

## ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

---

---

УДК 621.38

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК НА УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Ковалев А.А.\* , Тищенко Л.А.\*\* , Шаховцев М.М.\*\*\* ,  
Горбатовская Т.А.\*\*\*\* , Власов Е.Ю.\*\*\*\*\*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., 5, Москва, 105005, Россия*

*\* e-mail: kovalevarta@gmail.com*

*\*\* e-mail: leonid.tichenko@gmail.com*

*\*\*\* e-mail: medbed96@gmail.com*

*\*\*\*\* e-mail: gta@bmstu.ru*

*\*\*\*\*\* e-mail: evgeny\_vlasov@yahoo.com*

---

Исследуется влияние технологических параметров предварительной обработки кремниевых подложек (температуры и времени дегидратации и обработки в парах гексаметилдисилазана) на угол смачивания с целью оценки их гидрофобности. Измерение углов смачивания проводилось методом Бикермана. В результате выявлен технологический параметр, в наибольшей степени влияющий на угол смачивания подложки.

*Ключевые слова:* фотолитография, адгезионный промотер, гексаметилдисилазан (ГМДС), дегидратация, кремниевые подложки, гидрофобность, угол смачивания.

---

Одной из основных технологических операций процесса изготовления интегральных схем, микроэлектромеханических систем и других приборов микроэлектроники является фотолитография, от параметров проведения которой зависит точность формирования топологии приборной структуры. В современном производстве применяют оптическую, ультрафиолетовую, рентгеновскую и электронно-лучевую литографию [1—4]. Вне зависимости от вида излучения, использованного для избиратель-

ного облучения резистивного материала, процесс создания топологии состоит из базовых технологических операций, последовательность которых приведена на рис. 1.

В данной работе рассматривалась операция подготовки подложек, состоящая из двух этапов — дегидратации и применения адгезионного промотера (adhesion promoter).

На этапе дегидратации пластину необходимо нагреть в вакууме до температуры в диапазоне

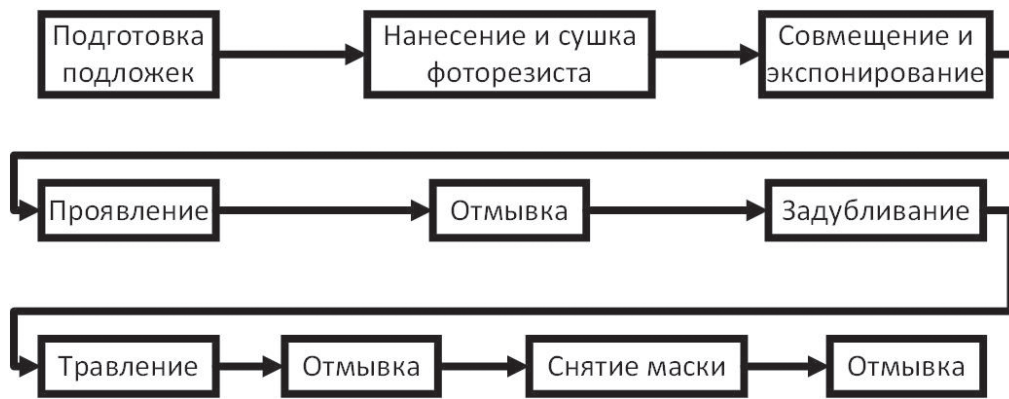


Рис. 1. Последовательность выполнения основных операций при фотолитографии [5]

120—140 °С, достаточной для удаления влаги, которая может присутствовать на ее поверхности, в течение нескольких минут [6]. Если этот слой воды не удалить до нанесения фоторезиста, то водный слой будет помогать химическим веществам, в частности проявляющим и отработанным, проникать через границу резист/подложка и таким образом вызывать недопустимое подтравливание или полное расслоение фоторезистивного материала.

Для обеспечения адгезии фоторезиста с подложкой, например во время операций проявления и травления, их поверхности должны обладать свойствами гидрофобности. В связи с этим применяется жидкий или газообразный адгезионный промотор.

Оптимальный угол контакта с водой обычно составляет от 45 до 70° [7]. Если поверхность становится чрезмерно гидрофобной, жидкий фоторезист не будет равномерно смачивать пластину, в результате могут образовываться пустоты на границе раздела резист/подложка, которые разрываются во

время проявления, вызывая тем самым поверхностное загрязнение и/или дефекты рисунка.

Выбор технологических параметров подготовки пластин перед нанесением фоторезиста во многом зависит от типа подложки, так как адгезия фоторезиста также зависит от типа подложки, на которую он наносится. В связи с тем что пластины кремния и с поверхностным слоем диоксида кремния SiO<sub>2</sub> гидрофильны [8], перед нанесением жидкого фоторезиста необходимо предварительно подготовить подложки, обеспечив гидрофобность их поверхности.

#### Предварительная обработка в парах гексаметилдисилазана и ее влияние на гидрофобность кремниевых пластин

Применение в качестве адгезионного промотора гексаметилдисилазана (ГМДС)



на дегидратированных подложках является одним из распространенных способов достижения их поверхностной гидрофобности. ГМДС выпаривают, смешивают с азотом (рис. 2, а) и наносят в виде монослоя на нагретые (80—150°С) подложки (рис. 2, б), в результате чего ГМДС химически связывается с их поверхностью.

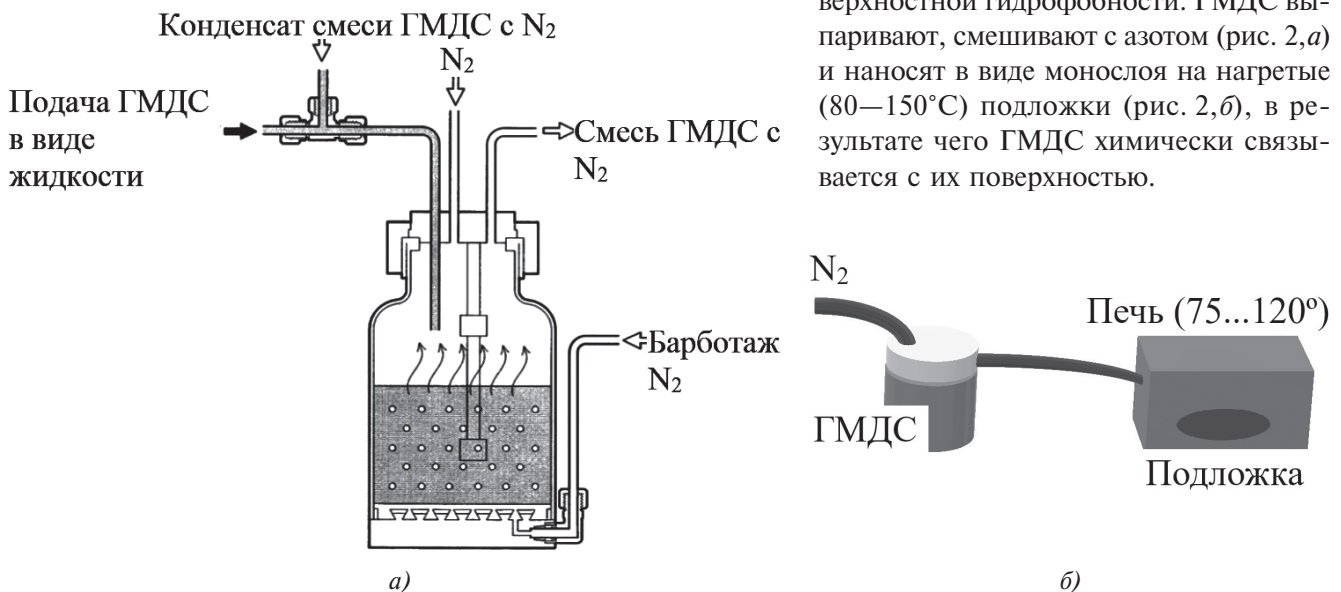


Рис. 2. Схема получения смеси паров ГМДС с азотом (а) и схема юнита для нанесения ГМДС на пластину (б)

Таким образом, на поверхности подложки, в результате взаимодействия с ГМДС, образуется водоотталкивающий слой (рис. 3). Этот сформированный слой препятствует проникновению молекул воды между поверхностью подложки и слоем фоторезиста, что обеспечивает необходимую адгезию последнего.

новании метода, предложенного в работах [11–13]. Этот метод измерения заключается в том, что с помощью дозатора на подложку наносятся капли дионизированной воды известного объема, температура которой равна комнатной. По известному объему и диаметру капли, измеренному с помощью микроскопа, находится угол смачивания подлож-

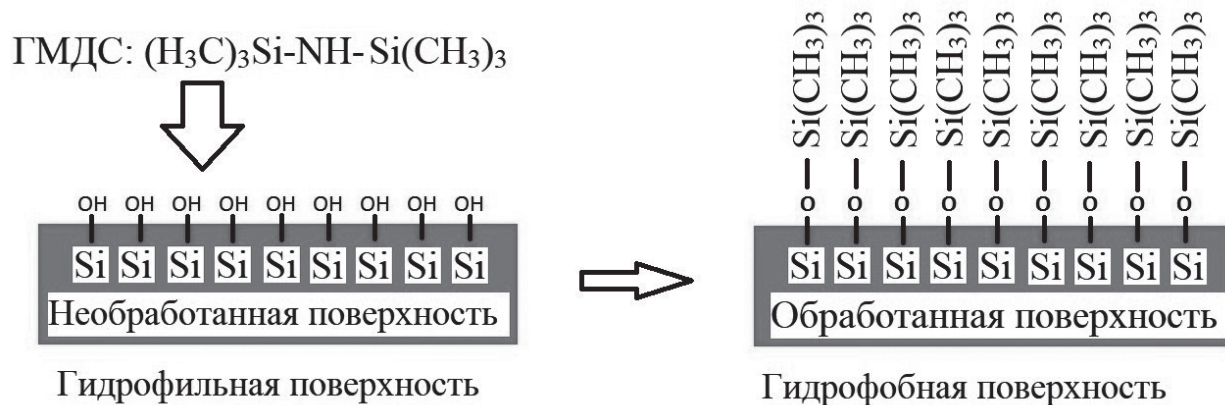


Рис. 3. Влияние ГМДС на гидрофильность кремниевой пластины

С целью обеспечения проявления изображения гексаметилдисилазан наносят на подложку, установленную на горячей плите, и в дальнейшем сушат при постоянной температуре. Центрифугированное нанесение ГМДС не рекомендуется, так как его слои могут оказаться слишком толстыми и разлагаться под фоторезистом во время проявления [9]. Чтобы избежать этого, необходимо выбрать технологические параметры подготовки подложек: температуру и время обработки в ГМДС, а также температуру и время дегидратации.

#### Оценка влияния технологических параметров подготовки кремниевых подложек перед нанесением жидкого фоторезиста

В качестве объектов исследования в работе использовались 100-мм полированные кремниевые пластины с предварительным термическим оксидированием, т.е. с диоксидом кремния на их поверхности, а также неоксидированные.

Для нанесения ГМДС и проведения дегидратации использовалась установка RiteTrack Mark Vz [10].

Перед нанесением жидкого фоторезиста необходимо предварительно подготовить подложки, выбрав технологические параметры предварительной их обработки (температуру обработки в ГМДС и дегидратации, время обработки в ГМДС, время дегидратации), так как именно они влияют на гидрофобность. Измерения угла смачивания в зависимости от этих параметров проводились на ос-

ка/вода. Объем капли составляет 0,25–3,00 мкл, и можно принять, что она имеет форму усеченной сферы.

Измерения диаметра капли проводились с помощью оптического микроскопа Olympus MX-51. Время от момента нанесения капли на поверхность подложки до непосредственного измерения было минимальным (менее минуты) и постоянным, что позволило избежать изменения диаметра капли из-за ее испарения.

Все эксперименты проводились в чистой комнате класса 6 ИСО по ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017.

Влияние параметров предварительной обработки подложек на угол смачивания оценивалось в соответствии с методом планирования эксперимента, рассмотренным в работе [14]. Анализ экспериментальных данных проводился по системе полных фракций с использованием анализа Йетса, также приведенной в работе [14], т.е. для каждого из технологических параметров предварительной обработки в соответствии большему значению величины ставилось обозначение «+», а меньшему — «-». Перед выполнением анализа формировалась матрица данных в порядке Йетса, в которой каждая строка соответствует одной кремниевой подложке, а столбцы — технологическим параметрам.

Температура обработки в парах гексаметилдисилана и дегидратации изменялась одновременно, так как эти этапы подготовки подложки проводились в одной установке.

В результате экспериментальных исследований были получены зависимости, показывающие влияние технологических параметров предварительной обработки на угол смачивания монокристаллических кремниевых подложек (рис. 4–6). Погрешность при определении углов смачивания составила значение порядка 10%.

На рис. 4–6 показано изменение угла смачивания при изменении только одного из трех техно-

логических параметров (температуры, времени дегидратации, времени обработки в парах ГМДС) и взаимодействие этих параметров между собой. Индикатором отсутствия взаимодействия между параметрами является параллельность прямых: ни на одном из вышеприведенных графиков такого не наблюдается.

С целью анализа влияния параметров предварительной обработки на угол смачивания кремниевой

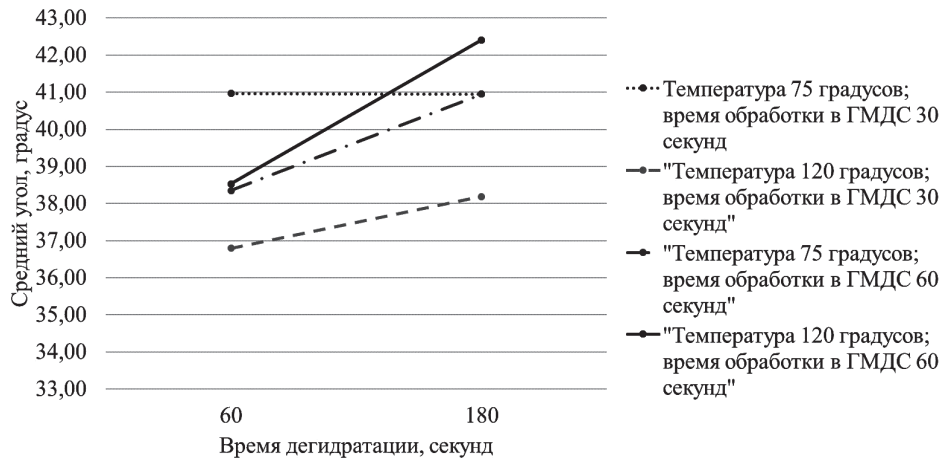


Рис. 4. Зависимость угла смачивания от времени дегидратации

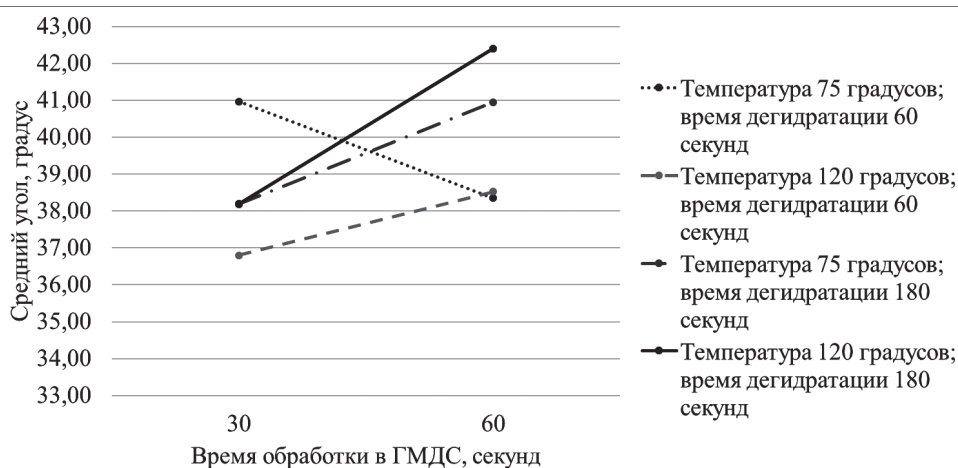


Рис. 5. Зависимость угла смачивания от времени обработки в парах гексаметилдисилазана

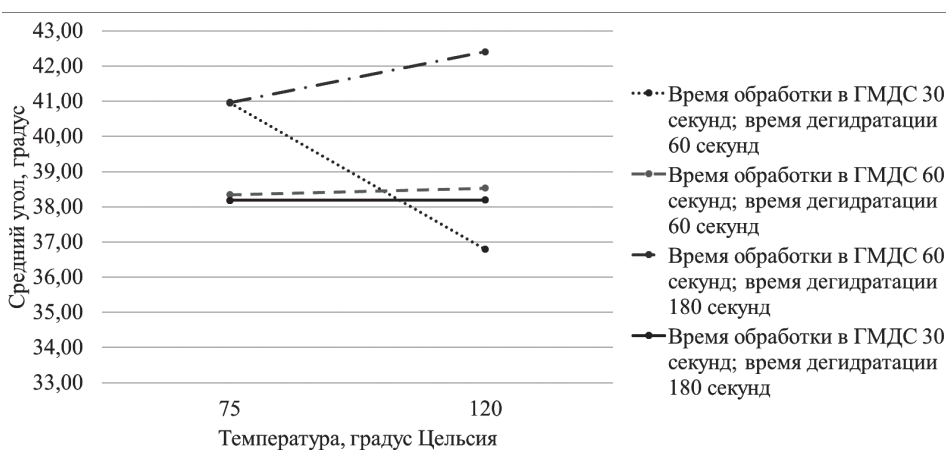


Рис. 6. Зависимость угла смачивания от температуры

подложки построены графики, приведенные на рис. 7. Введенные условные обозначения «-» и «+», соответствующие значениям времени дегидратации, времени обработки в парах ГМДС и температуре, представлены в таблице.

На рис. 7 видно, что при увеличении времени обработки в парах ГМДС на 30 с угол смачивания увеличивается на 1,5°. Аналогично, при увеличении времени дегидратации на 120 с происходит увеличение угла смачивания на 1,2°, а при увеличении температуры обработки на 45 °С происходит уменьшение угла смачивания на 0,6°. Таким образом, изменение времени обработки (его увеличение) в парах гексаметилдисилазана в наибольшей степени из всех исследуемых трех параметров влияет на изменение угла смачивания.

Далее, подобным образом была проведена оценка влияния параметров обработки для оксидированных кремниевых подложек (рис. 8).

На основании графиков, приведенных на рис. 8 видно, что для оксидированных кремниевых подложек увеличение времени обработки в парах ГМДС также наиболее сильно влияет на изменение угла смачивания — увеличение времени обработки на 30 с увеличивает угол на 2°. Для других парамет-

Матрица параметров по системе полных факций

Время обработки в парах ГМДС, с	Время дегидратации, с	Температура, °С
30-	60-	75-
60+	60-	75-
30-	180+	75-
60+	180+	75-
30-	60-	120+
60+	60-	120+
30-	180+	120+
60+	180+	120+

ров аналогично: при увеличении времени дегидратации на 120 с происходит уменьшение угла смачивания на 0,2°; при увеличении температуры обработки на 45 °С происходит уменьшение угла смачивания на 1°.

**Выводы**

Анализ показал, что полученные в данной работе результаты согласуются с результатами, приведенными в статье [15]: зависимости имеют схо-

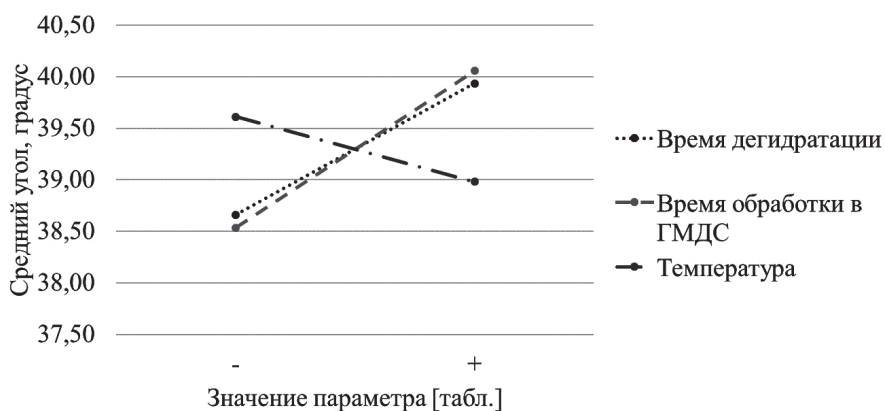


Рис. 7. Влияние параметров обработки монокристаллической кремниевой подложки на угол смачивания

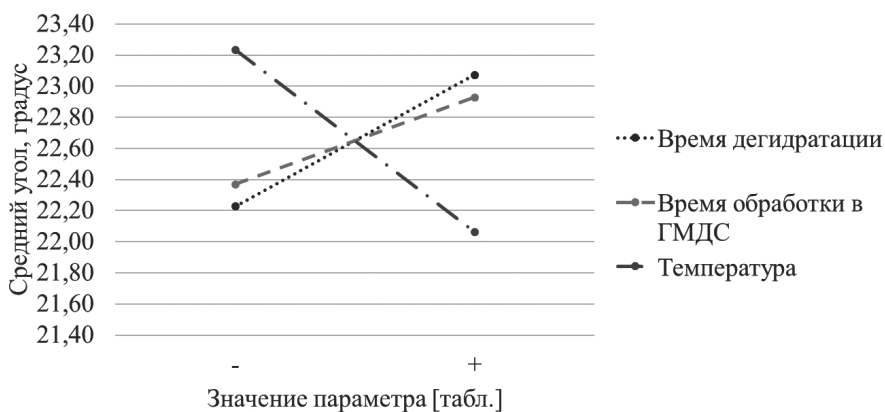


Рис. 8. Влияние параметров обработки оксидированной кремниевой подложки на угол смачивания



жий вид, есть отличия в конкретных значениях. Это связано с тем, что применялись различные методы определения угла смачивания и использовалось разное оборудованием.

Увеличение времени обработки кремниевых подложек, в том числе оксидированных, в парах гексаметилдисилазана сильнее всего влияет на угол их смачивания из всех исследуемых технологических параметров, таких, как температура, время дегидратации и обработки в парах ГМДС. Кроме того, увеличение температуры подложек приводило к уменьшению угла их смачивания. Возможно, это связано с тем, что гексаметилдисилазан испаряется с поверхности подложки, так как температура кипения ГМДС (112—113 °С при нормальных условиях) близка к значениям максимальной их температуры нагрева 120°С.

### Библиографический список

1. Белокопытов Г.В., Рыжикова Ю.В. Оптическая литография без маски // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 453-467.
2. Тищенко Л.А., Ковалев А.А., Маркин А.В. Особенности выбора толщины фоторезиста с целью обеспечения и повышения стабильности процесса литографии при производстве полупроводниковых приборных структур // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 3. С. 202-211.
3. Балан Н.Н., Васин В.А., Ивашов Е.Н., Корначев М.Ю., Степанчиков С.В. Критерий качества в автоматизированном проектировании элементов формирования топологии в ультрафиолетовой литографии // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2012. Т. 8. № 3. С. 46-47.
4. Гребнева Ю.Ю., Данилина Т.И., Мошкина А.В., Чистоедова И.А. Формирование микрорельефа методами электронно-лучевой литографии и контактной фотолитографии // Доклады ТУСУРа. 2012. № 2(26). С. 175-178. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-mikroreliefa-metodami-elektronno-luchevoy-litografii-i-kontaktnoy-fotolitografii>
5. Мартынов В.В., Базарова Т.Е. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники: Учеб. пособие. — В 10 кн. — М.: Высшая школа, 1990. — Кн. 8 «Литографические процессы». — 128 с.
6. Photoresist Adhesion and HMDS (hexamethyldisilazane) Processing // Integrated Micro Materials, 2013. URL: <http://www.imicromaterials.com/technical/hmds>
7. Substrate Cleaning Adhesion Promotion // MicroChemicals, 2013. URL: [https://www.microchemicals.com/technical\\_information/substrate\\_cleaning\\_adhesion\\_photorezist.pdf](https://www.microchemicals.com/technical_information/substrate_cleaning_adhesion_photorezist.pdf)
8. Adhesion promoter HMDS and diphenylsilanedio (AR300-80) // Allresist. URL: <http://www.allresist.com/process-chemicals-adhesion-promoter-hmds-and-diphenylsilanedio/>
9. HMDS // Microchemicals. URL: [https://www.microchemicals.com/products/adhesion\\_promotion/hmds.html](https://www.microchemicals.com/products/adhesion_promotion/hmds.html)
10. TEL Mark Vz & MARK VA Track Systems // RITE TRACK. URL: <http://www.ritetrack.com/TELMarkVzVATrackSystems/tabid/190/Default.aspx>
11. Njobuenwu D.O., Oboho E O., Gumus R.H. Determination of contact angle from contact area of liquid droplet spreading on solid substrate // Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. 2007. Vol. 10, pp. 29-38.
12. Williams D., Kuhn A., O'Bryon T., Konarik M., Huskey J. Contact Angle Measurements Using Cellphone Cameras to Implement the Bikerman Method // Galvanotechnik. 2011. Vol. 102. No. 8, pp. 1718-1725.
13. Bikerman J. Method of measuring contact angles // Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition. 1941. Vol. 13. No. 6, pp. 443-444. DOI: 10.1021/i560094a026
14. Dunn K. Process Improvement Using Data, 2010, <http://learnche.org/pid>
15. Dai C.M., Lee D.H.-T. Studies on the adhesion contact angle of various substrates and their photoresist profiles // Advances in Resist Technology and Processing XII. International Society for Optics and Photonics, 1995. Vol. 2438, pp. 709-717. DOI: 10.1117/12.210406
16. Fort Jr.T., Patterson H.T. A simple method for measuring solid-liquid contact angles // Journal of colloid science. 1963. Vol. 18. No. 3, pp. 217-222. DOI: 10.1016/0095-8522(63)90013-8
17. Allen J.S. An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size // Journal of colloid and interface science. 2003. Vol. 261. No. 2, pp. 481-489. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00127-9
18. Skinner F.K., Rotenberg Y., Neumann A.W. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis // Journal of colloid and interface science. 1989. Vol. 130. No. 1, pp. 25-34. DOI: 10.1016/0021-9797(89)90074-X
19. Fisher L.R. Measurement of small contact angles for sessile drops // Journal of Colloid and Interface science. 1979. Vol. 72. No. 2, pp. 200-205. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90101-2
20. Moy E., Cheng P., Policova Z., Treppo S., Kwok D., Mack D.P., Sherman P.M., Neuman A.W. Measurement of contact angles from the maximum diameter of non-wetting drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis // Colloids and surfaces. 1991. Vol. 58. No. 3, pp. 215-227. DOI: 10.1016/0166-6622(91)80222-A

## THE STUDY OF SILICON SUBSTRATES PRE-TREATMENT TECHNOLOGICAL PARAMETERS EFFECT ON THEIR SURFACES CONTACT ANGLE

Kovalev A.A.\* , Tishchenko L.A.\*\* , Shakhovtsev M.M.\*\*\* ,  
Gorbatovskaya T.A.\*\*\*\* , Vlasov E.Yu.\*\*\*\*\*

Bauman Moscow State Technical University,  
BMSTU, 5, 2-nd Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia

\* e-mail: kovalevarta@gmail.com

\*\* e-mail: leonid.tichenko@gmail.com

\*\*\* e-mail: medbed96@gmail.com

\*\*\*\* e-mail: gta@bmstu.ru

\*\*\*\*\* e-mail: evgeny\_vlasov@yahoo.com

### Abstract

The presented article deals with the study of technological parameters (temperature and processing time in hexamethyldisilazane (or HMDS) vapours and dehydration) effect on contact angle of silicon substrates pre-processing, including oxidized ones, to evaluate their hydrophobicity. Contact angle measurements were being performed by method suggested by Bickerman. Those angles values were being obtained indirectly due to the known volume and diameter of a water drop. For non-oxidized silicon substrates technological parameters effect on contact angle consists in the following: the 1.5 degrees increase with 30 seconds increase in time of processing by HMDS vapours, 1.2 degrees increase with 120 seconds increase of dehydration time, 0.6 degrees decrease with 45 degrees increase of processing temperature. For oxidized silicon substrates technological parameters effect on contact angle consists in the following: the 2 degrees increase with 30 seconds increase of processing by HMDS vapours, 0,2 degrees increase with 120 seconds increase of dehydration time, 1 degree decrease with 45 degrees increase of processing temperature. Experimental data analysis was performed by Yates analysis, i.e. full fraction analysis. Based on the obtained results the inference was drawn that increasing time of substrates processing in HMDS takes the strongest effect on their contact angle change. Besides, on substrates temperature increase the contact angle decreases irrespectively to the oxide film presence or absence on their surface. The latter, probably, is associated with the fact that hexamethyldisilazane evaporates from the substrate surface, since their maximum heating temperature was close to the HMDS boiling temperature while this study.

**Keywords:** photolithography, adhesion promoter, hexamethyldisilazane (HMDS), dehydration, silicon substrates, hydrophobicity, contact angle.

### References

1. Belokopytov G.V., Ryzhikova Yu.V. *Mikroelektronika*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 453-467.
2. Tishchenko L.A., Kovalev A.A., Markin A.V. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2017, vol. 24, no. 3, pp. 202-211.
3. Balan N.N., Vasin V.A., Ivashov E.N., Korpachev M.Yu., Stepanchikov S.V. *Elektrotekhnicheskie i informatsionnye komplekсы i sistemy*, 2012, vol. 8, no. 3, pp. 46-47.
4. Grebneva Yu.Yu., Danilina T.I., Moshkina A.V., Chistoedova I.A. *Doklady TUSURa*, 2012, no. 2(26), pp. 175-178, available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/formirovanie-mikroreliefa-metodami-elektronno-luchevoy-litografii-i-kontaktnoy-fotolitografii>
5. Martynov V.V., Bazarova T.E. *Tekhnologiya poluprovodnikovyykh priborov i izdelii mikroelektroniki* (Technology of semiconductor devices and microelectronics products), in 10 books. Moscow, Vysshaya shkola, 1990. Book 8 "Litograficheskie protsessy", 128 p.
6. Photoresist Adhesion and HMDS (hexamethyldisilazane) Processing. *Integrated Micro Materials*, 2013, available at: <http://www.imicromaterials.com/technical/hmds>
7. Substrate Cleaning Adhesion Promotion. *MicroChemicals*, 2013, available at: [https://www.microchemicals.com/technical\\_information/substrate\\_cleaning\\_adhesion\\_photoresist.pdf](https://www.microchemicals.com/technical_information/substrate_cleaning_adhesion_photoresist.pdf)
8. Adhesion promoter HMDS and diphenylsilanedio (AR300-80). *Allresist*, available at: <http://www.allresist.com/process-chemicals-adhesion-promoter-hmds-and-diphenylsilanedio/>
9. HMDS. *Microchemicals*, available at: [https://www.microchemicals.com/products/adhesion\\_promotion/hmds.html](https://www.microchemicals.com/products/adhesion_promotion/hmds.html)
10. TEL Mark Vz & MARK VA Track Systems. *Rite Track*, available at: <http://www.ritetrack.com/TELMARKVzVATrackSystems/tabid/190/Default.aspx>
11. Njobuenwu D.O., Oboho E.O., Gumus R.H. Determination of contact angle from contact area of liquid droplet spreading on solid substrate. *Leonardo*

- Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2007, vol. 10, pp. 29-38.
12. Williams D., Kuhn A., O'Bryon T., Konarik M., Huskey J. Contact Angle Measurements Using Cellphone Cameras to Implement the Bikerman Method. *Galvanotechnik*, 2011, vol. 102, no. 8, pp. 1718-1725.
  13. Bikerman J. Method of measuring contact angles. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1941, vol. 13, no. 6, pp. 443-444. DOI: 10.1021/i560094a026
  14. Dunn K. *Process Improvement Using Data*, 2010, <http://learnche.org/pid>
  15. Dai C.M., Lee D.H.-T. Studies on the adhesion contact angle of various substrates and their photoresist profiles. *Advances in Resist Technology and Processing XII. International Society for Optics and Photonics*, 1995, vol. 2438, pp. 709-717. DOI: 10.1117/12.210406
  16. Fort Jr.T., Patterson H.T. A simple method for measuring solid-liquid contact angles. *Journal of colloid science*, 1963, vol. 18, no. 3, pp. 217-222. DOI: 10.1016/0095-8522(63)90013-8
  17. Allen J.S. An analytical solution for determination of small contact angles from sessile drops of arbitrary size. *Journal of colloid and interface science*, 2003, vol. 261, no. 2, pp. 481-489. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00127-9
  18. Skinner F.K., Rotenberg Y., Neumann A.W. Contact angle measurements from the contact diameter of sessile drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. *Journal of colloid and interface science*, 1989, vol. 130, no. 1, pp. 25-34. DOI: 10.1016/0021-9797(89)90074-X
  19. Fisher L.R. Measurement of small contact angles for sessile drops. *Journal of Colloid and Interface science*, 1979, vol. 72, no. 2, pp. 200-205. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90101-2
  20. Moy E., Cheng P., Policova Z., Treppo S., Kwok D., Mack D.P., Sherman P.M., Neuman A.W. Measurement of contact angles from the maximum diameter of non-wetting drops by means of a modified axisymmetric drop shape analysis. *Colloids and surfaces*, 1991, vol. 58, no. 3, pp. 215-227. DOI: 10.1016/0166-6622(91)80222-A