



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

225 446 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 13 04 82

(21) PV 2569 - 82

(51) Int. Cl. H 01 L 21/02

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 01 10 84

(75)
Autor vynálezu

LAPČÍK LUBOMÍR doc. ing. CSc.,
BLECHA JOZEF RNDr. CSc.,
MASTIHUBA MILAN RNDr. CSc.,
LODES ANTONÍN prof. ing. CSc.,
BLAŽEJ ANTON akademik,
ČEPPAN MICHAL ing., BRATISLAVA,

VALÁŠEK JAROSLAV ing., LAZY POD MAKYTOU,
ZELENAY EMIL ing.,
ŠKYRTA JÁN, PIEŠŤANY

(54)

Spôsob odstraňovania fotorezistu a čistenia povrchov oxidu kremičitého a kremíka
v planárnej technológii výroby mikroelektronických prvkov a integrovaných obvodov

225 446

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania fotorezistu a čistenia povrchov kysličníka kremičitého a kremíka v planárnej technológii výroby mikroelektronických prvkov a integrovaných obvodov.

Základnými operáciami aplikovanými v planárnej technológii výroby mikroelektronických prvkov a integrovaných obvodov sú tieto : ovrstvenie masky oxidu kremičitého rezistorom foto- alebo elektrónovým, jeho expozícia elektromagnetickým žiarením alebo zväzkom elektrónov, vyvolanie záznamu optickej informácie vo forme mikroreliéfného zobrazenia podľa predlohy difúznym procesom rozpúšťania, leptania do oxidu kremičitého cez reliéfnu štruktúru vymedzovacieho filmu rezistu alebo nečistôt z povrchu oxidu kremičitého, resp kremíka.

Kvalita a funkčnosť finálneho produktu sú významne ovplyvňované stupňom účinného odstránenia zvyškov rezistov, resp. nečistôt z povrchu oxidu kremičitého, prípadne kremíka. K tomuto účelu, ako známe sa používajú buď "suché procesy" postupnej deštrukcie rezistu účinkom nízкотеплотnej plazmy O_2 , N_2 , CF_4 , prípadne inertných plynov, alebo takzvané "mokré procesy" založené na energickom oxidačnom štiepení, deštrukcii a hydrolýze účinkom zmesí silných kyselín a peroxidov, najčastejšie zmesi koncentrovanej kyseliny sírovej a peroxidu vodíka pri teplotách okolo $140^\circ C$. ^{známa} Fotochemická varianta mokrého procesu

81 spočíva λ v postupnej oxidačnej deštrukcii fotorezistu účinkom singletového kyslíka 1O_2 , ozónu O_3 , alebo atomárneho kyslíka, ktoré vznikajú pri teplote 90 až $140^\circ C$ fotochemickou cestou v prostredí koncentrovanej kyseliny sírovej z absorbovaného kyslíka a prítomnej vody účinkom svetelného žiarenia, a v následnej hydrolýze vzniknutých karbonylových zlúčenín účinkom prítomnej zmesi $H_2SO_4 + H_2O$.

Nevýhodou suchých procesov je veľká investičná náročnosť na prístrojovú techniku, veľká spotreba energie a požiadavka vysokočistých plynov. V prípade mokrých procesov sa za nevýhodu považuje veľká spotreba chemikálií vysokého stupňa čistoty "pre polovodiče", ako aj pracnosť operácií pri vyšších teplotách. V obidvoch prípadoch expozícia opracovávaného systému pri vyššej teplote môže mať za následok urýchlenie nežiaducich difúzných a mechanických dislokačných procesov.

Uvedené nevýhody sa neuplatňujú u spôsobu odstraňovania fotorezistu a čistenia povrchov oxidu kremičitého a kremíka v plánárnej technológii výroby mikroelektronických prvkov a integrovaných obvodov podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že na fotorezist situovaný na povrchu doštičiek oxidu kremičitého, kremíka, resp. na iných tuhých povrchoch sa pôsobí $70 \pm 98\%$ kyselinou sírovou pri teplote 20 až 50 °C za súčasného sýtenia fázového rozhrania "rezist/H₂SO₄" plynou zmesou kyslíka a dusíka, obsahujúceho 0,1 až 3 % obj. ozónu.

Postupovať sa môže aj tak, že do kyseliny sírovej sa pridajú senzibilizátory zo skupiny aromatických aldehydov, ako je s výhodou benzaldehyd, organických peroxidov, ako je benzoylperoxid, dibenzoylperoxid, kuménhydroperoxid a ďalej organických farbív, ako je kongočerven, kryštálova violet, patentná modra A, kyselina antrachinón - 2 - sulfónová. Postup možno vykonávať 1 až 12 násobne tak, že sa zabezpečí cirkulácia a recirkulácia reakčnej zmesi, prípadne i stabilizátorov.

Ozón je v sústave stripovaný tak, aby opakovateľne satureoval povrch rezistu a vedľa svojho fotochemického účinku, t.j. generácie singletového kyslíka $^1\text{O}_2$ a atomárneho kyslíka O, zabezpečoval intenzívne premiešavanie roztoku a narušovanie nepohyblivej vrstvy kvapaliny situovanej na povrchu deštruovaného tuhého telesa rezistu.

Spôsob odstraňovania fotorezistu a čistenia povrchov podľa vynálezu je založený na súbežnom alebo jednotlivom pôsobení singletovým kyslíkom $^1\text{O}_2$, ozónom O₃ alebo atomárnym kyslíkom, ktoré vznikajú / $^1\text{O}_2$ a O/ alebo sú privádzané /najmä O₃/ na povrch rezistu za denného svetla alebo aj v tme. Pri tomto procese účinkuje fotorezist ako senzibilizátor urýchľujúci proces vlastného štiepenia ozónu na $^1\text{O}_2$ a O a proces fotochemickej oxidácie reťazca polymérnej zložky fotorezistu.

Súbežne s týmito procesmi sa vo vlastnom objeme H_2SO_4 generuje kyselina peroxisírová H_2SO_5 prispievajúca svojim oxidačným účinkom k procesu postupnej povrchovej oxidácie a hydrolýzy fotorezistu. Katalytický účinok stopových kvánt prechodných kovov nemožno vylúčiť v tomto procese ani pri aplikácii kyseliny sírovej čistoty "pre polovodiče".

Výhody spôsobu podľa vynálezu sú v dosiahnutí vysokého stupňa čistoty povrchu oxidu kremičitého, resp. kremíka. Na dosiahnutie tohto efektu je potrebná kratšia doba ako pri klasickom postupe s kyselinou Caroovou a predovšetkým je výhodou práca za normálnej laboratórnej teploty $/20\text{ }^{\circ}\text{C}/$. Pritom s výhodou možno aplikovať skupinové opracovanie doštičiek situovaných v teflonovom držiaku, čím sa podstatne znižuje spotreba kyseliny sírovej na jednu doštičku a zvyšuje produktivita práce a šetria pracovné sily. Nemenej významná je ďalej vyššia bezpečnosť práce a zníženie rizika znečistenia pracovného prostredia škodlivými exhalátmi, ako aj nižšie prevádzkové náklady v porovnaní s klasickými mokrými i suchými procesmi, doteraz používanými. Nakoľko v procese podľa vynálezu nedochádza k výraznému zníženiu koncentrácie H_2SO_4 , jej jednoduchá regenerácia od zvyškových nečistôt znižuje významne jej spotrebu.

Predmet vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady prevedenia :

Príklad 1

Do kremenného reaktora - absorbéra primeraného objemu podľa počtu opracovávaných doštičiek sa umiestni primerané množstvo kyseliny sírovej čistoty "pre polovodiče", "pre analýzu" alebo "čistej" - podľa náročnosti výroby /napr. na 80 doštičiek "Si/SiO₂/rezist" o priemere 37 mm 500 ml H_2SO_4 96 %-nej. Predložená kyselina sa temperuje samovoľne na teplotu $20\text{ až }22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za súčasného otáčania kruhového zásobníka s doštičkami sa od dna reaktora stripuje zmes ozónu a molekulárneho kyslíka, obsahujúca 0,1 až 3 % objemové O₃ po dobu 15 minút. Proces odstraňovania rezistu je sprevádzaný postupným zvyšovaním optickej hustoty kvapalného kontinua ako tmavnutie. Po skončení operácie sa zásobník doštičiek opatrne vysunie z kyseliny a okamžite ponorí do kadičky s čistou vodou /čistoty "MOS", p.a., alebo "čistá"/ a premýva tečúcou vodou až do odstránenia zvyš-

kov kyseliny. Po desať minútovom praní dáme doštičky opláchnuť čistým alkoholom a vysušíme v odstredivke. Tento postup bol aplikovaný na doštičky "/Si/SiO₂/rezist/" so svetlocitlivými vrstvami SCR-3-3 /Lachema n.p. Brno/, Izopoly /USA/, KMR 752 /Kodak Ltd. USA/ s dobrými výsledkami.

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že kyselinu sírovú uvedenej koncentrácie nasýtime pred ponorením zásobníka doštičiek prebublávaním plynnou zmesou O₃/O₂/3/100 objemove/ za denného svetla, prípadne za tmy po dobu 5 minút. Do takto pripravej reakčnej zmesi ponoríme zásobník s doštičkami na 14 minút, pričom týmto sústavne otáčame, čím sa zabezpečí účinné premiešavanie sústavy. Stripovanie ozónu sa koná po celú dobu odstraňovania rezistu.

Príklad 3

Do jednolitrového kremenného reaktora premiestime 500 ml H₂SO₄ 96 %-nej, ktorú vytemperujeme na teplotu 50 °C. Navyše v kyseline rozpustíme 0,002 až 5 g organického senzibilizátora stáleho v prostredí H₂SO₄, kongočerven a sústavu premiešavame prebublávaním kvapaliny zmesou O₃/O₂/N₂/pomer obj. % ~ 0,5/20/79,5/ za laboratornej teploty /25 °C/ po dobu 12 minút. Potom ponoríme do kvapalnej sústavy H₂SO₄ kruhový zásobník s doštičkami "Si/SiO₂/rezist", ktorým otáčame za súčasného prívodu plynnej zmesi ozónu po dobu 3 minúty. Ďalej doštičky premývame vhodným postupom ako v príklade 1.

Príklad 4

Postup zhodný ako v príklade 3 s tým rozdielom, že namiesto organického farbiva predložíme do H₂SO₄ rovnaké množstvo benzaldehydu. Ďalej postupujeme ako v príklade 3.

Príklad 5

Postup, podmienky a zloženie roztoku H₂SO₄ totožné s príkladom 4 s tým rozdielom, že namiesto benzaldehydu použijeme benzoylperoxid.

Príklad 6

Postup, podmienky a zloženie zhodné ako v príklade 3 s tým rozdielom, že ako senzibilizátor použijeme kuménhydroperoxid v rovnakom

množstve.

Príklad 7

225 446

Postup, podmienky a zloženie zhodné ako v príklade 5 s tým rozdielom, že namiesto benzaldehydu použijeme dibenzoylperoxid v rovnakom množstve.

Príklad 8

Postup zhodný s niektorým postupom uvedeným v príkladoch 1 až 4, ^{príslom} ~~vyznačujúci sa tým, že~~ proces odstraňovania rezistu je doplnený kontinuálnym postupom odstraňovania produktov fotooxidačnej deštrukcie a recirkuláciou kyseliny sírovej, ktorej zloženie sa udržiava na konštantnej hodnote, pokiaľ ide o obsah H_2SO_4 a senzibilizátorov.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

225 446

1. Spôsob odstraňovania fotorezistu a čistenia povrchov oxidu kremičitého a kremíka v planárnej technológii výroby mikroelektronických prvkov a integrovaných obvodov vyznačujúci sa tým, že na fotorezist situovaný na povrchu oxidu kremičitého, kremíka alebo na iných tuhých povrchoch sa pôsobí 70^{aa}98 %-nou kyselinou sírovou za súčasného sytienia fázového rozhrania "rezist/H₂SO₄" plynou zmesou kyslíka a dusíka, obsahujúcou 0,1 až 3 % obj. ozónu za teploty 20 až 50 °C.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačený tým, že do kyseliny sírovej sa pridávajú senzibilizátory zo skupiny aromatických aldehydov, ako je s výhodou benzaldehyd, organických peroxidov, ako je benzoylperoxid, dibenzoylperoxid, kuménhydroperoxid a ďalej organických farbív, ako je kongočerven, kryštálová violet, patentná modrá A, kyselina antrachinón-2-sulfonová.
3. Spôsob podľa bodu 1 alebo bodu 2 vyznačený tým, že postup sa vykonáva 1 až 12 násobne, pričom sa zabezpečí cirkulácia a regenerácia reakčnej zmesi kyseliny sírovej a prípadných senzibilizátorov.