

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **048228**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.11.08(51) Int. Cl. **H01L 21/306** (2006.01)(21) Номер заявки
202393083(22) Дата подачи заявки
2023.10.24**(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН С АКТИВНЫМИ ОБЛАСТЯМИ ПЛАНАРНОГО ТРАНЗИСТОРА**(43) **2024.11.07**

(56) SU-A1-786715

(96) **2023/EA/0072 (BY) 2023.10.24**

SU-A1-1241938

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

US-A1-20020102852

**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
"БЕЛОРУССКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ" (BY)**

МАЛЫШЕВ С.А. и др. Влияние химической обработки поверхности кремния на зарядовые свойства границы раздела оксид диспрозия-кремний. В: "МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ", 5-я Международная научная конференция, 10-11 октября 2012 г, Минск, Беларусь, с. 51-53, с. 51

(72) Изобретатель:

RU-C2-2565380

**Снитовский Юрий Павлович,
Ловшенко Иван Юрьевич,
Стемпницкий Виктор Романович (BY)**

JPS-A-6464236

ДОСТАНКО А.П. Кафедра электронной техники и технологии - народному хозяйству республики Беларусь. ДОКЛАДЫ БГУИР, 2004, № 3, с. 5-17, с. 8

(57) Изобретение относится к электронной технике, в частности к технологии очистки поверхности пластин кремния или однослойных эпитаксиальных структур кремния со сформированными активными областями (эмиттера и базы) и вскрытыми к ним стандартными методами фотолитографии базовыми и эмиттерными окнами в слое диоксида кремния биполярных генераторных транзисторов. Изобретение обеспечивает удаление органических загрязнений с поверхности кремния в контактных окнах, а также позволяет изменить гидратный покров диоксида кремния, который является одной из основных причин неоднородности его поверхности, и повысить качество обработки поверхности кремния, покрытой диоксидом кремния, в контактных окнах. В способе обработки поверхности кремниевых пластин с активными областями пластины подвергают обработке в ванне с перекисно-аммиачным раствором, пропуская через него азот, прикладывая к пластинам низкочастотных колебаний и сообщая им вращение в горизонтальной плоскости с одновременным приданием возвратно-поступательного движения в вертикальной плоскости, причем перед пропуском через раствор азот нагревают до температуры кипения раствора, затем после полной десорбции примесей с пластин вытесняют рабочий раствор потоком воды и продолжают ее подачу до полной отмывки пластин, после чего повышают давление азота для вытеснения воды и производят его подачу до высыхания пластин, после высыхания пластин их подвергают вакуум-термической обработке, повторно проводят удаление органических загрязнений, а затем каждую пластину обрабатывают индивидуально в растворе плавиковой кислоты.

B1**048228****048228****B1**

Изобретение относится к технологии производства кремниевых полупроводниковых приборов и интегральных микросхем по планарной технологии, в частности для обработки пластин кремния или эпитаксиальных структур кремния со сформированными активными областями биполярного кремниевого генераторного транзистора (БГТ) в травителях, кислотах, растворителях, воде, и может быть использовано в других отраслях промышленности для обработки твердых тел.

Генераторные транзисторы (ГТ) с граничной частотой ($f_{гр}$) более 300 МГц относятся к группе СВЧ-транзисторов [1, с. 3]. ГТ предназначены для работы в генераторах (автогенераторах и усилителях мощности) гармонических колебаний радиочастот. Их главная особенность - функционирование в существенно нелинейных режимах с отсечкой коллекторного тока (классы В или С). Выходная мощность ($P_{вых}$) ГТ достаточно высока - до сотен ватт. Поэтому большое значение имеют вопросы энергопотребления.

Обеспечить приемлемые значения КПД транзисторов удается лишь в напряженных электрических режимах. Отсюда вытекает вторая особенность ГТ - значительные изменения токов и напряжений на переходах (вплоть до захода в предпробойную область) в течение периода колебания, усиливаемого или преобразуемого сигнала. Эти особенности и выделяют ГТ среди многих видов транзисторов разнообразного назначения, предъявляя ряд специфических требований к их параметрам, налагая определенные ограничения на режимы эксплуатации, влияя на характеристики надежности и т.д.

По конструктивно-технологическим признакам, определяющим свойства и области применения, современные СВЧ ГТ подразделяются на три группы: биполярные кремниевые генераторные транзисторы (БГТ); полевые кремниевые генераторные транзисторы со структурой затвора металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-транзисторы); полевые генераторные транзисторы на основе арсенида галлия с затвором в виде барьера Шоттки (ПГТ). В заявляемом изобретении речь идет только о БГТ.

СВЧ-транзисторы, в том числе мощные СВЧ-транзисторы, имеют преимущественно гребенчатую или многоэмиттерную структуру, однако технология их создания не отличается от обычной планарной технологии полупроводниковых приборов [2].

В качестве исходного материала для создания современных БГТ используется исключительно кремний [1, с. 4, 5].

В подавляющем большинстве случаев БГТ имеют структуру типа n-p-n. Так как более высокая подвижность электронов, чем дырок, в кремнии (1300 и 470 см²/(В·с) соответственно) обеспечивает меньшее время их дрейфа через базу с дырочной проводимостью, следовательно, и более высокую граничную частоту.

При разработке структуры БГТ приходится учитывать ряд требований к отдельным ее элементам, многие из которых, однако, носят противоречивый характер.

Для повышения выходной мощности желательно иметь большое поперечное сечение транзисторной структуры, что допускало бы работу с большими амплитудами тока коллектора. Однако увеличение площади коллекторного перехода ведет к росту емкости коллектора и ухудшению частотных свойств транзистора. Более высокое удельное сопротивление коллекторной области позволяет повысить допустимое напряжение на коллекторе, но вместе с тем возрастает и сопротивление тела коллектора, следовательно, увеличивается падение напряжения на нем и снижается КПД.

Для повышения граничной частоты (уменьшения времени дрейфа неосновных носителей) следует стремиться к созданию как можно тонкой базы. Но тогда возрастает сопротивление базы в поперечном направлении, служащее источником нежелательной обратной связи в транзисторе. Для исключения этого можно было бы снизить удельное сопротивление области базы. Для поддержания высокого коэффициента инжекции оно должно по крайней мере на два порядка превышать удельное сопротивление эмиттера.

Усилительные свойства транзистора тем лучше, чем больше отношение периметра эмиттера к площади структуры. Но делать эмиттер слишком узким нельзя, так как необходимо иметь контактную область достаточно большого размера для присоединения к ней проволочного вывода и т.д.

Успешное разрешение подобных противоречий стало возможным по мере разработки новых принципов и совершенствования новых технологических методов создания элементов транзисторных структур. Наибольшие успехи достигнуты благодаря использованию эпитаксиально-планарной технологии [1, с. 5]. Типичный вид эпитаксиально-планарного БГТ приведен в [1, с. 5, рис. 1.1]. Основу транзистора составляет монокристаллическая эпитаксиальная пленка n-n⁺ типа - тело будущего коллектора. Ее толстая сильнолегированная область n⁺ предназначена для создания невыпрямляющего (омического) контакта с металлическим электродом коллектора и обеспечивает малое сопротивление коллектора. Благодаря наличию тонкой высокоомной эпитаксиальной n-области достигается достаточно высокое пробивное напряжение коллектора. В этой же области диффузией акцепторной примеси (например, бора) формируется достаточно тонкая база с глубиной залегания плоского перехода коллектор-база около 1,5 мкм. В результате следующей операции - диффузии в базу донорной примеси (например, фосфора) - создается эмиттер транзистора с глубиной залегания перехода эмиттер-база около 1 мкм. Диффузионные операции чередуются с операциями окисления поверхности и вскрытия в окисле окон, что требуется для создания очередного электрода с помощью фотолитографических процессов.

Увеличение периметра эмиттера достигается изготовлением многоэмиттерных структур в виде гре-

бенки с зубцами, расположенными по одну или обе стороны от общей токоведущей дорожки [1, с. 6, рис. 1.2]. Все электроды транзистора имеют выход на поверхность кристалла в одной плоскости, что и обусловило название - планарная технология. Поверхность кристалла между электродами защищается от нежелательного воздействия окружающей среды стабильным слоем диоксида кремния, на поверхность которого напыляются контактные площадки и токоведущие дорожки, соединяемые с электродами структуры.

Оптимальные форма и размеры электродов, требуемая толщина диффузионных слоев и необходимая степень легирования электродов для каждого конкретного типа транзистора определяются исходя из совокупности требований, предъявляемых к его параметрам.

Для повышения выходной мощности, коэффициента усиления по мощности, граничной частоты необходимо уменьшать ширину эмиттерной области, а для повышения критического тока коллектора - использовать эпитаксиальные структуры с меньшим значением удельного сопротивления эпитаксиального слоя [3]. Критический ток коллектора позволяет оценить качество изготовления БГТ [1]: чем выше величина тока коллектора, тем выше качество их изготовления и выше коэффициент инжекции эмиттера.

К сожалению, реализация указанных принципиальных способов улучшения характеристик БГТ затруднительна вследствие ряда технологических проблем, а именно:

создание окон к базе и эмиттеру вследствие их малых размеров, (например, $\sim 1-1,5$ мкм) повышает требования к фотошаблонам и операциям фотолитографии и травления;

неодинаковая толщина диоксида кремния в эмиттерной и базовой областях транзистора, обуславливающая разные времена травления контактных окон, что создает трудности в удалении диоксида кремния из контактных окон и увеличивает вероятность закорачивания эмиттерного p-n-перехода материалом контакта;

снижение величины удельного сопротивления эпитаксиального слоя ведет к уменьшению пробивного напряжения коллектора и увеличению емкости коллектора.

Процессы очистки поверхности исходных пластин кремния и эпитаксиальных пленок от поверхностных загрязнений играют важное значение в производстве полупроводниковых приборов.

Поверхностные загрязнения можно классифицировать на молекулярные, ионные и атомные [4].

Молекулярными загрязнениями являются натуральные и синтетические смолы, воски и масла. Они остаются после механической обработки пластин и могут включать жировые загрязнения от пальцев и пленки, которые образуются под действием окружающей атмосферы или при хранении пластин. К этому классу относятся также остатки фоторезиста и органических растворителей. Слои молекулярных загрязнений закрепляются на поверхности пластины кремния за счет слабых электростатических сил.

На кремниевых структурах, особенно на МДП-структурах с чувствительной поверхностью, органические загрязнения могут вызвать поляризацию и полярный дрейф в результате переноса протонов. Поэтому удаление молекулярных загрязнений с поверхности кремниевых пластин должно являться первой ступенью в процессе очистки.

Ионные загрязнения наблюдаются после травления в содержащих фтороводород или щелочь травителях. И даже после тщательной промывки в деионизованной воде могут задерживаться на поверхности пластин кремния вследствие физической адсорбции и хемосорбции. Удаление хемосорбированных ионов является процессом значительно более трудным, чем удаление ионов, осаждающихся на поверхности под воздействием физических сил.

Из ионных загрязнений особенно вредное воздействие оказывают ионы щелочных металлов, поскольку они могут перемещаться под воздействием электрического поля или при повышенных температурах, вызывая образование инверсионных слоев, возникновение поверхностной утечки при работе прибора или другие виды нестабильности параметров.

При выращивании кремниевых эпитаксиальных слоев видимые остатки загрязнений приводят к образованию двойников, дислокаций, дефектов упаковки и другим дефектам кристаллов.

К атомным загрязнениям на поверхности кремния относятся в основном тяжелые металлы (Au, Ag, Cu). Их источниками являются примеси в травителях для кремния. Удаление данного вида загрязнений обычно требует применения реактивов, которые растворяют металлы и связывают их в комплекс, предотвращая повторное осаждение из раствора. Поскольку загрязненная поверхность обычно содержит все три типа загрязнений, то необходимо в первую очередь удалить значительные органические остатки, маскирующие поверхность, а затем остаточные ионные и атомные загрязнения.

Известен способ очистки полупроводниковых пластин, включающий операции предварительной отмывки, гидромеханической обработки, сушку на центрифуге, снятие диоксида кремния, промывку в воде, ультразвуковую обработку, повторную промывку и сушку [4].

Недостатком способа является большая длительность.

Известен способ очистки твердых тел посредством ультразвука и пропусканием через воду, в которой происходит обработка газообразного азота [5]. При этом способе эффективность очистки повышается за счет усиления кавитационного воздействия ультразвука действием пузырьков азота, не растворяющегося в растворах щелочей и других растворителях.

Однако этот способ неприемлем в тех случаях, когда необходимо нагревать жидкие химически аг-

рессивные среды до температуры кипения, в которых обрабатываются полупроводниковые пластины, так как пьезоэлементы источника ультразвуковых волн быстро выходят из строя.

Во-вторых, ультразвуковые колебания создают шумы в пределах 80-90 дБ, что оказывает вредное влияние на обслуживающий персонал и требует изоляции ультразвуковых установок в отдельных помещениях.

В-третьих, отдельные загрязняющие элементы, отрываясь от поверхности пластин, не увлекаются жидкостью, а перераспределяются по поверхности пластин, так как статическое положение обрабатываемых пластин и жидкости не позволяет жидкости уносить их от поверхности раздела фаз твердое тело-жидкость.

В-четвертых, способ несовершенен, так как требует удаления жидкости, в которой происходила очистка с поверхности пластин другими способами.

Из известных технических решений наиболее близким к предлагаемому является способ обработки полупроводниковых пластин и устройство для его осуществления [6], включающий погружение исходных пластин кремния в ванну с азотной кислотой и пропускание через нее очищенного осушенного воздуха, при этом к пластинам прикладывают низкочастотные колебания и сообщают им вращение в горизонтальной плоскости с одновременным приданием возвратно-поступательного движения в вертикальной плоскости. Другое отличие состоит в том, что перед пропусканием через азотную кислоту очищенный осушенный воздух нагревают до температуры кипения азотной кислоты, затем после полной десорбции примесей с пластин вытесняют азотную кислоту потоком деионизованной воды и продолжают ее подачу до полной отмывки пластин, после чего повышают давление очищенного осушенного воздуха для вытеснения воды и производят его подачу до высыхания пластин.

В-третьих, устройство для осуществления способа [6] состоит из ванны, заполненной азотной кислотой и установленной в ней кассеты для крепления пластин кремния, причем ванна выполнена в виде герметичной камеры, снабженной крышкой-отражателем, связанной с атмосферой дросселирующими отверстиями, в донной части которой установлен осевой вал и образована полузамкнутая полость, сообщающаяся с камерой посредством сопел, оси которых наклонены под углом к горизонтальной плоскости, а кассета выполнена в виде двух параллельных перфорированных дисков, посаженных на вал, в нижнем из которых встроена крыльчатка.

Азотная кислота выбрана в качестве рабочей жидкости, поскольку она является сильным окислителем, разрушающим большую часть органических и неорганических веществ, находящихся в виде скопленных атомов на поверхности исходных пластин кремния.

При этом способе эффективность очистки исходных пластин кремния повышается, во-первых, за счет смены азотной кислоты у поверхности обрабатываемых пластин кремния и ее интенсивного перемешивания (за счет прикладывания к пластинам низкочастотных колебаний и придания им вращения в горизонтальной плоскости и возвратно-поступательного движения в вертикальной плоскости, а также за счет пропускания через азотную кислоту нагретого осушенного воздуха) - очистки от загрязнений и подачи чистой азотной кислоты.

Во-вторых, за счет вытеснения азотной кислоты потоком воды - "полная" очистка за счет удаления отработанной азотной кислоты.

В-третьих, кавитации (т.е. пузырьки горячего воздуха расширяются и лопаются, ударяют в пластины кремния, приводя их в колебательное движение), захватывают частицы (загрязняющие элементы) и уносят их к поверхности жидкости.

В-четвертых, за счет химического действия азотной кислоты - окисления пластин кремния, комплексообразования.

Кроме того, азотная кислота не загрязняется примесями, экстрагируемыми с поверхности материала кассеты, исключается влияние относительной влажности 42%. Установлено, что естественный диоксид кремния на воздухе растет послойно, причем на высоколегированной n^+ -области кремниевой пластины рост естественного диоксида кремния происходит значительно быстрее, чем на n - и p^+ -областях.

В работе [7, с. 172, фиг. 10] также приведены зависимости толщины естественного диоксида кремния в зависимости от времени погружения кремниевых пластин в сверхчистую воду при комнатной температуре для трех различных концентраций растворенного кислорода: 9 ppm, 0,6 ppm, 0,04 ppm. Показано, что толщина естественного диоксида кремния монотонно увеличивается на n -области кремния с увеличением времени обработки и концентрации растворенного кислорода. Установлено, что начальный рост естественного диоксида кремния на n^+ -области происходит быстрее, чем на n -области, но при достижении толщины 10 \AA дальнейшего роста толщины диоксида не наблюдается. Было показано, что уменьшение концентрации растворенного кислорода подавляет рост естественного диоксида кремния в чистой воде. В работе [7, с. 172-173], однако, показано, что наличие естественного диоксида кремния приводит и к ухудшению качества роста пленок [7, с. 169, фиг. 6], высокоселективного реактивного травления и высокоселективного осаждения пленок, таких как осаждение Si, Ge и Al. Практически, рост пленок высокого качества и селективное осаждение в отверстия невозможны, если на поверхности "голово" кремния имеется естественный диоксид кремния. Более того, наличие естественного диоксида кремния в значительной степени ухудшает качество контактов "металл-кремний", таких как омический кон-

такт или контакт Шоттки. Таким образом, устранение естественного оксида необходимо перед последующей обработкой.

Вышеизложенные требования, особенно сверхчистые поверхности пластин, указывают на то, что пластины кремния должны обрабатываться исключительно изолированно от воздуха в любое время в замкнутой системе изготовления (*closed manufacturing system*) (см. также [7, с. 172-173; 8, с. 180; 9]). Пластины обрабатываются и транспортируются в среде азота от заключительной стадии влажной химической очистки, такой как очистка в разбавленной плавиковой кислоте и промывка в сверхчистой воде, до загрузки пластин в оборудование для обработки посредством транспортировки пластин в чистом азоте. Благодаря такой процедуре обработки пластин полностью подавляются рост собственного оксида и адсорбция молекул примеси даже на поверхности n^+ -подложки, что приводит к созданию идеального контакта металл-кремний благодаря последовательной превосходной технологии металлизации без какой-либо термообработки.

Показано [7, с. 173, фиг. 11], что достигается значительное снижение контактного сопротивления системы Al/n^+Si (вплоть до $0,4 \mu\Omega\text{-cm}^2$) и его флуктуаций без термообработки в процессе, в котором пластины кремния обрабатываются исключительно изолированно от воздуха в замкнутой системе изготовления, заполненной азотом. Видно, однако, [7, с. 173, фиг. 11], что контактное сопротивление и его флуктуации ухудшаются при воздействии воздуха на поверхность пластин после процедуры влажной очистки и сушки с использованием в качестве газа азота.

Таким образом, принципиально важно точно контролировать момент окончания травления диоксида кремния в окнах. Проблема обеспечения высокой чувствительности определения момента окончания травления диоксида кремния является серьезной, так как суммарная площадь областей контактов к кремнию по отношению к площади пластины может составлять лишь 1-2% [10]. При этом, однако, и дальнейшее повышение плотности компоновки элементов при разработке сверхбольших и сверхскоростных интегральных схем (ИС) сдерживается прежде всего увеличением погонного сопротивления межсоединений, обусловленного малой их шириной, и высокими переходными сопротивлениями омических контактов металл-полупроводник, обусловленными субмикронными размерами контактных окон. В результате сильно ограничивается быстроедействие ИС увеличением постоянной RC-цепей [11].

Второй недостаток состоит в том, что пропускание нагретого осушенного очищенного воздуха через азотную кислоту в силу наличия в воздухе кислорода (как бы его не осушали и не очищали!) также приведет к окислению поверхности кремния в контактных окнах к эмиттеру и базе.

Если исходить из вопроса о чистоте поверхности, то третьим недостатком этого способа является то, что диоксид кремния, остающийся в контактных окнах, содержит в своем составе структурную воду, и на его поверхности всегда присутствуют гидроксильные группы, температурные границы удаления которых достаточно высоки. Помимо этих "примесей", свойственных самой природе окислов, на поверхности всегда присутствуют разнообразные адсорбционные органические загрязнения (контакт с атмосферой, пары смазки и т.д.) [12, с. 329], что требует дополнительных обработок пластин кремния с активными областями БГТ.

Качество окончательной обработки поверхностей кремниевых пластин существенно при изготовлении металлических пленок, используемых в качестве (омических) невыпрямляющих контактов к мелкозалегающим p - n -переходам к активным областям (эмиттера и базы) БГТ. В качестве материала при изготовлении металлических пленок для создания тонкопленочного невыпрямляющего контакта к областям n - и p -проводимости кремния широко используется, например, молибден в многослойной системе Mo/Al [13, 14].

Задачей настоящего изобретения является улучшение качества обработки кремниевых пластин с активными областями планарного транзистора со вскрытыми в диоксиде кремния методами фотолитографии базовыми и эмиттерными окнами для повышения надежности контакта путем снижения контактного сопротивления.

Эта задача достигается тем, что в способе обработки полупроводниковых пластин (пластин кремния марки КЭФ-20 ориентации (100)), включающем погружение пластин в ванну с рабочей жидкостью (с азотной кислотой) и пропускание через нее газа (очищенного осушенного воздуха) вместо пластин КЭФ-20 ориентации (100) используют кремниевые однослойные эпитаксиальные структуры 5 КЭФ 1,0/400 ЭКЭС 0,01, ориентированные параллельно плоскости (111), со сформированными активными областями (базы и эмиттера) БГТ в эпитаксиальном слое и вскрытыми в слое диоксида кремния стандартными методами фотолитографии базовыми и эмиттерными окнами (далее пластины), которые погружают в ванну с перекисно-аммиачным раствором и пропускают через него газ (очищенный осушенный азот), к пластинам прикладывают низкочастотные колебания и сообщают им вращение в горизонтальной плоскости с одновременным приданием возвратно-поступательного движения в вертикальной плоскости. Другое отличие состоит в том, что перед пропусканием через перекисно-аммиачный раствор осушенный азот нагревают до температуры кипения раствора, затем после полной десорбции примесей с пластин вытесняют перекисно-аммиачный раствор потоком деионизованной воды марки А и продолжают ее подачу до полной отмывки пластин, после чего повышают давление очищенного азота для вытеснения воды и производят его подачу до высыхания пластин.

Кроме того, решение поставленной задачи достигается и тем, что выполнение способа осуществляют в известном устройстве, например, по а.с. [6].

Первой технологической операцией новой технологии является удаление органических загрязнений с поверхности пластин. Поверхность пластин подвергают химической обработке в перекисно-аммиачном растворе в соотношении H_2O_2 , H_2O , NH_4OH , равном 3:3:7. Очищающее действие этого раствора основано на способности окислять органические загрязнения и удалять их с поверхности.

Окисляющее действие происходит, скорее всего, за счет образования атомарного кислорода O вследствие разложения перекиси водорода непосредственно на поверхности кремния или SiO_2 (диоксида кремния) [4]. Повышение температуры и присутствие гидрата окиси аммония ускоряют процесс разложения. Помимо основного действия, гидрат окиси аммония (NH_4OH) связывает в комплексы соединения некоторых металлов I и II группы Cu , Ag , Ni , Co , Cd [4].

Первичная обработка в перекисно-аммиачном растворе перед загрузкой пластин в вакуумную камеру позволяет обезжирить пластины, удалить поверхностные загрязнения, остающиеся в контактных окнах после их получения методом стандартной фотолитографии и жидкостного травления, а также металлоиды.

После процесса удаления поверхностных загрязнений на поверхности пластин, в частности в контактных окнах, остается еще значительное количество микроскопических загрязнений. Все окислы содержат в своем составе структурную воду [12, с. 111; 15]. Вода может входить в решетку окисла как в виде OH -групп, так и в виде молекул - гидраты и оксигидраты. Гидратный покров окисла является одной из основных причин неоднородности его поверхности. В силу взаимосвязи молекулярных и электронных процессов на поверхности состояние гидратного покрова косвенно оказывает влияние и на электрофизические параметры поверхности окисного полупроводника или полупроводника, покрытого окисной пленкой [12, с. 112].

Поэтому после высыхания пластин их подвергают вакуум-термической обработке (отжиг в вакууме) - выдерживают 30-50 мин в вакууме от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ Па при $220-350^\circ C$. При отжиге пластин в вакууме проявляется "капиллярный эффект": за счет возникновения растягивающих напряжений в пленке диоксида кремния [12] происходит увеличение размера пор. Поэтому десорбция молекул H_2O из них и загрязняющих элементов, имеющих различную природу, происходит наиболее эффективно. Кроме этого, нагрев и выдержка пластин в вакууме в указанных выше режимах отжига придают новое качество поверхности кремния с пленкой диоксида кремния: переводит ее в другую квазиаморфную структуру типа кварца [16, 17].

Поскольку в процессе вакуум-термической обработки пластин в вакуумной камере имеется достаточное количество адсорбированных, преимущественно органических примесей (C , CO_2 , CO и др.), находящихся на поверхности вакуумной камеры и осаждающихся на пластинах в процессе обработки, их повторно обрабатывают в перекисно-аммиачном растворе, как описано выше.

Следующей операцией в предлагаемой технологии является финишная обработка пластин в 1% растворе плавиковой кислоты, которая необходима для удаления моноатомного слоя пленки диоксида кремния, остающегося в контактных окнах к эмиттеру и базе БГТ, а вместе с пленкой и содержащихся в ней остатков загрязнений.

Поскольку вакуум-термическая обработка пластин переводит пленку диоксида кремния в другую квазиаморфную структуру типа кварца, то при последующей химической обработке в растворе плавиковой кислоты она распадается и легко протравливается, поскольку кислота проникает глубоко в поры пленки диоксида кремния, увеличивает их диаметр и эффективно протравливает ее в контактных окнах.

Окончательной операцией является промывка в деионизованной воде и сушка на центрифуге.

Выполнение способа осуществляют следующим образом.

Кассету с кремниевыми пластинами со сформированными активными областями (базы и эмиттера БГТ) в эпитаксиальном слое и вскрытыми в слое диоксида кремния стандартными методами фотолитографии базовыми и эмиттерными окнами загружают в ванну, в которую заливают перекисно-аммиачный раствор, далее пропускают азот через ванну с раствором, доводят его расход до необходимой величины и нагревают до заданной температуры. Поступающий газ производит давление и вращает кассету с пластинами. Частично пузырьки горячего азота, поднимаясь вверх, расширяются и лопаются, ударяют в пластины, приводя их в колебательные движения, захватывают частицы (загрязняющие элементы) и уносят к поверхности жидкости. Кассета с пластинами совершает вертикальное возвратно-поступательное движение.

После окончания процесса обработки в перекисно-аммиачном растворе открывают клапан для подачи деионизованной воды, которая, поступая, по пути смешивается с азотом и проникает под давлением в ванну и вытесняет химический раствор в слив. При этом вращение кассеты и ее поступательно-возвратное движение продолжают в течение всего процесса отмывки в воде, нагретой газом до температуры кипения. Вследствие повышенного давления в ванне температура кипения жидкости в ванне, в частности воды, повышается.

После окончания процесса отмывки воду перекрывают, и она под действием избыточного давления нагретого азота быстро удаляется из ванны, одновременно увеличивается расход нагретого азота. Кассе-

та под большим давлением газа приподнимается вверх и набирает обороты. Пластины подвергаются сушке под действием центробежных сил, испарения воды и удалением паров из ванны под действием горячего азота. Кассета с пластинами извлекается из ванны, и пластины сразу же передают на следующую операцию - вакуум-термическую обработку. При этом пластины нагревают в вакууме от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ Па до 220-350°C и выдерживают при этой температуре 30-50 мин, используя вакуумную камеру установки, например, УРМЗ.279.017.

Далее пластины сразу же извлекают из вакуумной установки и повторно обрабатывают в перекисно-аммиачном растворе тем же методом, как и до вакуум-термической обработки. После сушки пластины хранятся в устройстве в атмосфере очищенного осушенного азота.

После извлечения кассеты с пластинами из ванны только одна пластина сразу же извлекается из кассеты пинцетом и поступает на финишную обработку в растворе плавиковой кислоты, а другие хранятся в устройстве в атмосфере осушенного азота. После окончания процесса обработки в плавиковой кислоте пластину промывают в деионизованной воде и сушат на центрифуге. После окончания процесса сушки пластину передают на следующую операцию. Затем вышеприведенную процедуру повторяют для каждой в отдельности из оставшихся пластин в кассете.

Если необходимо, то все обработанные пластины в растворе плавиковой кислоты после промывки в деионизованной воде и сушки на центрифуге можно хранить в устройстве в атмосфере азота.

Сущность изобретения подтверждается следующим примером.

Обработке подвергались кремниевые однослойные эпитаксиальные структуры марки 5 КЭФ 1,0/400 ЭКЭС 0,01, ориентированные параллельно плоскости (111) со сформированными активными областями (базы и эмиттера) БГТ в тонкой эпитаксиальной n-области (в дальнейшем пластины кремния) и вскрытыми стандартными методами фотолитографии в слое диоксида кремния базовыми и эмиттерными окнами.

Первая операция предлагаемой технологии обработки пластин проводилась в перекисно-аммиачном растворе $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 3:3:7$ (3 мас.ч. аммиака, 3 мас.ч. перекиси водорода, 7 мас.ч. воды). При этом используют аммиак водный особой чистоты, водный 30-35%-ный раствор перекиси водорода особой чистоты (рН раствора ≤ 10) [18] и деионизованную воду марки А.

Пластины (в количестве 7 шт.) устанавливают в кассету, закрепляют в ванне, заполняют ванну перекисно-аммиачным раствором до контрольного сливного отверстия, закрывают крышку с отражателем брызг и подают очищенный осушенный азот, расход которого доводится до необходимой величины (давление 1761,2-1956,9 ГПа). Азот нагревают электрическим нагревательным устройством до температуры кипения раствора 70-90°C. Число оборотов кассеты достигает 80-90 об/мин. Диапазон колебаний полупроводниковой пластины под действием нагретого азота в перекисно-аммиачном растворе составляет 500-1500 Гц. Время обработки 4-5 мин. Затем перекисно-аммиачный раствор удаляют из ванны потоком воды и азота через верхнее контрольное сливное отверстие в течение 10-12 мин. В воде отмывают пластины в течение 4-5 мин. Давление азота и температура остаются неизменными. После окончания промывки в воде увеличивают расход азота (давление 2739,6-2935,3 ГПа), а температуру до 95°C. Скорость вращения кассеты с пластинами повышают при этом до 1500-1800 об/мин и осуществляют сушку пластин. Время сушки 25-30 с. Кассета с пластинами извлекается из ванны и пластины сразу передают на вторую операцию - вакуум-термическую обработку (отжиг пластин в вакууме).

Пластины извлекаются из кассеты пинцетом и закрепляются на карусели (металлическом подложкодержателе) планарной стороной вверх в вакуумной камере установки УРМЗ.279.017. Высокий вакуум в камере составляет $1 \cdot 10^{-4}$ Па. Отжиг пластин в вакууме осуществляют инфракрасной лампой КГ-200-1000. Время выдержки при 280°C составляет 40 мин. Скорость вращения карусели примерно 40-60 об/мин.

После окончания вакуум-термической обработки повторяют процесс химической обработки пластин, который проводится аналогично первой операции.

Причем после сушки пластин они не извлекаются из кассеты, а хранятся в устройстве по а.с. [6] в атмосфере очищенного осушенного азота, который подается в ванну с кассетой, что позволяет исключить влияние внешней среды на обработанные пластины.

Следующей операцией в предлагаемой технологии является удаление собственного диоксида кремния с поверхности каждой отдельной пластины кремния в контактных окнах путем травления в растворе 1%-ной плавиковой кислоты в течение 5 с без подогрева с последующей промывкой в деионизованной воде марки А и сушкой на центрифуге 25-30 с. Для этого сначала извлекается одна пластина пинцетом из кассеты и подвергается травлению в растворе 1%-ной плавиковой кислоты с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой на центрифуге, потом вторая и т.д.

Это позволяет сразу передать первую пластину на следующую операцию - нанесение металла - для проведения контрольного процесса создания омических контактов или опять пинцетом загрузить в кассету устройства по а.с. [6] для хранения в среде очищенного осушенного азота.

Одним из самых важных критериев качества материала металлизации полупроводниковых приборов является малость и стабильность по величине переходного сопротивления контакта металл-

полупроводник и линейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) контакта. Поэтому проводились исследования этих величин путем измерений переходного сопротивления между материалом наносимой металлизации и кремнием р- и n-типа проводимости. Измерения проводились с помощью метода "переноса зонда" [19].

Оценивалось качество очистки по величине контактного сопротивления R_k контактов молибдена к кремнию на тестовых структурах, а также по параметрам СВЧ-транзисторов, созданных на пластинах, прошедших обработку контактных окон по предлагаемому и известному способам. Точность измерения R_k составляла $\pm 0,005$ Ом.

Для оценки контактного сопротивления к кремнию р-типа проводимости использовали тестовый фотошаблон, при помощи которого на контрольной кремниевой пластине, которая легирована до поверхностной концентрации $\sim 10^{20}$ см⁻³ и окислена в том же технологическом процессе, что и рабочая пластина с базой, были вскрыты в окисле четыре прямоугольных контактных окна размером 105×400 мкм (площадь $42 \cdot 10^{-5}$ см²) стандартными методами фотолитографии и жидкостного травления и расположенных над ними контактных площадок из алюминия с подслоем молибдена. Аналогична методика вскрытия четырех контактных окон для кремния n-типа проводимости с той лишь разницей, что контрольную пластину легируют до поверхностной концентрации 10^{20} - 10^{21} см⁻³ и окисляют в том же процессе, что и рабочую пластину с эмиттером.

Следует отметить, однако, что электрические измерения оказываются более чувствительными к изменению границы раздела контактов, поскольку для изменения механизма токопереноса достаточно перестройки электронной структуры одного-двух монослоев на границе раздела молибден-кремний, а для устойчивой идентификации образующейся новой фазы, например, методом электронной дифракции необходимо наличие 10-20 атомных слоев вещества [20]. Кроме того, наносили пленки молибдена и алюминия на все изготовленные образцы одновременно в одном процессе без разгерметизации вакуумной установки. Это позволило не учитывать вклад контактного сопротивления системы Al-Mo и сопротивления Mo в общее сопротивление системы Al-Mo-Si, так как этот вклад одинаков для всех образцов.

Таким образом, процесс создания контактов на контрольных образцах был максимально приближен к процессу создания контактов на транзисторных структурах.

Измерение параметров БГТ-транзисторов на пластинах: сопротивление перехода эмиттер-база в статическом $R_{э-б \text{ стат}}$ и динамическом $R_{э-б \text{ дин}}$ режимах, сопротивление эмиттера $R_э$ и постоянную времени цепи обратной связи на высокой частоте τ_k проводили в специальных режимах измерения.

В таблице представлены результаты экспериментов, в результате которых установлено, что величина R_k системы Al/Mo-Si зависит от вида и последовательности операций подготовки поверхности пластин кремния перед нанесением пленки Mo.

Данные, представленные в таблице, показывают, что минимальная величина переходного сопротивления контактов R_k к базе (система Al/Mo-pSi) и к эмиттеру (система Al/Mo-nSi) БГТ достигается для транзисторов, изготовленных на пластинах, прошедших обработку по новой (предлагаемой) технологии, нежели для приборов, изготовленных по известному, что подтверждает улучшение качества обработки пластин по предлагаемой технологии. При этом ВАХ контактов были линейными и симметричными относительно начала координат, т.е. контакты были омическими.

Получение стабильного низкоомного надежного контакта Al/Mo-металлизации к кремнию позволяет улучшить параметры БГТ: снизить сопротивление перехода эмиттер-база в статическом $R_{э-б \text{ стат}}$ и динамическом $R_{э-б \text{ дин}}$ режимах в 1,5-2,4 и 1,5-3,2 раза, сопротивление эмиттера $R_э$ в 2,2 раза и постоянную времени цепи обратной связи на высокой частоте τ_k в 1,5 раза. В то же самое время энергетические параметры транзисторов [1] (процесс 5) - коэффициент усиления по мощности $K_{вр}$, выходная мощность $P_{вых}$, коэффициент полезного действия коллектора η_k будут иметь большие запасы, чем транзисторы в процессах 1-4, что обусловлено снижением потерь в омических контактах металл-полупроводник за счет снижения переходного сопротивления контактов [3, 21].

Технологическая обработка поверхности пластин в контактных окнах

Процесс	Вид обработки	R _к систем, Ом		
		Al/Mo-pSi	Al/Mo-nSi	Примечание
1	Химический - путем погружения кассеты с пластинами в ванну, выполненную в виде герметичной камеры, заполненной смесью H ₂ O ₂ :NH ₄ OH:H ₂ O = 3:3:7 к пластинам прикладывают низкочастотные колебания и сообщают им вращение в горизонтальной и возвратно-поступательное движение в вертикальной плоскости, перед пропуском через смесь азот нагревают до температуры ее кипения, затем после полной десорбции примесей с пластин вытесняют смесь потоком воды и продолжают ее подачу до полной отмычки пластин, после чего повышают давление азота для вытеснения воды и продолжают его подачу до высыхания пластин	0,16	0,11	Известный способ
2	Первый процесс + финишная обработка в 1 %-ном растворе HF	0,09	0,06	Известный способ
3	Выдержка пластин 40 мин в вакууме 10 ⁻⁴ Па при 280 °С	0,14	0,10	Известный способ
4	Первый + третий процессы	0,10	0,07	Известный способ
5	Первый + третий + второй процессы	0,055	0,03	Известный способ

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с известными позволяет улучшить качество обработки кремниевых пластин с активными областями за счет реконструкции поверхности кремния в контактных окнах к эмиттеру и базе при очистке, что позволяет целенаправленно изменять свойства границы металл-диоксид кремния, создавать тесный контакт и в конечном счете улучшать параметры биполярных генераторных транзисторов.

Источники информации:

1. Зайцев А.А., Савельев Ю.Н. Генераторные СВЧ-транзисторы. – М.: Радио и связь, 1985. – 48 с.
2. Мазель Е.З., Пресс Р.П. Планарная технология кремниевых приборов. – М.: Энергия, 1974. – С. 10, 12–19.
3. Кремниевые планарные транзисторы / Под ред. ред. А.Я. Федотова. – М.: Сов. радио, 1973. – С. 236–263.
4. Бакулина М.И. и др. Очистка пластин кремния перед первым окислением // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. - 1974. – Вып. 8(90). – С. 86–93.
5. А. с. СССР 110517, МПК Н 01L 21/306, 1958.
6. А. с. СССР 786715, МПК Н 01L 21/306, 2012.
7. Ohmi, T. Ultraclean processing // Microelectronic Engineering. – 1991. – Vol. 10, № 3–4. – P. 163–176.
8. Ohmi, T., Shibata T. Requirement of CAM in IC technology // Microelectronic Engineering. – 1991. – Vol. 10, № 3–4. – P. 177–196.
9. Снитовский Ю.П. Очистка поверхности пластин кремния жидкостным травлением для замкнутой системы изготовления в технологии ИС // Микроэлектроника. – 2001. – Т. 30, № 3. – С. 223–227.
10. Орликовский А.А. Плазменные процессы в микро- и нанозлектронике. Ч. I. Реактивное и ионное травление // Микроэлектроника. – 1999. – Т. 28, № 5. – С. 344–362.
11. Елинсон М.И., Суханов А.А. Проблемы межсоединений в современной микроэлектронике // Микроэлектроника. – 1984. – Т. 13, № 3. – С. 179–195.
12. Киселев В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970. – С. 111–126, 160–216, 329.
13. Лихтман А.Е., Донишев Б.Г. Многослойные контактные системы транзисторных структур: Обзоры по электронной технике. – М.: ЦНИИ "Электроника", 1969. – 54 с. (Сер. 2. Полупроводниковые приборы. Вып. 6).
14. Акцентованная заявка (патент) Японии номер JP 51–11473, МПК Н 01 L 29/46, опубл. 12.04.1976.
15. Минаев В.С. и др. Полимерно–полиморфоидная природа жидкой и стеклообразной H₂O // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2005. – № 1. – С. 4–11.
16. Емельянов А.В. Граница раздела – ключ к построению приборов функциональной электроники // Электрон. промышленность. – 1983. – № 8. – С. 37–42.
17. Румак Н.В., Заико А.Ф. Изучение неоднородности строения термических пленок SiO₂ методом полного внешнего отражения рентгеновских лучей // Весцы АН БССР. – Сер. фізіка-тэхнічных навук. – 1985. – № 1. – С. 28–32.
18. Старшинов И.П. Состав перекисно-аммиачных смесей для очистки поверхности кремния // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 1985. – Вып. 1(174). – С. 66–71.
19. Нисков В.Я., Задэ В.В., Зайцева А.К., Стрельцова В.И. Измерение переходного сопротивления контактов на тонких слоях полупроводника // Приборы и техника эксперимента. – 1971. – 2. – С. 240–242.
20. Гурский Л.И. и др. Структура и электрические свойства переходного слоя системы молибден–кремний // Электрон. техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. - 1985. - Вып. 2(175). -С. 94-102.
21. Тагер А.С. Перспективные направления полупроводниковой электроники СВЧ // Литовский физический сборник. – 1981. – Т. 21, № 4. – С. 24–43.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ обработки кремниевых пластин с активными областями, при котором удаляют органические загрязнения путем погружения пластин в ванну с перекисно-аммиачным раствором в соотношении H₂O₂:NH₄OH:H₂O, равном 3:3:7, и пропускания через раствор азота, прикладывают к пластинам низкочастотные колебания и сообщают им вращение в горизонтальной плоскости с одновременным приданием возвратно-поступательного движения в вертикальной плоскости, причем перед пропуском азота через раствор азот нагревают до температуры кипения раствора, затем после полной десорбции примесей с пластин вытесняют раствор потоком воды марки А и продолжают ее подачу до полной отмывки пластин,

повышают давление азота для вытеснения воды марки А и подают азот до высыхания пластин, после высыхания пластин их выдерживают в течение 30-50 мин в вакууме от $4 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ Па до 220-350°C и повторно проводят процесс удаления органических загрязнений с поверхности пластин, а после высыхания пластин проводят химическую обработку каждой пластины индивидуально в 1% растворе плавиковой кислоты.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
