

нений с платиной. Путем сравнения теоретически рассчитанных и экспериментально определенных значений смещения потенциалов анодных пиков

определен состав образующихся на электроде интерметаллических соединений на основе висмута и платины: PtBi₂, Pt₂Bi₃, PtBi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. – М.: Янус-К, 1997. – 389 с.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. – М.: Наука, 1979. – Т. 4. – 576 с.
3. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боров Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1988. – 208 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
5. Romanenko S.V., Stromberg A.G. Modeling of analytical peaks. Peaks modifications // Analytica Chimica Acta. – 2007. – V. 581. – № 2. – P. 341–354.
6. Stromberg A.G., Romanenko S.V. Determination of the true form of overlapping peaks, deformed by the base line in the case of stripping

- voltammetry // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361. – № 3. – P. 276–279.
7. Romanenko S.V., Romanenko E.S., Kolpakova N.A. Use of a Spline Function of a Fractional Degree for the Description of the Base Line in the Determination of Platinum by Stripping Voltammetry // Journal of Analytical Chemistry. – 2001. – V. 56. – № 1. – P. 51–54.
8. Колпакова Н.А., Борисова Н.В., Невоструев В.А. Природа положительного анодного пика тока на вольтамперной кривой в инверсионной вольтамперометрии бинарных систем платина-металл // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 835–839.

Поступила 22.11.2011 г.

УДК 771.534.2:771.534.13

ФОТОТРАВЛЕНИЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Е.Н. Гудымович, Е.Ю. Ванифатьева

Томский государственный университет
E-mail: arfys@sibmail.com

Представлены экспериментальные результаты по фотоактивированному травлению диэлектрических слоев SiO₂, используемых в планарной технологии микроэлектроники. Показано, что композиции, содержащие в своем составе доноры и акцепторы фторо- и фтор-содержащие соединения, обеспечивают высокую скорость травления диоксида кремния за счет высвобождения ионов фтора из сольватной оболочки и их активации при УФ облучении.

Ключевые слова:

Фототравление, донор, акцептор, диоксид кремния, радикал, десольватация, протофильный реагент.

Key words:

Photoetching, donor, acceptor, silicon dioxide, radical, desolvation, protophilic reagent.

Планарная технология изготовления изделий микро- и оптоэлектроники, основанная на использовании фотолитографических процессов формирования изображения, является многостадийной, высокоточной и термодинамически неравновесной. Получение рисунка схемы традиционными методами идет путем чередования многих производственных стадий с участием большого количества разнообразных агрессивных сред, что является источником технологических потерь. Любое совершенствование технологии, либо сокращение числа фотолитографических стадий может существенно понизить искажение рельефа рисунка [1–5].

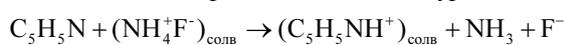
Использование метода фотоактивированного травления в технологическом цикле фотолитографии позволяет понизить количество стадий этого цикла и в конечном итоге уменьшить величину брака. В литературе имеются сведения по фотоактивированному травлению различных металлов,

но нет упоминаний о применении его к травлению пленок диоксида кремния, который является основным материалом в создании электронных схем.

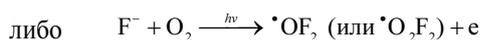
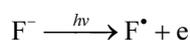
В предыдущих работах авторов [6, 7] приводятся экспериментальные данные по разработке метода фотоактивированного травления пленок диоксида кремния, основанного на использовании фторсодержащих композиций в составе полимерной матрицы, продукты фотолиза которых взаимодействуют с SiO₂, переводя их в легко удаляемые вещества.

В указанных работах сформулированы основные требования к травящим композициям (взаимная растворимость, оптическая прозрачность полимерной основы, совместимость всех компонентов), трудности и препятствия в осуществлении фототравления [8, 9], а также выдвинуты основные идеи десольватации ионов фтора и увеличения вследствие этого его реакционной способности.

Было показано, что связывание противоионов сольватной оболочки фтора протофильными реагентами, введенными в травящую композицию, заметно увеличивают скорость травления. В качестве донора протонов и одновременно фторсодержащего реагента был использован фторид аммония NH_4F , а протофильным реагентом являлся пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, неподеленная пара электронов которого обеспечивала протекание реакции донорно-акцепторного взаимодействия. Результатом этого взаимодействия являлось выделение аммиака, протонирование пиридина и высвобождение за счет этого фторид-ионов, которые в процессе УФ облучения давали высокорекреационные радикалы F^\cdot , либо радикалы с кислородом, хорошо травящие пленку SiO_2 . Донорно-акцепторное (кислотно-основное) взаимодействие было представлено общим уравнением:



Возможные реакции активации фтор-ионов представлены ниже.



Целью данной работы является выяснение влияния различных классов веществ, обладающих протофильными свойствами, введенных в состав фототравящей полимерной композиции, на скорость фототравления диоксида кремния и другие физико-химические характеристики для подтверждения (или опровержения) предложенной модели фотоактивированного травления. Здесь уместно рассмотреть классы веществ, имеющих различие: в природе гетероатомов, строения, степени основности K_b , и замещения – первичные, вторичные, третичные и по другим признакам.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по фототравлению в составах с такими акцепторами протонов, как дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ и α -нафтиламин $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)$. Выбор их основывается на следующем.

Все соединения, наряду с изученным ранее пиридином, относятся к классу ароматических соединений, в которых электронная плотность атома N входит в систему сопряжения с π -электронами бензольного кольца и перераспределена по нему, вследствие чего все соединения являются слабыми основаниями с низким значением K_b . Однако стягивание электронной плотности на атом N в пиридине обеспечивает ему свойства более сильного основания по сравнению с аминами. Так, константа основной диссоциации пиридина $K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$, дифениламина – $7,1 \cdot 10^{-14}$, α -нафтиламина – $1 \cdot 10^{-10}$.

С изученным в работах [6, 7] пиридином они составляют цикл – третичные замещенные соединения (пиридин), вторичные (дифенил)- и первичные (α -нафтил)- амины.

Все опыты проводили с использованием полированных пластин кремния со слоем SiO_2 толщиной 0,35 и 0,60 мкм. Диаметр пластин 7,5 см.

Толщину исходной оксидной пленки и оставшейся в ходе фототравления определяли интерференционным методом цветных оттенков Ньютона по считыванию красно-фиолетовых колец при перпендикулярном падении света.

Исходную поверхность SiO_2 очищали от загрязнений обезжириванием в этиловом спирте. Возможна промывка в ацетоне, хлороформе и в других полярных растворителях. Слой SiO_2 получен термическим окислением Si при 1000°C в присутствии O_2 .

Подготовленный фототравитель наносили на поверхность SiO_2 методом полива, либо капельным методом, наблюдая в конечном результате время полного стравливания SiO_2 до чистой поверхности кремния, либо в режиме снятия кинетических зависимостей – толщину оставшейся пленки SiO_2 после травления и промывания.

Экспонирование фототравящего слоя резиста осуществляли полихроматическим излучением лампы ДРЛ-250. Расстояние между источником и объектом 10 см. Доза облучения контролировалась временем облучения при постоянной интенсивности излучения лампы с предварительным выводом ее на рабочий режим в течение 30 минут. Время фототравления в изучаемых композициях составило от 0,25...20 мин. Предварительная сушка не проводилась. Вклад химической составляющей определяли параллельно нанесением фототравящей композиции на SiO_2 аналогичным методом и выдержкой без облучения в течение определенного времени.

Удаление продуктов травления и остатков самой композиции не представляет трудности. Вследствие полной потери адгезии резиста за счет растворения оксидной пленки в процессе экспонирования пленка легко удаляется в органических растворителях (ацетон, этиловый спирт), в зависимости от качества поверхности, необходимой для дальнейшей работы.

Для приготовления фототравящей композиции в качестве полимерной основы использовали полиметилметакрилат (ПММА), который растворяли в диполярном апротонном растворителе – ацетоне. Смесь тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч для полного растворения, затем в полимерный раствор добавляли различные органические основания (дифениламин, нафтиламин) (раствор 1). Ввод фторсодержащего соединения NH_4F в полимерную матрицу осуществляли путем растворения его в трифторуксусной кислоте CF_3COOH , имеющей наибольшее сродство к ПММА (раствор 2). Растворы 1 и 2 смешивали.

CF_3COOH следует вводить так можно в меньшем количестве, необходимым только для полного растворения навески NH_4F . ПММА следует вводить в количестве, не меньшем, чем 0,05 г/мл для сохранения хорошей пленкообразующей способности. Составы травителей оптимизировали по концентрации фторид-ионов, дифениламин и нафтиламин в состав композиций вводили

в концентрациях: 1,37 и 1,07 моль/л соответственно. В работе были использованы составы со следующей концентрацией NH_4F (табл. 1):

Таблица 1. Концентрация NH_4F в различных составах

Протофиль- ный реагент	Дифениламин					Нафтиламин			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
Номер состава	1	2	3	4	5	1	2	3	4
$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	0,45	0,90	1,35	1,80	2,25	0,54	1,08	1,62	2,16

Приведенные составы протестированы на взаимную растворимость, которая была достигнута, т. к. в системе визуально не было заметно разделения веществ на фазы после облучения.

Все экспериментальные данные представлены в виде кинетических, характеристических и концентрационных зависимостей.

Кинетические исследования процессов фототравления заключались в расчете толщины стравленного слоя SiO_2 в зависимости от времени облучения и строились в координатах скорость травления V в зависимости от времени УФ-облучения t для составов (1–5), содержащих дифениламин, на образцах с исходной толщиной SiO_2 0,35 мкм (рис. 1, 2) и для составов (2–4) с нафтиламином с исходной толщиной оксида 0,60 мкм (рис. 3).

Из рис. 1 следует, что скорость травления для травящей системы с дифениламином с увеличением дозы облучения при малых концентрациях NH_4F (рис. 1, кривые 1 и 2) незначительно уменьшается, приводя в конечном результате к полному стравливанию всей пленки SiO_2 . Для составов с большей концентрацией NH_4F (1,35; 1,80; 2,25 моль/л) (рис. 1, кривая 3) скорость травления с ростом дозы облучения снижается более существенно, с 0,81 до 0,60 мкм/мин, не обнаруживая значительного различия при увеличении концентрации NH_4F от 1,35 до 2,25 моль/л.

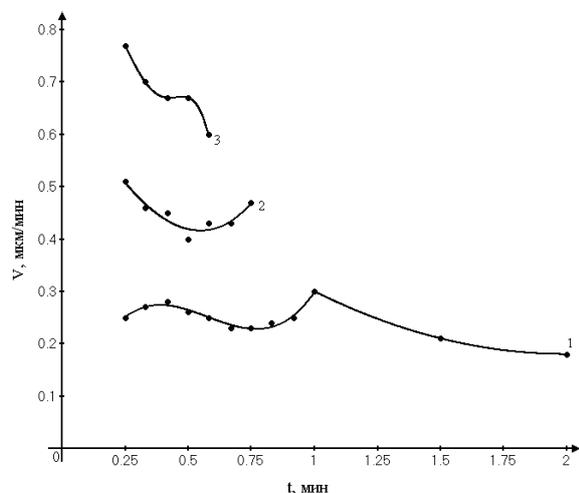


Рис. 1. Зависимость скорости фототравления SiO_2 от времени облучения в композициях с дифениламином для составов 1–5: 1) 1; 2) 2; 3) 3–5

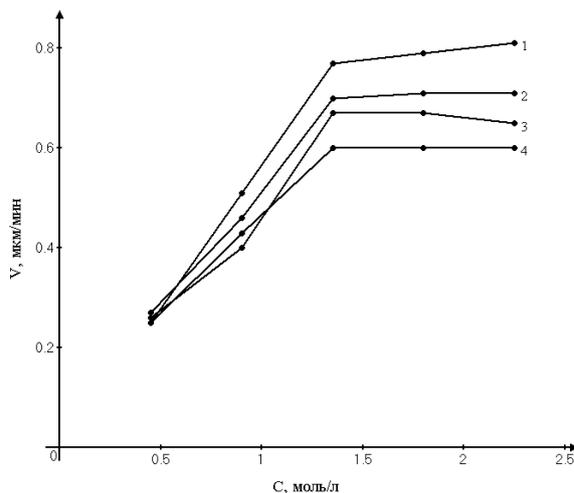


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации NH_4F в травящей композиции с дифениламином для дозы облучения: 1) 15; 2) 20; 3) 30; 4) 35 с

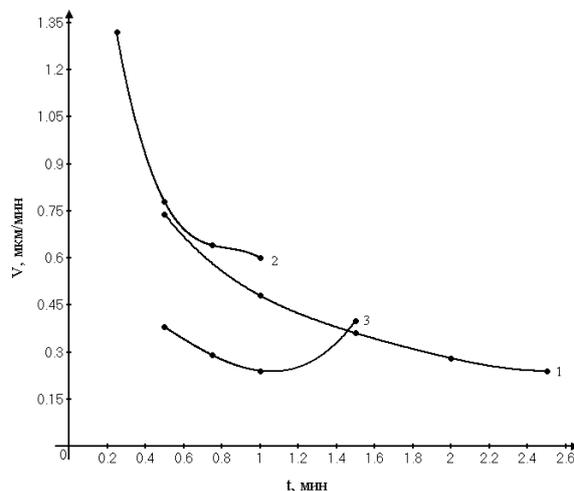


Рис. 3. Зависимость скорости фототравления SiO_2 от времени в композициях с нафтиламином для составов: 1) 2; 2) 3; 3) 4

Из-за различия в скоростях травления все закономерности заканчиваются в различных временных точках, соответствующих полному визуальному удалению оксида с поверхности кремния.

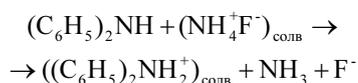
Незначительное уменьшение скорости травления со временем облучения, по всей вероятности, связано с диффузионным ограничением отвода продуктов травления, накапливающихся в статических условиях проведения реакции и препятствующих дальнейшей реакции травления. Накапливание дефицита электронно-акцепторных атомов фтора с ростом времени облучения можно видеть на кривых, записанных в координатах (V , мкм/мин – $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л) и представленных на рис. 2 для составов с акцептором протонов дифениламином. На участках пропорциональной зависимости V от $C_{\text{NH}_4\text{F}}$ прослеживается уменьшение порядка фотохимической реакции n по фторид-иону при постоянстве концентраций всех других компонентов, лежащем в основе приготвления всех составов травящих смесей.

Расчетные значения n представлены в табл. 2, исходя из логарифмических зависимостей скоростей от концентрации.

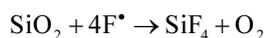
Таблица 2. Порядок реакции по фторид-иону в зависимости от времени облучения

Время облучения, мин	Порядок реакции	Коэффициент корреляции, R^2
0,25	1,02	1,00
0,33	0,86	0,99
0,50	0,84	0,96
0,58	0,80	1,00

Из рис. 1 следует, что максимальная скорость травления достигается при $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 1,35 моль/л, что соответствует эквимольному соотношению участников донорно-акцепторного взаимодействия NH_4F и $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ (табл. 1, состав 3). Это обстоятельство, а также найденный первый порядок реакции в самом начале травления ($t=0,25$ мин, табл. 2) свидетельствует о протекании реакции кислотно-основного взаимодействия NH_4^+ с протофильным реагентом $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, сопровождающейся выделением NH_3 и десольватацией F^- -ионов. С учетом того, что ацетон является дипольным апротонным растворителем со сравнительно небольшим значением диэлектрической проницаемости ϵ , возможно написание уравнения реакции взаимодействия в следующем виде [10, 11].



Перенос сольватной оболочки на катион в средах дипольных апротонных растворителей обусловлен малым ионным радиусом F^- [10]. При облучении F^- УФ-светом образуются радикалы F^\cdot или ион-радикалы $\text{F}^{\cdot-}$, обеспечивающие быстрое травление пленок SiO_2 по возможному механизму.



Следует отметить, что в написанных выше реакциях указаны предполагаемые конечные продукты травления. Не исключено образование промежуточных продуктов, которые также приводят к травлению пленок SiO_2 .

Избыток NH_4F по сравнению с дифениламином ($C=1,80$ и $2,25$ моль/л) не влияет на скорость травления, а недостаток его (рис. 1, кривые 1 и 2) приводит к существенному уменьшению скорости травления вследствие естественного уменьшения числа взаимодействующих пар доноров (NH_4^+) и акцепторов ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$) протонов.

Кинетические кривые для составов с нафтиламином (рис. 3) показывают, что все закономерности, выведенные для составов с дифениламинном, прослеживаются и для нафтиламина, что позволяет описать процесс фотоактивированного травления общими уравнениями, приведенными выше. Максимальная скорость травления достигается при $C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 1,62 моль/л. Составы с меньшей

$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, равной 0,54 моль/л на рис. 3, не представлены, т. к. дают низкие скорости травления ($\sim 0,04$ мкм/мин).

Характеристические зависимости, представленные на рис. 4 и 5, дают представление о физико-химическом аспекте светочувствительности, характеризующем одновременно как процесс образования радикалов фтора, так и химическое взаимодействие их с оксидом кремния.

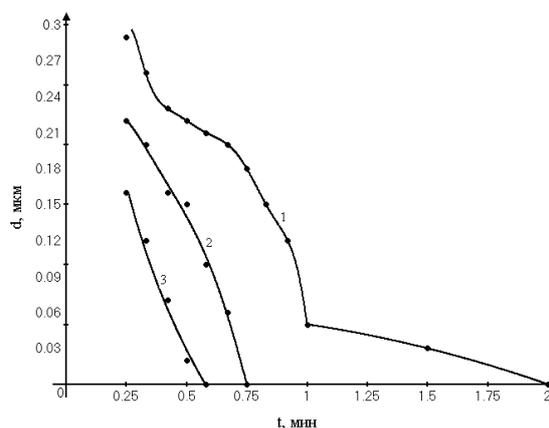


Рис. 4. Характеристические зависимости фототравления SiO_2 в композициях, содержащих дифениламин для составов: 1) 1; 2) 2; 3) 3–5

Составы 4, 5 дают зависимости, аналогичные 3.

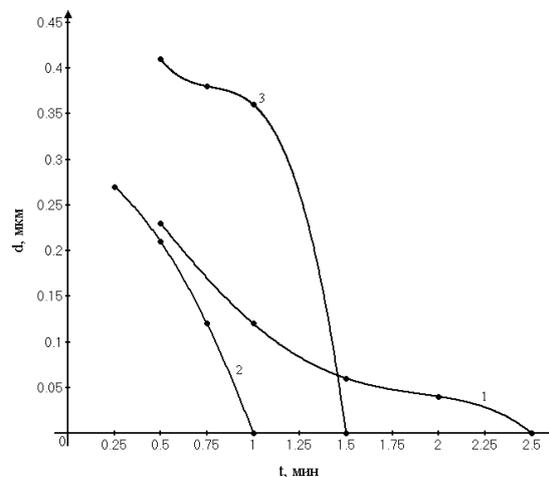


Рис. 5. Характеристические зависимости фототравления SiO_2 в композициях, содержащих нафтиламин для составов: 1) 2; 2) 3; 3) 4

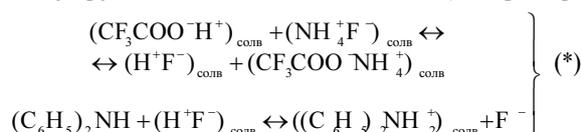
По данным характеристических кривых были рассчитаны коэффициенты контрастности γ по углу наклона прямолинейного участка кривых. Данные представлены в табл. 3.

Коэффициент контрастности, определенный на участках пропорциональной убыли толщины пленки со временем облучения, характеризует константу скорости фототравления SiO_2 . Из табл. 3 следует, что с увеличением содержания фторид-ионов в обеих системах коэффициент контрастности заметно возрастает, что хорошо согласуется с кинетическими зависимостями (рис. 2).

Таблица 3. Контраст фоторезиста при различных концентрациях фотоактивного компонента NH_4F в системах с различными акцепторами протонов

Дифениламин		Нафтиламин	
$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	γ	$C_{\text{NH}_4\text{F}}$, моль/л	γ
0,45	0,25	0,54	0,02
0,90	0,38	1,08	0,08
1,35	0,56	1,62	0,36
		2,16	0,72

В представленной системе могут протекать другие процессы, в том числе химические реакции между другими компонентами системы, например:



Выделяющиеся F^- -ионы, а также кислота HF могут дать вклад химической составляющей в общую схему травления. Заметное химическое травление идет лишь после 30 мин выдержки оксида в травящих составах на воздухе, в то время, как фотохимически оксид стравливается полностью за 2,5 мин.

Для проверки идеи о десольватации фторид-иона за счет донорно-акцепторного взаимодействия протонииона NH_4^+ с протонноакцепторным атомом были опробованы для фототравления указанные составы без включения в них аминов. Тогда процессы травления могут идти только лишь за счет реакций (*). Сколько-нибудь заметной диссоциации NH_4F не произойдет вследствие высокой электроотрицательности иона фтора и мгновенной его сольватации. Было показано, что независимо от концентрации NH_4F за 10 мин облучения стравливается лишь только слой SiO_2 , равный 0,04...0,05 мкм, при общей толщине оксида 0,60 мкм. Фотохимически полное стравливание

в присутствии аминов происходит за 1 мин, без присутствия последних за это же время не происходит никаких изменений в пленке SiO_2 .

Наибольшая скорость травления наблюдается в системах с нафтиламином. Эксперименты по скорости травления хорошо согласуются с константами основной диссоциации аминов: у нафтиламина K_a на 4 порядка выше, чем у дифениламина. Более низкая скорость травления в системах с пиридином [7], у которого K_a выше, чем у нафтиламина, не является исключением, а объясняется лишь малой концентрацией NH_4F , которую можно было создать в системе с пиридином (в 5...8 раз меньше, чем в случае с аминами).

Выводы

Исследованы композиции, содержащие в своем составе полимерную (ПММА) и светочувствительную (NH_4F) компоненты, апротонный растворитель (ацетон) и протофильные реагенты (дифениламин и нафтиламин), предназначенные для фотоактивированного травления пленок диоксида кремния с целью формирования «окон» в фотолитографическом процессе. Экспериментально показано, что оптимизированные составы композиций обеспечивают высокую скорость травления SiO_2 и его полное удаление с поверхности кремния, что подтверждает выдвинутую ранее авторами идею о высвобождении фторид-ионов из сольватной оболочки за счет донорно-акцепторного взаимодействия и их активацию при УФ облучении.

При использовании разработанных композиций в фотолитографии возможна замена нескольких стадий: проявления, задубливания, химического растворения SiO_2 и удаления задубленного фоторезиста одной стадией фотоактивированного травления, что может привести к существенному уменьшению брака электронных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моро У. Микролитография. – М.: Мир, 1990. – Т. 1, 2. – 1240 с.
2. Ванников А.В., Гришина А.Д. Процессы усиления эффектов светового воздействия на полимерные слои // Успехи химии. – 1993. – Вып. 2. – С. 39–54.
3. Гришина А.Д., Теодоразе М.Г., Ванников А.В. Полимерные донорно-акцепторные среды для фотохимического травления пленок алюминия // Химия высоких энергий. – 1996. – Т. 30. – № 5. – С. 361–368.
4. Красников Г.Я., Алексеев Н.В., Ячменев В.В. Экологические аспекты жидкостного и плазмохимического травления // Известия вузов. Электроника. – 2001. – № 1. – С. 19–23.
5. Зверьков А.А., Петрова А.В., Ванников А.В. Самопроявляющиеся слои на основе ферроцена // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 365–369.
6. Фотоактивированная композиция для травления пленок диоксида кремния: пат. 2330049 Рос. Федерация. № 2007119842/04; заявл. 28.05.07; опубл. 27.07.08, Бюл. № 21. – 5 с.
7. Гудымович Е.Н., Ванифатьева Е.Ю. Фотоактивированное травление пленок диоксида кремния // Химия высоких энергий. – 2009. – Т. 43. – № 4. – С. 350–354.
8. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений. – М.: Химия, 1986. – 91 с.
9. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. – М.: Мир, 1982. – С. 85–89.
10. Ионная сольватация / Г.А. Крестов [и др.] / под ред. Г.А. Крестова. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
11. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

Поступила 06.07. 2011 г.