz a kontaktus jóságát jól ellenőrizhetjük Schottky-dióda nyitóirányú I—U karakterisztikájának felvételével.

A technológiában használatos kémiai műveletek (Caro-savas lakkeltávolítás, RCA tisztítás stb.) egy vékony oxidréteg kialakulásához vezetnek a kontaktusablakokban, mely oxid vastagsága nem jól definiált.

Ezen oxidréteg jelenlétét már keletkezése pillanatában (és nemcsak a már majdnem kész eszközök elektromos paramétereinek romlásában) is észlelhetjük. Ekkor a szeleten — vízből kivéve — összefüggő film marad, azaz „nem fut le” a víz a szeletről, a SiO₂ hidrofíliájának miatt, ellentétben a Si hidrofób voltával, ahol vízből kivéve a víz azonnal legördül a szeletről. E módszer használatos a mindennapi IC-technológiában is marások befejezésének észlelésében. A vízgőzkondenzációs teszttel is megállapítható a vékony szilícium-oxid-réteg jelenléte. Ekkor 70 °C-os vízgőzt fúvatnak a szeletre (3. ábra). Ha a szeleten oxid van a mikroszkópban (N~200X) interferencia gyűrűk láthatók, nem ábrás szeletnél pedig szabad szemmel vékony hártya. Szilícium felület esetén apró cseppek jelennek meg. A két felület hidrofíli, ill. hidrofób sajátságának megfelelően.

Az egyes kémiai műveletek során keletkező oxid vastagságok megközelítő megállapításához *n*-típusú 1,5 ohmcm-es Si szeleteket használtunk, elvégeztük rajta a kijelölt műveleteket, majd ismert marási sebességű maróba mártva mértük a marási időt, ami a vastagságra adott felvilágosítást.

3.1. Kísérleti eredmények

A kísérletekhez 1:4 arányú 12,5%-os NH₄H₂PO₄, ill. 40%-os NH₄F oldatok elegyeit (A maró) és 1:20-as hígítású HF-t (B maró) használtunk.

Az egyes kémiai műveleteknél keletkező szilícium-oxid vastagságokat n -típusú 1,5 ohmcm-es Wacker gyártmányú „szűz”, üll. 1:20-as hígítású HF-ben 10"-ig megmárt Si szeleteken vizsgáltuk. Mind a $H_2SO_4-H_2O_2$ -os lakkeltávolítás, RCA tisztítás, cc. HNO_3 , füstölgő HNO_3 létrehozhat egy vékony SiO_2 réteget a felületen. E réteg vastagságát A -, üll. B maróban határoztuk meg. Az oxidmarást befejezettnek tekintettük, ha a szeletről kiemeléskor azonnal lefutott a víz. Az 1:20-as hígítású HF-ben megmárt Si-felületen mindenhol vastagabb oxidréteg keletkezett szemben a „szűz” szelettel.

A vizsgált oldatok:

1. $H_2SO_4:H_2O_2$ (1:4)
kezelési idő: 2 perc
2. RCA előkészítés $t = 80^\circ C$
 1. oldat: 25%-os $NH_4OH:H_2O:30\%$ -os H_2O_2
1:4:1
 2. oldat: 37%-os $HCl:H_2O:30\%$ -os H_2O_2
1:4:1
kezelési idő: 5-5 perc
3. füstölgő HNO_3
kezelési idő: 5 perc
4. cc. HNO_3
kezelési idő: 5 perc

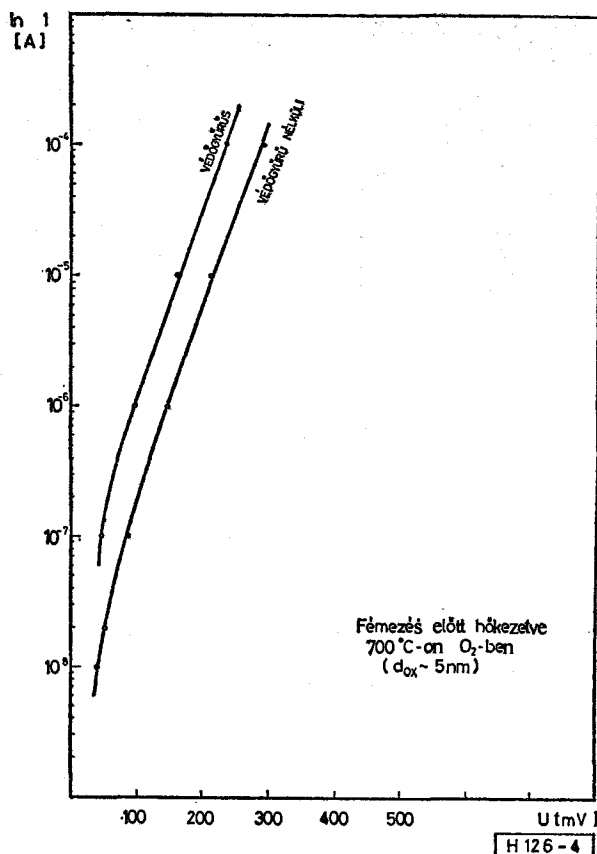
lefutási sorrendje:

$H_2SO_4:H_2O_2 > RCA > \text{füstölgő } HNO_3 \sim \text{cc. } HNO_3$

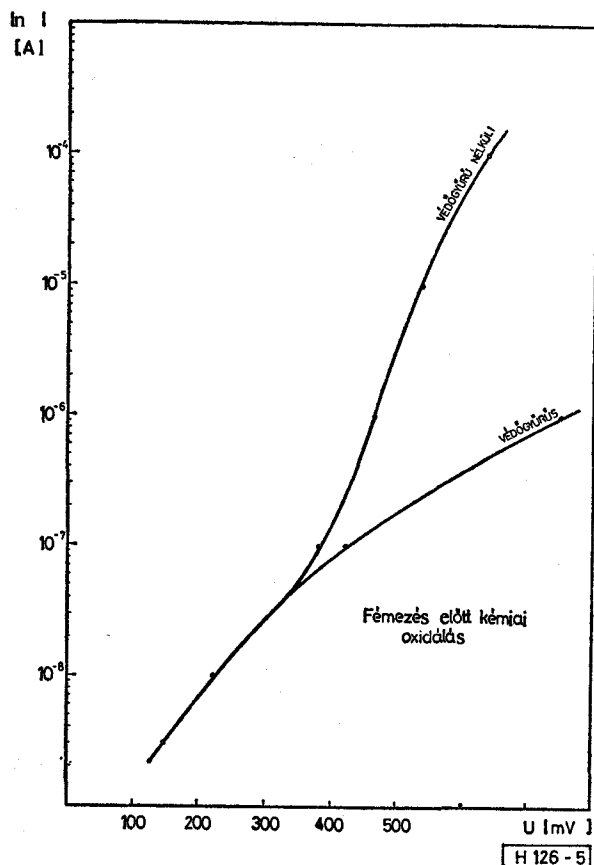
A szeleteken a kémiai kezelés után kondenzációs tesztet végeztünk. A kialakult oxidréteg miatt vékony víz-hártya keletkezett a szeleten a ráfúvatott vízgőzből, míg az oxid lemarása után a pára cseppek alakjában csapódott ki a Si-felületen.

Kísérletünk másik részében az elektromos mérésekre 74LS00 típusú áramköröket tartalmazó Si-szeleteket használtunk. A szeletekről a kontaktusablak kinyitása után $H_2SO_4-H_2O_2$ eleggyel eltávolítottuk a lakkot, majd ezt egy RCA előkészítés követte. Az ily módon megtisztított szeletek szolgáltak mintául kísérleteinkhez. Öt esetben vizsgáltuk az egyes kezelések hatását: Az elektromos mérések különbségeinek biztos felismeréséhez szükség van a két szélső helyzetet demonstráló mintára. Egyrészt a tökéletes, másrészt a biztosan rossz kontaktusra. Az utóbbihoz tudatosan kell a párologtatás előtt olyan oxidréteget növeszteni, ami megakadályozza az „ideális” Schottky-átmenet kialakulását.

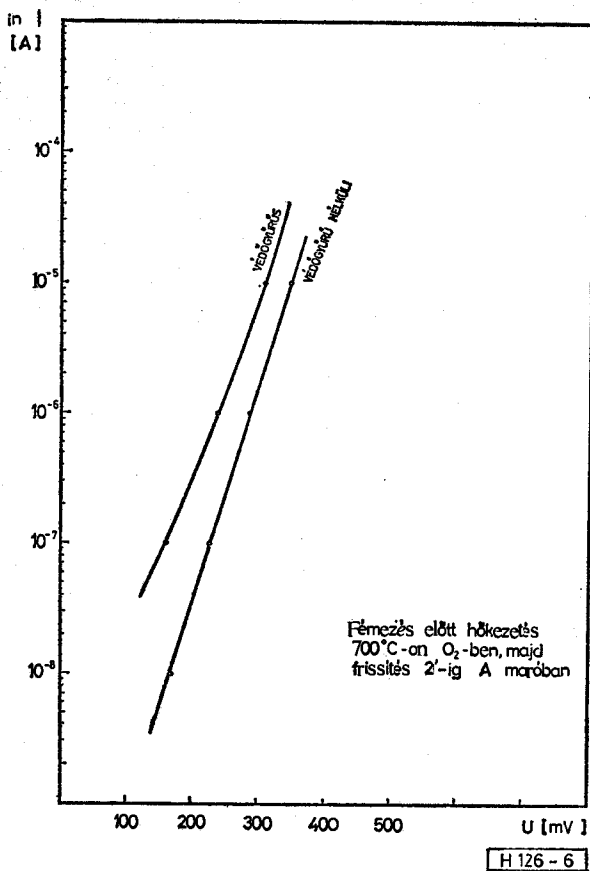
- Az 1. szeletcsoport nem kapott a fémzés előtt kezelést.
- A 2. szeletcsoportnál tudatosan növesztettünk a párologtatás előtt egy olyan „vastag” oxidréteget, ami megakadályozza az „ideális” Schottky-átmenet kialakulását. A szeleteket $700^\circ C$ -on hőkezeltük 15'-ig száraz O_2 -ben ($d_{OX} \sim 5 \text{ nm}$).
- A 3. szeletcsoportnál a 2. pont szerint növesztett „vastag” oxidréteget el akartuk távolítani. A szeleteket $700^\circ C$ -on hőkezeltük 15'-ig száraz O_2 -ben ($d_{OX} \sim 5 \text{ nm}$), majd 2'-ig frissítettük A-maróban.
- A 4. szeletcsoportnál a szeletek egy 2'-es frissítést kaptak A-maróban.



4. ábra. Schottky-átmenet nyitóirányú áram-feszültség karakterisztikája $700^\circ C$ -on növesztett Oxiddal



5. ábra. Schottky-átmenet nyitóirányú áram-feszültség karakterisztikája kémiai oxidáció után



6. ábra. Schottky-átmenet nyitóirányú áram-feszültség karakterisztikája frissítés után

— Az 5. szeletcsoportnál a technológiában hagyományosan alkalmazott 1:20-as hígítású HF oldatban frissítettük 10^{-6} -ig a szeleteket.

E kezelések után rövid időn belül elektronagyús alumíniumpárolgató berendezés vákuumterébe helyeztük a szeleteket. $1,2 \mu\text{m}$ vastag Al réteg felpárolgattas, majd fotolitográfiai művelet után az Al—Si kontaktusok szinterelését végeztük 380°C -on, N_2 -ben $20'$ -ig. Az áramkörön levő védőgyűrés, ill. védőgyűrés nélküli Schottky diódák nyitóirányú $\ln I-U$ karakterisztikáit vettük fel és értékeltük. Ezután 450°C -on szintereltük a szeleteket N_2 -ben $20'$ -ig. Ezt újra elektromos mérések és értékelésük követték. Az elektromos mérések eredményét 4–6. ábrákon mutatjuk be.

A 4–5. ábrák olyan Schottky-kontaktusok áram-feszültség karakterisztikát mutatják be, melyek nem kaptak frissítést fémzés előtt. Az $\ln I-U$ görbék „nem ideális” oxidos interface jelenlétére utalnak. Míg a 4. ábra egy olyan oxidos határfelületet mutat, melynél a felületi rekombináció igen nagy, addig az 5. ábrán bemutatott karakterisztika jó minőségű oxid jelenlétére utal az interface-en. A 6. ábrán frissítés utáni fémzést követő elektromos mérés eredménye átható. Megállapítható, hogy az oxidos határfelületre jellemző karakterisztika „ideálisra” változott.

4. Következtetések

A kontaktusablakokban újraképződött oxidréteg eltávolítására optimálisnak az $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{F}$ marórendszer mondható. Foszforüvegre 20 nm/min alatti termikus oxidra 10 nm/min alatti marási sebesség értékek adódnak, míg a két réteg marási sebesség aránya $\sim 2,5$ ($t=25^\circ\text{C}$), s nem változik szignifikánsan az oldat összetételével.

Az $\text{NH}_4\text{F—HF}$ rendszerben kis HF koncentráció (2%) mellé — amit a kis marási sebesség követel meg — nagy NH_4F koncentráció ($>30\%$) javasolható. Így alacsony marási sebességarány $2,5\text{—}3$ kapható, de az $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{—NH}_4\text{F}$ marórendszerhez képest magasabb marási sebességek ($V_{\text{fosz.z.a.}} \sim 100 \text{ nm/min}$, $V_{\text{SiO}_2} \sim 40 \text{ nm/min}$) adódnak. A fenti két marórendszer eredményei kedvezőbbek az 1:20-as hígítású HF frissítőszerénél.

Az elektromos mérésekből megállapíthatjuk, hogy a fém-félvezető kontaktus oxidmentességének mértékére nagyon érzékeny a nyitóirányú áram-feszültség karakterisztika. Jól látható a kémiai kezelések és a termikus oxidáció hatására képződött vékony oxidrétegek hatása. Megállapítható továbbá, hogy a fémzés előtti frissítés lényegesen javítja a Schottky átmenetek jelleg-görbéjét, és így a reprodukálható elektromos tulajdonságú átmenet készítés elengedhetetlen műveleti lépése.

5. Összefoglalás

Az IC-k kontaktusablakaiban újraképződött oxid eltávolítására szükség van közvetlenül a fémzés előtt, hogy kialakulhasson a jó kontaktus. A cikk olyan marókkal végzett frissítés hatékonyságát vizsgálja Schottky-dióda elektromos paramétereinek mérésével, amelyeknél a passzíváló PSG rétegből minél kevesebb maródik le.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton fejezzük ki köszönetünket munkatársainknak, a Bipoláris Elemfejlesztés technológusainak munkánkhoz nyújtott segítségükért.

IRODALOM

- [1] A. S. Tenney; M. Ghezso: J. Electrochem. Soc., Vol. 120, No. 8, pp. 1091. Etch rates of doped oxides in solutions of buffered HF.
- [2] W. Kern; R. C. Heim: J. Electrochem. Soc., Vol. 117, pp. 568.
- [3] D. M. Brown; P. R. Kennicott: J. Electrochem. Soc., Vol. 118, pp. 293.
- [4] J. S. Judge: J. Electrochem. Soc., Vol. 118, No. 11., pp. 1772
- [5] Tóth Gergelyné: Belső jelentések, MEV.
- [6] R. P. Esch et al: United States Patent; 3, 497, 407. Etching of semiconductor coatings of SiO_2 .
- [7] K. J. Buzás: TKI Közlemények, Vol. 30, No. 1, pp. 51. Foszforüveg és termikus szilícium-dioxid marási sebességének megválasztása.