

Capitolo 7

ATTACCHI IN FASE LIQUIDA E DRY

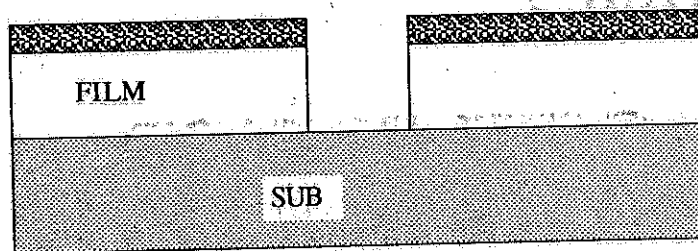
Dopo che è stata eseguita una mascheratura, talvolta si intende rimuovere uno strato di materiale attraverso le finestre aperte nello strato di resist. Tale operazione viene compiuta utilizzando attacchi chimici in fase liquida o dry che siano selettivi per il materiale da rimuovere.

Si ha ovviamente interesse a conservare, per quanto possibile, la geometria della maschera nello strato di materiale che si intende attaccare; a questo scopo l'attacco dovrebbe agire prevalentemente nella direzione verticale (vedi figura 1a). Generalmente si ha un attacco anche in direzione orizzontale (detto sottoattacco perché agisce sotto lo strato di resist) che altera, anche sensibilmente, la geometria della fotolitografia. La fedeltà di riproduzione di un particolare della maschera è definita da due parametri (figura 1b):

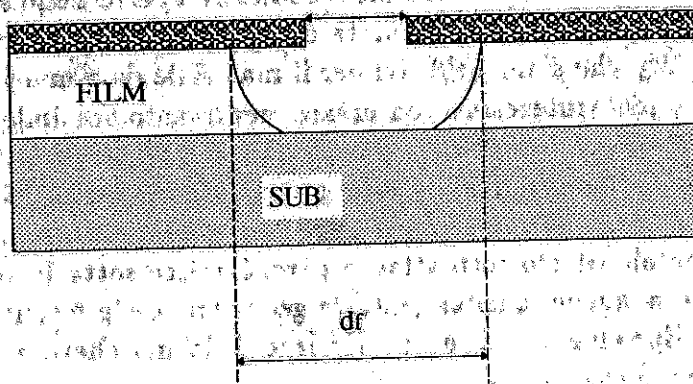
$$B = d_f - d_m$$

che prende il nome di *bias*, e la differenza tra le dimensioni orizzontali della zona incisa e della maschera. Di tale quantità si possono convenientemente dare le distribuzioni statistiche ammesse su campionature variabili dal singolo wafer al lotto di produzione. Queste quantità prendono il nome di *tolleranze* e deve essere specificato il campione statistico su cui sono misurate.

Un parametro che è invece legato all'attacco è l'anisotropia definita



a



b

Figura 7.1: Attacchi chimici: definizione dei parametri descrittivi.

dalla relazione:

$$A = 1 - \frac{v_o}{v_v}$$

in cui v_o e v_v sono le velocità di attacco orizzontale e verticale rispettivamente. È evidente che $0 < A < 1$ e che se $v_v \rightarrow \infty$ o $v_o \rightarrow 0$, $A \rightarrow 1$.

7.1 Attacchi in fase liquida

7.1.1 Parametri che controllano la velocità di reazione

Sono essenzialmente i parametri che controllano la velocità di una qualsiasi reazione chimica, ossia:

- la concentrazione della specie attiva in soluzione;
- la temperatura della soluzione;
- l'agitazione della soluzione che controlla il rinnovo dei reagenti in contatto con la superficie da attaccare; sono stati sperimentati vari metodi di agitazione tra i quali quello meccanico, ultrasonico, il gorgogliamento di un gas inerte, lo spray della soluzione di attacco sui wafer;
- il tempo di attacco che deve essere stimato anche in funzione dei parametri suddetti.

7.1.2 Attacchi per silicio e ossido di silicio

Silicio e polisilicio sono attaccati da una miscela di acidi nitrico e fluoridrico (HNO_3/HF) diluiti in acqua o acido acetico (CH_3COOH). Le percentuali dei due componenti variano notevolmente a seconda dell'applicazione.

Le funzioni dei due acidi sono distinte: HNO_3 trasforma la superficie del silicio in SiO_2 e HF agisce da agente complessante trasformando la silice in H_2SiF_6 che, essendo solubile nel diluente, viene rimosso. Risultata evidente che per attaccare l'ossido di silicio è quindi sufficiente

una soluzione di acido fluoridrico; si noti anche che una soluzione di HF attacca l'ossido e si blocca sul silicio sottostante.

L'attacco in $HNO_3 / HF / CH_3COOH$ è essenzialmente isotropo. La velocità di attacco è influenzata oltre che dalla composizione relativa, dall'orientazione cristallina (seppure debolmente), dal drogaggio, dalla temperatura e dall'agitazione del bagno.

Si possono avere dei problemi di indesiderata rimozione di resist positivi che rendono l'attacco sopra descritto inadatto a impieghi che implicino mascherature. In questi casi si preferisce usare la soluzione NH_4F (34.6%) HF (6.8%) H_2O , che prende il nome di *Buffered HF* (BHF), eventualmente diluita.

Ci sono degli attacchi che presentano una certa anisotropia, che agiscono cioè principalmente su superfici [100] e tendono a bloccarsi su piani [111]. Sono basati su idrazina, o etilendiammina/pirocatecolo, o idrossido di potassio. Si usa acqua o alcool isopropilico come diluente. La temperatura di utilizzo è di circa 100 °C (vedi paragrafo sul micro-machining).

7.1.3 Attacchi per nitruro di silicio

Si usano attacchi basati su acido fosforico a temperature di 170 - 190 °C; l' H_3PO_4 è eventualmente miscelato con BHF per diminuire, seppur di poco, la temperatura di utilizzo. A tali temperature queste miscele sono abbastanza pericolose e corrosive; la velocità di attacco è piuttosto bassa; l'inefficienza e la corrosività degli attacchi umidi per il nitruro costituiscono uno dei motivi per i quali si preferisce attaccare questo materiale prevalentemente in plasma.

7.2 Attacchi dry

Il problema non risolto degli attacchi in fase liquida è la loro sostanziale isotropia; anche l'inefficienza e la pericolosità di alcune soluzioni costituiscono un serio limite all'utilizzo degli attacchi umidi; entrambi i problemi sono superati con gli attacchi dry che possono essere classificati come

1. attacchi in plasma (plasma etching);

2. ion beam etching;

3. attacchi in plasma reattivo (RIE: Reactive Ion Etching).

7.2.1 Attacchi in plasma

Per quanto riguarda la produzione del plasma vale quanto detto nei paragrafi 6.4.1 e 2; nel caso in cui si voglia utilizzare il plasma per attaccare chimicamente una superficie dovremo scegliere un gas attivo (o una miscela di gas) in grado di reagire con le superfici stesse; i radicali liberi, contenuti nel plasma, sono le specie maggiormente reattive. Dovremo scegliere la miscela di gas in modo che il plasma contenga questi radicali e che i prodotti di reazione siano volatili e pertanto facilmente rimovibili dalle superfici attaccate.

Si scelgono in genere composti del carbonio con alogeni, che forniscono radicali alogenati altamente reattivi. Talvolta si utilizzano plasmi contenenti ossigeno; si può affermare, semplificando, che plasmi contenenti radicali fluorurati, sono più reattivi di plasmi ossidanti, che a loro volta, reagiscono maggiormente, nell'ordine di radicali contenenti bromo e cloro.

Per eseguire gli attacchi in plasma si utilizzano principalmente due tipi di reattore.

A) Reattore tunnel detto anche a caricamento volumetrico, (figura 2a). In questo tipo di reattore il plasma è separato dalle fette da una griglia cilindrica che costituisce il tunnel: il plasma è eccitato nel condensatore cilindrico costituito dalla parete esterna del reattore e dalla griglia.

Solo specie reattive con tempo di vita relativamente lungo raggiungono per diffusione la superficie delle fette senza avere peraltro una direzione preferenziale, ma con direzioni delle velocità sostanzialmente casuali; l'attacco che ne risulta ha caratteristiche di isotropicità. Per ossido e nitruro (e composti nitrurati non stechiometrici) si utilizza come gas attivo una miscela di ossigeno e tetrafluorometano (freon) CF_4 . Questo tipo di plasma, che in-

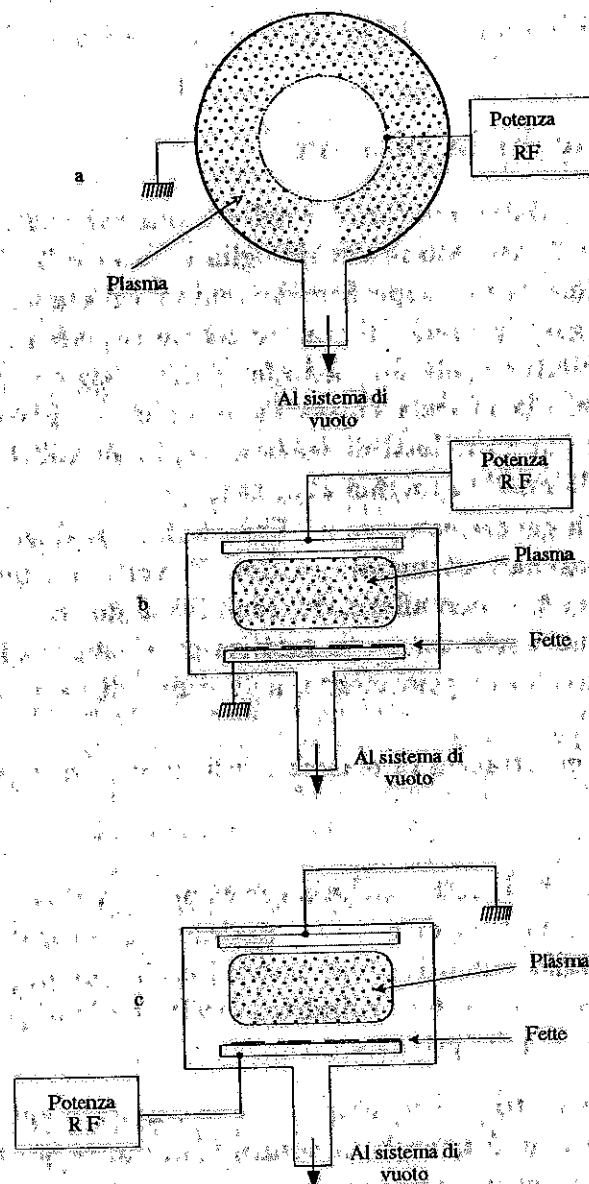
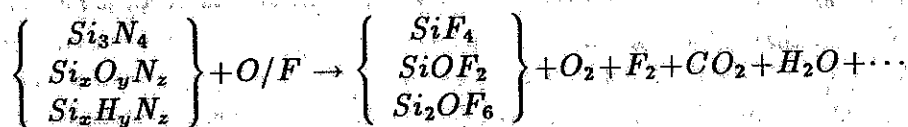
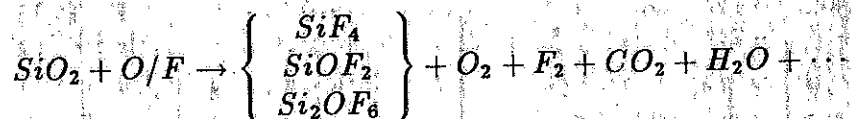


Figura 7.2: Reattori per attacchi dry: (a) reattore tunnel; (b) reattore planare; (c) reattore per RIE.

dicheremo con O/F , dà luogo alle reazioni:



B) Reattore planare in cui le fette, caricate in modo planare, sono a diretto contatto con il plasma (figura 2b); la chimica di attacco è diversa rispetto a quella del reattore tunnel: non si escludono contributi per urto (tipo sputtering); si ottiene un attacco anisotropo con pareti della zona incisa quasi verticali. I motivi dell'anisotropia sono:

- velocità dei reagenti con direzione preferenziale e bombardamento ionico direttivo delle fette;
- contributo di tipo "sputtering" al desorbimento dei prodotti di reazione;
- bombardamento ionico che favorisce la reazione creando per urto danneggiamenti localizzati che funzionano come siti di adsorbimento di specie chimiche.

Rimangono problemi dovuti alla possibile contaminazione da residui polimerici: infatti, a seconda della frazione molare di freon nella miscela di gas, si può avere attacco delle superfici o deposizione su di esse di composti polimerici fluorurati (tipo teflon) isolanti ed estremamente resistenti.

La resa del sistema planare, che produce attacco anisotropo, non è del tutto soddisfacente mentre il reattore a caricamento volumetrico ha una buona resa ma consente solo attacchi isotropi. Si noti che nonostante la sostanziale isotropia del processo, il reattore tunnel consente l'attacco efficiente del nitrato che è invece difficile con reazioni in fase liquida.

7.2.2 Ion beam etching

Si tratta di una applicazione del sistema di sputtering a cannone ionico descritto in 6.5. La fetta da attaccare è esposta al fascio ionico (prende il posto del bersaglio del sistema di sputtering); il fascio ionico determina l'ablazione del materiale da attaccare per mezzo di un meccanismo essenzialmente fisico (cessione di quantità di moto dallo ione agli atomi del bersaglio). Non si hanno contributi di attacco chimico con questa tecnica; si ottiene il plasma da gas nobili tipo argon, kripton, xenon. L'angolo di incidenza del fascio e l'energia degli ioni sono parametri di controllo del processo.

7.2.3 Reactive ion etching

È un processo di plasma etching in cui oltre all'attacco chimico il plasma esercita una notevole ablazione fisica sul bersaglio. Il reattore può essere di tipo planare con le fette appoggiate sull'elettrodo collegato all'alimentazione di potenza a radio frequenza (figura 2c). La geometria del sistema è tale che l'impedenza del partitore capacitico costituito da involucro - plasma - elettrodo, è maggiore per la capacità plasma - elettrodo, che è così sede di una caduta accelerante per gli ioni. Le pressioni del gas utilizzate (\approx mbar) sono molto minori che nel plasma etching. Si ottiene un attacco estremamente anisotropo.

Capitolo 8

DEPOSIZIONE CHIMICA DA FASE VAPORE (CVD)

8.1 Deposizione con metodi chimici

I vapori di un composto volatile, decomposti termicamente o per reazione con altri gas o vapori, sono in grado di depositare prodotti non volatili su un substrato talvolta opportunamente riscaldato.

Questo processo prende il nome di *deposizione chimica da fase vapore* (*Chemical Vapour Deposition, CVD*) ed è adatto per deporre isolanti, semiconduttori e, più raramente, metalli.

Le pressioni a cui si opera sono comprese tra pochi *mbar* e la pressione atmosferica.

Il processo di deposizione chimica da fase vapore può essere suddiviso nei seguenti passi:

- i gas reagenti e/o diluenti sono immessi nella camera di reazione;
- i gas interagiscono col substrato e sono adsorbiti su di esso;
- avvengono le reazioni chimiche alla base della formazione del film (talvolta le reazioni possono avvenire nella corrente gassosa e non in fase adsorbita);
- i prodotti residui sono desorbiti e rimossi dalla camera di reazione.

Le reazioni in fase adsorbita sono preferite a quelle in fase gassosa perché producono un film di qualità migliore; l'energia necessaria per la reazione deve essere fornita dall'esterno e può essere di tipo termico o applicata tramite campi elettrici o per irraggiamento con opportuna radiazione. La deposizione CVD implica sempre:

1. un processo di trasporto in fase gassosa;
2. una reazione superficiale.

In modo analogo al caso della ossidazione termica, la velocità complessiva della deposizione è dovuta al processo più lento tra quelli sopra elencati; in definitiva se la reazione in fase adsorbita [il trasporto dei reagenti nella corrente gassosa] è caratterizzata da una velocità minore dell'altro processo, diremo che la deposizione avviene in regime limitato dalla reazione [dal trasporto di massa].

Se la tecnica CVD è eseguita a basse pressioni, ciò che consente di ottenere deposizioni controllate dalla reazione superficiale più facilmente che a pressione atmosferica, si parla di LPCVD (Low Pressure CVD): la pressione ridotta favorisce la diffusione delle specie reattive nella camera di reazione.

Se si è interessati a processi che avvengono a temperature troppo basse perché la reazione superficiale abbia luogo a velocità accettabile, si può pensare di fornire energia alla specie chimica implicata nella CVD per mezzo di un campo elettrico a RF che trasforma il gas reagente in un plasma (che è molto più reattivo del vapore neutro anche a basse temperature). Questa variante prende il nome di *Plasma Enhanced CVD* (PECVD).

8.1.1 Descrizione dell'apparato per la deposizione CVD

Nella figura 1 è rappresentato un apparato per la deposizione CVD di tipo generale; tale apparato consente la riduzione della pressione necessaria per la LPCVD ed anche l'esecuzione di una PECVD per la presenza del generatore a radio frequenza che permette di accendere il plasma nel reattore.

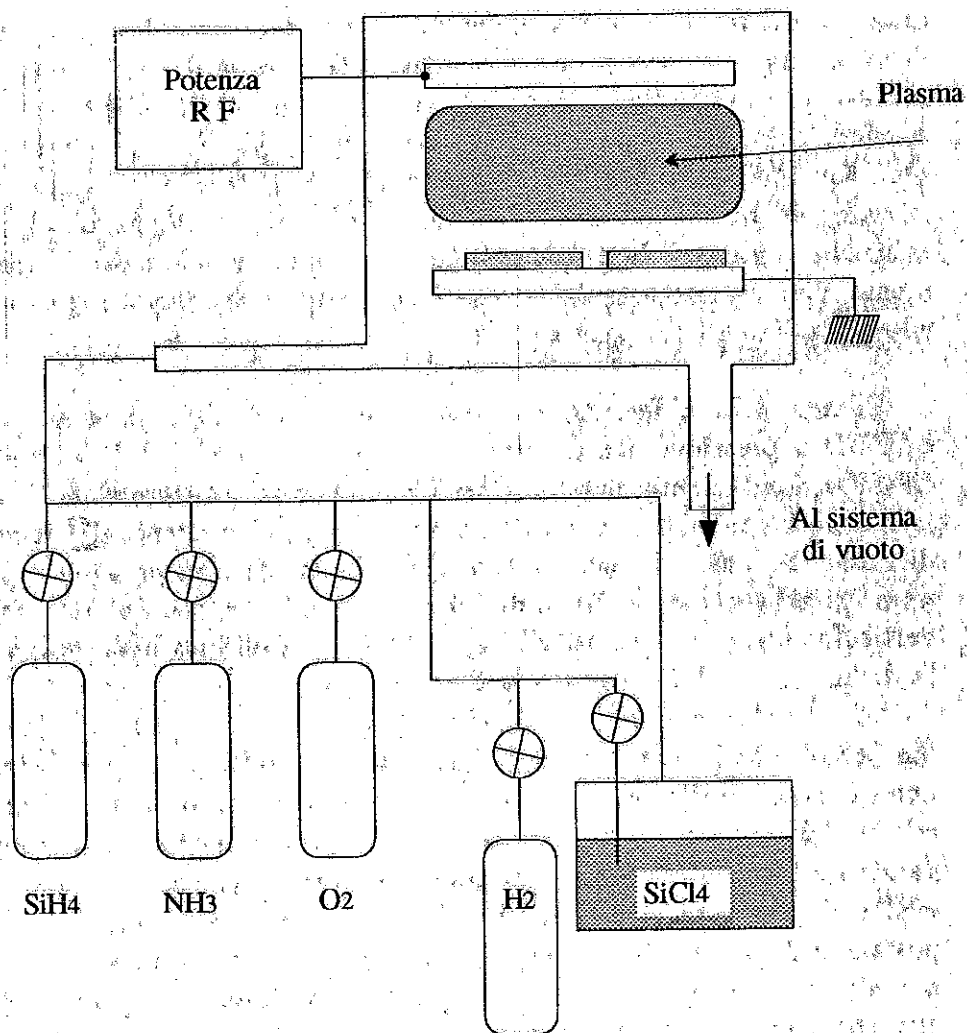


Figura 8.1: Schema dell'apparato per la deposizione CVD.

Il progetto della camera di reazione è in realtà assai differente nei vari casi. Una prima distinzione che conviene fare è tra apparato a parete calda ed apparato a parete fredda; se si usa un sistema di riscaldamento per fornire energia alla reazione, e se tale riscaldatore consiste di un avvolgimento posto esternamente alla camera di reazione (come avviene per esempio nel forno per ossidazione), anche la parete del reattore si scalda e per questo è essa stessa sede di deposizione del film. Questo inconveniente può essere limitato o fornendo energia per la reazione con metodi diversi da quello termico o, volendo riscaldare, utilizzando metodi di riscaldamento a radio frequenza o ad irraggiamento che non coinvolgano le pareti del reattore, ma solo il substrato ed eventualmente il suscettore.

Ci sono delle differenze di rilievo tra le camere di reazione nel caso di CVD a pressione atmosferica (talvolta detta anche APCVD) e di LPCVD, fondamentalmente legate al fatto che ad alta pressione la deposizione è controllata dal trasporto dei reagenti e risente del regime di flusso dei gas. Questo implica che i substrati non possano essere immessi nel reattore in modo da interagire col flusso (ad esempio posti verticalmente e ravvicinati gli uni agli altri), e che praticamente solo la disposizione planare lungo la corrente gassosa sia permessa. È immediato concludere che la resa per questi tipi di reattori è piuttosto bassa; nel caso invece di pressione ridotta la disposizione dei substrati non è influente sulla velocità di crescita, che è controllata dalla reazione superficiale, e pertanto possono essere adottate configurazioni di immagazzinamento più efficienti e che consentono rese maggiori. Nel caso di PECVD la camera di reazione è abbastanza simile alla camera di deposizione di un sistema di sputtering a RF a diodo o ad un sistema per attacchi in plasma; la differenza che deve essere notata rispetto allo sputtering è che non è necessario che si stabiliscano tensioni di accelerazione preferenziali verso un elettrodo (ottenute nel caso dello sputtering per mezzo di una opportuna rete di accordo del generatore di potenza). Si noti che per le CVD a pressione ridotta (processi controllati da reazione) è critico il valore della temperatura di reazione; in prima approssimazione la velocità di deposizione dipende dalla temperatura con legge tipo Arrhenius, ma ad alte temperature si possono avere incrementi significativi.