

Федеральное агентство по образованию

**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)**

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического
мониторинга (РЭТЭМ)**

Е.В. Чикин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие

2006

Корректор: Осипова Е.А.

Чикин Е.В.

Физико-химические основы технологии электронных систем: Учебное пособие. — Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2006. — 209 с.

В учебном пособии рассматриваются физико-химические основы технологических процессов производства электронных систем. Основное внимание уделяется рассмотрению теоретических закономерностей в процессах, связанных с современными методами формирования микроэлектронных структур: процессам очистки, легирования полупроводниковых структур, формированию проводящих и диэлектрических пленок, различным методам литографии. После каждого из разделов пособия приводятся контрольные вопросы для самопроверки усвоения полученных знаний.

Учебное пособие предназначено для студентов специальностей «Проектирование и технология радиоэлектронных средств» и «Проектирование и технология электронно-вычислительных средств», а также может быть полезно студентам смежных специальностей, интересующимся вопросами современной технологии производства электронных систем.

© Чикин Е.В., 2006
© Томский межвузовский центр
дистанционного образования, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
В.1 Этапы развития электроники	7
В.2 Классификация интегральных микросхем	9
В.3 Профильно-технологическая схема	11
В.4 Контрольные вопросы	14
1 ОСОБЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	15
1.1 Некоторые свойства полупроводников	15
1.2 Индексы Миллера	17
1.3 Дефекты кристаллической решетки	19
1.4 Контрольные вопросы	24
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ	25
2.1 Термодинамика поверхностных процессов	25
2.2 Смачивание	28
2.3 Адсорбционные процессы	29
2.4 Адгезия	36
2.5 Контрольные вопросы	39
3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	40
3.1 Диффузионное легирование	40
3.1.1 Законы диффузии	41
3.1.2 Механизм диффузии	44
3.1.3 Факторы, влияющие на коэффициент диффузии	45
3.1.4 Техника выполнения диффузионного легирования	49
3.2 Ионная имплантация	51
3.2.1 Достоинства и недостатки ионной имплантации	51
3.2.2 Процессы взаимодействия ионов с веществом	52
3.2.3 Механизмы потерь энергии при взаимодействии иона с веществом	54
3.2.4 Распределение пробега имплантированных ионов в твердом теле	55
3.2.5 Каналирование ионов	59
3.2.6 Образование и отжиг радиационных дефектов	62

3.3 Радиационно-стимулированная диффузия	65
3.4 Контрольные вопросы	66
4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК	69
4.1 Виды загрязнений	69
4.2 Физические методы очистки	70
4.3 Механизм удаления поверхностных загрязнений.....	73
4.4 Химическая обработка подложек	76
4.5 Кинетика химического травления.....	77
4.6 Газовое травление	81
4.7 Термообработка	82
4.8 Контрольные вопросы.....	83
5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННО- ПЛАЗМЕННОГО И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ	84
5.1 Механизм ионного травления	84
5.2 Коэффициент ионного распыления	86
5.3 Схема ионно-плазменного распыления.....	90
5.4 Триодная схема ИПТ	94
5.5 Ионно-лучевое травление	95
5.6 Плазмохимическое травление	97
5.7 Реактивное ионное травление	99
5.8 Контрольные вопросы.....	100
6 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК	101
6.1 Термодинамическая модель механизма зарождения и роста пленок	102
6.2 Гетерогенное образование зародышей.....	104
6.3 Влияние технологических факторов на структуру пленок	106
6.4 Особенности роста пленок.....	109
6.5 Эпитаксиальное наращивание пленок.....	110
6.6 Молекулярно-лучевая эпитаксия	113
6.7 Контрольные вопросы.....	116
7 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	118

7.1 Термическое окисление кремния	118
7.1.1 Кинетика процессов термического окисления кремния	118
7.1.2 Факторы, влияющие на скорость окисления кремния...	123
7.1.3 Схема установки для термического оксидирования кремния	124
7.2 Химическое осаждение диэлектрических пленок.....	126
7.3 Плазмохимическое осаждение диэлектрических пленок..	129
7.4 Реактивное ионно-плазменное осаждение пленок.....	133
7.5 Контрольные вопросы.....	134
8 ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК	135
8.1 Особенности электрохимического осаждения и растворения металлов.....	135
8.2 Механизм электрохимического осаждения	138
8.3 Влияние физико-химических факторов на структуру осаждаемых металлических пленок.....	140
8.4 Химическое осаждение металлических пленок	144
8.5 Контрольные вопросы.....	146
9 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОВАКУУМНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК	148
9.1 Схема термического вакуумного осаждения.....	148
9.2 Испарение вещества в вакууме	149
9.3 Пролет атомов от испарителя к подложке	152
9.4 Процессы конденсации испаряемого вещества на подложке	156
9.5 Контрольные вопросы.....	159
10 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ	160
10.1 Основы плазменных методов напыления пленок	160
10.2 Физическое катодное распыление	162
10.3 Реактивное катодное распыление	163
10.4 Ионно-плазменное распыление.....	163
10.5 Высокочастотное распыление	165
10.6 Магнетронные распылительные системы.....	167
10.7 Осаждение пленок термоионным методом.....	171
10.8 Ионно-кластерное осаждение пленок.....	173

10.9 Контрольные вопросы.....	174
11 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОЛИТОГРАФИИ.....	176
11.1 Сущность процесса фотолитографии.....	176
11.2 Фотохимические законы.....	177
11.3 Фотохимические реакции.....	179
11.4 Виды фоторезистов.....	181
11.5 Основные параметры фоторезистов.....	183
11.6 Получение изображения при фотолитографии.....	187
11.7 Контрольные вопросы.....	191
12 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛИОННЫХ МЕТОДОВ ЛИТОГРАФИИ.....	193
12.1 Электронная литография.....	193
12.2 Рентгеновская литография.....	198
12.3 Ионно-лучевая литография.....	201
12.4 Контрольные вопросы.....	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	207
ЛИТЕРАТУРА.....	208

ВВЕДЕНИЕ

Электроника относится к сравнительно молодым научно-техническим направлениям. История ее развития составляет чуть более сотни лет. Однако за это время она прошла огромный путь, определивший на сегодняшний день научно-технический прогресс человечества. В истории развития электроники до ее современного состояния можно выделить несколько основных этапов.

В.1 Этапы развития электроники

Этап вакуумной электроники наступил в начале XX века после изобретения в 1904 г. Дж. Флемингом вакуумного диода, а в 1906 г. Ли де-Форестом — триода, которые были первыми активными элементами, позволившими преобразовывать и усиливать электрические сигналы. Этот этап успешно продолжается до наших дней в классе мощных генераторных и модуляторных ламп, приборов СВЧ-диапазона (клизтроны, магнетроны, лампы бегущей волны, лампы обратной волны и др.), рентгеновских и электронно-лучевых приборов (осциллографические, радиолокационные, передающие и приемные телевизионные трубки, мониторы компьютеров и др.) и различных газоразрядных приборов бытовой и силовой электроники.

В России начало отечественной радиоэлектроники связано с созданием в 1918 г. согласно декрету В.И. Ленина «О централизации радиотехнического дела» Нижегородской радиолaborатории во главе с видным ученым профессором М.А. Бонч-Бруевичем. Уже в 1918 г. была изготовлена первая советская приемно-усилительная лампа ПР-1, а к 1922 г. начался промышленный выпуск отечественных ламповых радиоприемников.

Этап полупроводниковой электроники начался с изобретением транзистора в 1948 г. Д. Бардиным, У. Браттейном и У. Шокли. Это открыло широкие технические и технологические перспективы использования полупроводников в современных электронных устройствах разнообразного функционального назначения. Транзисторы по сравнению с электронными лампами имели гораздо меньшие габаритные размеры, потребляемую энер-

гию, большие КПД, срок службы, надежность. Все это позволило значительно уменьшить габариты и вес радиоаппаратуры.

Этап интегральной электроники начался с промышленного внедрения кремниевой планарной технологии, разработанной к 1960 г. американскими инженерами Дж. Килби и Р. Найсом.

Планарная технология (от англ. *planar* — плоский, ровный) основывается на создании в приповерхностном слое монокристаллической полупроводниковой пластины областей с различным типом проводимости. Таким образом, формируются различные элементы электронной схемы (транзисторы, диоды, конденсаторы, резисторы), а их коммутация между собой осуществляется с помощью пленочных проводников. Электронная схема на одном полупроводниковом кристалле, включающая сотни и тысячи элементов, выполненных по планарной технологии, и имеющая высокую плотность их расположения, называется **интегральной микросхемой (ИМС)**. ИМС характеризуется высокой надежностью, значительным уменьшением веса, габаритов и потребляемой мощности.

Планарная технология на базе методов локального диффузионного и ионного легирования, окисления кремния, эпитаксиального наращивания монокристаллических слоев и фотолитографии создали фундамент современной микроэлектроники и микропроцессорной техники.

Этап функциональной электроники начался в последние десятилетия в результате создания функционально более сложных базовых элементов. В структуре функциональных микроэлектронных изделий невозможно выделить элементы, эквивалентные дискретным электрорадиоэлементам. Если в ИМС носителем информации является электрическое состояние некоторой схемотехнической ячейки, то в функциональном микроэлектронном устройстве носителем информации является динамическая неоднородность. Взаимодействие таких неоднородностей между собой в совокупности с акустическими, тепловыми, электрическими и магнитными полями позволяет создавать надежные, энергоемкие и экономичные устройства для микроэлектронной аппаратуры. Функциональная электроника в настоящее время находится в стадии развития. Она породила такие новые научно-технические направления в электронике, как акустоэлектроника,

спинволновая электроника, плазменно-волновая электроника и криоэлектроника.

Элементная база электроники развивается непрерывно возрастающими темпами. Развитие изделий электроники от поколения к поколению идет в направлении их функционального усложнения, повышения надежности и срока службы, уменьшения габаритных размеров, массы, стоимости и потребляемой энергии, упрощения технологии и улучшения параметров аппаратуры. Основными базовыми элементами для создания электронной аппаратуры в настоящее время являются ИМС.

В.2 Классификация интегральных микросхем

По конструктивно-технологическому исполнению ИМС подразделяются на три группы: полупроводниковые, гибридные и совмещенные.

Полупроводниковая ИМС — это функциональный электронный узел, элементы и соединения которого конструктивно неразделимы и изготавливаются одновременно в одном технологическом процессе в объеме и на поверхности общего полупроводникового кристалла. Процесс создания полупроводниковой ИМС сводится к формированию в приповерхностном слое полупроводниковой пластины элементов (транзисторов, диодов, конденсаторов, резисторов) и к последующему их объединению в схему пленочными проводниками.

На рис. В.1 представлены примеры структур отдельных элементов полупроводниковых ИМС.

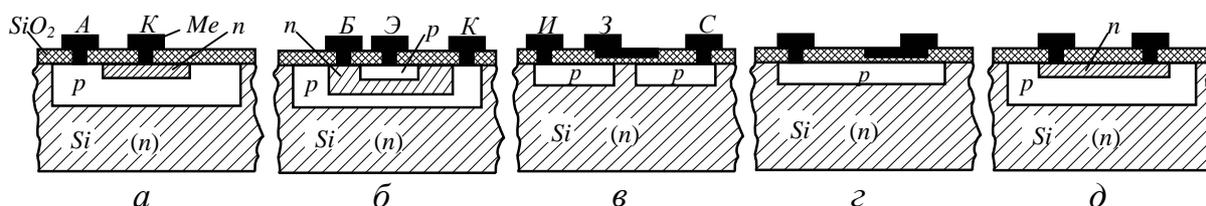


Рис. В.1 — Структуры элементов полупроводниковых ИМС:
 а — диод, б — биполярный транзистор, в — полевой транзистор,
 г — конденсатор, д — резистор

Получение в приповерхностном слое полупроводникового кристалла подобных структур связано с использованием таких технологических процессов, как оксидирование, травление, фотолитография, диффузионное или ионное легирование, эпитаксия, металлизация.

Гибридные ИМС

Производство полупроводниковых ИМС оказывается целесообразным только в крупносерийном и массовом производстве, когда экономически оправданным становятся затраты на подготовку производства. В мелкосерийном производстве целесообразно использовать гибридные интегральные микросхемы (ГИС). Технологической основой таких ИМС являются процессы нанесения резисторов, конденсаторов, проводников и контактов в виде пленок соответствующих материалов на диэлектрическую подложку. Поскольку активные элементы (транзисторы, диоды) не могут быть изготовлены по пленочной технологии, их изготавливают по известной полупроводниковой технологии, а затем монтируют на общей подложке (рис. В.2).

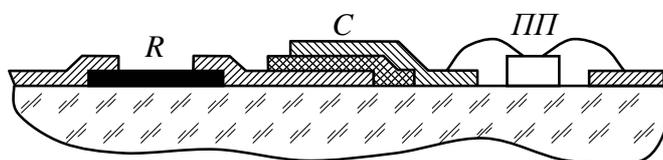


Рис. В.2 — Структурная схема гибридной ИМС:
 R — резистор, C — конденсатор, ПП — кристалл
 полупроводникового прибора

В качестве материала подложки в ГИС используются диэлектрические материалы (ситалл, поликор, сапфир). В зависимости от метода нанесения пленочных элементов на подложку различают тонкопленочные и толстопленочные ГИС. Сложную ГИС, в которой навесными элементами служат ИМС и микроэлектронные компоненты, называют *микросборкой*.

Совмещенные ИМС

При изготовлении совмещенных ИМС полупроводниковую технологию совмещают с тонкопленочной для создания некоторых пассивных элементов (резисторы, конденсаторы), к которым

предъявляются повышенные требования по точности и температурной стабильности (рис. В.3).

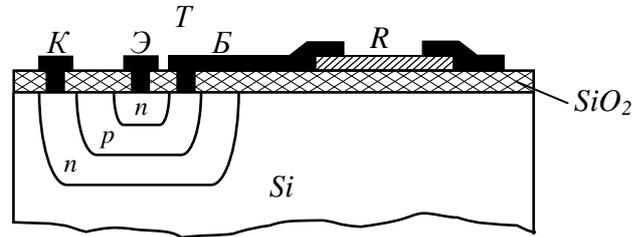


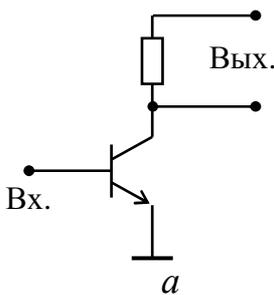
Рис. В.3 — Структурная схема совмещенной ИМС:
R — резистор, T — транзистор

Степень интеграции

Показателем сложности всех микросхем является степень интеграции K , которая характеризуется числом элементов и компонентов N и определяется по формуле $K = \lg N$. При этом K округляют до ближайшего большего целого числа. В зависимости от степени интеграции различают ИМС *обычные* — от 10 до 10^3 приборов в одной ИМС ($K = 1-3$), *большие* (БИС) — от 10^3 до 10^4 приборов в одной ИМС, *сверхбольшие* (СБИС) — от 10^4 до $5 \cdot 10^5$, *интегральные системы* — от $5 \cdot 10^5$ и более элементов на одном кристалле. Современные технологические методы позволяют настолько плотно размещать субмикронные приборы на одном кристалле, что на площадке в 1 см^2 могут поместиться более 3 млн. элементов.

В.3 Профильно-технологическая схема

Рассмотрим основные этапы изготовления полупроводниковой ИМС на примере профильно-технологической схемы изготовления небольшого фрагмента ИМС — логического инвертора, состоящего из одного транзистора и одного резистора (рис. В.4). Подложка, на которой нужно сформировать эти элементы, представляет собой кремниевый кристалл с проводимостью p -типа.



представляет собой кремниевый кристалл с проводимостью p -типа.

Профильно-технологическая схема представляет собой последовательность рисунков, показывающих, как изменяется структура (профиль) полупроводникового кристалла при выполнении определенной технологической операции.



Рис. В.4 — Электрическая схема (а) и упрощенная профильно-технологическая схема (б) изготовления логического инвертора:

T — транзистор, R — резистор, n, p — структура с n -типом и p -типом проводимости

Как видно из рис. В.4, получение на подложке необходимых структур связано с использованием таких основных технологических процессов, как оксидирование, травление, диффузия, фотолитография, металлизация. Кроме того, в технологии производства ИМС используются такие процессы, как эпитаксия, ионная имплантация и др.

Все методы полупроводниковой технологии по результату воздействия на материал можно разделить на следующие четыре группы:

I группа — *методы удаления материала* (травление) с применением как обычных жидкостных травителей (кислот и щелочей), так и «сухого травления», основанного на использовании реактивных парогазовых смесей (газовое травление) и газоразрядной плазмы (ионно-плазменное и плазмохимическое травление).

II группа — *методы нанесения материала* на поверхность пластины:

а) создание методами термовакuumного или ионно-плазменного распыления металлических покрытий, выполняющих функции электрического соединения элементов схемы;

б) создание диэлектрических (оксидных) слоев, выполняющих функции защиты поверхности приборов от внешних воздействий, маскирующего покрытия и изоляции элементов схемы;

в) создание ориентированных монокристаллических слоев методами жидкофазной, газофазной и молекулярно-лучевой эпитаксии.

III группа — *методы изменения свойств материала* с помощью диффузионного легирования и ионной имплантации.

IV группа — *методы локальной микрообработки*, называемые методами литографии, такие, как фотолитография (ФЛ), электронная литография (ЭЛ), ионная литография (ИЛ) и рентгеновская литография (РЛ).

В настоящем учебном пособии даются краткое описание и оценка с точки зрения физической химии основных технологических процессов производства полупроводниковых ИМС.

В.4 Контрольные вопросы

1. Назвать основные этапы развития электроники.
2. Что такое планарная технология?
3. Назвать основные виды интегральных микросхем.
4. В чем особенности полупроводниковых ИМС?
5. Изобразить структуры основных элементов ИМС, выполненных по планарной технологии (диод, резистор, транзистор, конденсатор).
6. В чем особенности гибридных ИМС?
7. Каковы характерные особенности совмещенных ИМС?
8. Что такое степень интеграции?
9. Как подразделяются ИМС в зависимости от степени интеграции?
10. Что такое профильно-технологическая схема?
11. Перечислить основные технологические процессы, связанные с изготовлением ИМС.
12. На какие группы можно подразделить основные технологические процессы изготовления ИМС?

1 ОСОБЕННОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Некоторые свойства полупроводников

Полупроводниковые материалы — это основа для производства полупроводниковых ИМС.

К классу полупроводников обычно относят большую группу твердых тел, удельная проводимость которых изменяется в очень широких пределах — от 10^{-13} до 10^{-1} $1/\text{Ом}\cdot\text{см}$. Важнейшее свойство полупроводников — это возможность изменять свою электрическую проводимость под воздействием различных факторов: температуры, освещения, радиоактивного излучения и др.

Кроме того, проводимостью полупроводников можно управлять путем контролируемого введения незначительного количества примесных атомов. Из других факторов, оказывающих влияние на электрофизические свойства полупроводников, следует отметить структуру материалов, т.е. различие между *поликристаллическим* и *монокристаллическим* материалами, а также состояние поверхности и изменение свойств под воздействием электрического или магнитного полей.

Поликристаллические вещества состоят из отдельных гранул (зерен) размером от 1 до 100 $\mu\text{м}$, каждая гранула имеет четко выраженную структуру и представляет собой маленький монокристалл. Однако размеры и ориентация гранул в соседних областях совершенно произвольны.

Монокристаллические вещества состоят из атомов, которые пространственно упорядочены и образуют трехмерную периодическую структуру, называемую *кристаллической решеткой* (рис. 1.1).

В микроэлектронике полупроводниковые материалы используются главным образом в виде монокристаллов. Наиболее распространенными материалами являются элементарные полупроводники (кремний, германий, селен), а также полупроводниковые химические соединения, соответствующие общим формулам $A^{\text{III}} B^{\text{V}}$ (InSb , InP , GaSb , GaAs , GaP).

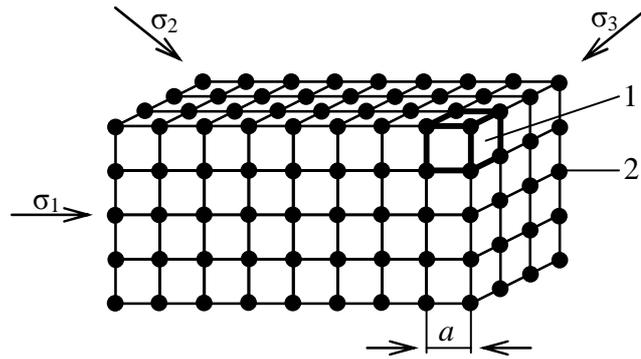


Рис. 1.1 — Кристаллическая решетка монокристалла:
 1 — элементарная ячейка; 2 — атом в узле решетки; a — постоянная решетки; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ — проводимости монокристалла в различных направлениях

В периодической кристаллической решетке монокристалла можно выделить некоторую элементарную ячейку, которая повторяется периодически по всему кристаллу (рис. 1.1).

Выделяя такую ячейку, можно описать положение атомов или ионов в веществе и, следовательно, с ее помощью охарактеризовать структуру всего кристалла. Важнейшим параметром кристаллической решетки является *постоянная* решетки (a), представляющая собой расстояние между двумя соседними атомами вдоль одного из направлений решетки.

Атомы в кристалле занимают определенное пространственное положение, называемое *узлами* кристаллической решетки.

Значительная часть полупроводниковых материалов, в том числе германий, кремний, имеет структуру решетки типа алмаза (рис. 1.2), характеризующуюся наличием тетраэдрических связей — у каждого атома есть четыре ближайших соседа, взаимодействующих с ним силами ковалентных связей. Решетка типа алмаза состоит из двух гранецентрированных решеток, сдвинутых по

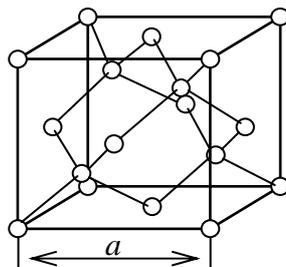


Рис. 1.2 — Структура решетки типа алмаза; a — постоянная решетки

всем трем осям на четверть постоянной решетки или на четверть диагонали куба.

Кристаллы полупроводников обладают важным свойством — *анизотропией*, т.е. неодинаковыми механическими и электрофизическими свойствами в различных кристаллографических направлениях. Например, электрическая проводимость монокристалла в различных направлениях будет различна (рис. 1.1).

1.2 Индексы Миллера

В технологии изготовления ИМС для определения положения кристаллографических плоскостей или направлений пользуются индексами граней или *индексами Миллера*.

Если за начало координат (рис. 1.3) принять один из узлов элементарной ячейки и направить оси координат x , y , z соответственно вдоль базисных векторов a_1 , a_2 , a_3 , то положение любого узла решетки относительно начала координат определится его координатами OA_x , OB_y , OC_z . Любую плоскость в такой системе обозначают A_x , B_y , C_z . Если за единицу измерения при рассмотрении отрезков OA_x , OB_y , OC_z выбрать, например, постоянную решетки $a = OA_1 = OB_1 = OC_1$, то отрезки на осях координат можно представить как $OA_x = mOA_1$, $OB_y = nOB_1$, $OC_z = pOC_1$.

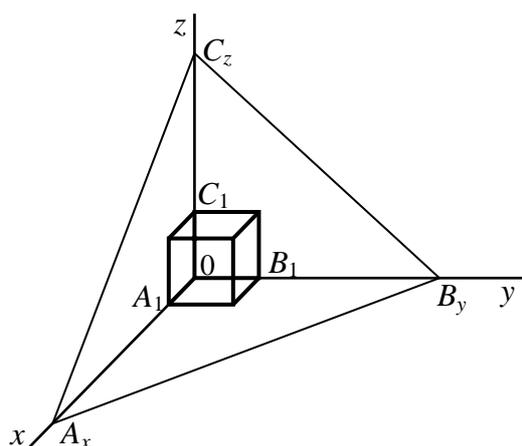


Рис. 1.3 — Схема определения индексов Миллера

Для определения положения нужной плоскости A_x , B_y , C_z вычисляем соотношение:

$$\frac{OA_x}{OA_1} : \frac{OB_y}{OB_1} : \frac{OC_z}{OC_1} = m : n : p,$$

где m, n, p — обозначают числа единичных отрезков (a) на осях X, Y, Z .

Их называют индексами Вейсса. Если взять обратные отношения этих величин, то получим:

$$\frac{1}{OA_x/OA_1} : \frac{1}{OB_y/OB_1} : \frac{1}{OC_z/OC_1} = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}.$$

После приведения дробей $\frac{1}{m}, \frac{1}{n}, \frac{1}{p}$ к общему знаменателю,

числители этих дробей будут представлять индексы Миллера. Индексы Миллера всегда целочисленны и заключаются в круглые скобки. Например, для простых сечений кубической решетки диагональные плоскости куба имеют индексацию (110) , (101) , (011) , грани куба — (100) , (010) , (001) . На рис. 1.4 представлены некоторые основные кристаллографические плоскости кубической решетки.

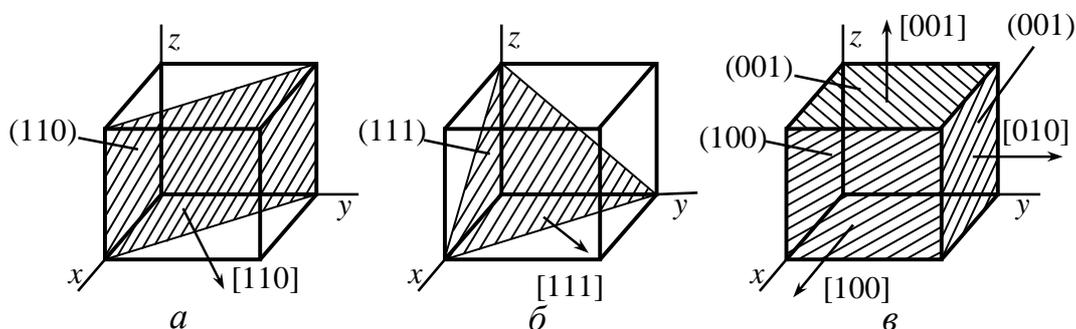


Рис. 1.4 — Основные кристаллографические плоскости и направления кубической решетки

Кристаллографические направления, перпендикулярные данным плоскостям, обозначаются теми же индексами, но заключаются в квадратные скобки. Для кубической решетки часто применяют простой способ построения плоскости по заданным индексам Миллера. Цифра 1 обозначает, что рассматриваемая плоскость проходит через точку соответствующей оси с координатой, равной 1. Цифра 0 означает, что плоскость параллельна данной оси. Отсюда следует, что кристаллографическая плос-

кость (110) проходит через точки $x = 1$, $y = 1$ и параллельна оси z (рис. 1.4, *а*), плоскость (111) проходит через точки $x = 1$, $y = 1$, $z = 1$ (рис. 1.4, *б*), плоскость (100) проходит через точку $x = 1$ и параллельна осям y и z (рис. 1.4, *в*) и т.д.

Совокупность параллельных плоскостей имеет одинаковые индексы Миллера и заключается в фигурные скобки, например {010}.

Все направления, которые перпендикулярны эквивалентным плоскостям, обозначаются символами индексов Миллера, заключенными в угловые скобки, например <010>.

1.3 Дефекты кристаллической решетки

Следует различать кристаллы идеальные и реальные. Кристаллы, частицы которых (атомы, ионы или молекулы) по всей протяженности расположены в идеальном периодическом порядке, называются *идеальными*. В реальных кристаллах по разным причинам возникают дефекты кристаллической решетки, которые оказывают огромное влияние на химические, механические, электрические, оптические и другие свойства кристаллов.

Основные виды дефектов

По месту локализации дефекта в кристалле различают точечные, линейные, поверхностные и объемные дефекты.

Точечные дефекты представляют собой нарушения структуры, локализованные в отдельных точках кристаллической решетки. Они бывают структурными и примесными.

Структурные точечные дефекты обусловлены тепловым движением атомов кристаллической решетки. Вследствие колебаний некоторые атомы, обладающие большей энергией, могут преодолеть потенциальный барьер, образованный силами притяжения соседних атомов, и перейти в новое положение равновесия. А так как соседние узлы кристаллической решетки обычно заняты, новым положением равновесия для атома оказываются полости решетки — *междоузлия*. В результате появляются *вакансии* (свободные узлы решетки) и дислоцированные атомы (атомы в междоузлии) (рис. 1.5, *а*).

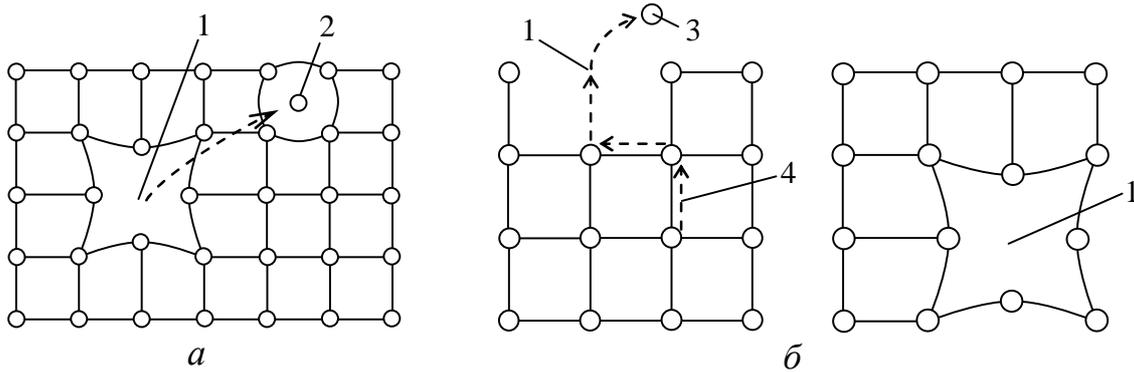


Рис. 1.5 — Схема образования дефектов по Френкелю (а)
и по Шоттки (б):

1 — вакансии; 2 — атом в междуузлии; 3 — испаренный атом;
4 — перемещение атомов, заполняющих вакансии

Дефект, при котором переместившийся атом располагается в междуузлии в непосредственной близости от исходного состояния (образовавшейся вакансии), называют **дефектом по Френкелю**. Разновидностью механизма подобного дефекта является перемещение в междуузлие атома поверхностного слоя кристалла. При этом перемещаться может не только смещенный атом, но и вакансия. Диффузия вакансии происходит путем эстафетного заполнения ее атомами соседних узлов. Таким образом, движение вакансии происходит в направлении, обратном перемещению атома. Тепловое движение атомов на поверхности кристалла может привести к их полному или частичному испарению (переходу в положение над поверхностью). Образовавшиеся при этом вакансии путем «эстафетного» заполнения соседними атомами диффундируют вглубь кристалла. Появляющиеся таким образом дефекты решетки отличаются от дефектов по Френкелю отсутствием сопутствующих вакансиям дислоцированных атомов. Их называют **дефектами по Шоттки**.

Рекомбинация дефектов

В процессе диффузного движения дефектов по Френкелю дислоцированный в междуузлии атом может оказаться вблизи вакансии и заполнить ее, в результате чего оба дефекта исчезнут. Этот процесс называется **рекомбинацией дефектов**, а среднее время с момента образования дефекта до его рекомбинации — **временем жизни дефекта**. В стационарном температурном ре-

жиме в кристалле устанавливается определенная концентрация дефектов, при которой процесс их генерации уравнивается процессом рекомбинации. Эта концентрация дефектов называется *равновесной*.

При повышении температуры кристалла усиливается процесс генерации дефектов, и их концентрация возрастает, что, в свою очередь, ведет к усилению процесса рекомбинации и установлению новой, более высокой равновесной концентрации. Зависимость равновесной концентрации дефектов по Френкелю от температуры описывается уравнением:

$$n_{\phi} = a n e^{-\frac{W_{\phi}}{2kT}},$$

где $a \approx 1$ — коэффициент, учитывающий число междоузлий на 1 атом решетки;

n — число узлов в единице объема решетки;

W_{ϕ} — энергия перехода атома в междоузлие.

Равновесная концентрация дефектов по Шоттки определяется уравнением:

$$n_{ш} = n e^{-\frac{W_{ш}}{kT}},$$

где $W_{ш}$ — энергия образования дефекта по Шоттки.

Точечные дефекты, образующиеся как результат тепловых колебаний решетки, находятся в термодинамическом равновесии с кристаллической решеткой. Их называют *равновесными*. При облучении кристаллов фотонами или частицами высоких энергий (электронами, ионами) появляются неравновесные точечные дефекты, называемые *радиационными дефектами*.

Примесные дефекты

Примесные точечные дефекты обусловлены наличием атомов примесей в веществе. Современные способы очистки материалов позволяют снизить концентрацию примесей до $10^{12} — 10^{11} \text{ 1/см}^3$ (1 атом примеси на $10^{10} — 10^{11}$ атомов основного вещества). Однако даже при таком ничтожном содержании их влияние на химические, механические, электрические и другие свойства весьма велико. Таким образом, примесные атомы являются наиболее важными дефектами кристаллической решетки. Влияние примес-

ных атомов на свойства вещества определяется их электронной структурой и расположением в кристаллической решетке.

Кристаллические вещества с примесными атомами называются **твердыми растворами**. Различают твердые растворы **замещения**, в которых примесные атомы располагаются в узлах кристаллической решетки (рис. 1.6, *а*), и твердые растворы **внедрения**, в которых примесные атомы располагаются в междоузлиях (рис. 1.6, *б*).

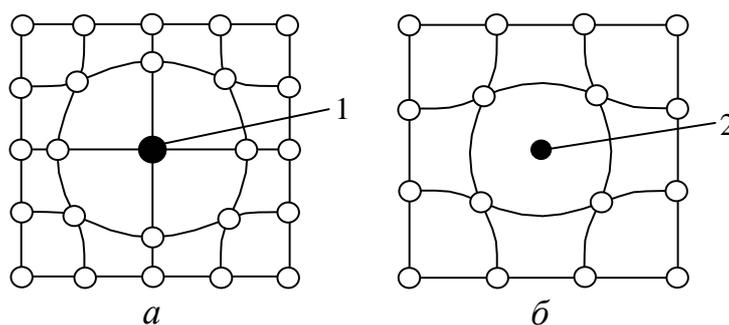


Рис.1.6 — Схемы размещения примесных атомов:
а — в структурах замещения, *б* — в структурах внедрения;
 1 — примесный атом замещения; 2 — примесный атом внедрения

В обоих случаях примесные атомы отличаются от атомов кристалла структурой, размерами и искажают кристаллическую решетку. Примесные атомы существенно изменяют электрическую проводимость кристалла. Они действуют как доноры, обеспечивая электронный тип проводимости (*n*-тип), если их валентность больше валентности замещаемого атома, и как акцепторы, обеспечивая дырочный тип проводимости (*p*-тип) — в противном случае. Например, в полупроводниковых кристаллах *Si* и *Ge* (элементы IV группы) атомы элементов V группы (*P*, *As*, *Sb*) и III группы (*B*, *Al*, *Ge*) являются соответственно донорами и акцепторами.

Кроме того, локальные деформации кристаллической решетки вблизи примесных атомов приводят к ослаблению химической связи между атомами основного вещества и, следовательно, к увеличению концентрации тепловых (структурных) дефектов решетки — вакансий и атомов в междоузлиях. Структурные же

дефекты являются «ловушкой» для электронов, снижая электропроводимость полупроводников.

В твердых растворах внедрения атомы примеси, занимающие междоузельные положения, действуют как *доноры*, если их внешняя электронная оболочка заполнена меньше чем наполовину (что характерно для металлов), и как акцепторы — в противном случае (что характерно для неметаллов). Междоузельных доноров существует довольно много (*Li* в *Si*, *Ge*, *GaSb*, *ZnO*, *Cu* в *PbS* и др.), тогда как междоузельных акцепторов в природе мало.

Линейные дефекты проявляются в виде так называемых *краевых* и *винтовых дислокаций*. Они образуются при деформации сдвига в результате скольжения атомных плоскостей друг относительно друга.

Расположение атомов в плоскости, перпендикулярной к дислокации, для случая простой кубической решетки показано на рис. 1.7.

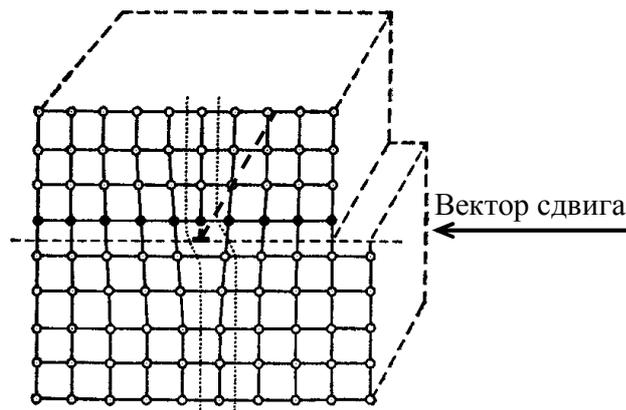


Рис. 1.7 — Расположение атомов в плоскости, перпендикулярной к линейной дислокации, \perp — дислокация

В результате сдвига образовалась одна неполная плоскость, край которой и есть линейная дислокация. Вблизи дислокации решетка упруго деформирована, причем имеются как области сжатия, так и области растяжения.

Дислокации могут возникать самопроизвольно и в процессе роста кристалла вследствие деформаций при неравномерном охлаждении кристалла.

Вследствие механических напряжений вокруг дислокаций потенциальная энергия примесных атомов вблизи дислокаций меньше, чем вдали от них.

Поэтому легко диффундирующие примеси могут накапливаться вокруг дислокаций, образуя примесную «атмосферу» вокруг них. Кроме того, дислокации уменьшают подвижность электронов проводимости, их концентрацию, уменьшают электропроводность полупроводников. Таким образом, наличие дислокаций, как и точечных дефектов, оказывает значительное влияние на механические и электрические свойства кристаллов.

К *поверхностным дефектам* относят наружные дефекты, возникающие в результате взаимодействия кристалла с окружающей средой (слой адсорбированных атомов, окисные пленки, дефекты упаковки атомов на поверхности и т.п.).

Внутренние (объемные) дефекты появляются в местах изменения пространственной ориентации кристаллической решетки (пустоты, поры, включение инородной фазы).

1.4 Контрольные вопросы

1. Что называется полупроводником?
2. Каковы основные особенности полупроводниковых материалов?
3. Дать определение поли- и монокристаллам.
4. Что такое кристаллическая решетка?
5. Что такое элементарная ячейка?
6. Как проявляется анизотропия полупроводниковых материалов?
7. Как с помощью индексов Миллера определить кристаллографические грани и направления?
8. Что такое идеальные и реальные кристаллы?
9. Назвать основные виды структурных дефектов кристаллической решетки.
10. Как определить равновесную концентрацию дефектов?
11. Что такое рекомбинация дефектов?
12. В чем особенности примесных точечных дефектов?
13. Назвать основные виды примесных дефектов.
14. Как наличие дефектов влияет на проводимость полупроводников?
15. Что такое линейные дислокации?
16. Как себя проявляют поверхностные и объемные дефекты?

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ И ЯВЛЕНИЙ

2.1 Термодинамика поверхностных процессов

Любое технологическое воздействие среды на металл или изделие, как правило, начинается с взаимодействия частиц этой среды с поверхностью материала (изделия).

Для большинства технологических процессов при производстве ИМС или других электронных систем необходимо знать механизм такого взаимодействия не только при формировании (зарождении, росте, травлении), но и при эксплуатации слоев.

Состояние поверхностных атомов отличается от состояния атомов, расположенных во внутренних слоях вещества. Причиной этого различия является неодинаковое взаимодействие атомов твердого тела с окружающими частицами.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы, молекулы), образующие его решетку, расположены упорядоченно, в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены. Состояние же частиц, находящихся на поверхности, иное — их взаимодействия не уравновешены, связи не насыщены и запас их свободной энергии больше, чем у атомов внутри объема. Таким образом, на поверхности твердого тела возникает избыток свободной энергии.

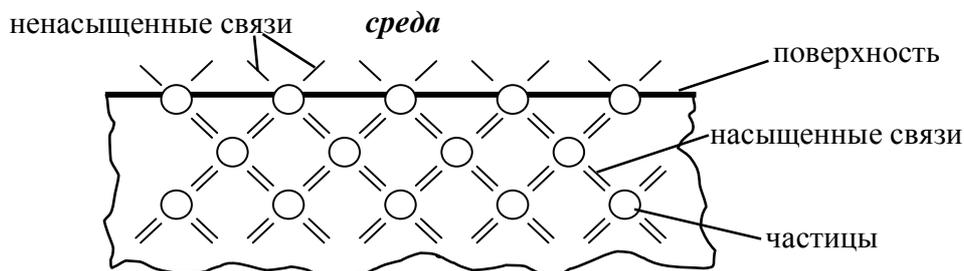


Рис. 2.1 — Схема кристаллической решетки твердого тела, ограниченного поверхностью

Поэтому свойства поверхностного слоя отличаются от свойств его внутренних слоев. Следовательно, необходимо различать поверхностные и объемные свойства вещества. Чем боль-

ше отношение площади поверхности твердого тела к его объему, тем сильнее сказывается влияние поверхностных свойств на общие. Эти свойства проявляются на любой поверхности раздела фаз: твердое тело — газ, твердое тело — твердое тело, жидкость — пар, жидкость — жидкость. Термодинамические параметры поверхности определяются природой материала и его физическим состоянием, которое и характеризуется полной поверхностной энергией. Часть этой энергии, равная максимальной полезной работе, затрачиваемой на создание поверхности, является удельной поверхностной энергией Гиббса и называется **поверхностным натяжением σ_s** .

Значения поверхностного натяжения для жидкостей легко определить экспериментально, например измерив силу отрыва площадки от поверхности жидкости. Для твердых тел определить σ_s экспериментально трудно, и для большинства расчетов ее принимают на 5–8 % больше этих же значений для жидких.

В общем случае выражение для поверхностного натяжения можно представить в следующем виде:

$$\sigma_s = \frac{\Delta G_s}{\Delta S},$$

где ΔG_s — свободная энергия поверхности;

ΔS — изменение площади поверхности системы.

Поверхностное натяжение зависит от таких параметров состояния, как температура, давление, концентрация параметров системы, от технологических факторов (чистота, шероховатость поверхности и т.п.)

При повышении температуры происходит расширение тел и ослабление сил взаимного притяжения как в толще, так и на поверхности материала. Это приводит к уменьшению поверхностного натяжения. Зависимость σ_s от температуры в большинстве случаев линейна:

$$\sigma_s(T) = \sigma_s(0) - \alpha T,$$

где $\sigma_s(0)$ — поверхностное натяжение при 0 K;

$\alpha = \frac{d\sigma_s}{dT}$ — изменение поверхностного натяжения с температурой.

Может существовать такая температура $T_{кр}$, при которой

$$\sigma_S(0) = \alpha T_{кр}.$$

Тогда
$$\sigma_S(T_{кр}) = 0.$$

В этих условиях поверхности раздела фаз не существует. В конденсированном состоянии (жидком или твердом) вещество не может находиться выше температуры $T_{кр}$. Такую температуру называют критической. На практике этим параметром пользуются, например, для полного удаления влаги из какого-либо технологического агрегата или с поверхности изделий — производят их термическую обработку при температуре, близкой к критической температуре воды (475 °С). В большинстве случаев достаточной является температура 300 °С, особенно если сушка проводится в вакууме.

При постоянных температуре и давлении самопроизвольно протекают такие процессы, для которых характерно уменьшение свободной энергии, т.е. $\Delta G_S < 0$ или $\Delta G_S = \sigma_S \Delta S < 0$. Если $\sigma_S = const$, то $\Delta S < 0$, т.е. самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются уменьшением площади поверхности. Таким образом, система самопроизвольно стремится к уменьшению поверхности раздела фаз.

Для жидкостей поверхностное натяжение σ_S минимально при минимальной площади данного объема, т.е. при шарообразной форме. Для кристаллических тел наименьшее значение ΔG_S достигается при определенных соотношениях размеров граней кристалла, поскольку поверхностные энергии (поверхностное натяжение) различных граней различны. Конфигурация кристалла, которой соответствует минимум ΔG_S , наиболее устойчива (принцип Гиббса—Кюри).

Важным выводом термодинамического анализа поверхностных процессов является то, что при увеличении площади поверхности, т.е. при повышении дисперсности (степени измельчения) вещества, его пористости, разрыхленности внутренней структуры и степени ее упорядоченности, изменяются физико-химические и эксплуатационные свойства материалов. Например, у мелкодисперсных материалов повышается способность к переходу из одной фазы в другую (увеличивается летучесть, растворимость, химическая активность).

Аналогично, материал становится более активным в аморфном состоянии, чем в кристаллическом, и в поликристаллическом, чем в монокристаллическом. Это свойство широко используется на практике.

2.2 Смачивание

При взаимодействии поверхностей твердой и жидкой фаз наблюдается явление, называемое *смачиванием*. Степень смачивания характеризуется видом и степенью искривления поверхности жидкости в месте соприкосновения трех фаз: твердой, жидкой, паровой (газообразной). Такое искривление называют *мениском*.

Степень смачивания определяет форму капли жидкости на твердой поверхности. Мерой смачивания обычно служит контактный угол (угол смачивания) φ между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости по периметру смачивания (рис. 2.2).

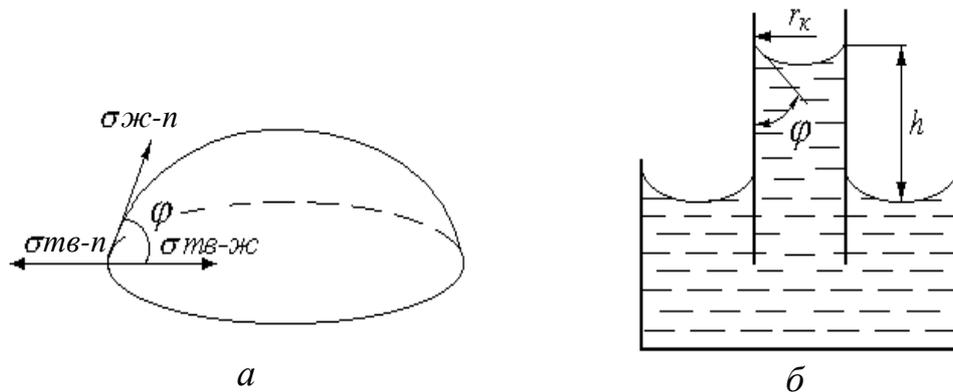


Рис. 2.2 — Форма капли жидкости на твердой поверхности (а) и капиллярное поднятие жидкости, смачивающей стенки сосуда (б)

Условие равновесия соприкасающихся фаз описывается уравнением:

$$\sigma_{тв-п} = \sigma_{тв-ж} + \sigma_{ж-п} \cdot \cos \varphi,$$

где $\sigma_{тв-п}$, $\sigma_{тв-ж}$, $\sigma_{ж-п}$ — поверхностные натяжения на границе фаз, соответственно твердое тело — пар, твердое тело — жидкость, жидкость — пар;

φ — контактный угол.

Отсюда
$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{тв-п} - \sigma_{тв-жс}}{\sigma_{жс-п}}.$$

Если $\sigma_{тв-жс} < \sigma_{тв-п}$, то $\varphi < \frac{\pi}{2}$. В этом случае жидкость имеет вогнутый мениск (хорошо смачивает поверхность твердого тела).

Если $\sigma_{тв-жс} > \sigma_{тв-п}$, то $\varphi > \frac{\pi}{2}$. При этом жидкость имеет выпуклый мениск (плохо смачивает поверхность). В узком цилиндрическом капилляре (или плоской щели) радиусом (размером) r_k уровень смачивающей (несмачивающей) жидкости выше (ниже), чем в сообщающемся с ним широком сосуде (рис. 2.2, б), на высоту капиллярного подъема жидкости

$$h = 2\sigma \cos \varphi / r_k \cdot \rho g,$$

где ρ — плотность жидкости;

g — ускорение силы тяжести.

Смачивание, адгезия, капиллярные явления играют существенную роль при промывке и сушке изделий и полуфабрикатов, а также в пропитке, осаждении слоев, лужении, пайке и сварке изделий. Эти явления могут также влиять на эксплуатационную надежность таких многослойных тонкопленочных изделий, как интегральные микросхемы.

2.3 Адсорбционные процессы

Взаимодействие поверхности твердого тела с газовой фазой или разбавленным раствором вызывает концентрирование одного из веществ (компонентов) на поверхности и в приповерхностном слое, т.е. концентрация газа или компонента раствора на поверхности твердого тела возрастает. Такое явление называется *адсорбцией*.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а адсорбируемое вещество — *адсорбатом*. Процесс отделения от поверхности ранее адсорбированного вещества называется *десорбцией*.

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется *удельной поверхностью*.

Активные, т.е. хорошо поглощающие, адсорбенты обладают весьма значительной удельной поверхностью. Например, активированный уголь имеет удельную поверхность $729 \text{ м}^2/\text{г}$, силикагель — $762 \text{ м}^2/\text{г}$.

Взаимодействие между частицами адсорбата и адсорбента может иметь различный характер, в зависимости от которого различают адсорбцию *физическую* и *химическую (хемосорбцию)*. При хемосорбции образуется химическая связь между поверхностью и адсорбируемым веществом.

При физической адсорбции энергия взаимодействия между адсорбатом и поверхностью обусловлена *силами Ван-дер-Ваальса* и не столь значительна, чтобы изменить физико-химическую природу адсорбата, а следовательно, и его свойства. К силам Ван-дер-Ваальса относятся дисперсионные, ориентационные и индукционные силы. *Дисперсионные силы* вызываются согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Вследствие этого молекулы обладают флуктуирующими (колеблющимися по направлению) отклонениями в распределении электронной плотности, т.е. флуктуирующими диполями. При сближении молекул движения этих флуктуирующих диполей перестают быть независимыми, что и вызывает электростатическое взаимодействие и притяжение. *Ориентационные* силы возникают при взаимодействии полярных молекул адсорбата и адсорбента или при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды (ионы, диполи). *Индукционные* силы обусловлены появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимися полярными молекулами. Все эти силы являются *силами притяжения* и при сближении молекул адсорбата с молекулами адсорбента уравниваются *силами отталкивания*, быстро возрастающими на коротких расстояниях.

Когда свободный атом (молекула или ион) приближается к поверхности твердого тела, происходит возмущение дискретных энергетических уровней внешних электронов. При этом возможны три предельных случая:

1) при взаимодействии частиц отсутствует обмен электронами между поверхностными атомами и приближающимися час-

тицами, происходит слабая поляризация атомов (физическая адсорбция), определяемая силами Ван-дер-Ваальса;

2) происходит слабое химическое взаимодействие частиц с образованием слабой гомеоплярной связи (слабая хемосорбция);

3) образуется гетерополярная химическая связь (сильная хемосорбция).

Энергия взаимодействия частиц, обуславливающая физическую адсорбцию, $E_{ф.а}$, складывается из трех составляющих:

$$E_{ф.а} = E_0 + E_{инд} + E_{дисп},$$

где E_0 , $E_{инд}$, $E_{дисп}$ — соответственно энергии, обусловленные ориентационными, индукционными и дисперсионными силами взаимодействия.

Учитывая все приведенные составляющие, оказывается, что энергия физической адсорбции обратно пропорциональна шестой степени межатомного расстояния d :

$$E_{ф.а} = -\frac{C}{d^6},$$

где C устанавливается в зависимости от различных механизмов взаимодействия.

Если преобладает ориентационный эффект,

$$C = C_0 = \frac{2}{3} \frac{M_1^2 M_2^2}{kT},$$

если индукционный, $C = C_{инд} = 2\alpha M_1 M_2$,

если дисперсионный, $C = C_{дисп} = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{E_{i1} E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}}$,

где M_1, M_2 — дипольные моменты взаимодействия молекул;

α_1, α_2 — соответствующие коэффициенты поляризуемости;

E_{i1}, E_{i2} — энергии ионизации атомов.

Приведенные уравнения справедливы для идеальных однородных поверхностей. Реальные поверхности неоднородны, поэтому энергии взаимодействия отличаются от рассчитанных теоретически. Силы связи атомов, адсорбированных в углублениях поверхности, больше, чем атомов, расположенных на плоской поверхности или выступах.

Энергетическое состояние адсорбируемых частиц удобно рассмотреть с помощью диаграммы потенциальной энергии адсорбируемого атома (рис. 2.3).

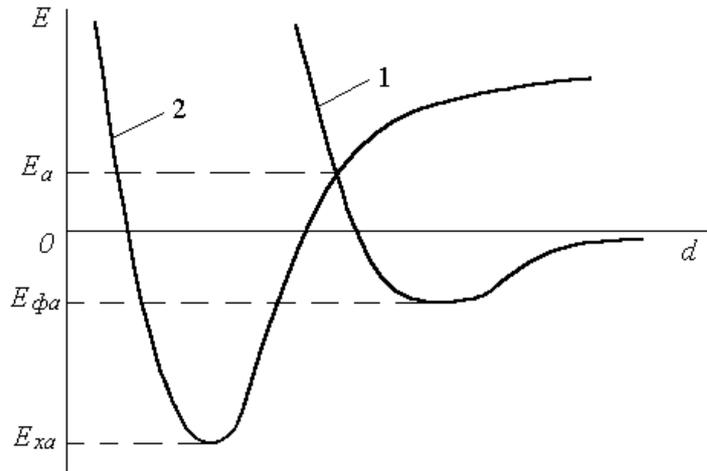


Рис. 2.3 — Диаграмма потенциальной энергии при физической адсорбции (кривая 1) и хемосорбции (кривая 2)

По мере приближения частиц к поверхности подложки ($d \rightarrow 0$) они могут адсорбироваться в соответствии с минимумом кривой 1 ($E_{\phi.a}$). Если частицы в активированном состоянии имеют некоторое химическое сродство к поверхности, то они хемосорбируются после приобретения ими энергии активации E_a (переход с кривой 1 на кривую 2). То есть сначала осуществляется физическая адсорбция (с относительно слабой связью $E_{\phi.a}$), затем — химическая активация молекулы и хемосорбция с установлением более сильной и устойчивой химической связи ($E_{x.a}$).

В зависимости от сил взаимодействия частиц с поверхностью они могут быть локализованными и нелокализованными. Во втором случае частицы свободно перемещаются (диффундируют) по поверхности адсорбента.

Если физически адсорбированным частицам, находящимся в локализованном состоянии, сообщить дополнительную энергию, то они перейдут в нелокализованное состояние. Поэтому способность физически адсорбированных частиц диффундировать по поверхности увеличивается с повышением ее температуры. Хемосорбированные частицы являются только локализованными и диффундировать на поверхности не могут.

Скорость адсорбции в значительной степени зависит от температуры. При низких температурах физическая адсорбция протекает очень быстро, с возрастанием температуры скорость ее уменьшается, а при высоких температурах начинает возобладать десорбция, т.е. удаление адсорбированных частиц с поверхности.

Напротив, хемосорбция при низких температурах протекает медленно, но при повышении температуры ее скорость быстро возрастает, подобно скорости химических реакций. Энергия физической адсорбции $E_{ф.а}$ — относительно невелика и соизмерима с теплотой конденсации (испарения). Например, для органических растворителей она составляет 8 — 15 кДж/моль, для металлов — 10–40 кДж/моль. Энергия хемосорбции намного больше и сравнима с теплотой химических реакций (50 — 400 кДж/моль).

Изотермы адсорбции

Для изучения механизма локализованной адсорбции целесообразно рассматривать ее как квазихимическую реакцию в равновесной системе. Как отмечалось выше, одновременно с адсорбцией может протекать и обратный процесс — десорбция. При равенстве скоростей прямого и обратного процесса устанавливается адсорбционное равновесие:

Молекула адсорбата + Свободное место на поверхности адсорбента \Leftrightarrow Локализованный адсорбционный комплекс.

Или в сокращенном виде:



где A_m — молекула газа;

\square — свободное место на поверхности адсорбента;

$\boxed{A_m}$ — локализованный адсорбционный комплекс.

Если пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой, то константа равновесия этой реакции будет:

$$K = \frac{C_{адс}}{p \cdot C_o} = \frac{\Theta_{адс}}{p \cdot \Theta_o},$$

где $C_{адс}$, C_o — поверхностные концентрации занятых и свободных мест;

$\Theta = \frac{C_{адс}}{C_\Sigma}$, $\Theta_o = \frac{C_o}{C_\Sigma}$ — относительные степени заполнения

поверхности адсорбированными молекулами и свободными местами;

C_{Σ} — суммарная поверхностная концентрация занятых и свободных мест;

p — давление паров газа (адсорбента).

Поскольку $C_{\Sigma} = C_{адс} + C_o$ и $\Theta_{адс} + \Theta_o = 1$, то

$$K = \frac{C_{адс}}{p(C_{\Sigma} - C_{адс})} = \frac{\Theta_{адс}}{p(1 - \Theta_{адс})}.$$

Это выражение является *уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра*. Обычно его записывают в виде:

$$\Theta_{адс} = \frac{C_{адс}}{C_{\Sigma}} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}.$$

При малых концентрациях (давлении) адсорбата $K \cdot p \ll 1$,

$$\frac{C_{адс}}{C_{\Sigma}} \approx K \cdot p.$$

Концентрация адсорбированных молекул линейно возрастает с увеличением давления газа. При высоких давлениях адсорбата $K \cdot p \gg 1$,

$$C_{адс} \rightarrow C_{\Sigma}, \quad \Theta_{адс} \rightarrow 1.$$

Концентрация адсорбированных молекул становится независимой от давления газа, стремится к некоторому пределу.

Влияние давления (концентрации) газов на количество адсорбируемого компонента учитывается с помощью *изотерм адсорбции* (рис. 2.4).

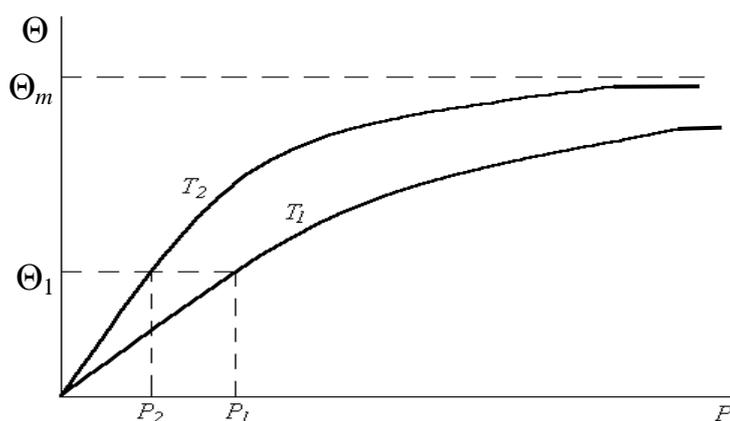


Рис. 2.4 — Изотермы адсорбции, $T_2 < T_1$

При низких давлениях газов (концентрациях веществ в растворах) адсорбция возрастает пропорционально давлению (концентрации), т.е. изотермы имеют линейный характер. Затем воз-

растание замедляется и, наконец, когда наступает предел насыщения, прекращается, т.е. когда насыщение достигнуто, дальнейшее повышение давления (концентрации) практически уже не влияет на количество адсорбированного газа. Следовательно, изотерма адсорбции Лэнгмюра графически представляет собой гиперболу, асимптотически приближающуюся к пределу, соответствующему максимальной степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами Θ_m . При этом количество адсорбированного вещества (в молях на 1 г адсорбента), покрывающего поверхность плотным монослоем, называется **емкостью монослоя**. Зная площадь S_μ , занимаемую одной молекулой, и плотность монослоя a_m , можно определить удельную поверхность адсорбента $S_{уд}$.

$$S_{уд} = a_m \cdot S_\mu \cdot N_A,$$

где N_A — число Авогадро.

С увеличением температуры ($T_1 > T_2$, рис. 2.4) адсорбирующая способность поверхности снижается — изотерма адсорбции T_1 идет ниже изотермы T_2 и степень заполнения поверхности адсорбированными молекулами Θ_1 достигается при большем внешнем давлении ($p_1 > p_2$, рис. 2.4).

Газы, обладающие в жидком состоянии более высокой температурой кипения, адсорбируются сильнее при прочих равных условиях.

Для аналитического описания адсорбции используют различные уравнения. Наиболее известным из них является **уравнение Фрейндлиха**:

$$C_{адс} = a \cdot p^n,$$

где a, n — эмпирические коэффициенты, постоянные для системы поверхность — адсорбент при данной температуре.

При низких давлениях (в условиях среднего и высокого вакуума) это уравнение преобразуется в простое соотношение:

$$C_{адс} = a \cdot p,$$

где a — эмпирический коэффициент;

p — давление газа.

Изотермы адсорбции для растворов аналогичны изотермам для газов, и для них справедливо выражение:

$$C_{адс} = aC,$$

где C — концентрация растворенного вещества.

Однако при адсорбции веществ из растворов кроме растворенного вещества адсорбируются еще и молекулы растворителя, что приводит к искажению вида изотерм.

Адсорбция зависит от растворимости вещества в данном растворителе. Обычно сильнее адсорбируются из растворов те вещества, которые меньше растворимы в данном растворе. Адсорбируемые вещества влияют на поверхностное натяжение растворителя и, следовательно, смачивание поверхности раствором. Вещества, которые сильно уменьшают поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Одним из примеров ПАВ могут служить различного рода моющие средства, мыло.

2.4 Адгезия

Адгезия характеризуется силой, возникающей при контакте поверхностей твердых тел — силой сцепления поверхностей разнородных тел.

Часто силу адгезии, например, пленок на подложках характеризуют усилием отрыва, отнесенным к единице площади контакта поверхностей.

Поскольку реальные поверхности контактирующих твердых тел никогда не бывают идеально гладкими, то площадь контакта этих поверхностей в различных участках является различной (рис. 2.5).

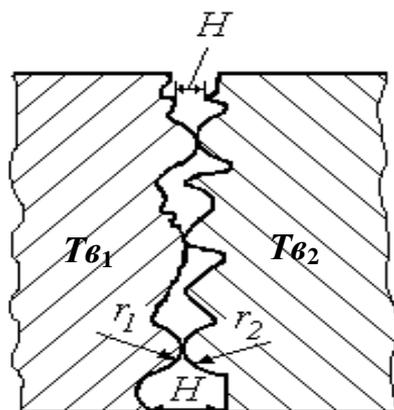


Рис. 2.5 — Схема контакта поверхностей двух твердых тел

Сила адгезии обратно пропорциональна ширине зазора H , разделяющего контактирующие тела, $F \sim \frac{1}{H}$.

При отсутствии зазора ($H \rightarrow 0$) сила адгезии определяется выражением:

$$F_{\text{адг}} = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} (\sigma_{\text{мв1-мв2}} - \sigma_{\text{мв1-г}} - \sigma_{\text{мв2-г}}),$$

где r_1 и r_2 — радиусы соприкасающихся поверхностей;

$\sigma_{\text{мв1-мв2}}$, $\sigma_{\text{мв1-г}}$, $\sigma_{\text{мв2-г}}$ — поверхностные натяжения на границах фаз пленка — подложка, пленка — газ, подложка — газ соответственно.

Различают адгезию **физическую** и **химическую (хемоадгезию)**. Физическая адгезия обусловлена в основном силами Ван-дер-Ваальса. Однако пограничные слои пленки и подложки могут образовывать и химические связи, которые, хотя и не поддаются расчету, могут качественно оцениваться исходя из химических свойств взаимодействующих поверхностей. Ориентиром в таких оценках может служить **сродство** осаждаемого (наносимого) на поверхность подложки вещества пленки к веществу подложки или какому-либо компоненту этого вещества.

Например, при осаждении металлической пленки на поверхность подложки, изготовленной из оксидов тех или иных элементов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) или их композиций, важным фактором для адгезии является сродство осаждаемого металла к кислороду и возможность образования химических связей Me-O . Очевидно, что адгезия пленки при возникновении химической связи по границе раздела значительно больше, чем при чисто физической связи. Если при физической адгезии энергия отрыва пленки от подложки приблизительно равна теплоте сублимации, то при хемоадгезии эта энергия должна быть соизмерима с энергией диссоциации связи Me-O , которая, как правило, на порядок больше теплоты сублимации (сотни и десятки кДж/моль).

Таким образом, при прочих равных условиях металл, имеющий большее сродство к кислороду, имеет лучшую адгезию к материалу из оксидов, причем повышение температуры в этом случае увеличивает адгезию в отличие от физической адгезии,

при которой повышение температуры приводит к уменьшению силы адгезии.

Сила адгезии по всей поверхности подложки одинакова, если поверхность однородна, т.е. рельефы и чистота поверхности постоянны. Однако на молекулярном (атомном) уровне практически любая поверхность неоднородна. Естественно, степень неоднородности рельефа (шероховатость) поверхности влияет на силу адгезии. На рис. 2.6 приведены примеры адгезии частиц пленки на неоднородных (а, б) и на идеально гладкой (в) поверхностях.

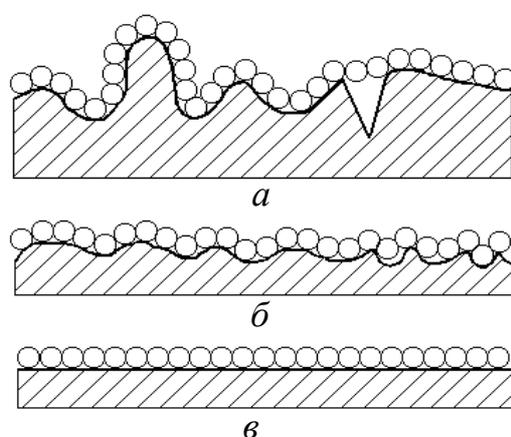


Рис. 2.6 — Схемы адгезии частиц пленки на поверхности подложки:
 а — адгезия при шероховатости, соизмеримой с размерами зерен пленки; б — адгезия при шероховатости, меньшей размеров зерен пленки;
 в — адгезия при идеально гладкой поверхности

Чем поверхность подложки более гладкая, тем сильнее адгезия. Отсюда понятно стремление технологов добиться как можно более гладких поверхностей для обеспечения максимальной адгезии.

В случае, когда осажденный материал имеет слабую адгезию к материалу подложки (слабое сродство), на подложку наносят промежуточные слои, выполняемые из веществ, имеющих хорошую адгезию к подложке и к материалу пленки. Такие вещества называют *адгезивами*.

Физические (пыль, вода, жиры) и химические (оксиды, карбиды, нитриды) загрязнения поверхности могут влиять на адгезию вещества как в положительную (увеличения), так и в отрица-

тельную (уменьшения) сторону в зависимости от физико-химических свойств загрязняющего материала. В большинстве случаев пыль, вода и жиры, создавая неровности и поры на границе раздела пленки и подложки, снижают адгезию пленки. Если осаждаемая пленка лучше адгезирует с оксидами (нитридами, карбидами и т.п.), то такие загрязнения способствуют увеличению адгезии. Загрязнения поверхности в любом случае создают неоднородности в свойствах поверхности и приводят к нестабильным значениям адгезии.

Именно поэтому в технологии производства радиоэлектронной аппаратуры и особенно в микроэлектронной технологии вопросам очистки поверхностей от загрязнений уделяется особое внимание.

2.5 Контрольные вопросы

1. Что такое поверхностное натяжение?
2. Как температура влияет на поверхностное натяжение?
3. Почему при измельчении материалов изменяются их физико-химические свойства?
4. Что такое смачивание?
5. Что является критерием смачивания?
6. Что такое адсорбция?
7. Назвать виды адсорбции и чем они обусловлены.
8. Дать определение силам Ван-дер-Ваальса.
9. Как адсорбция зависит от температуры?
10. Какой вид имеет изотерма адсорбции?
11. Написать уравнение адсорбции Лэнгмюра.
12. Написать уравнение Фрейндлиха.
13. Что такое поверхностно-активные вещества и как они влияют на поверхностное натяжение растворов?
14. Что такое адгезия?
15. Назвать виды адгезии и факторы, оказывающие на нее влияние.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Легирование — это дозированное введение примесей, изменяющее электрофизические, механические и другие свойства основного материала.

В современной технологии изготовления полупроводниковых ИМС легирование полупроводников является одним из основных базовых процессов.

Современные методы легирования можно подразделить на следующие основные группы:

- высокотемпературная диффузия (термодиффузия);
- ионная имплантация;
- радиационно-стимулированная диффузия.

Поскольку основные характеристики ИМС определяются параметрами *p-n*-переходов и легированных областей, к процессам легирования предъявляются жесткие требования по точности размеров легированных областей и распределения концентрации примесей. Это, в свою очередь, обуславливает требования к технологическим режимам процессов легирования.

3.1 Диффузионное легирование

Диффузионное легирование основано на использовании известного явления диффузии — проникновении атомов одного вещества в другое через границу контакта тел в результате теплового движения атомов. Движущей силой диффузии является градиент концентрации атомов вещества. Чем больше градиент концентрации, тем интенсивнее диффузия.

При диффузионном легировании полупроводниковых материалов атомы примеси внедряются в кристаллическую решетку полупроводника с образованием области с противоположным типом проводимости и обеспечения заданного *p-n*-перехода. Диффузия, как и процессы электропроводности и теплопроводности, относится к явлениям переноса. Перенос вещества при диффузии обусловлен тепловым направленным движением атомов. Такое направленное движение возникает при наличии градиента концентрации данного вещества.

3.1.1 Законы диффузии

Диффузионные процессы математически описываются в виде двух законов диффузии (законов Фика), основанных на уравнениях теплопроводности. Законы диффузии выведены из известного положения о том, что атомы вещества перемещаются из области с высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией.

I закон Фика характеризует скорость проникновения атомов одного вещества в другое при постоянстве во времени потока этих атомов и неизменном градиенте их концентраций.

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (3.1)$$

где J — плотность потока вещества, проходящего через единицу площади в единицу времени;

$\frac{\partial C}{\partial x}$ — градиент концентрации;

D — коэффициент диффузии.

Размерность величин J и dc/dx моль/м²·с и моль/м³·м соответственно. Следовательно, размерность D — м²/с. Знак «−» в уравнении, показывает, что диффузия происходит в направлении убывания концентрации примеси.

II закон Фика выводится из первого закона и закона сохранения вещества, в соответствии с которым изменение концентрации вещества в некотором объеме должно быть равно результирующему потоку внутри этого объема.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3.2)$$

Подставив в это уравнение соотношение I закона Фика, получим:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.3)$$

При заданном коэффициенте диффузии это уравнение описывает характер распределения диффундирующих частиц в различных точках среды как функцию времени, т.е. определяет концентрацию вводимой в полупроводник примеси в любой момент

времени на любом расстоянии от поверхности при заданной температуре диффузии. Температура входит в уравнение второго закона не явно, а через коэффициент диффузии $D = f(T)$.

В случае кристаллов, обладающих анизотропией, второй закон Фика имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (3.4)$$

где D_x, D_y, D_z — коэффициенты диффузии соответственно в направлениях x, y, z .

Решение уравнения второго закона диффузии для одномерной диффузии в направлении x представляется в виде:

$$C_x = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} d\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (3.5)$$

где C_0 — исходная концентрация источника диффузии;
 t — время диффузии.

Второе слагаемое в выражении (3.5) называется **функцией ошибок** и обозначается через *erf*. Тогда выражение (3.5) запишется в виде:

$$C_x = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (3.6)$$

или

$$C_x = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3.7)$$

где функцию *erfc* называют **дополнительной функцией ошибок**.

Значения $\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ и $\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ табулированы и помещены в справочных таблицах. Выражения (3.6) и (3.7) показывают, что концентрация примесей на глубине x зависит от времени t .

Если диффузия идет из источника с постоянной поверхностной концентрацией примесных атомов C_0 (т.е. из бесконечного постоянного источника, который обеспечивает постоянное пополнение уходящей вглубь полупроводника примеси), то распределение примеси по глубине будет иметь вид, показанный на рис. 3.1, *a*. Если диффузия идет из источника с ограниченным со-

держанием примеси, например, созданного в тонком приповерхностном слое пластины, то распределение примесей по глубине будет иметь вид, показанный на рис. 3.1, б.

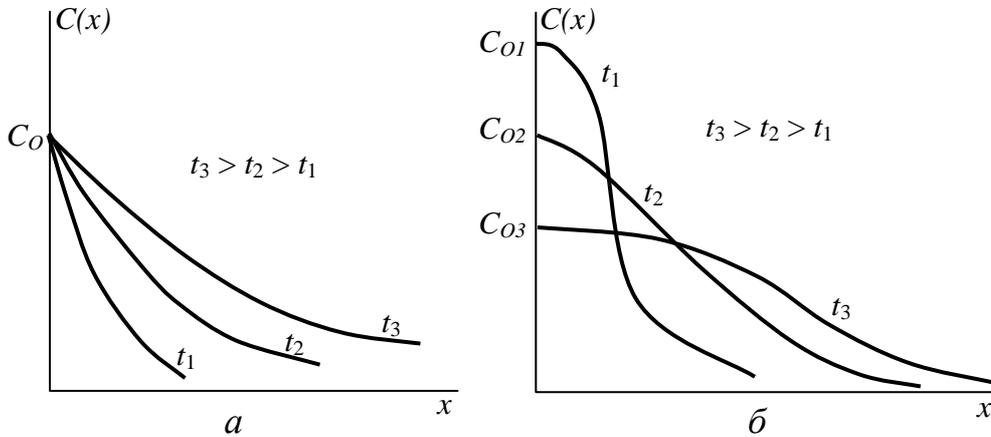


Рис. 3.1 — Распределение концентрации примеси при диффузии из бесконечного постоянного (а) и из ограниченного (б) источников для различного времени диффузии

Применяя зависимость (рис. 3.1, б), можно с использованием различного вида примеси и разного времени диффузии получать заданные *p-n-p* структуры (рис. 3.2)

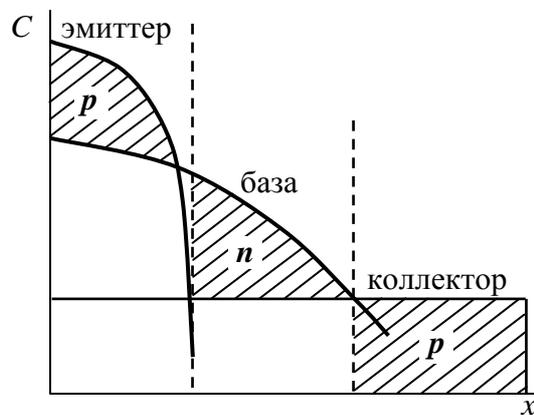


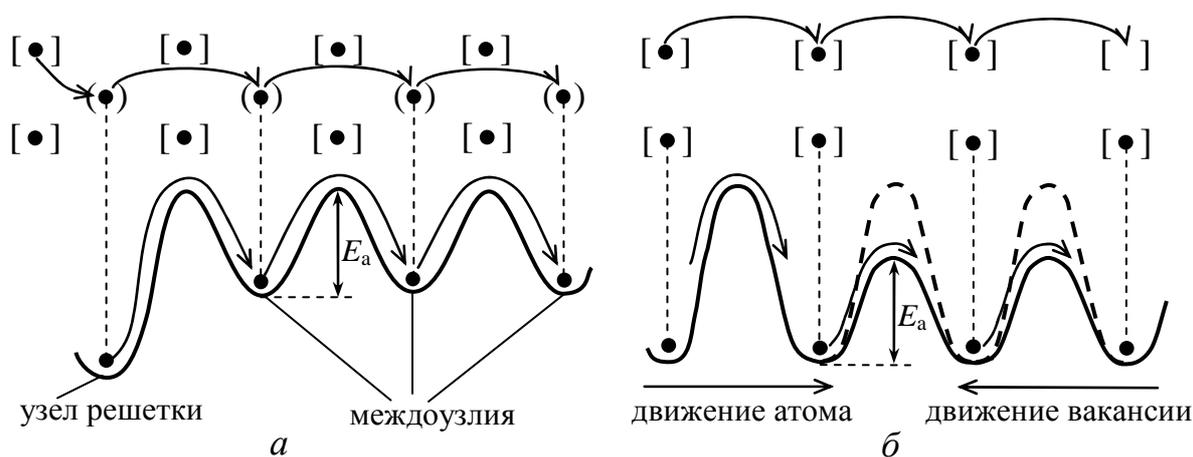
Рис. 3.2 — Профиль концентрации примесей при создании диффузионных *p-n-p* структур

Сначала в структуру кремния, имеющего *p*-тип проводимости, диффузией примеси *n*-типа создается первый, а затем диффузией примеси *p*-типа — второй *p-n*-переход. В результате в заданном месте пластины кремния или другого полупроводникового материала формируется транзисторная структура.

3.1.2 Механизм диффузии

Диффузию в твердом теле можно представить как физический процесс перемещения растворенного вещества в кристаллической решетке твердого растворителя. Количественной характеристикой процесса является коэффициент диффузии D в уравнении (3.1). Он связывает градиент концентрации диффузионных атомов с плотностью их потока.

В твердых телах основным видом теплового движения являются колебания атомов около положения равновесия. Если размеры диффундирующих атомов значительно меньше атомов основного вещества, то они преимущественно перемещаются по междоузлиям кристаллической решетки (рис. 3.3, а).



[•] — атом в узле; [•→] — путь атома по узлам; [] — вакансия;
 (•) — междоузлие; (•→) — путь атома по междоузлиям

Рис. 3.3 — Схемы механизмов диффузии в кристаллах и их энергетические диаграммы:

а — для диффузии по междоузлиям;

б — для диффузии по вакансиям

Энергия атома в междоузлии выше, чем для атома в узле, однако потенциальный барьер, разделяющий соседние междоузлия, ниже. Поэтому междоузельный механизм приводит к большим скоростям диффузии. Данный механизм характерен для примесных атомов в структурах твердых растворов внедрения.

При диффузии близких по размеру атомов диффузанта и основного материала происходит диффузия по вакансиям (вакансионный механизм) (рис. 3.3, б), путем последовательного помеще-

ния атомов из узлов в вакансии. В районе вакансии энергетический барьер E_a понижен по сравнению с обычным потенциальным профилем (пунктирные кривые), так что атом может достаточно легко его преодолеть. Движение атома по вакансиям сопровождается противоположным движением вакансии как собственного дефекта решетки. Очевидно, что скорость диффузии пропорциональна концентрации вакансий, которая сильно зависит от температуры.

Отсюда следует, что наличие вакансий в кристаллической решетке является обязательным условием получения высоколегированных диффузионных областей. При комнатной температуре концентрация вакансий в исходном материале чрезвычайно мала и составляет примерно 10^7 см^{-3} (одна вакансия на 10^{15} атомов). Однако с повышением температуры в результате поверхностного испарения атомов (возникновение дефектов по Шоттки) повышается концентрация пустых узлов, повышается их проникновение вглубь кристалла. При этом процесс диффузии протекает значительно быстрее.

3.1.3 Факторы, влияющие на коэффициент диффузии

Физический смысл коэффициента диффузии заключается в том, что он является показателем скорости, с которой система способна при заданных условиях устранить градиент концентрации. По сути дела коэффициент диффузии D определяется числом атомов, проходящих через площадку в 1 см^2 за 1 с . Коэффициент диффузии D может быть определен через выражение

$$D = \frac{1}{6} \Omega a^2, \quad (3.8)$$

где a — межатомное расстояние (постоянная решетки);

Ω — частота перемещения атомов.

Уравнение (3.8) является общим и не учитывает механизма процесса. Для некубических и неидеальных решеток частота перемещения атомов Ω в различных кристаллографических направлениях не одинакова. Поэтому коэффициент диффузии для разных направлений различен, т.е. при определении общих диффу-

зионных процессов всегда следует учитывать анизотропию кристаллов.

В технологии ИМС при создании диффузионных профилей решающими технологическими факторами являются: время диффузии, температура, материал кристалла (a), вид примеси, растворимость примеси, степень совершенства кристаллической решетки (наличие дефектов), состояние поверхности подложки (наличие загрязнений).

Точность, с которой могут поддерживаться эти параметры в технологическом процессе, во многом определяют качество диффузионных структур.

Рассмотрим влияние некоторых технологических факторов на диффузионные процессы.

Влияние температуры

В уравнении (3.8) постоянная решетки a слабо зависит от температуры и при ее изменении существенного влияния на коэффициент диффузии не оказывает. Однако температура в значительной степени влияет на частоту колебаний Ω атомов, которая определяется выражением:

$$\Omega = z\nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right), \quad (3.9)$$

где ν — средняя частота тепловых колебаний атомов в одном направлении;

z — число направлений колебаний;

ΔG_m — изменение свободной энергии при перемещении атома;

kT — средняя энергия атома в кристаллической решетке.

Подставив значение Ω в уравнение (3.8) и учтя, что $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, получим:

$$D = \left[\frac{1}{6} z a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right), \quad (3.10)$$

где ΔH_m — энтальпия;

ΔS_m — энтропия процесса.

Это уравнение сходно с известным эмпирическим уравнением Аррениуса для коэффициента диффузии.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right). \quad (3.11)$$

При сравнении выражений (3.10) и (3.11) видно, что коэффициент D_0 эквивалентен выражению, заключенному в квадратные скобки в уравнении (3.10). При этом $\Delta E_a = \Delta H_m$ — энергия, необходимая для перемещения атома из равновесного положения в промежуточное, называемое энергией активации диффузии данной примеси.

Зависимость коэффициентов диффузии примесей в кремнии от температуры представлена на рис. 3.4.

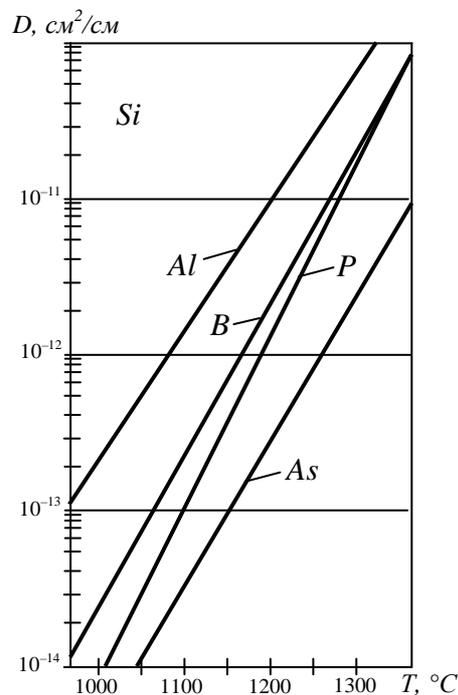


Рис. 3.4 — Зависимость коэффициентов диффузии примесей Al , B , P , As в кремнии от температуры

Как видно из рис. 3.4, коэффициент диффузии сильно зависит как от природы примеси, так и от температуры процесса. Для кремния диффузию примесей проводят при температуре 1100 — 1300 $^\circ\text{C}$.

Основными легирующими примесями в кремнии являются элементы третьей (акцепторы) и пятой (доноры) групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

В базовой технологии ИМС обычно применяют в качестве акцепторной примеси бор — единственный акцептор с предель-

ной растворимостью, а донорной — фосфор — единственный быстро диффундирующий донор. Реже, и только для создания специальных приборов, используют алюминий или галлий и мышьяк, и то в различных комбинациях с бором и фосфором.

Влияние параметров кристаллической решетки

Из выражения (3.8) следует, что различные вещества, имеющие разные размеры постоянной решетки a , обладают различным коэффициентом диффузии. Там, где атомы в кристаллической решетке упакованы более плотно, компактно (a — мало), коэффициент диффузии мал.

Коэффициент диффузии зависит от характера взаимного расположения атомов в кристаллической решетке. Поэтому для различных кристаллографических направлений в кристалле коэффициент диффузии различен. Для направления, в котором атомные плоскости располагаются более компактно (малые значения a), коэффициент диффузии меньше. В этом проявляется анизотропия диффузии.

Влияние дефектов кристаллической решетки

Согласно рассмотренному выше вакансионному механизму термодиффузии (рис. 3.3, б), наличие структурных дефектов (вакансий) в значительной мере влияет на процесс диффузии. Наличие линейных дефектов (дислокаций) также существенно повышает коэффициент диффузии. Скорость диффузии вдоль линий краевых дислокаций значительно выше, чем в других направлениях. Этот эффект часто называют *трубчатой диффузией*, т.к. предполагается, что диффузия происходит вдоль каналов, осями которых являются линии краевых дислокаций. Ускорение диффузионных процессов вдоль дислокаций происходит потому, что последние выполняют функцию источников вакансий, способствующих диффузии.

Для поликристаллических веществ границы зерен (кристаллов) являются сосредоточением дислокаций. Поэтому диффузионные потоки распространяются в основном по границам зерен. Установлено, что скорость диффузии вдоль границ зерен в $10^3 \dots 10^6$ раз больше, чем в их объеме. Механизм диффузии в поликристаллах таков, что сначала атомы примесей перемещаются

вдоль границы зерен на значительное расстояние, а затем диффундируют вглубь зерен в направлении, перпендикулярном границе.

3.1.4 Техника выполнения диффузионного легирования

Обычно все процессы термодиффузии проводятся в две стадии.

В течение *первой стадии* на поверхности кремния создается относительно тонкий диффузионный слой — запас диффузанта. Этот процесс называется *загонкой примеси*.

На *второй стадии* пластины кремния нагреваются в атмосфере, не содержащей примеси, так, что происходит диффузия тех примесей, которые были введены в поверхностный слой в течение первой стадии. Таким образом, производится перераспределение примесей вглубь пластины, т.е. *разгонка примеси*.

Разделение процесса на две стадии позволяет более тщательно управлять процессом диффузии и на второй стадии исправить погрешности, имевшие место на первой стадии.

Известно несколько способов введения примесей в приповерхностный слой полупроводника. Наиболее широкое распространение получил метод термодиффузии в открытой трубе (рис. 3.5.).

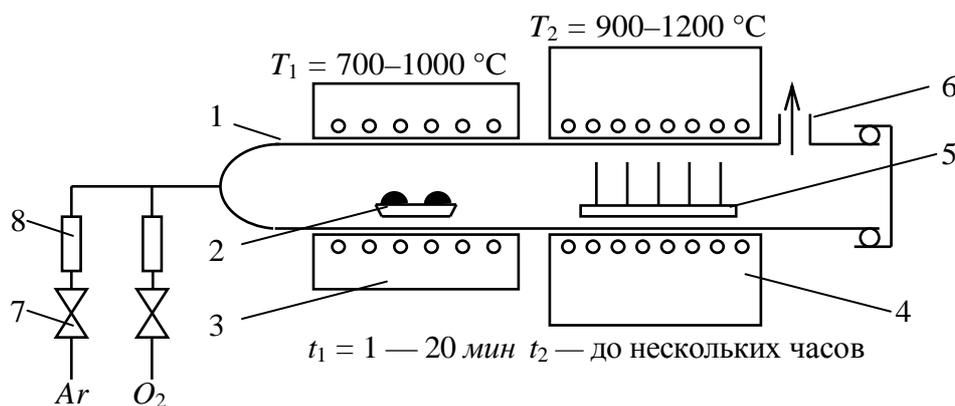


Рис. 3.5 — Схема установки для диффузии в открытой трубе: 1 — кварцевая труба; 2 — источник примеси; 3 — печь разогрева примеси; 4 — печь для диффузии, 5 — держатель с пластинами; 6 — выход отработанных газов; 7 — вентиль; 8 — фильтр

Установка состоит из кварцевой трубы, проходящей через две температурные зоны. В одной из них, более холодной (T_1),

испаряется примесь, причем скорость испарения регулируется температурой источника примеси. Во второй, высокотемпературной, зоне (T_2), располагают кремниевые пластины. Через трубу в направлении от источника к пластинам кремния пропускают предварительно очищенный инертный газ, который, проходя над источником, захватывает пары примеси и переносит их к пластинам кремния.

Введение в газ-носитель небольшого количества кислорода создает на поверхности кремниевых пластин оксидный слой, который препятствует частичному испарению (эрозии) поверхности кремниевых пластин при их нагреве.

Метод позволяет легко решать многие технологические задачи — изменять состав и расход парогазовой смеси, подаваемой в реактор, регулировать температуру источника примеси и температуру пластин кремния. Это позволяет точно регулировать глубину диффузионного слоя и обеспечивать необходимый профиль легирования. Процессы предварительного нагрева, загонки, разгонки и охлаждения кремниевых пластин проводят при соблюдении заданной скорости повышения и понижения температур, т.е. по определенному температурно-временному графику.

Недостатки термодиффузии

Режимы нагрева-охлаждения обрабатываемой подложки требуют особого внимания, поскольку превышение допустимых скоростей увеличения или уменьшения температуры вызывает интенсивную генерацию дислокаций и механических напряжений. Поэтому точное высокостабильное поддержание заданной температуры или ее изменение с заданной скоростью требует специального оборудования.

Важными особенностями термодиффузии являются — высокая температура и большая длительность процесса (до нескольких часов), что затрудняет автоматизацию и интеграцию всего технологического процесса. Кроме того, при повторении несколько раз циклов термодиффузии возможна так называемая **повторная термодиффузия** — изменение первоначального профиля легирования при последующих процессах диффузии.

3.2 Ионная имплантация

При ионной имплантации (внедрении) заряженные частицы (ионы) управляемого потока вещества ускоряются электрическим полем и, бомбардируя твердое тело, внедряются в него, изменяя его электрофизические, оптические и другие свойства.

3.2.1 Достоинства и недостатки ионной имплантации

Имплантация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами легирования (термодиффузией). Метод ионной имплантации позволяет:

- 1) точно и воспроизводимо дозировать внедряемую примесь за счет контроля ионного тока пучка и времени облучения;
- 2) получать высокую точность глубины залегания *p-n*-переходов (до 0,02 мкм);
- 3) осуществлять процесс быстро (за несколько минут) с высокой производительностью при групповой загрузке установки;
- 4) создавать практически любые профили распределения за счет ступенчатого легирования, т.е. изменения энергии и (или) рода легирующего элемента;
- 5) формировать скрытые легированные слои;
- б) совмещать процесс ионной имплантации с другими эмиссионными процессами (ионно-плазменным осаждением, ионным травлением и т.д.);
- 7) создать особо чистые условия, исключая загрязнение подложек посторонними примесями.

Однако ионная имплантация имеет недостатки и ограничения:

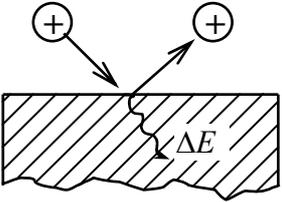
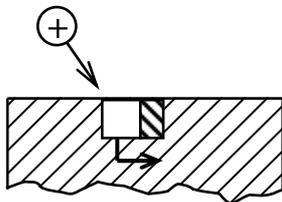
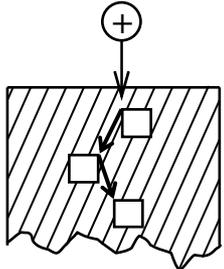
- 1) нарушение кристаллической структуры полупроводниковых подложек, появление **радиационных дефектов**, для устранения которых и восстановления нарушенной структуры необходима дополнительная технологическая операция — отжиг;
- 2) трудно воспроизводимы глубокие легированные области;
- 3) оборудование ионно-лучевых установок дорого и сложно, что обусловлено необходимостью применять высокий вакуум (10^{-4} Па) и высокие напряжения, а также устройства препарирования примеси (испарители, ионизаторы, сепараторы).

Тем не менее именно с помощью методов ионной имплантации оказалось возможным создавать быстродействующие биполярные транзисторы СВЧ-диапазона, мощные малошумящие транзисторы с высокими воспроизводимыми параметрами, расширяются возможности современных сверхбольших интегральных схем.

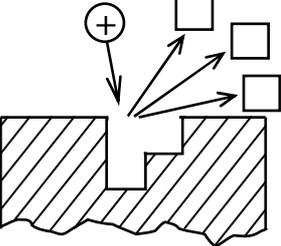
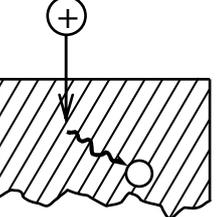
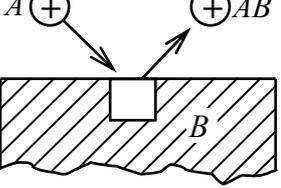
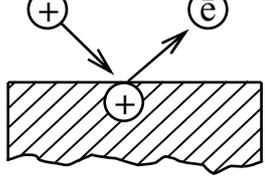
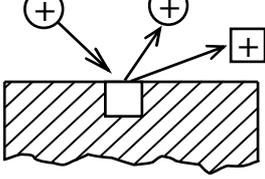
3.2.2 Процессы взаимодействия ионов с веществом

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей метода ионной имплантации, рассмотрим основные процессы взаимодействия ионов с веществом (табл. 3.1.)

Таблица 3.1— Основные процессы взаимодействия ионов с веществом

Схема процесса	Описание процесса
<p>1</p> 	<p>Отражение иона от поверхности. Падающий ион может отражаться (рассеиваться) атомом или группой атомов бомбардируемого образца. Обратное рассеивание приводит к отклонению траектории иона от первоначального направления и к обмену энергией между ионом и атомами мишени. Обмен энергией может быть упругим или неупругим (т.е. без потери и с потерей энергии). ΔE — потеря энергии, \oplus — ион</p>
<p>2</p> 	<p>Появление поверхностной атомной дислокации. Импульс иона может быть достаточно велик для того, чтобы сместить поверхностный атом из положения, где он слабо связан с кристаллической решеткой образца, в положение, где связь оказывается сильнее. \square — поверхностная дислокация</p>
<p>3</p> 	<p>Появление радиационных дефектов. Ионы с более высокими энергиями могут проникать в толщу образца и вызывать в нем внутренние дислокации (радиационные дефекты). \square — радиационный дефект</p>

Окончание табл. 3.1

Схема процесса	Описание процесса
<p>4</p> 	<p>Ионное распыление. Если ионы, соударяющиеся с поверхностью образца, передают настолько большой импульс поверхностным атомам, что полностью освобождают от связей один или несколько атомов, происходит физическое распыление материала образца (ионное распыление, ионно-плазменное травление). □ — распыленный атом</p>
<p>5</p> 	<p>Ионная имплантация. Ионы, обладающие высокой энергией, могут проникать в кристаллическую решетку и встраиваться в нее, израсходовав свою энергию и потеряв заряд. ○ — атом имплантированной примеси</p>
<p>6</p> 	<p>Реактивное ионное травление В результате химической реакции иона (вещества A) с поверхностными атомами (вещества B) на поверхности образуются новые химические соединения (AB), которые могут оказаться в газообразном состоянии и испариться</p>
<p>7</p> 	<p>Вторичная электронная эмиссия. При ионной бомбардировке образца возможно выбивание с его поверхности вторичных электронов (ионно-электронная эмиссия), \bar{e} — электрон</p>
<p>8</p> 	<p>Вторичная ионная эмиссия Под воздействием ионной бомбардировки поверхностные атомы возбуждаются до ионизированных состояний (ионов) и могут покинуть поверхность (ионно-ионная эмиссия) ⊕ — падающий ион, ⊕ — эмитированный ион</p>

Помимо указанных процессов при взаимодействии ионов с веществом возможны и другие, менее значимые процессы — характеристическое рентгеновское излучение, ионolumинисценция (свечение), тормозное рентгеновское излучение, радиационно-стимулированная диффузия и отжиг, нагрев образца и др.

3.2.3 Механизмы потерь энергии при взаимодействии иона с веществом

При взаимодействии иона с твердым телом происходит потеря его энергии. При этом можно различать два основных механизма потерь энергии и один вспомогательный.

Первый механизм состоит в том, что быстрый ион взаимодействует с электронами атомов кристаллической решетки, в результате чего возникают возбуждение и ионизация атомов кристалла. При этом часть энергии иона затрачивается либо на отрыв электрона от атома (ионизация), либо на перенос электронов с нижних на верхние энергетические уровни (возбуждение). Поскольку плотность электронов в веществе мишени высока, то такие столкновения многочисленны и такое взаимодействие называют *электронным торможением*. Поскольку масса иона намного превышает массу электронов, то электронное торможение заметного влияния на изменение траектории движения иона не оказывает.

Во втором случае взаимодействие происходит между экранированным зарядом ядра первичного иона и ядрами атомов мишени. Частота этих соударений ниже и их можно рассматривать как упругие соударения двух частиц. Такие взаимодействия называют *ядерным торможением*. При соударении имплантируемый ион отклоняется на некоторый угол от направления своего движения и передает энергию столкнувшемуся с ним атому, в результате чего атом может оказаться смещенным из узла кристаллической решетки, и на его месте образуется вакансия, т.е. образуется точечный дефект по Френкелю.

Кроме того, небольшой вклад в энергетические потери дает вспомогательный процесс — обмен зарядами между движущимися ионами и атомами мишени. Такое взаимодействие называют *обменным торможением*.

Таким образом, полные потери иона можно представить в виде суммы трех составляющих — ядерной, электронной и обменной.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_я + \left(\frac{dE}{dx} \right)_э + \left(\frac{dE}{dx} \right)_об. \quad (3.12)$$

При относительно малых энергиях ионов преобладает взаимодействие с ядрами, которое приводит к угловой расходимости

пучка ионов (ядерное торможение). При высоких энергиях ионов более существенными становятся столкновения с электронами (электронное торможение).

Для приближенной оценки вида энергетических потерь используется эмпирическое правило: *потери энергии ионов происходят в основном за счет ядерных столкновений при энергии ионов, меньшей A , и потери энергии ионов происходят в основном за счет электронных столкновений, при энергии ионов, большей A* , т.е. при $E_i < A$ — ядерное торможение, $E_i > A$ — электронное торможение, где E_i — энергия иона (кэВ), A — атомный вес иона, выраженный в кэВ.

Зависимость потерь энергии от энергии ионов можно проследить на графике (рис. 3.6).

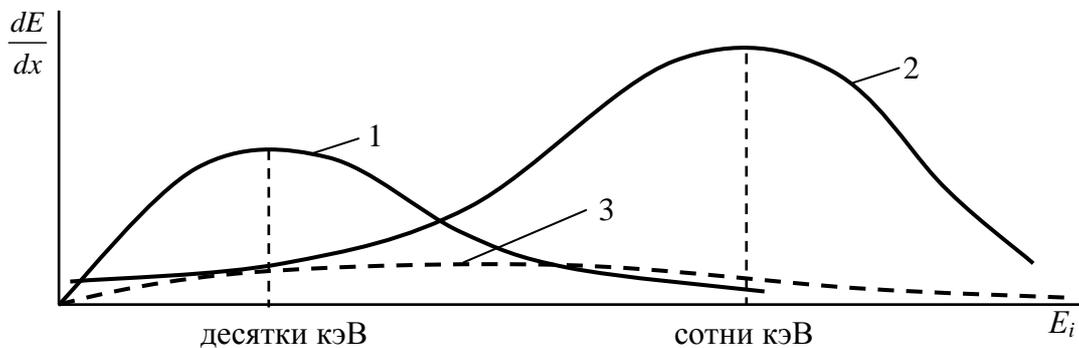


Рис. 3.6 — Зависимость потерь энергии от энергии ионов:
1 — за счет ядерного торможения; 2 — за счет электронного торможения; 3 — за счет обменного торможения

Как видно из рис. 3.6, при относительно низких энергиях ионов (десятки кэВ) преобладает ядерное торможение ионов, при высоких энергиях (сотни кэВ) — электронное торможение. В промежуточном диапазоне энергий проявляют себя обменные потери. Обычно они не превышают 10 % от полных потерь, поэтому зачастую их не учитывают.

3.2.4 Распределение пробега имплантированных ионов в твердом теле

При внедрении в мишень быстрые ионы в результате столкновений с атомными ядрами и электронами теряют свою энергию и останавливаются. Длина пути ионов от поверхности мишени

(точка 0) до точки внедрения (точка A) называется **длиной пробега R** , а ее проекция на направление первоначального движения — **проекцией пробега R_x** (рис. 3.7).

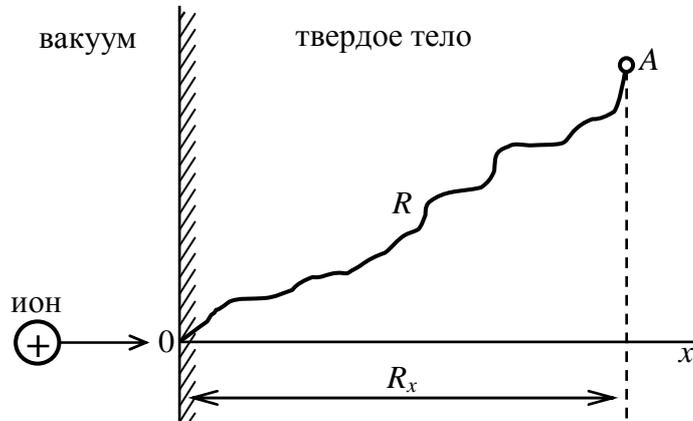


Рис. 3.7 — Схема определения длины пробега и проекции пробега внедренных ионов:
 R — длина пробега, R_x — проекция пробега

Очевидно, что всегда $R > R_x$. Величина R_x удобна для оценки глубины проникновения ионов, поэтому в дальнейшем будем оперировать только ею. Движущиеся ионы могут остановиться в любой точке твердого тела, так как столкновение с тормозящими частицами носит случайный характер. Поэтому вводится понятие **распределение пробега ионов**.

Распределение пробега ионов в аморфных телах зависит главным образом от энергии, массы и атомного номера ионов и вещества мишени.

Для монокристаллических мишеней на распределение пробега влияет ориентация их граней относительно направления движения пучка ионов и наличие **эффекта каналирования**, т.е. движение ионов через каналы, образованные атомными плоскостями.

Среднее значение удельных потерь энергии для одного бомбардирующего иона можно представить в виде суммы ядерной S_n и электронной S_e составляющих процесса торможения:

$$\frac{dE}{dx} = N(S_n + S_e),$$

где E — энергия иона в точке x , расположенной на его пути;
 N — среднее число атомов в единице объема.

$$\text{Отсюда} \quad dx = \frac{1}{N} \frac{dE}{(S_n + S_e)}.$$

При известных S_n и S_e после интегрирования получим:

$$R_x = \int_0^{R_x} dx = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e}. \quad (3.13)$$

Ядерная тормозная способность S_n не зависит от энергии движущихся ионов:

$$S_n = \frac{4,3 \cdot 10^{-30} \cdot z_1 \cdot z_2}{z^{\frac{1}{3}}} \cdot \frac{M_1}{M_2 + M_3}, \quad (3.14)$$

где z_1, z_2 — атомные номера движущегося иона и атома мишени;
 $z^{\frac{1}{3}} = (z_1^{\frac{2}{3}} + z_2^{\frac{2}{3}})^{\frac{1}{2}}$;

M_1, M_2 — относительные молярные массы иона и материала мишени.

Электронная тормозная способность пропорциональна скорости движущихся ионов:

$$S_e = K \cdot E^{1/2}, \quad (3.15)$$

где коэффициент K определяется природой ионов и материала мишени.

Подставив выражения (3.14 и 3.15) в (3.13), получим значение проекции пробега ионов для кремниевой мишени ($N_{Si} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$):

$$R_x = 1,12 \cdot 10^{-29} \frac{z^{\frac{1}{3}}}{z_1 \cdot z_2} \cdot \frac{M_3 + M_2}{M_1} E, \quad (3.16)$$

где R_x — в м, E — в Дж.

Пользуясь (3.16), можно рассчитать значение R_x . В таблице 3.2 представлены расчетные значения R_x для различных ионов, имплантированных в кремниевой мишени.

Таблица 3.2

Длина проекции пробега	Энергия ионов, кэВ, вид ионов	20	100	200
R_x , нм	Бор ($A = 11$ г/моль)	78	398	725
	Фосфор ($A = 31$ г/моль)	26	123	254

Из таблицы 3.2 видно, что глубина проникновения иона в мишень прямо пропорциональна энергии иона и обратно пропорциональна атомному весу иона.

Это справедливо для поликристаллических, аморфных и монокристаллических тел, кроме случаев, когда направление движения иона совпадает с основными кристаллографическими направлениями $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Для этих направлений характерно явление **каналирования**, которое существенно влияет на глубину проникновения ионов R_x .

Для построения профиля распределения концентрации примесей необходимо знать проекцию пробега R_x и среднеквадратичное отклонение этой величины ΔR_x . Зная эти величины и полную ионную дозу облучения, можно определить профиль концентрации примеси в кремниевой мишени.

Распределение концентрации примеси подчиняется гауссовскому закону:

$$N_x = N_{\max} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_x}{\Delta R_x} \right)^2 \right], \quad (3.17)$$

где N_{\max} — максимальная концентрация примеси, соответствующая наиболее вероятной проекции пробега R_x ($x = R_x$),

$$N_{\max} = \frac{0,4N_S}{\Delta R_x}.$$

На рис. 3.8 показаны расчетные кривые распределения концентрации ионов в кремнии при различных энергиях ионов.

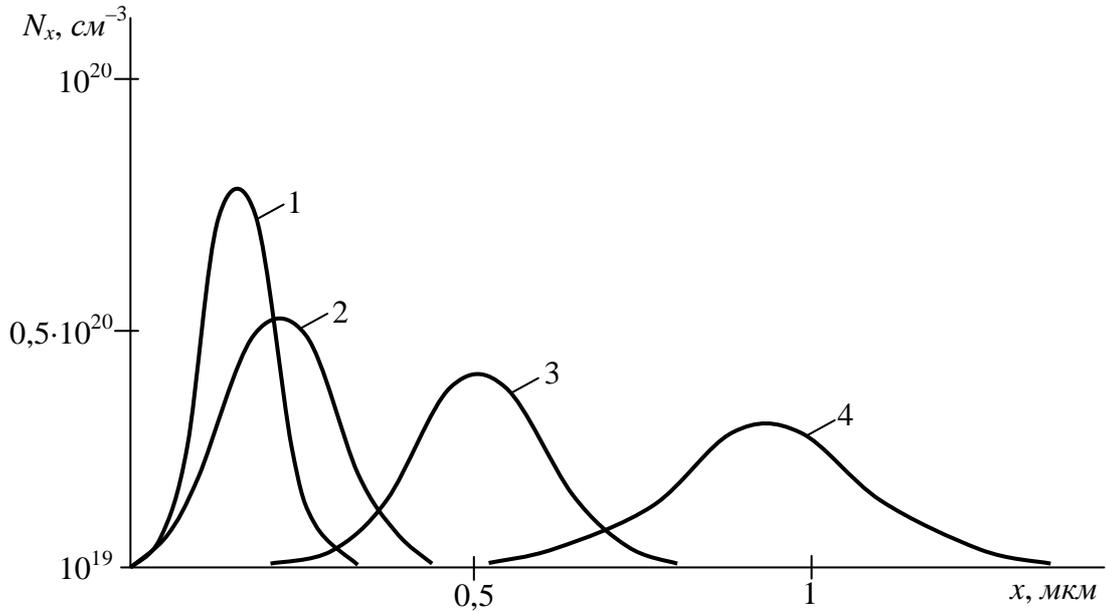


Рис. 3.8 — Распределение концентрации ионов различной энергии при ионной имплантации в кремнии:

1 — $E = 50$ кэВ; 2 — $E = 100$ кэВ; 3 — $E = 200$ кэВ;
4 — $E = 400$ кэВ

3.2.5 Каналирование ионов

Распределение пробегов ионов в монокристаллических мишенях отличается от их распределения в аморфных тем, что если падающий пучок ионов совпадает с одним из кристаллических направлений монокристалла, то ионы могут проникать вглубь кристаллической решетки на аномально большие глубины.

При этом большая часть ионов проникает вглубь решетки по своеобразным *каналам* между цепочками упорядоченно расположенных атомов, испытывая относительно слабое торможение.

Движение ионов вдоль канала, когда ионы незначительно рассеиваются атомами монокристалла, называется *каналированием ионов*. В кремнии эффект каналирования наблюдается в направлениях $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$. Наименьшая плотность атомов имеет место в плоскостях $\{110\}$ (рис. 3.9, а), наибольшая — в $\{111\}$. Соответственно средняя длина пробега ионов в направлениях $\langle 110 \rangle$ вдвое больше, чем в направлениях $\langle 111 \rangle$.

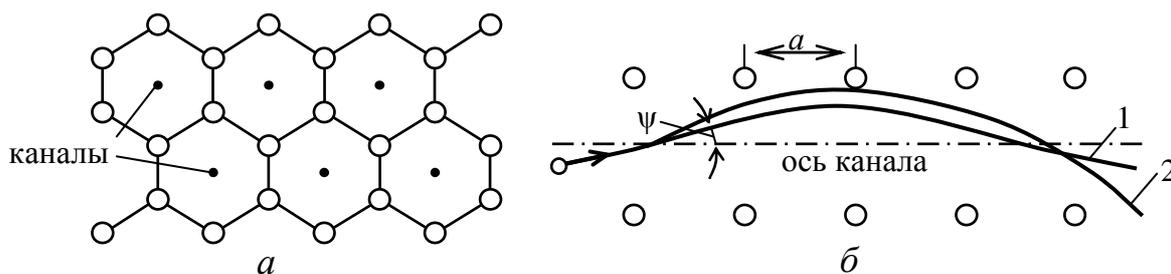


Рис. 3.9 — Проекция структуры Si на плоскость (110) — (а), траектории движения каналированного иона (1) и деканалированного иона (2) — (б)

Движение ионов строго по центру канала почти невероятно. Однако может существовать траектория, осциллирующая около оси канала, если имплантированные ионы перемещаются (постоянно сохраняя импульс, направленный к оси канала) с помощью легких соударений с атомами, образующими «стенки» канала. Такая траектория движения ионов показана на рис. 3.9, б-1, где направление пути иона составляет угол ψ с осью канала. Здесь преобладает электронное торможение, и средний пробег движущихся ионов, которые удерживаются около оси канала, значительно превышает их пробег в аморфной мишени.

Максимальный угол ψ , при котором исчезает направляющее действие атомов мишени, называется **критическим углом каналирования** $\psi_{кр}$. Если ион будет двигаться к оси канала под углом $\psi > \psi_{кр}$, то такой ион будет уходить за пределы канала и рассеиваться как в аморфной мишени (рис. 3.9, б-2).

Критический угол каналирования может быть приближенно выражен следующим соотношением:

$$\psi_{кр} = \left(\frac{2 z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_0 a} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3.18)$$

где z_1, z_2 — порядковые номера элементов иона и мишени;

e — заряд иона;

E_0 — энергия падающих ионов;

a — расстояние между атомами.

Из выражения (3.18) следует, что с увеличением энергии иона E_0 критический угол уменьшается. В этом случае стабильность траектории сохраняется с трудом.

С другой стороны, при высокой плотности упаковки атомов в кристаллической решетке расстояние между атомами a уменьшается и каналирование облегчается.

Значение критических углов для широкого класса пар ион-мишень составляет $3 — 6^\circ$.

На эффект каналирования влияют температура мишени, доза облучения, ориентация поверхности. Повышение температуры мишени вызывает снижение эффекта каналирования (деканалирование) вследствие усиления тепловых колебаний кристаллической решетки.

Увеличение дозы ионов (плотности ионного тока) приводит к возрастанию количества дефектов и, следовательно, к разрушению каналов.

В реальных условиях далеко не все ионы каналируются, и по мере прохождения ионного пучка в веществе доля каналированных ионов уменьшается. Максимальная глубина проникновения каналированных ионов определяется соотношением:

$$R_{x \max} = \frac{2E^2}{B},$$

где B — постоянная зависящая от S_e .

Если создать условия для идеального каналирования ионов, то распределение концентрации ионов в мишени (рис. 3.10) будет иметь два максимума: один для неканалированных ионов, другой для идеально каналированных ионов.

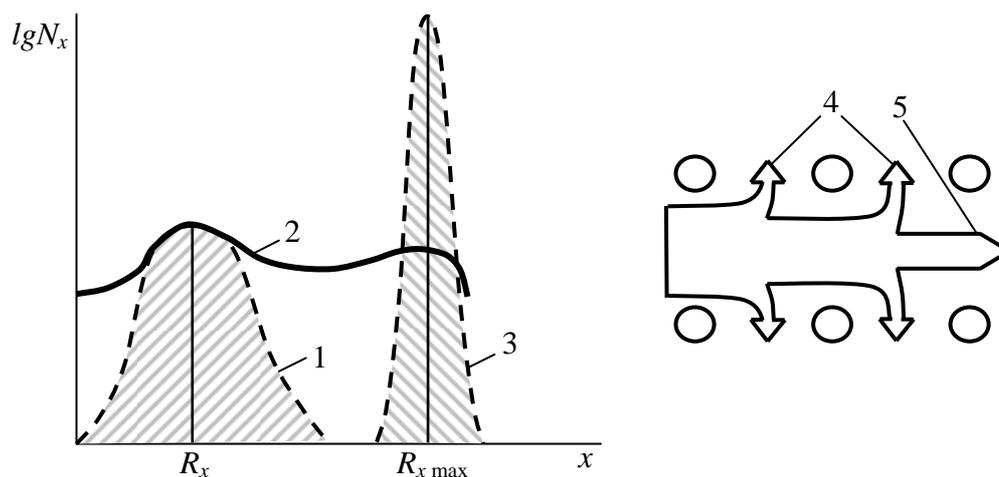


Рис. 3.10 — Схема распределения концентрации примесей при ионной имплантации: 1 — для неканалированных ионов; 2 — реальное распределение; 3 — для идеально каналированных ионов; 4 — деканалированные ионы; 5 — остаток каналированного пучка

Максимальный пробег $R_{x \max}$ каналированных ионов примерно на порядок превышает величину R_x . Так, при каналировании ионов фосфора в кремний с энергией $E_0 = 110 \text{ кэВ}$ при дозе $Q = 1,5 \cdot 10^{13} \text{ ион/см}^2$ $R_{x \max} \approx 1,4 \text{ мкм}$, в то время как $R_x = 0,15 \text{ мкм}$.

Чтобы получить хорошо воспроизводимые результаты профиля распределения при каналировании, требуется высокая точность ориентации подложки относительно направления ионного луча (не хуже $\pm 0,1^\circ$), что обеспечить в производственных условиях достаточно сложно. Поэтому, кроме специальных случаев, ионное легирование осуществляют при повышенных углах ориентации пластин ($7 \div 8^\circ$), заведомо превышающих критический угол, чтобы полностью исключить эффект каналирования.

3.2.6 Образование и отжиг радиационных дефектов

Ионная имплантация сопровождается возникновением в материале мишени большого количества разнообразных дефектов. В процессе торможения, в зависимости от энергии и массы внедряемых ионов, а также от массы атомов мишени, ион смещает определенное число атомов из узлов кристаллической решетки. Эти атомы в свою очередь смещают другие атомы, вызывая каскад столкновений, что приводит к накоплению вблизи траектории иона вакансий, междоузельных атомов и их компонентов.

Наряду с простейшими точечными дефектами по Френкелю могут образовываться и более сложные дефекты в виде комплексов точечных дефектов, а также линейные и плоскостные дефекты (дислокации, дефекты упаковки). Число и вид радиационных дефектов, их распространение по глубине, заряд и подвижность зависят от массы и энергии ионов, дозы облучения, материала мишени, ее температуры и кристаллической ориентации, наличия на ее поверхности загрязнений и т.п.

При определенных температурах может происходить релаксация точечных дефектов и объединение их в группы, называемые *кластерами*. Такой процесс показан на рис. 3.11, где пробег ионов в мишени представляет собой как бы ствол дерева, ветвями которого являются траектории движения смещенных атомов мишени.

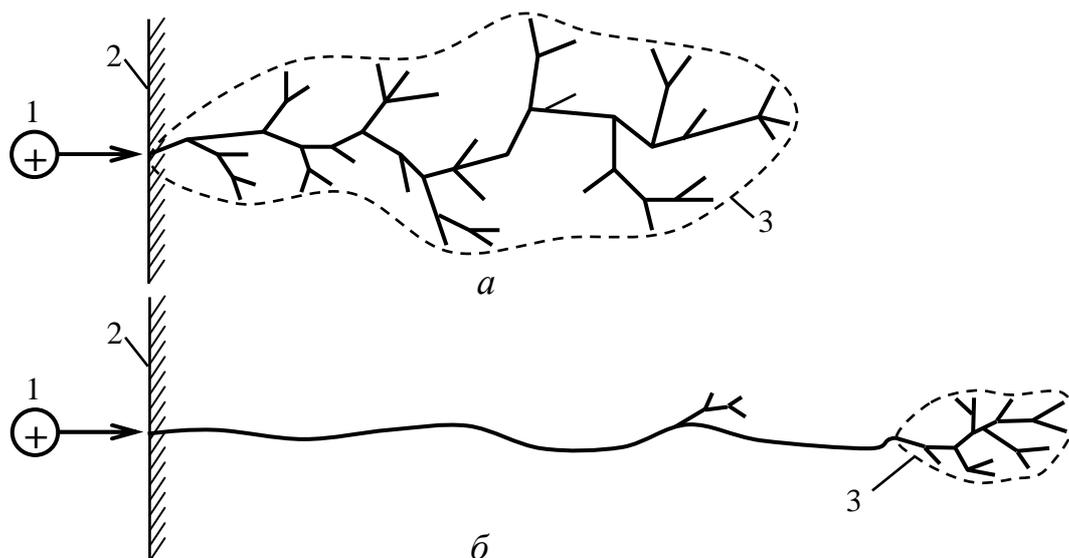


Рис. 3.11 — образование кластеров радиационных дефектов для тяжелых ионов (*a*) и для легких ионов (*б*):
1 — ион, 2 — поверхность кристалла; 3 — кластер радиационных дефектов

Поскольку пороговая энергия смещения атомов из узлов в междоузлия составляет $E_{см} \approx 14$ эВ, один ион примеси с энергией в несколько десятков кэВ может создать на своем пути несколько тысяч дефектов. Смещенные атомы, получая от иона достаточно большой импульс, в свою очередь производят дополнительные смещения атомов и создают дефекты, образующие кластер.

Появление кластеров в полупроводниковых мишенях происходит в случаях бомбардировки мишени тяжелыми ионами (*Sb*, *As*), для которых характерно ядерное торможение (рис. 3.11, *a*). Тяжелые ионы вызывают появление большего количества дефектов, чем, например, легкие (*B*, *P*), торможение которых происходит из-за взаимодействия с электронами (рис. 3.11, *б*).

Наличие большого количества радиационных дефектов существенно изменяет электрофизические свойства подложек (прежде всего электропроводность), кристаллическую структуру и коэффициент диффузии.

Наиболее ярко изменение кристаллической структуры материала проявляется при **аморфизации** приповерхностного слоя монокристаллической мишени после облучения ее большими дозами ионов, обладающих высокой энергией.

Аморфизация начинается в локальных областях мишени (кластерах радиационных дефектов), последующее распределение которых приводит к образованию сплошного аморфного слоя. Это достигается при относительной концентрации дефектов, например, в кремнии 2–4%.

Аморфизация наступает тем скорее, чем больше масса ионов и ниже температура. При повышении температуры и усилении тепловых колебаний атомов кристаллической решетки активизируются процессы рекомбинации дефектов, кластеры дефектов сужаются и превращаются в дислокационные петли.

Дефекты являются ловушками для носителей заряда, и при высокой их концентрации электропроводность материала заметно уменьшается. Поэтому сопровождающее ионную имплантацию образование дефектов, кластеров, аморфизация являются безусловно негативными явлениями. Устранение радиационных дефектов и недопущение аморфизации производятся отжигом, т.е. нагревом до определенной температуры (500–900 K), выдержкой в течение 30–40 минут и охлаждением с определенной скоростью. Отжиг и устранение дефектов осуществляются тем труднее, чем больше концентрация дефектов, возникающих при ионной бомбардировке. Поэтому имплантацию часто проводят в нагретую мишень при низких плотностях тока ионного пучка. Тогда радиационные дефекты будут уничтожаться еще до того, как их плотность достигнет существенного значения.

Одновременно с отжигом дефектов происходит **активирование примеси**, когда атомы примеси встраиваются в кристаллическую решетку и между ними и атомами решетки устанавливаются химические связи.

Однако отжиг не всегда способен восстановить кристаллическую структуру в легированных областях, т.е. обычный отжиг не позволяет полностью устранить дефекты. Кроме того, при отжиге возможно появление термических напряжений, что, в свою очередь, приводит к появлению дополнительных дефектов.

Гораздо более эффективен **лазерный отжиг**. При импульсном лазерном отжиге нагреву фокусированным лучом лазера подвергается только легированная область материала. Плотность мощности лазерного луча достигает $5 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ с длительностью импульса 30–100 нс. При импульсном воздействии лазерно-

го луча дефектные слои материала расплавляются. Время существования расплава составляет 10^{-8} — 10^{-7} с. Затем наступает кристаллизация вещества при очень большой скорости остывания (10^8 — 10^9 К/с). Это приводит практически к полному устранению дефектов. Вследствие импульсного, локального характера лазерного отжига в материале не возникают дефекты, свойственные обычному термическому отжигу (внутренние напряжения, сдвиги атомных плоскостей, линейные дислокации).

Эффективность лазерного отжига ограничена оптическими характеристиками обрабатываемой поверхности, из-за отражения света.

Помимо термического и лазерного методов отжига, используют также электронно-лучевой отжиг, который по своему механизму близок к лазерному, а также отжиг с помощью некогерентного мощного оптического излучения.

3.3 Радиационно-стимулированная диффузия

Образуемые при ионной обработке материалов радиационные дефекты (вакансии) являются своеобразными центрами захвата, т.е. потенциальными ямами для диффундирующих атомов. Естественно, если диффузия осуществляется по вакансиям, то увеличение концентрации вакансий при ионном облучении должно приводить к ускорению диффузии. В этом и заключается суть *радиационно-стимулированной диффузии* (РСД). Она протекает при относительно низких температурах и осуществляется в три этапа:

1) путем термодиффузии или ионной имплантации осуществляют легирование тонкого приповерхностного слоя;

2) облучают образец ионами легких газов (обычно H^+ или He^+) с энергиями порядка 70 кэВ, обеспечивая тем самым образование радиационных дефектов на достаточно большую глубину (несколько мкм);

3) производят нагрев мишени ($T = 500$ – 600 °С) и разгонку примеси, атомы которой, последовательно заполняя вакансии, проникают вглубь кристалла.

Глубина проникновения примеси зависит от времени разгонки. На рис. 3.12 показаны профили распределения примеси фосфора в германии при различном времени разгонки.

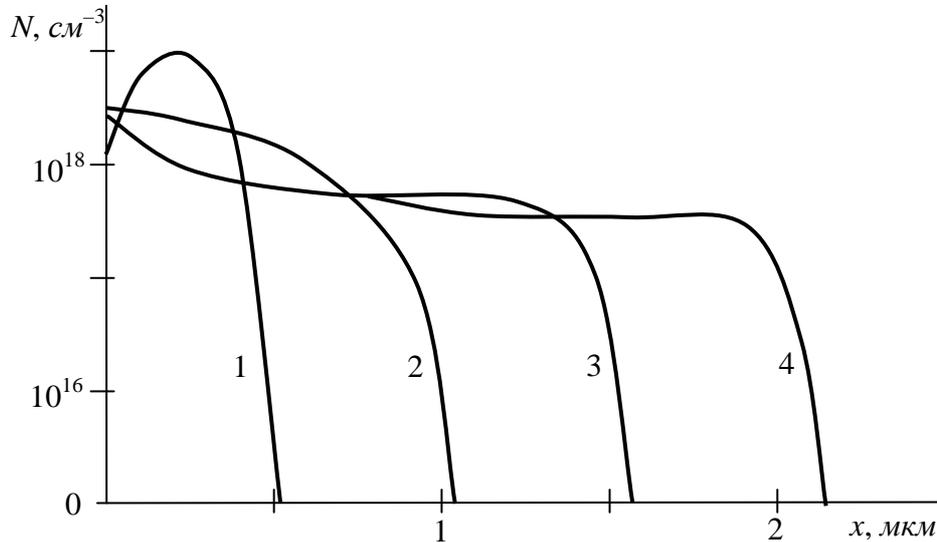


Рис. 3.12 — Профили распределения фосфора в германии после облучения ионами H^+ ($E = 70 \text{ кэВ}$, $j = 40 \text{ мА/см}^2$) при 580°C и длительности разгонки, мин.:
1 — 0; 2 — 6; 3 — 30; 4 — 150

Таким образом, РСД позволяет управлять формой распределения примеси, осуществлять разгонку примеси на глубины, недоступные современным имплантационным установкам; снижать энергию первичных ионов, уменьшить температуру диффузии. Коэффициент диффузии при РСД в Si , Ge может быть на 3 — 5 порядков выше, чем коэффициент обычной термодиффузии при той же температуре).

Снижение температуры диффузионной разгонки при использовании РСД имеет большое практическое значение, т.к. при изготовлении полупроводниковых ИМС тепловые обработки используются довольно часто, и важно, чтобы температура при проведении последующих операций была ниже температуры на предыдущих стадиях изготовления прибора.

3.4 Контрольные вопросы

1. Что такое легирование материалов?
2. Назвать основные методы легирования.

3. Что такое диффузионное легирование?
4. Сформулировать два закона диффузии и указать, что они определяют.
5. Изобразить графики распределения примеси при термодиффузии из бесконечного и ограниченного источников.
6. Как, используя свойства термодиффузии, получить заданные *p-n-p*-структуры?
7. Изобразить схемы основных механизмов термодиффузии.
8. В чем физический смысл коэффициента диффузии?
9. Какие факторы влияют на коэффициент диффузии?
10. В чем суть двухстадийного процесса термодиффузии?
11. Каковы недостатки термодиффузии?
12. В чем сущность метода ионной имплантации?
13. Назвать достоинства и недостатки ионной имплантации.
14. Перечислить основные процессы, возникающие при взаимодействии ионов с веществом.
15. Каковы основные механизмы потерь энергии иона при его взаимодействии с веществом?
16. Как потери энергии иона зависят от его энергии?
17. Как, зная энергию и атомный вес иона, определить вид потерь его энергии?
18. Какие факторы и как влияют на глубину проникновения иона в вещество?
19. Что такое каналирование ионов?
20. Какие факторы влияют на проявление эффекта каналирования?
21. Какой вид имеет кривая распределения ионов примеси по глубине с учетом и без учета каналирования?
22. Что такое радиационные дефекты и каков механизм их образования?
23. Что такое кластеры радиационных дефектов?
24. Что такое аморфизация полупроводникового материала?
25. Как осуществляется устранение радиационных дефектов?
26. Что такое активирование примесей при отжиге?
27. В чем особенности лазерного отжига?
28. Что такое радиационно-стимулированная диффузия?

29. Каковы основные этапы радиационно-стимулированной диффузии?

30. Почему при осуществлении РСД используются ионы легких газов?

31. Каковы основные параметры процессов РСД?

4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖЕК

Электрические характеристики ИМС и их надежность во многом обуславливаются степенью совершенства кристаллической решетки и чистотой обрабатываемых пластин и подложек. Поэтому обязательным условием получения бездефектных полупроводниковых и пленочных структур является отсутствие на поверхности нарушенного слоя и каких-либо загрязнений.

4.1 Виды загрязнений

Все виды загрязнений можно классифицировать по двум признакам: их *физико-химическим свойствам* и *характеру их взаимодействия с основными полупроводниковыми материалами*, на которых они находятся.

По физико-химическим свойствам загрязнения бывают органические, неорганические, солевые, ионные, механические и др. По характеру взаимодействия с материалом подложки загрязнения делят на *физически* и *химически адсорбированные*.

К физически адсорбированным загрязнениям относятся все виды механических частиц (пыль, волокна, абразив, металлические включения и пр.), а также все виды органических материалов, связанные с поверхностью подложки силами физической адсорбции. Механические частицы достаточно легко удаляются различными технологическими промывками в водных проточных и ультразвуковых ваннах. Для удаления органических загрязнений требуется более сложный процесс отмывки подложек.

Органические загрязнения могут быть *полярными* и *неполярными*. К *полярным* органическим загрязнениям относятся: канифоль, синтетические волокна и смолы, олеиновая и стеариновая кислоты. К *неполярным* органическим загрязнениям относятся жиры, минеральные масла, вазелин, нафталин, воск.

К *химически адсорбированным* загрязнениям в первую очередь следует отнести различные виды оксидных и сульфидных пленок на поверхности полупроводниковых подложек, а также катионы и анионы химических веществ. Наиболее трудноудаляемыми химическими загрязнениями являются электроосаж-

денные в порах подложки микрочастицы металлов и труднорастворимые оксиды. Их удаляют проведением комплекса химических реакций с использованием определенных составов травильных растворов.

Таким образом, механические загрязнения удаляют *промывкой в воде* с использованием ультразвука или гидродинамической обработкой (отмывка щетками и сильной струей воды); органические загрязнения — обработкой в кипящих *органических растворителях*; химические загрязнения — путем *химического травления* в щелочных или кислотных травителях; соляные и ионные загрязнения — ионным обменом и промывкой в особо чистой *деионизированной воде*.

Кроме того, наряду с жидкостной обработкой в технологии изготовления ИМС широко используются различные способы сухой очистки (термообработка, газовое травление, ионное и плазмохимическое травление).

4.2 Физические методы очистки

Одной из ответственных операций в общем цикле подготовки полупроводниковых подложек для изготовления ИМС является операция *отмывки*. Она состоит из двух этапов: обезжиривание подложек в органических растворителях и промывка в особо чистой воде.

Обезжиривание подложек

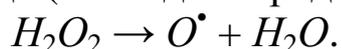
Обезжиривание подложек проводят для удаления органических загрязнений. Для удаления неполярных органических загрязнений используют такие *неполярные органические растворители*, как толуол, четыреххлористый углерод, фреоны, а для удаления полярных органических загрязнений используют такие *полярные органические растворители*, как ацетон, спирты, трихлорэтилен. Иногда используют различные смеси растворителей, которые позволяют проводить промывку полярных и неполярных органических загрязнений в одном технологическом цикле обезжиривания. К таким смесям относятся фреон-хлористый метилен, фреон-изопропиловый спирт, фреон-ацетон и др.

В процессе обезжиривания происходит взаимодействие растворителя с различными видами загрязнений. В результате десорбции молекулы этих загрязнений переходят с поверхности подложки в приповерхностный слой растворителя, а молекулы растворителя оседают на поверхности подложки. Происходит как бы замещение адсорбированных молекул загрязнений молекулами растворителя. Процесс замещения зависит от многих физических факторов, например от температуры, вязкости раствора, энергии связи молекулы загрязнения с поверхностью подложки и с растворителем и др.

Процесс обезжиривания в органических растворителях в сильной степени зависит от режима его проведения (температуры, длительности, скорости смены отработанного растворителя). Так, с повышением температуры процесса скорость растворения органических загрязнений возрастает. По мере обезжиривания подложек сам растворитель постепенно загрязняется за счет перехода в него продуктов растворяемого вещества, что приводит к снижению эффективности очистки. Поэтому своевременное удаление загрязненного растворителя очень важно для качественного обезжиривания. Это осуществляется путем промывки в особо чистой воде. Процесс промывки служит для удаления с поверхности подложек остатков растворителя и частиц продуктов растворения.

Помимо обезжиривания в органических растворителях весьма эффективно химическое обезжиривание в перекисно-аммиачных растворах (ПАР), состоящих из пероксида водорода, гидроксида аммония и воды ($H_2O_2 : NH_4OH : H_2O = 1 : 1 : 4$). Такой раствор является универсальным средством, поскольку удаляет как омыляемые, так и неомыляемые жиры, неорганические загрязнения, а также ионы металлов.

В процессе обезжиривания пероксид разлагается с выделением атомарного кислорода (свободный радикал):



Выделение атомарного кислорода увеличивается с повышением температуры, поэтому процесс ведут при 80–90 °С. Атомарный кислород весьма активен и окисляет как органические, так и неорганические загрязнения. Щелочь NH_4OH ускоряет реакцию разложения пероксида, омыляет и эмульгирует жиры, а

также связывает в хорошо растворимые комплексы некоторые металлы первой и второй групп.

Отмывка водой

Отмывка водой применяется для очистки от остатков травителей, флюсов, кислот, щелочей, солей и других загрязнений. Отмывку выполняют в подогретой до 50–60 °С особо чистой деионизованной воде.

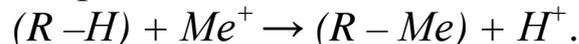
Отмывку в воде выполняют либо простым погружением, либо в многокаскадных ваннах, либо сильной струей. Интенсификацию отмывки производят либо гидромеханическим, либо ультразвуковым способом.

Получение особо чистой деионизованной воды

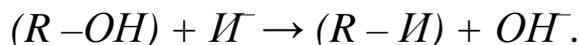
Воду очищают от механических примесей фильтрацией, а затем многократно перегоняют — дистиллируют. Однако и в дистиллированной воде содержится достаточно большое количество примесей в виде ионов — катионов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ и др) и анионов (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.).

Особо чистую деионизованную воду получают методом ионного обмена, сущность которого состоит в том, что в гетерогенной системе вода-ионит происходит обмен ионами между водой и ионитом. В качестве ионита используют различные ионно-обменные смолы — катионитовые, связывающие катионы ($R-H$), и анионитовые, связывающие анионы ($R-OH$), где R — органический радикал. Смолы гранулированы в шарики размером 1–5 мм.

Вода, проходя через колонну, наполненную катионитовой смолой, отдает положительно заряженные ионы металлов (Me^+) путем замещения ими протонов H^+ , входящих в состав смолы:



После этого вода, проходя через вторую колонну, наполненную анионитовой смолой, отдает отрицательно заряженные анионы (I^-) хлоридов, сульфидов, бикарбонатов и т.д. путем замещения ими гидроксильной группы (OH^-), входящей в состав анионитовой смолы:



Протоны и гидроксильные группы соединяются в молекулы воды:



О чистоте воды судят по ее удельному сопротивлению, которое при 20 °С должно быть не менее 24 МОм·м.

4.3 Механизм удаления поверхностных загрязнений

Молекулы органического растворителя благодаря большой сорбционной активности вытесняют адсорбированные на поверхности молекулы загрязнений, которые обычно удерживаются на поверхности за счет физической адсорбции. Энергию физической адсорбции можно представить в виде потенциальной ямы глубиной U_ϕ (рис. 4.1, а).

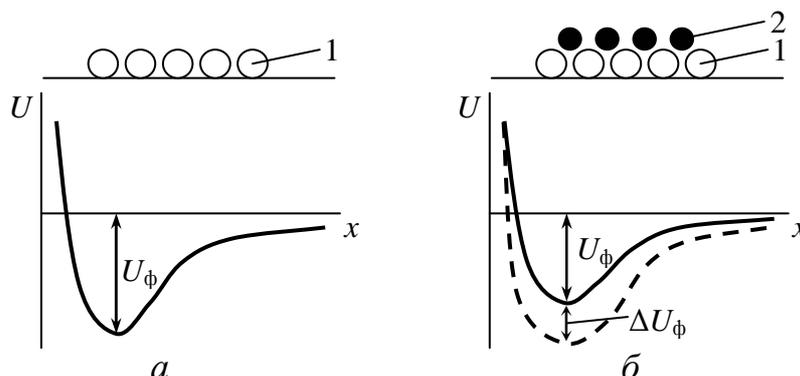


Рис. 4.1 — Энергетическая диаграмма для физически адсорбированных молекул загрязнения 1 на поверхности тела (а) и то же (б) при наличии молекул растворителя 2, уменьшающих глубину потенциальной ямы для молекул загрязнения на величину ΔU_ϕ

После отрыва молекулы от поверхности ее место занимает молекула растворителя. Так как последних много больше, особенно при наличии потока моющей жидкости, то поверхность постепенно очищается от загрязнений. Однако простое замещение одних молекул другими не может обеспечить эффективную очистку, поскольку число десорбируемых молекул $N_{\text{дес}}$ с энергией, превышающей энергию адсорбции U_ϕ , очень мало по отношению к полному числу адсорбированных молекул $N_{\text{адс}}$. Так, при комнатной температуре и $U_\phi = 0,43 \text{ эВ}$, получаем:

$$\frac{N_{\text{дес}}}{N_{\text{адс}}} = \exp\left(-\frac{U_{\phi}}{kT}\right) \approx 10^{-7},$$

т.е. доля десорбируемых молекул ничтожно мала.

Более значимым фактором является уменьшение глубины потенциальной ямы U_{ϕ} в результате взаимодействия между молекулами загрязнения и растворителя, что отражено на рис. 4.1, б.

Возникновение новой межмолекулярной связи ослабляет сорбционную связь молекул загрязнения с поверхностью. В результате этого U_{ϕ} уменьшается на величину ΔU_{ϕ} , что резко увеличивает число десорбированных молекул загрязнений.

Для повышения эффекта очистки загрязненная поверхность должна смачиваться жидкостью, что усиливает связь между молекулами растворителя и загрязнений. С целью улучшения смачивания и повышения эффективности очистки в моющую жидкость (воду) нередко добавляют **поверхностно активные вещества** (ПАВ), относящиеся к классу высокомолекулярных органических соединений (таких, как соли высших жирных кислот и спиртов типа мыла).

Схема очистки с помощью ПАВ представлена на рис. 4.2.

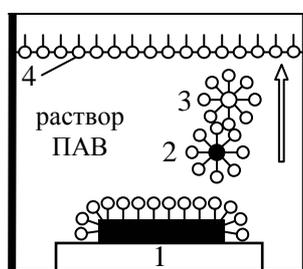


Рис. 4.2 — Схема действия молекул ПАВ при очистке поверхности от загрязнения

Молекулы ПАВ состоят из углеводородного радикала в виде длинной цепочки звеньев $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \dots CH_2 - \dots$, заканчивающейся полярной группой типа $COOH$. Эта группа изображена на рис. 4.2 кружочком, а углеводородный радикал — палочкой. Полярная группа ПАВ электрически взаимодействует с полярными молекулами воды, в то время как углеводородный радикал, являясь гидрофобным, не смачивается водой. Поэтому вода стремится вытеснить молекулы ПАВ из своей среды. Как

следствие этого, они частично располагаются на поверхности раствора с вертикально направленными наружу гидрофобными радикалами, образуя так называемый «часток Лэнгмюра», обозначенный на рис. 4.2 цифрой 4. По этой же причине молекулы ПАВ в объеме жидкости, стремясь экранировать свои гидрофобные радикалы от молекул воды, адсорбируются на разных поверхностях (на загрязнениях подложки 1, загрязнениях в объеме раствора 2, газовых пузырьках 3) таким образом, что их полярные группы обращены наружу (рис. 4.2).

Взаимодействие ПАВ с адсорбентом осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородной связи. Полярные молекулы растворителя (воды) оказывают тяговое действие на полярные группы молекул ПАВ, которое через их радикалы передается поверхностным загрязнениям, покрывающим очищаемую подложку 1. Это способствует диспергированию (размельчению) и отрыву частиц от поверхности. Оторвавшаяся частица 2 окружается молекулами ПАВ, которые создают оболочку, препятствующую ее обратному осаждению.

ПАВ добавляется также в химически активные растворители. Возникающие в процессе реакции газовые пузырьки 3 обволакиваются молекулами ПАВ, ориентированными полярной группой наружу. Эти полярные группы взаимодействуют с такими же группами молекул ПАВ, адсорбированных на частицах загрязнения 2. В результате этого всплывающие газовые пузырьки переносят с собой вверх частицы загрязнения.

Ультразвуковая отмывка

Для интенсификации процессов очистки и промывки, в том числе в дистиллированной и деионизованной воде, используют ультразвук. При ультразвуковой отмывке поверхности (рис. 4.3) в растворителе под действием акустических волн создаются переменные сжимающие и растягивающие напряжения. При растягивающих напряжениях в жидкости образуются **кавитационные пузырьки**, т.е. полости (рис. 4.3, б), в которых возникает некоторое разрежение. При сжимающих напряжениях в кавитационных пузырьках (рис. 4.3, в) создаются импульсы давления. Кавитационные пузырьки, схлопываясь на очищаемой поверхности, создают сильные гидродинамические микроудары с давлением до

тысяч атмосфер. Это способствует диспергированию (измельчению) и отрыву поверхностных загрязнений (рис. 4.3, *г*).

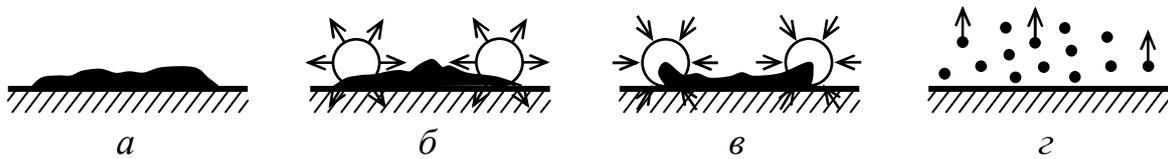


Рис. 4.3 — Стадии очистки поверхности с помощью ультразвуковой отмывки: *а* — загрязнение на подложке; *б* — образование вакуумных кавитационных пузырьков, *в* — возникновение импульсов давления; *г* — отрыв загрязнения от поверхности

Кроме того, в такой сильно полярной жидкости, как вода, стенки кавитационных пузырьков заряжаются до высоких потенциалов. Между пузырьками с разноименными зарядами могут возникать электрические разряды, сопровождающиеся диссоциацией воды и рядом цепных реакций с образованием химически активных молекул типа OH , H_2O_2 , HNO_3 (последнее за счет растворенного в воде азота). Следовательно, в ультразвуковом поле даже нейтральная вода приобретает химически активные свойства, способствующие очистке поверхности.

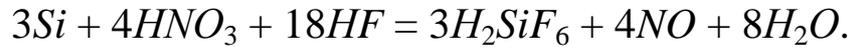
4.4 Химическая обработка подложек

Процесс химического травления полупроводниковых подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных растворов. При химическом травлении решаются различные технологические задачи, такие, как очистка от загрязнений с растворением и удалением поверхностного слоя полупроводниковой подложки, контролируемое удаление материала с целью локального профилирования поверхности, селективное травление с целью выявления неоднородностей структуры и дефектов кристалла.

Рассмотрим процесс химической очистки на примере травления кремниевой подложки. Химическая инертность кремния объясняется наличием на поверхности исходной пластины оксидной пленки, которая растворима только в водных растворах щелочей и плавиковой кислоты. Поэтому для травления кремния

используют два вида травителей — кислотный и щелочной. В качестве кислотных травителей применяют различные смеси азотной и плавиковой кислот (при соотношении $HNO_3 : HF = 1 : 4,5$ в молярных долях).

Растворение кремния происходит по следующей реакции:



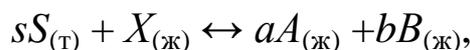
В качестве щелочных травителей используют водные (10–20 %) растворы KOH и $NaOH$. Травление кремния в щелочных составах проводят при температуре 80–100 °С. Обработка в щелочных травителях часто используется для анизотропного травления, т.е. в тех случаях, когда требуется вытравить на поверхности подложки лунку, например V-образной формы, широко используемой для изоляции отдельных областей ИМС.

Для этих же целей используется травитель, состоящий из гидразина N_2H_4 , пропилового спирта и воды. В этом травителе гидразин окисляет кремний до гидратированного диоксида кремния, а пропиловый спирт способствует образованию комплексного иона. Характерной особенностью данного травителя является то, что он не реагирует с пленкой SiO_2 и пленкой алюминия, которые могут быть использованы в качестве защитных масок при вытравливании лунок.

Селективным травителем для кремния является смесь гидразина N_2H_4 с водой. Этот травитель обеспечивает высокую скорость травления кремния (около 0,05 мкм/с при температуре 120 °С) в направлении, перпендикулярном плоскости подложки и совпадающим с кристаллографической плоскостью (100).

4.5 Кинетика химического травления

Для выяснения общих закономерностей кинетики жидкостного травления полупроводников запишем химическую реакцию взаимодействия жидкого травителя с твердой подложкой в обобщенной форме:



где $S_{(T)}$, $X_{(ж)}$, $A_{(ж)}$, $B_{(ж)}$ — соответственно вещество подложки, жидкий травитель, жидкие продукты реакции.

Эта реакция приведена к одному молю жидкого травителя X : в результате травления s молей твердого вещества S образуется

a и b молей жидкофазных продуктов A , B (s , a , b — стехиометрические коэффициенты).

Найдем скорость процесса химического травления этой реакции. Процесс травления протекает в три последовательные стадии:

а) подвод химического травителя X к поверхности S (диффузионный поток $J_S^{\text{диф}}$);

б) гетерогенная химическая реакция на поверхности S (химические потоки $J_S^{\text{хим}}$, $J_X^{\text{хим}}$, $J_A^{\text{хим}}$, $J_B^{\text{хим}}$ для всех участников реакции S , X , A , B);

в) отвод продуктов реакции A , B от поверхности S (диффузионные потоки $J_A^{\text{диф}}$, $J_B^{\text{диф}}$).

Относительно быстрые сорбционные процессы на поверхности (адсорбция, поверхностная миграция, десорбция) включены в стадию гетерогенного химического взаимодействия.

Качественная картина распределения концентрации травителя X и продуктов травления A и B приведена на рис. 4.4, при этом величины C_{X0} , C_{A0} , C_{B0} соответствуют заданным исходным концентрациям в объеме травящего раствора, в то время как C_X , C_A , C_B — концентрациям на реакционной поверхности S .

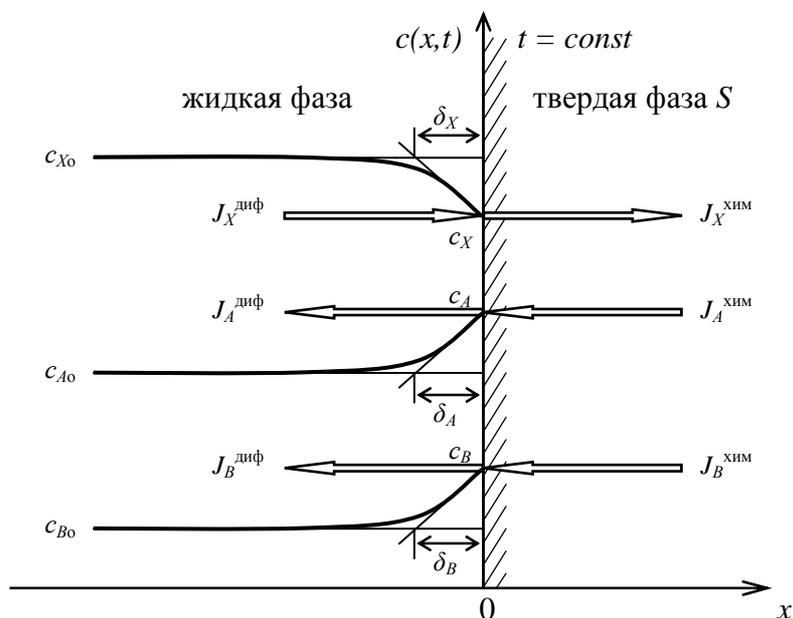


Рис. 4.4 — Распределение в жидкой фазе концентраций травителя X и продуктов A и B химической реакции при травлении твердого вещества

Для каждого жидкофазного участника реакции плотность диффузионного потока представляется в виде:

$$J_i^{\text{диф}} = \beta_i | C_i - C_{i0} |, \quad i = X, A, B, \quad (4.1)$$

где $\beta_i = D_i / \delta_i$ — коэффициент массопереноса i -го компонента в жидкой фазе;

D_i — коэффициент диффузии компонента;

δ_i — толщина диффузионного слоя.

В стационарном режиме травления для каждого компонента диффузионный поток должен быть равен химическому потоку:

$$\begin{aligned} J_X &\equiv J_X^{\text{хим}} = J_X^{\text{диф}} = \beta_X(C_{X0} - C_X); \\ J_A &\equiv J_A^{\text{хим}} = J_A^{\text{диф}} = \beta_A(C_A - C_{A0}); \\ J_B &\equiv J_B^{\text{хим}} = J_B^{\text{диф}} = \beta_B(C_B - C_{B0}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

В стационарном режиме парциальные химические потоки связаны между собой через стехиометрические коэффициенты s , a , b . Поэтому можно записать:

$$J_X^{\text{хим}} = \frac{J_A^{\text{хим}}}{a} = \frac{J_B^{\text{хим}}}{b} = \frac{J_S^{\text{хим}}}{s}. \quad (4.3)$$

Отождествляя плотность химического потока $J_X^{\text{хим}}$ (моль/см²·с) со скоростью гомогенной химической реакции ν (моль/см³·с) запишем выражение закона действующих масс для реакции травления:

$$J_X^{\text{хим}} = K_{\text{тр}} \cdot C_X, \quad (4.4)$$

где $K_{\text{тр}}$ — константа скорости травления.

Подставляя выражение (4.4) в первое равенство (4.2), получим концентрацию травителя X на реакционной поверхности S :

$$C_X = \frac{\beta_X}{\beta_X + K_{\text{тр}}} C_{X0}. \quad (4.5)$$

Подставляя (4.5) в (4.4) и в (4.3) получаем выражение для плотности потока травления твердого вещества S :

$$J_S^{\text{хим}} = S \frac{\beta_X \cdot K_{\text{тр}}}{\beta_X + K_{\text{тр}}} C_{X0} \equiv K_{\text{тр}} C_{X0}, \quad (4.6)$$

где введена эффективная константа травления $K_{\text{эфф}}$, такая, что

$$\frac{1}{K_{\text{эфф}}} = \frac{1}{SK_{\text{тр}}} + \frac{1}{S\beta_X}. \quad (4.7)$$

Воспользовавшись аналогией с электрическими цепями, запишем (4.6) с помощью (4.7) в виде:

$$J_S^{\text{хим}} = \frac{C_{X_0}}{R_{\text{диф}} + R_{\text{хим}}}.$$

Подобно электрическому току, протекающему через сопротивление под действием электродвижущей силы, поток J_S создается заданной концентрацией травителя C_{X_0} в объеме жидкой фазы, которая играет роль «движущей силы» процесса травления. Система оказывает сопротивление протеканию потока J_X , складывающееся из *диффузионного сопротивления* $R_{\text{диф}} = \frac{1}{S\beta_X}$ и *химического сопротивления* $R_{\text{хим}} = \frac{1}{SK_{\text{тр}}}$.

В зависимости от соотношения между этими сопротивлениями различают диффузионную и кинетическую области процесса травления.

Диффузионная область травления реализуется при $R_{\text{диф}} \gg R_{\text{хим}}$ или $K_{\text{тр}} \gg \beta_X$. В этом случае из двух последовательных стадий процесса — диффузионного массопереноса и собственно химической реакции — наиболее медленной (лимитирующей) стадией является диффузия. Именно она управляет процессом травления в целом. Следовательно, скорость травления ограничивается скоростью диффузионной доставки молекул травителя X к реакционной поверхности S , т.е. процесс травления протекает в диффузионной области. Поскольку диффузионная константа β_X для жидкой фазы изотропна, то все кристаллографические грани и дефекты кристалла травятся с одинаковой скоростью, определяемой диффузионной доставкой компонента X к поверхности полупроводника S . Таким образом, диффузионной области протекания процесса соответствует режим полирующего травления. Увеличение полирующих свойств травителя может быть достигнуто за счет усиления неравенства $K_{\text{тр}} \gg \beta_X \equiv D_X/\delta_X$. Следовательно, введение вязких добавок в травящий раствор и понижение температуры должно улучшить полирующие действия травителя за счет снижения коэффициента диффузии D_X , в то время как интенсивное перемешивание раствора может оказать обратное действие в результате уменьшения эффективной толщины диффузионного слоя δ_X .

Кинетическая область травления реализуется при $R_{\text{диф}} \ll R_{\text{хим}}$ или $K_{\text{тр}} \ll \beta_X$. В этом случае из двух стадий процесса наиболее медленной (лимитирующей) стадией является собственно химическая реакция. Следовательно, процесс травления протекает в кинетической области, т.к. его скорость ограничивается скоростью химической реакции, а быстрая диффузионная доставка молекул травителя X обеспечивает практически постоянную их концентрацию на поверхности S , равную C_{X_0} . Так как константа травления $K_{\text{тр}}$ чувствительна к дефектности поверхности и имеет различные значения для разных граней кристалла, то для кинетической области протекания процесса характерно *селективное* и *анизотропное* травление.

Селективность травления проявляется в преимущественном вытравливании дефектных мест на поверхности в форме ямок травления (например, в районе выхода дислокаций). В районе этих мест атомы находятся в возбужденном состоянии, что понижает активационный барьер для константы $K_{\text{тр}}$ и увеличивает локальную скорость травления.

Анизотропность травления связана с различной скоростью травления разных кристаллографических граней, характеризующихся разными индексами Миллера. Обычно (например, для кремния Si и арсенида галлия $GaAs$) выполняются неравенства $v_{\{100\}} > v_{\{110\}} > v_{\{111\}}$. В результате этого даже на бездефектных поверхностях, ориентированных по плоскостям $\{100\}$ или $\{110\}$, при локальном травлении через специальное окно в защитной маске можно получить профилированные углубления, ограниченные плоскостями, которые характеризуются малыми скоростями травления.

Наряду с жидкостным химическим травлением используются методы «сухого травления», основанные на использовании реактивных парогазовых смесей, термообработки (отжига), а также ионно-плазменных сред.

4.6 Газовое травление

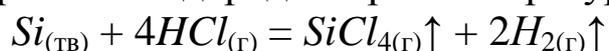
Сущность процесса заключается в химическом взаимодействии обрабатываемого материала с газообразным веществом и образовании при этом легко удаляемых летучих соединений. За-

грязнения при газовом травлении удаляются вместе с поверхностным слоем пластин или подложек.

В качестве газов-реагентов для травления кремниевых пластин применяют смеси водорода и гелия с галогенами (фтор, хлор, бром), галогеноводородами (HBr , HCl), сероводородом H_2S и др.

Молярные соединения этих веществ в водороде или гелии могут изменяться от десятых долей % до нескольких %. Очистку производят при температурах 800–1300 °С.

Наибольшее распространение получило травление кремниевых пластин хлористым водородом при температуре 1150–1250 °С:



Скорость травления может достигать 15 мкм/мин.

Газовое травление по сравнению с жидкостным позволяет получать более чистые поверхности. Однако оно имеет ограниченное применение из-за высоких температур обработки, необходимости использования особо чистых газов и возможного подтравливания при травлении через маску. Однако в тех случаях, когда газовое травление совместимо с последующим процессом (например, наращивание эпитаксиальных слоев кремния на кремнии), его применение целесообразно.

4.7 Термообработка

Термообработка также относится к сухим методам очистки.

Сущность этого метода состоит в нагреве пластин или подложек до температуры, при которой происходит удаление адсорбированных поверхностью загрязнений, разложение поверхностных органических загрязнений и испарение летучих соединений. Нагрев (отжиг) проводится в вакуумных или термических установках непосредственно перед проведением основных операций формирования полупроводниковых или пленочных структур. Эффективность очистки зависит от температуры, максимальное значение которой ограничено температурой плавления очищаемых материалов и процессами диффузии примесей. Обычно используют температуру отжига 800–900 °С.

4.8 Контрольные вопросы

1. Назвать основные виды загрязнений.
2. Назвать основные методы жидкостной и сухой очистки.
3. Что собой представляют методы физического обезжиривания?
4. Каков механизм химического обезжиривания?
5. Как получают особо чистую деионизованную воду?
6. Каков механизм физического обезжиривания?
7. Какова роль поверхностно-активных веществ в процессе очистки?
8. В чем состоит механизм ультразвуковой очистки?
9. Какова сущность процесса химического травления?
10. Что такое селективность травления?
11. Каковы условия для полирующего химического травления?
12. Что такое анизотропность травления?
13. Как обеспечивается газовое травление?
14. Каков механизм очистки путем термообработки?

5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Ионное травление представляет собой процесс удаления (травления) материала по всей плоскости (очистка) или только по рисунку, задаваемому маской, с целью создания требуемых конфигураций элементов ИМС.

Сущность ионного травления состоит в удалении поверхностных слоев материала при его бомбардировке потоком ионов инертных газов высокой энергии. Ускоренные ионы при столкновении с поверхностью пластин или подложек передают их атомам свою энергию и импульс. Если во время столкновения энергия, передаваемая атому, превышает энергию химической связи атомов в кристаллической решетке, а импульс, сообщаемый атому, направлен наружу от поверхности, то происходит смещение атомов и их отрыв от поверхности — распыление.

5.1 Механизм ионного травления

При соударении ускоренного иона с атомами полупроводниковой подложки происходит передача импульса от иона атомам подложки. Если энергия первичного иона достаточно велика, т.е. значительно больше, чем энергия, необходимая для смещения атома из кристаллической решетки, то возникает каскад столкновений, приводящий к выбиванию атомов из узлов кристаллической решетки.

Распыление поверхности подложки (травление) происходит в том случае, когда участвующие в столкновениях атомы передают поверхностным атомам энергию, превышающую поверхностную энергию связи (рис. 5.1).

Таким образом, механизм ионного распыления состоит в том, что падающий ион передает импульс атомам решетки материала мишени. Смещенные атомы в свою очередь передают импульс другим атомам решетки, вызвав тем самым каскад столкновений. Если поверхностный атом получит энергию, достаточную для разрыва связи с ближайшими соседями, а импульс будет направлен в сторону от поверхности, то он оторвется и покинет поверхность.

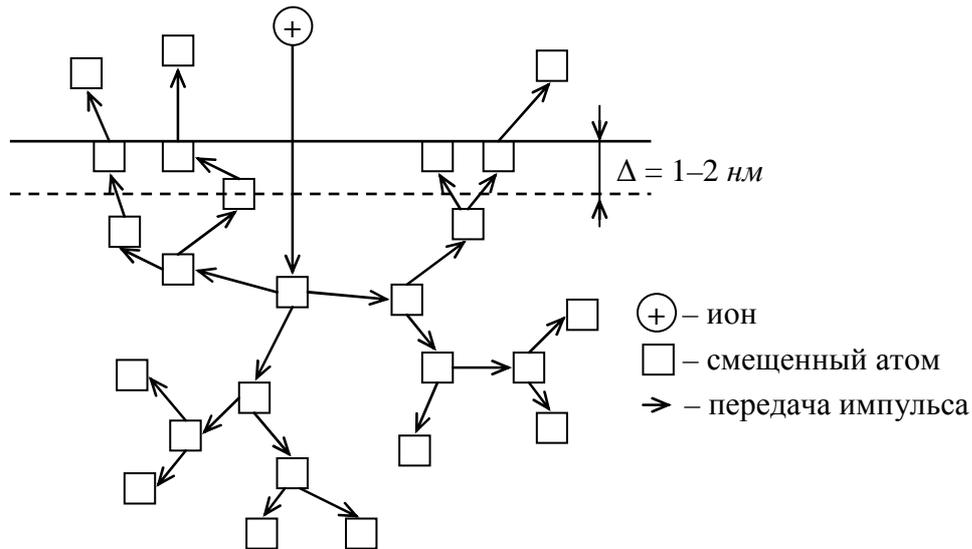


Рис. 5.1 — Схема передачи импульса от иона к атомам кристаллической решетки, их смещения и распыление поверхностных атомов

Энергия атома, покидающего поверхность мишени, равна или превышает энергию испарения данного материала и составляет лишь небольшую часть (1–10 эВ) от энергии бомбардирующего иона (10–100 кэВ). Остальная энергия иона расходуется на смещение атомов из узлов кристаллической решетки (образование радиационных дефектов) и нагрев мишени.

Общее число смещенных атомов в каскаде столкновений определяется выражением:

$$n_{\Sigma} = E_i / 2E_{\text{св}},$$

где E_i — энергия иона;

$E_{\text{св}}$ — энергия связи атомов в кристаллической решетке.

Общее число смещенных атомов, передающих импульс к поверхности кристалла, будет составлять

$$n_1 \approx \left(\frac{1}{2} \div \frac{1}{6} \right) n_{\Sigma} \approx \frac{1}{3} n_{\Sigma}.$$

В общем случае число смещенных атомов, передающих импульс из объема материала к поверхности, зависит от отношения

$$\frac{m_a}{m_i},$$

где m_i — масса иона;

m_a — масса атома.

При $m_a/m_i > 1$ число атомов, движущихся к поверхности, увеличивается из-за повышения вероятности рассеяния первичного иона на большие углы, поэтому большая часть смещенных атомов сконцентрирована вблизи поверхности. Если же $m_a/m_i < 1$, то ион при столкновении рассеивается на малые углы; импульсы смещения, движущиеся по направлению к поверхности, зарождаются на больших глубинах, что уменьшает вероятность их выхода на поверхность.

Существует **пороговая энергия распыления** E_S , ниже которой распыление не происходит. При $E_i > E_S$ с ростом энергии иона E_i возрастает количество атомов в поверхностных слоях мишени, которым в результате торможения первичного иона будет передана энергия, большая энергии связи. Обычно пороговая энергия составляет 10–30 эВ. Однако заметное ионное распыление наблюдается при энергии ионов более 100 эВ.

5.2 Коэффициент ионного распыления

Количественной характеристикой процесса ионного распыления является коэффициент распыления K_p , равный количеству атомов, выбитых с поверхности решетки одним бомбардирующим ионом:

$$K_p = K \frac{m_i \cdot m_a}{\lambda_i (m_i + m_a)} E_i,$$

где K — коэффициент, характеризующий физическое состояние мишени;

m_i, m_a — массы бомбардирующего иона и атома мишени;

E_i — энергия иона.

Длина свободного пробега иона

$$\lambda_i = \frac{1}{\pi d_{ia}^2 n_a},$$

где d_{ia} — диаметр сечения столкновения иона и атома;

n_a — концентрация атомов в мишени.

Для понимания физикохимических процессов, протекающих при ионно-плазменном распылении, рассмотрим зависимость коэффициента распыления от параметров состояния системы.

Зависимость K_p от энергии ионов представлена на рис. 5.2.

Как видно из рис. 5.2, при относительно низких энергиях K_p почти линейно возрастает с увеличением энергии ионов. Однако при высоких энергиях происходит замедление роста и затем снижение K_p . Это связано с тем, что с ростом энергии ионов возрастает глубина проникновения его в толщу материала. Смещенным же на большой глубине атомам оказывается труднее передать импульс, полученный от иона, поверхностным атомам. Поэтому при больших энергиях ионов ($E_i > 100$ кэВ) коэффициент распыления K_p снижается.

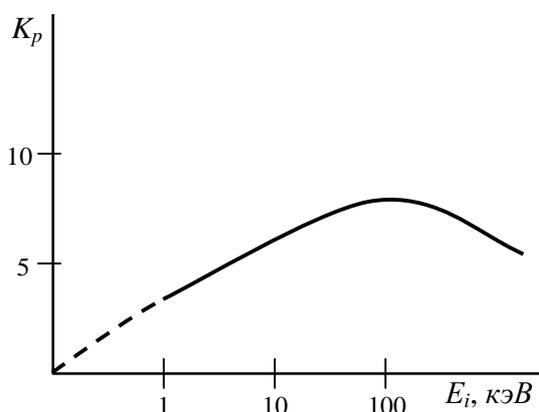


Рис. 5.2 — Зависимость коэффициента распыления K_p меди от энергии бомбардирующих ионов аргона

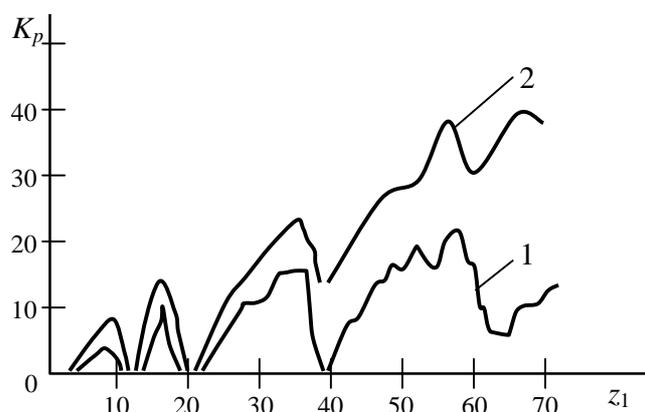


Рис. 5.3 — Зависимость коэффициента распыления мишени из меди (1) и серебра (2) от атомного номера бомбардирующих ионов

На рис. 5.3 показана **зависимость коэффициента распыления от атомного номера бомбардирующих ионов**, обладающих энергией $E_i = 45$ кэВ. Из рисунка следует, что коэффициенты распыления максимальны для ионов инертных газов и минимальны — для элементов, расположенных в центральных столбцах периодической системы элементов (*Al, Ti, Zr, Hf* и др.).

Коэффициент распыления различных материалов ионами одного и того же элемента также немонотонно зависит от порядкового номера элемента мишени (рис. 5.4). Периодичность функции $K_p(z_2)$ связана с периодичностью изменения энергии связи атомов.

Зависимость коэффициента распыления от угла падения иона представлена на рис. 5.5.

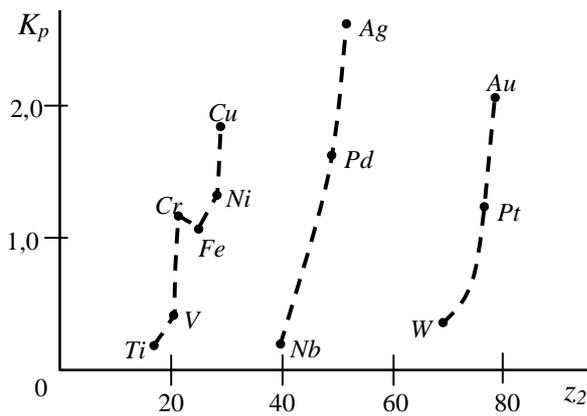


Рис. 5.4 — Зависимость коэффициента распыления от порядкового номера элемента мишени при распылении ионами аргона с $E_i = 400$ эВ

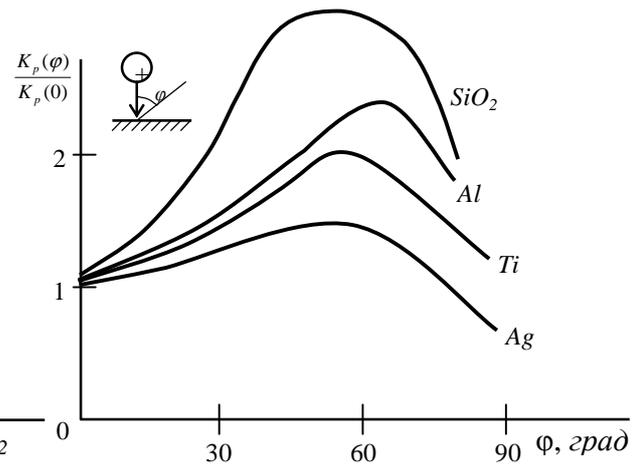


Рис. 5.5 — Зависимость коэффициента распыления различных материалов ионами аргона при изменении угла падения

При изменении угла падения ионов сначала наблюдается значительное увеличение K_p в области 50° — 70° . Это объясняется тем, что глубина, на которой возникают смещенные атомы, с ростом угла падения становится ближе к поверхности. При этом облегчаются условия выхода импульсов смещенных атомов на поверхность. Однако при дальнейшем росте угла падения возрастает доля отраженных ионов и коэффициент распыления уменьшается.

Распыляемые с поверхности мишени атомы имеют широкий разброс по энергиям (от 0,5 до 10^4 эВ). Однако основная их доля обладает энергией от 1 до 16 эВ.

При распылении аморфных или поликристаллических мишеней **распределение распыленных атомов по углам вылета** близко к закону косинуса $J = J_0 \cos \theta$ (рис. 5.6, а), т.е. большинство распыленных частиц вылетает в направлении, близком к нормали. Однако при распылении монокристаллов распределение имеет более сложную зависимость.

В распределении выбитых атомов по углам вылета появляются направления, в которых число выбитых атомов будет больше, чем в других направлениях (рис. 5.6, б). Как правило, в направлении наиболее плотной упаковки атомов в кристаллической решетке наблюдается преимущественное распыление атомов. Объяснить это можно тем, что вдоль направления наиболее плот-

ной упаковки атомов существует возможность геометрической фокусировки импульса частиц (образование так называемого «фокусона»).

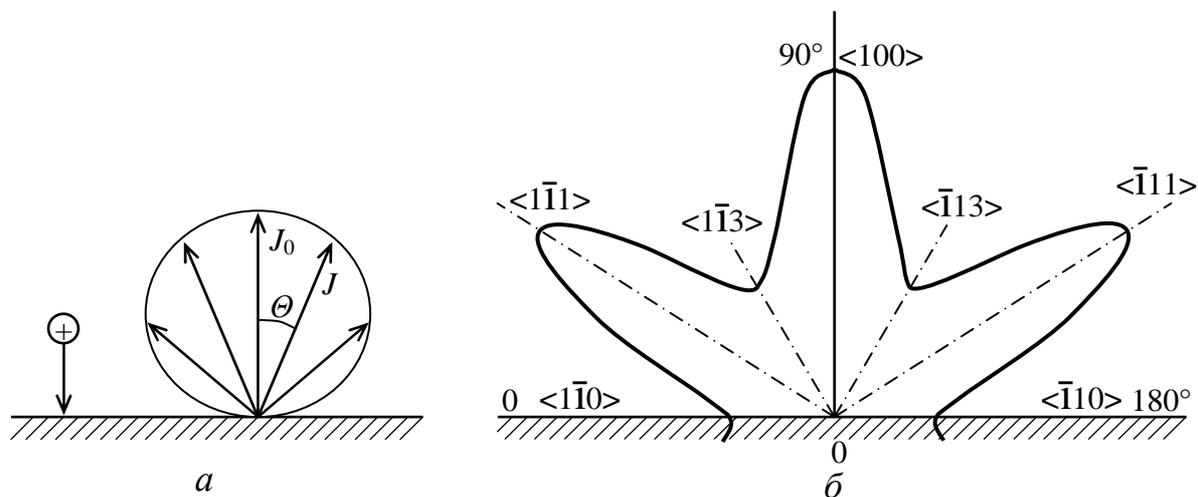


Рис. 5.6 — Распределение распыляемых частиц при ионной бомбардировке по углам вылета для аморфных поликристаллических тел (а) и монокристаллов (б)

Зависимость коэффициента распыления от давления представлена на рис. 5.7.

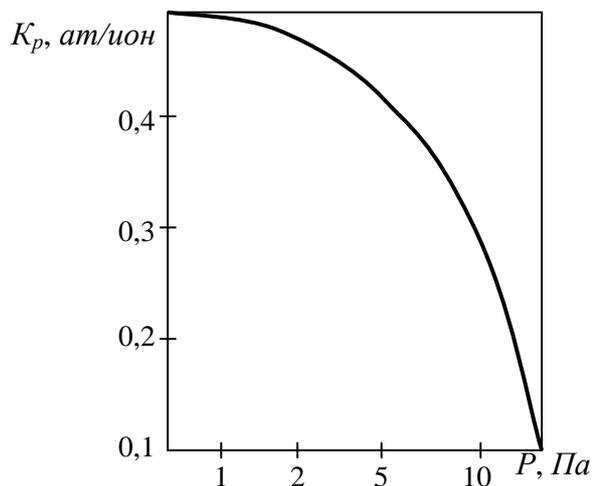


Рис. 5.7 — Зависимость коэффициента распыления Ni , бомбардируемого ионами аргона с энергией 150 эВ, от давления газа

При низком давлении (ниже $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) коэффициент ионного распыления не зависит от давления и состава остаточных га-

зов, и только при давлении выше $1,33 \text{ Па}$ начинает резко уменьшаться. Это объясняется образованием на поверхности мишени плотных адсорбированных слоев, препятствующих распылению материала мишени, а также возвратом распыленных частиц к поверхности из-за соударений с частицами газа.

Для распыления мишени используют ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Источником ионов служит либо плазма самостоятельного тлеющего разряда, либо плазма несамоостоятельного разряда (дугового или высокочастотного).

5.3 Схема ионно-плазменного распыления

Физические основы процесса ионно-плазменного распыления целесообразно рассмотреть на примере простейшей его разновидности — катодного распыления на постоянном токе самостоятельного тлеющего разряда в диодной схеме распыления (рис. 5.8).

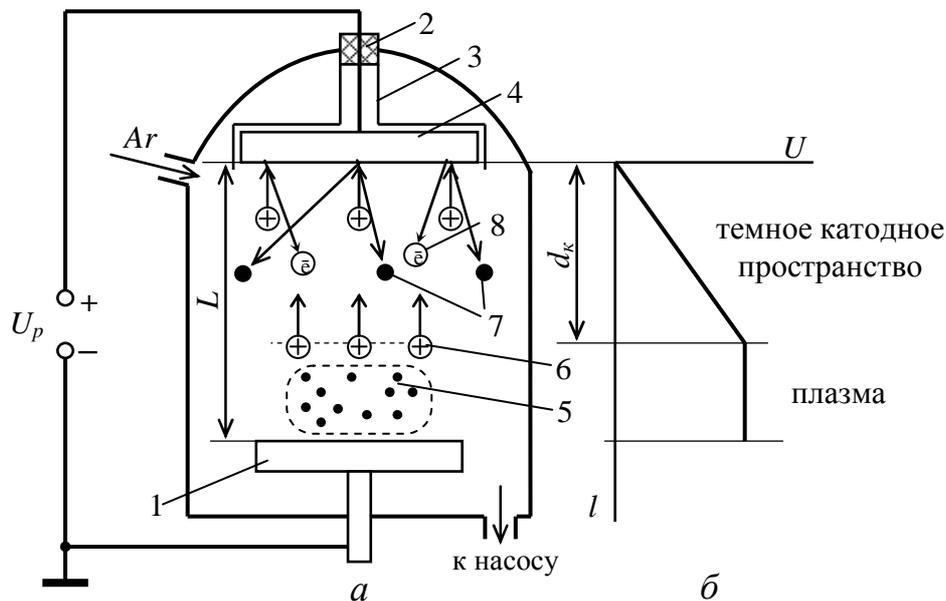


Рис. 5.8 — Схема катодного распыления (диодная система) (а) и характер распределения потенциала в пространстве между катодом и анодом (б):

- 1 — анод; 2 — изолятор; 3 — экран; 4 — катод-мишень; 5 — плазма;
6 — ионы; 7 — распыленные частицы; 8 — вторичные электроны

Диодная система распыления состоит из катода (распыляемой мишени) и анода. При напуске аргона и непрерывной откачке рабочей камеры в ней создается давление $1\text{--}10 \text{ Па}$. Катод-

мишень находится под отрицательным потенциалом (порядка 1,5–4 кВ) относительно заземленного анода. В этих условиях в системе возбуждается тлеющий разряд, для которого характерно определенное распределение потенциала. Не рассматривая тонкой структуры разряда, можно выделить в нем две основные области — темное катодное пространство (ТКП) и положительный светящийся столб (плазма).

В области ТКП сосредоточено практически все напряжение разряда. В области плазмы находятся электроны, ионы, нейтральные молекулы газа. Свечение плазмы объясняется возбуждением нейтральных молекул при их столкновении с электронами, а также рекомбинацией ионов. Концентрации электронов и ионов в плазме примерно одинаковы, и они находятся в непрерывном движении. Достигая границы ТКП, ионы ускоряются сильным электрическим полем, бомбардируют катод и выбивают поверхностные атомы мишени (распыление), а также вызывают эмиссию электронов с поверхности катода (вторичная ионно-электронная эмиссия). Вторичные электроны ускоряются электрическим полем в ТКП и приобретают энергию, необходимую для ионизации молекул газа, образования и воспроизводства ионов в плазме. Таким образом, ТКП играет решающую роль как в обеспечении и поддержании разряда, так и передачи ионам энергии, необходимой для эффективной бомбардировки катодом мишени.

Повышение подводимой к разряду мощности приводит к увеличению плотности тока, повышению катодного падения потенциала и росту коэффициента вторичной электронной эмиссии γ_e , обеспечивая тем самым условия поддержания самостоятельного тлеющего разряда.

Эффективность, скорость и качество ионно-плазменного травления, особенно при травлении через маску, зависит от давления газа. При низких давлениях ($p < 10^{-1}—10^{-2}$ Па), когда длина свободного пробега иона λ_i велика, ионы, ускоряясь электрическим полем, перпендикулярным поверхности подложки, пересекают область плазмы без соударений с другими ионами или нейтральными атомами. В этом случае они бомбардируют поверхность по нормальям к ней, осуществляя травление без подтравки (анизотропно) (рис. 5.9, а).

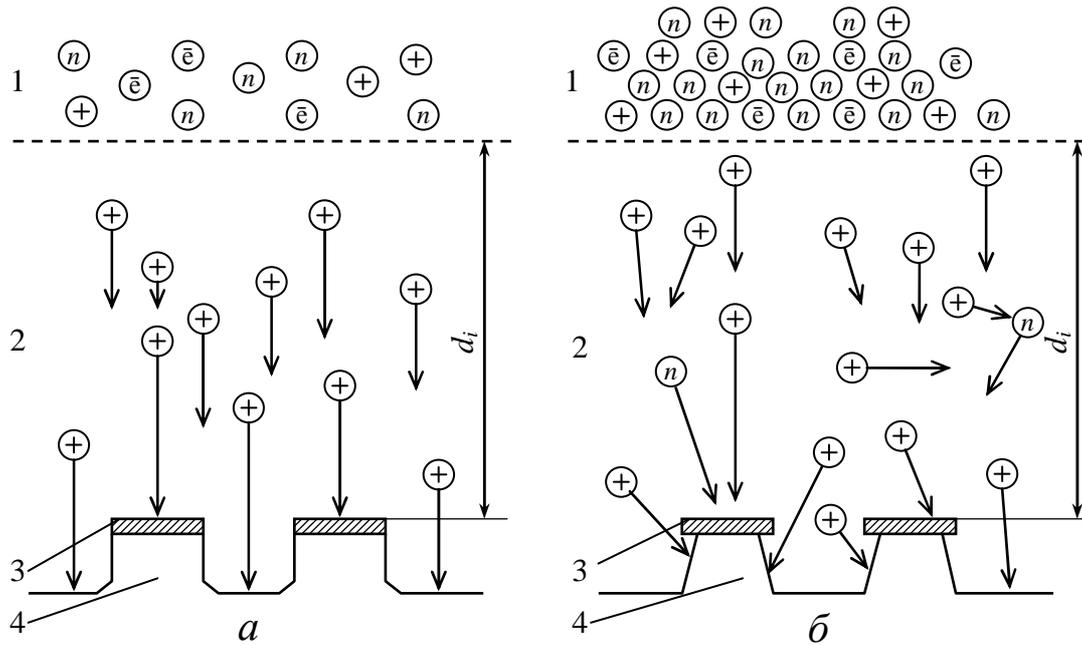


Рис. 5.9 — Схема ионно-плазменного травления:
a — $p = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, $\lambda_i > d_i$; *б* — $p = 26,6 \text{ Па}$, $\lambda_i < d_i$;
 1 — плазма, состоящая из ионов (+), электронов (\bar{e}) и нейтральных атомов (n); 2 — область ТКП; 3 — маска;
 4 — подложка

Длина свободного пробега иона определяется выражением:

$$\lambda_i = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \delta^2 p},$$

где δ — диаметр молекулы,

p — давление остаточного газа.

Из этого соотношения следует, что, чем ниже давление, тем выше λ_i и больше вероятность движения ионов в ТКП без соударений с молекулами остаточного газа перпендикулярно к поверхности подложки. Таким образом, условием анизотропного травления является такое условие, когда средняя длина свободного пробега иона превышает протяженность области ускорения ионов (ТКП), т.е. $\lambda_i > d_i$.

При обратном условии, т.е. $\lambda_i < d_i$ (рис. 5.9, б), когда давление газа велико ($p > 20 \text{ Па}$), ионы, перемещаясь из плазмы к подложке, претерпевают соударения с нейтральными молекулами газа и направление их движения отличается от нормального к поверхности. Это приводит к подтраву материала подложки под

маской и искажению заданного маской топологического рисунка на поверхности подложки.

Важным параметром ионно-плазменного травления (ИПТ) через маску является *селективность травления*, которая определяется выражением:

$$K_c = \frac{V_{\text{тр.подл}}}{V_{\text{тр.маск}}},$$

где K_c — коэффициент селективности (селективность);

$V_{\text{тр.подл}}$, $V_{\text{тр.маск}}$ — соответственно скорость травления подложки и скорость травления маски.

Если материалом подложки служит SiO_2 , а маски Si_3N_4 , селективность $K_c = 4 : 1$, для маски из поли- Si $K_c = 8 : 1$, из Al — $K_c = 6 : 1$.

Скорость ионно-плазменного травления (массовая скорость распыления вещества катода), т.е. количество вещества в граммах, распыленное с 1 см^2 катода за 1 с , определяется следующим выражением:

$$v_{\text{тр}} = \frac{K \cdot U \cdot J}{p \cdot L},$$

где K — постоянная зависящая от рода газа и материала катода, коэффициента ионного распыления;

U — напряжение в области ТКП;

J — плотность разрядного тока;

p — давление рабочего газа;

L — расстояние катод-подложка.

Все эти параметры функционально связаны друг с другом, и изменение одного из них однозначно влияет на значения других. Так, например, для увеличения скорости травления следует уменьшить давление газа (p), но это приводит к уменьшению плотности плазмы и, следовательно, плотности ионного тока (J), что влияет не только на снижение скорости травления, но может привести вообще к срыву (затуханию) разряда.

5.4 Триодная схема ИПТ

Чтобы повысить эффективность ИПТ, вместо диодных схем с самостоятельным тлеющим разрядом используют триодные схемы ИПТ с дуговым несамостоятельным разрядом, который возбуждается между анодом и накаливаемым катодом при более низком давлении (10^{-2} — 10^{-1} Па). Схема триодной системы ИПТ представлена на рис. 5.10. Для поддержания достаточной концентрации ионов в плазме при таком давлении увеличивают плотность тока разряда за счет увеличения количества ионизирующих газ электронов, эмиттируемых с термокатода. Образцы, подвергаемые травлению, помещают на дополнительном третьем электроде, который располагают вблизи области плазмы. При подаче на этот электрод отрицательного смещения 1—3 кВ из плазмы газового разряда вытягиваются ионы аргона, бомбардирующие очищаемую поверхность. Благодаря термоэмиссионному катоду можно независимо управлять концентрацией и энергией ионов в плазме, так как цепи газового разряда (анод-катод) и распыления (мишень-подложка) электрически развязаны друг от друга.

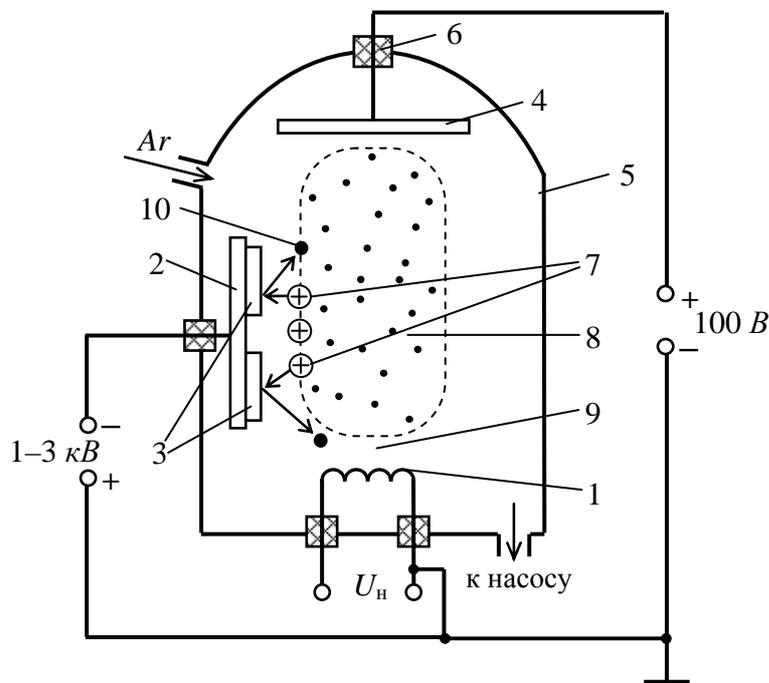


Рис. 5.10 — Схема триодной системы ионно-плазменного травления:
 1 — термокатод; 2 — подложкодержатель; 3 — подложки; 4 — анод;
 5 — вакуумная камера; 6 — изолятор; 7 — ионы; 8 — плазма дугового разряда; 9 — область ТКП; 10 — распыленные частицы

Концентрацию ионов можно менять, изменяя ток электронной эмиссии или ускоряющее напряжение между катодом и анодом, энергию ионов можно менять изменением потенциала мишени.

5.5 Ионно-лучевое травление

Дальнейшим усовершенствованием ионно-плазменных систем для травления явилось **ионно-лучевое травление** (ИЛТ).

ИЛТ является универсальным методом, с помощью которого можно протравить любой материал или сочетание материалов, например многослойную металлизацию $Ti - Pt - Au$, что трудно осуществить жидкостными или плазменными методами. Таким образом, сложные многослойные структуры могут быть протравлены в едином процессе. При этом исключается подтрав под маской.

При ИЛТ источник ионов отнесен от подложки, подвергаемой травлению. Ионы генерируются в разряде на постоянном токе в отдельной «ионной пушке», фокусируются и ускоряются по направлению к обрабатываемому образцу. На рис. 5.11 представлена схема ионно-лучевой установки.

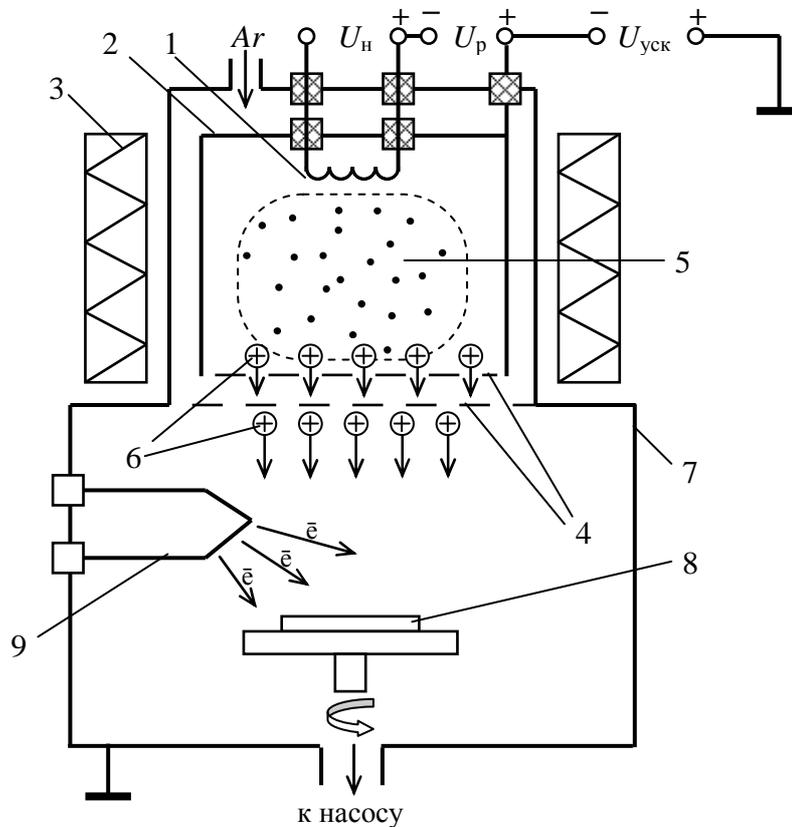


Рис. 5.11 — Схема ионно-лучевой установки:

- 1 — термокатод; 2 — анод; 3 — магнит; 4 — сетки; 5 — плазма;
6 — ионы; 7 — рабочая камера; 8 — подложка; 9 — нейтрализатор

В ионном источнике поддерживается давление аргона около $0,1 \text{ Па}$. Чтобы облегчить зажигание разряда, используется магнитное поле, создаваемое электромагнитом 3, охватывающим ионный источник.

Разряд возбуждается между катодом 1 и коробчатым анодом 2 при подаче между ними напряжения $U_p = 200 — 300 \text{ В}$. Ионы 6 из плазмы 5 диффундируют к параллельным сеткам 4, между которыми подается напряжение $U_{\text{уск}} = 10 — 20 \text{ кВ}$.

Ионы ускоряются между сетками и по выходе в рабочую камеру 7 создают ионный поток, который бомбардирует подложку 8.

Для компенсации положительного заряда, накапливаемого на поверхности, например, диэлектрической подложки, применяется нейтрализатор 9 — подогревный катод, эмиттирующий электроны. Давление газа в рабочей камере должно быть ниже, чем в ионной пушке (не более $4 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$), чтобы предотвратить рассеяние ионного луча. Меняя наклон подложки, можно регулировать угол падения ионов, а вращением подложки добиться равномерной скорости травления поверхности подложки.

Отличительные особенности ионного травления:

- универсальность, т.е. возможность очищать загрязнения любого вида и травить поверхности любых материалов;
- низкая избирательность травления различных материалов из-за чисто физического механизма процесса распыления. Это затрудняет локальную обработку, так как материал контактной маски тоже травится (распыляется), а с другой стороны, это позволяет применять ионное травление для обработки многослойных пленок с несовместимыми, с точки зрения жидкостного травления, свойствами слоев.

Достоинства ионного травления: преимущественное травление в направлении нормали к поверхности, что обеспечивает хорошие результаты при локальной обработке, так как практически отсутствует боковая составляющая скорости травления (подтрав); безинертность, процесс травления прекращается сразу же после снятия напряжения с электродов.

Недостатки ионного травления: низкие скорости травления ($0,1 — 1 \text{ нм/с}$); значительные радиационные и тепловые воздействия, вызывающие разрушение контактных масок, деградацию электрофизических параметров структур и необходимость охлаждения образцов при травлении.

5.6 Плазмохимическое травление

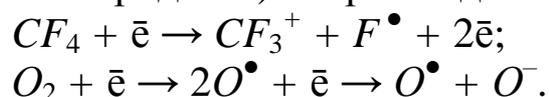
Плазмохимическое травление (ПХТ), как и ионное, проводят в вакуумных установках и также используют плазму газового разряда. В отличие от чисто физического распыления при ионном травлении ПХТ имеет химическую природу. Оно основано на использовании обладающих большой реакционной способностью химически активных частиц (ХАЧ), получаемых в плазме газового разряда.

Процесс ПХТ можно разделить на ряд этапов: доставка плазмообразующего газа, пара или смеси в рабочую камеру; образование химически активных частиц в газовом разряде; доставка их к обрабатываемой поверхности; химические реакции с образованием легко летучих соединений; десорбция и удаление образующихся летучих соединений через откачную систему вакуумной установки.

Рабочие газы выбирают исходя из свойств обрабатываемого материала. Для травления кремния и некоторых металлов применяют галогеносодержащие молекулярные газы, поскольку именно в их плазме образуются необходимые ХАЧ, переводящие поверхностные слои в летучие соединения. Для разбавления этих газов, а также для обеспечения требуемых параметров травления в рабочую камеру вводят дополнительно аргон, кислород, азот.

Наиболее часто для травления, например, кремния и его соединений (SiO_2 , Si_3N_4 и др.) применяют фреон-12 (CF_2Cl_2), фреон-14 (CF_4) с добавлением 2 — 8 % кислорода, гексафторид серы (SF_6). Эти газы относительно инертны в обычных условиях и при любых температурах не взаимодействуют с кремнием. Однако в условиях газового разряда в результате взаимодействия молекул газа с ускоренными электронами, которые в отличие от тяжелых частиц обладают существенно большими энергиями, образуются ХАЧ.

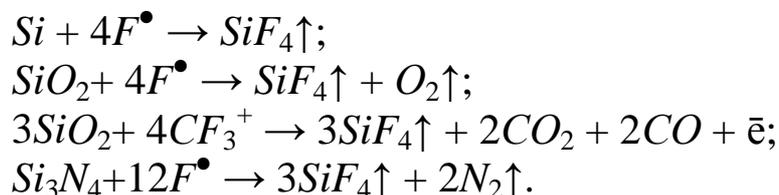
Так, в плазме фреона-14 с кислородом образование ХАЧ (положительного заряженного радикала CF_3^+ и свободных радикалов фтора F^\bullet и кислорода O^\bullet) сопровождается реакциями:



Напомним, что свободные радикалы — это кинетически независимые частицы (атомы или атомные группы), обладающие

неспаренными электронами, поэтому они очень реакционно способны, химически активны.

Травление кремния и его соединений сопровождается реакциями:



Тетрафторид кремния SiF_4 — летучее соединение, легко удаляемое из рабочей камеры откачкой. На поверхности кремниевых пластин возможно образование углерода:



Присутствие в плазме кислорода способствует очистке поверхности от углерода за счет его оксидирования до CO или CO_2 . Кислород также способствует повышению концентрации возбужденных атомов фтора в результате образования радикалов COF^\bullet и их диссоциации:



Это увеличивает скорость травления кремния. Кроме того, свободный радикал кислорода O^\bullet очищает поверхность от органических загрязнений.

При ПХТ физическое распыление (за счет ионов) практически отсутствует, так как энергия ионов не превышает 100 эВ. Схема устройства для ПХТ представлена на рис. 5.12.

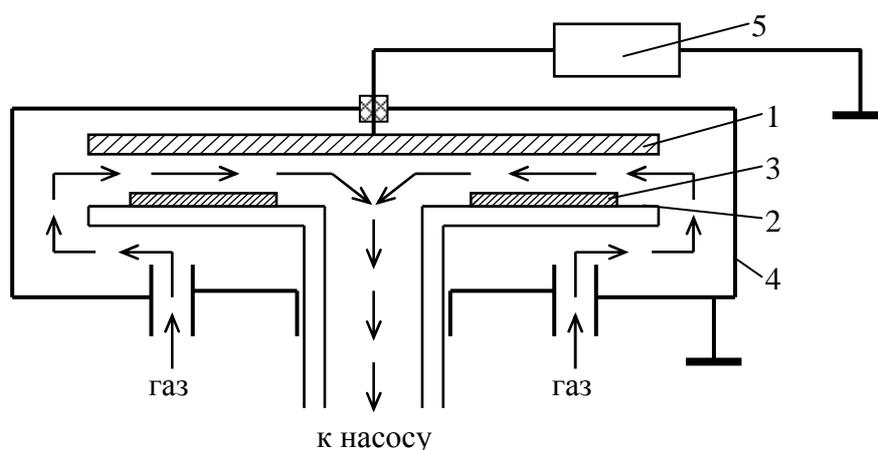


Рис. 5.12 — Схема устройства диодного типа для плазмохимического травления:

- 1 — электрод; 2 — подложкодержатель-электрод;
- 3 — подложка; 4 — рабочая камера; 5 — ВЧ-генератор

Для осуществления ПХТ используется ВЧ-разряд низкого давления ($p = 0,3\text{--}10 \text{ Па}$, $f = 10^6\text{--}10^8 \text{ Гц}$, $P = 1\text{--}4 \text{ кВт}$).

Поскольку свободные радикалы отличаются высокой реакционной способностью, то эффективность травления существенно повышается. По сравнению с ионно-плазменным травлением при одинаковых параметрах разряда скорость ПХТ возрастает более чем на порядок. Из-за химического механизма травления ПХТ обладает высокой избирательностью относительно различных материалов, что существенно повышает селективность травления.

Из-за высокой активности ХАЧ ПХТ проводится при существенно меньших температурах ($100\text{--}300^\circ\text{C}$) по сравнению с обычным газовым травлением.

Благодаря невысокой энергии частиц, поступающих на обрабатываемую поверхность, радиационные дефекты незначительны.

Химический механизм травления обуславливает наличие боковой скорости травления, что является недостатком при локальной обработке. К недостаткам ПХТ можно также отнести: ограниченное количество химических соединений (газов), пригодных для получения в плазме ХАЧ, обеспечивающих образование летучих веществ; сложность химических реакций, протекающих в плазме.

Наиболее широкое распространение метод ПХТ находит в технологическом процессе фотолитографии для удаления фоторезиста с поверхности подложек.

5.7 Реактивное ионное травление

Реактивное ионное травление (РИТ) по механизму процесса является комбинированным методом. Удаление обрабатываемого материала происходит в результате его распыления ускоренными ионами и образования легко летучих соединений при взаимодействии с ХАЧ плазмы. От ПХТ оно отличается тем, что энергия ионов больше и достаточна для распыления, а от ионного травления тем, что используется не инертная, а содержащая химически активные частицы плазма. При этом физическое распыление интенсифицируют химические реакции, а химические реакции, ослабляя межатомные связи на обрабатываемой поверхности, увеличивают скорость распыления.

Реактивное ионное травление может выполняться при расположении обрабатываемых пластин (подложек) либо в плазме газового разряда (*реактивное ионно-плазменное травление* — РИПТ), либо в вакууме и подвергаться воздействию пучка ионов, полученного в автономно расположенном источнике (*реактивное ионно-лучевое травление* — РИЛТ).

Оборудование для РИПТ аналогично установкам ИПТ (рис. 5.8, 5.10). РИЛТ выполняют в установках для ИЛТ (рис. 5.11).

Благодаря химическим реакциям РИЛТ (и плазменное, и лучевое) обладает по сравнению с ИЛТ большими скоростями (в 3 — 15 раз) и избирательностью (2 — 10 раз), а по сравнению с ПХТ — меньшей скоростью травления (в 2 — 3 раза) подтравом.

5.8 Контрольные вопросы

1. Каков механизм ионного травления?
2. Что такое пороговая энергия распыления?
3. Что такое коэффициент ионного распыления?
4. Какие факторы и как влияют на коэффициент ионного распыления?
5. Как распыляемые частицы при ионной бомбардировке распределяются по углам вылета?
6. Что собой представляет диодная схема катодного распыления?
7. Как обеспечивается самостоятельная форма разряда в диодной схеме катодного распыления?
8. Каковы условия для анизотропного ионно-плазменного травления?
9. Что такое селективность ионно-плазменного травления?
10. Какие факторы влияют на скорость ионно-плазменного травления?
11. Что собой представляет триодная схема ИПТ?
12. В чем особенности ионно-лучевого травления?
13. В чем состоит механизм плазмохимического травления?
14. В чем особенности плазмохимических реакций?
15. Что такое реактивное ионное травление?
16. В чем особенности механизма реактивного ионно-лучевого травления?

6 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Пленки металлов, диэлектриков и полупроводников, осажденные на различные поверхности, используются в электронных системах как функциональные элементы резисторов, конденсаторов, транзисторов в ИМС.

Механизм процессов зарождения и роста пленок во многом определяет их кристаллическую структуру, а следовательно, и электрофизические, физико-химические, механические свойства. Пленки как элементы электронных систем создаются на поверхности подложек при взаимодействии этих поверхностей с потоком частиц осаждаемых веществ. Результатом такого взаимодействия является появление новой фазы на поверхности подложек.

Потоки частиц могут иметь различный характер — молекулярные (атомарные), ионные направленные пучки, потоки газовой и жидкой сред, движущиеся по законам газо- и гидродинамики, а также диффузионные потоки частиц.

Процессы зарождения новой фазы могут протекать по границам различных фаз: жидкость — твердое тело, газ (пар) — твердое тело, твердое тело — твердое тело, жидкость — пар (газ).

Молекулярный пучок формируется, например, при испарении вещества. Этот пучок, достигая поверхности конденсации (подложки), имеющей температуру значительно ниже температуры испарения, конденсируется на ней, образуя пленку.

При химическом осаждении характер взаимодействия частиц с поверхностью усложняется и процесс протекает в несколько стадий:

- 1) адсорбция взаимодействующих молекул на поверхности;
- 2) диффузия молекул по поверхности;
- 3) химическая реакция исходных компонентов с образованием молекул осаждаемого вещества;
- 4) адсорбция этих молекул и выделение их в отдельную фазу на поверхности;
- 5) десорбция летучих продуктов реакции.

Аналогичная картина наблюдается и при электрохимическом осаждении пленок из электролитов.

Однако в любом случае исходным материалом для создания пленки является поток частиц (молекул, атомов, ионов).

6.1 Термодинамическая модель механизма зарождения и роста пленок

Согласно термодинамической (макроскопической теории) Гиббса—Фальмера процесс образования зародышей заключается в возникновении и росте агрегатов молекул в результате последовательных бимолекулярных реакций по схеме:

$$A_1 + A_1 \rightleftharpoons A_2, \quad A_2 + A_1 \rightleftharpoons A_3, \quad A_3 + A_1 \rightleftharpoons A_4, \quad \dots, \quad A_i + A_1 \rightleftharpoons A_{i+1}, \dots,$$

где $A_1, A_2, A_3, \dots, A_i$ — агрегаты, состоящие из i молекул;
 $i = 1, 2, 3, \dots$

Эти процессы обратимы, т.к. образованные агрегаты могут как укрупняться, так и распадаться. Устойчивым может быть только агрегат, соединяющий $i = i_{\text{кр}}$ молекул. Такой агрегат $A_{i_{\text{кр}}}$ может рассматриваться как зародыш критического размера сферической формы.

Образование сферического зародыша новой фазы, содержащего $i_{\text{кр}}$ молекул, сопровождается некоторым изменением свободной энергии ΔG_i , связанным с появлением определенной поверхности S и объема новой фазы V . В отсутствие полей зарядов этот процесс можно описать уравнениями:

$$\Delta G_i = S_{\text{сф}} \left(\frac{\partial G_i}{\partial S_n} \right) + V_{\text{сф}} \left(\frac{\partial G_i}{\partial V} \right);$$

$$\frac{\partial G_i}{\partial S_n} = \sigma_s; \quad \frac{\partial G_i}{\partial V} = -\frac{kT}{V} \ln \left(\frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{равн}}} \right) = -\frac{kT}{V} \ln \frac{N \downarrow}{N \uparrow} = \Delta G_V;$$

$$\Delta G_i = 4\pi r^2 \cdot \sigma_s + \frac{3}{4}\pi r^3 \Delta G_V, \quad (6.1)$$

где r — радиус сферического зародыша;

σ_s — поверхностное натяжение;

ΔG_V — изменение свободной энергии при конденсации, практически равное энергии испарения;

$p_{\text{пер}}$ — давление перенасыщенного пара;

$p_{\text{равн}}$ — равновесное давление пара, соответствующее температуре конденсации T ;

$N\downarrow$ и $N\uparrow$ — число молекул, движущихся к поверхности конденсации и испаряющихся с нее.

Зависимость $\Delta G_i = f(r)$ для различных температур поверхности конденсации показана на рис. 6.1.

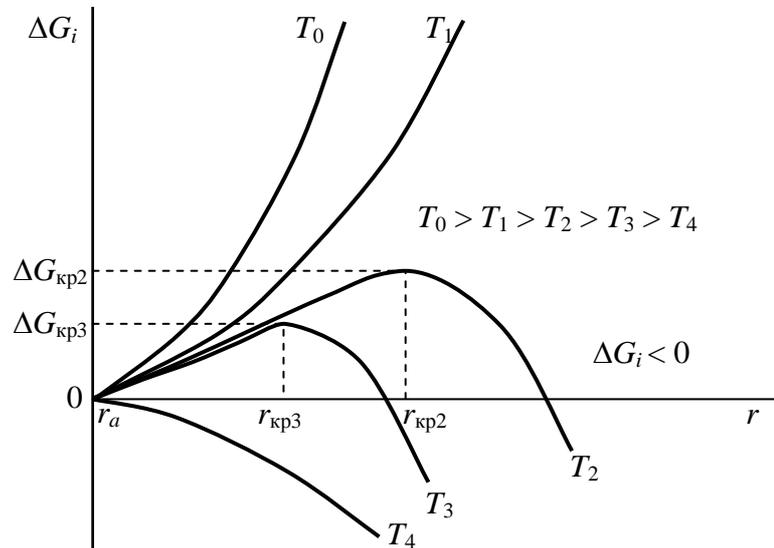


Рис. 6.1 — Зависимость свободной энергии ΔG_i от радиуса сферического зародыша r при различных температурах T поверхности конденсации, r_a — радиус одного атома

Как следует из рис. 6.1, свободная энергия ΔG_i растет с увеличением r до значения $\Delta G_{кр}$ ($r = r_{кр}$, $i = i_{кр}$), а затем быстро убывает. Агрегаты радиусом $r < r_{кр}$ считаются нестабильными, радиусом $r > r_{кр}$ — стабильными зародышами новой фазы. Именно им соответствует уменьшение свободной энергии ($\Delta G_i < 0$).

Из условия $\frac{\partial \Delta G_i}{\partial r} = 0$ можно определить максимум функции, критический радиус и критическое значение ΔG_i :

$$r_{кр} = -\frac{2\sigma_s}{\Delta G_V}; \quad \Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma_s^3}{3\Delta G_V^2}.$$

Эти выражения позволяют определить возможность образования зародыша. Для различных веществ $r_{кр} = 1\text{--}50$ нм. Разделив объем критического зародыша на молекулярный объем V_M , получим число молекул, входящих в зародыш:

$$i_{кр} = -\frac{4\pi r_{кр}^3}{3V_M}.$$

Из рис. 6.1 видно, что уравнение (6.1) справедливо в диапазоне температур от T_1 до T_4 . Вне этого диапазона теорию Гиббса—Фальмера использовать нельзя.

Полученные соотношения относятся к механизму гомогенного образования зародышей, т.е. без учета влияния поверхности подложки, что редко реализуется на практике.

6.2 Гетерогенное образование зародышей

Модель гетерогенного образования зародышей отличается от гомогенной тем, что вводится *геометрический фактор*, определяемый межфазными взаимодействиями в системе подложка-зародыш-пар или подложка-зародыш-жидкость. Если свойства зародыша изотропны, т.е. одинаковы по всем направлениям, то образуется куполообразный зародыш, если анизотропны — другие конфигурации зародышей (рис. 6.2).

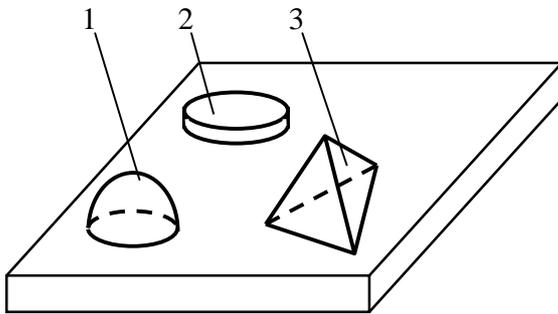


Рис. 6.2 — Конфигурация зародышей новой фазы: 1 — куполообразный; 2 — дискообразный; 3 — пирамидальный

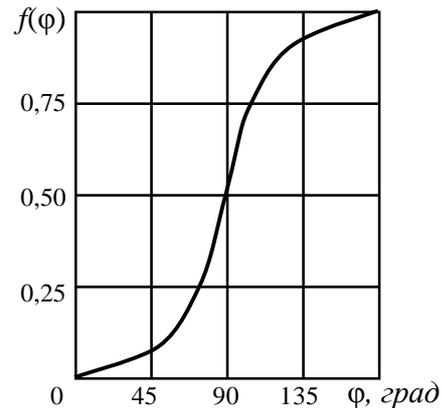


Рис. 6.3 — Функция контактного угла $f(\varphi)$ для куполообразного зародыша

Геометрический фактор вводится в уравнение (6.1) в виде функций поверхности соприкосновения зародыша с соответствующими фазами и объема зародыша $f_s(\varphi)$ и $f_v(\varphi)$, зависящих от контактного угла φ (для жидкостей — угла смачивания).

Тогда $\Delta G_i = \sigma_s S_n f_s(\varphi) + \Delta G_V V f_v(\varphi)$.

Суммарная функция контактного угла $f(\varphi)$ для куполообразного зародыша представлена на рис. 6.3. Она характеризует степень взаимодействия зародыша с подложкой. При $\varphi \rightarrow 0$ $f(\varphi) \rightarrow 0$, $\Delta G_{кр} \rightarrow 0$ и образование зародышей облегчается. При $\varphi \rightarrow 180^\circ$

$f(\varphi) \rightarrow 1$, $\Delta G_{\text{кр}}$ растет до максимума и образование зародышей затрудняется (случай гомогенного образования зародыша).

Таким образом, свободная энергия гетерогенного всегда меньше свободной энергии гомогенного образования зародыша, т.е. $\Delta G_{\text{гет}} < \Delta G_{\text{гом}}$. Кроме того, различен и механизм гомогенного и гетерогенного образования зародышей (рис. 6.4).

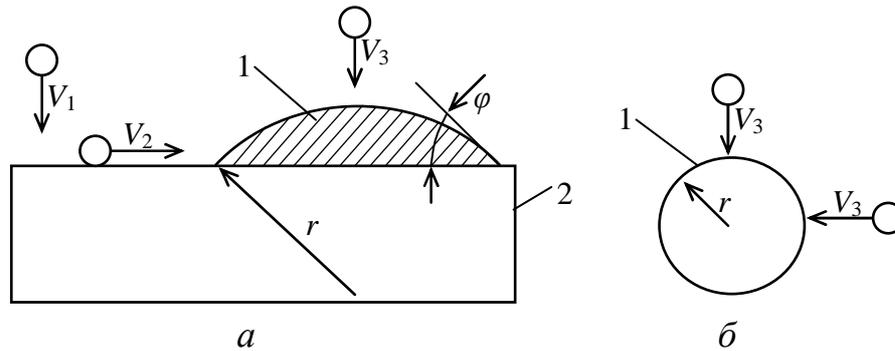


Рис. 6.4 — Образование зародыша при гетерогенном (а) и гомогенном (б) механизмах: V_1 — скорость молекул, движущихся к пластине; V_2 — скорость молекул, диффундирующих по поверхности пластины; V_3 — скорость молекул, движущихся к поверхности зародыша; 1 — зародыш; 2 — подложка

При гомогенном образовании рост зародыша происходит за счет взаимодействия поверхности зародыша с паровой фазой (механизм v_3), при гетерогенном — за счет поверхностной диффузии (механизм v_2), т.е. $v_2 \gg v_3$. Однако при очень низких температурах поверхностная диффузия слаба и $v_3 \gg v_2$. При обычных температурах реализуются оба механизма и скорость образования зародышей равна сумме скоростей v_2 и v_3 .

Для обычных условий осаждения пленок скорость образования зародышей можно представить в виде:

$$v = ZKN \exp \left(- \frac{\Delta G_{\text{кр}} + \Delta G_{\text{адс}} + \Delta G_{\text{п.д.}} + \Delta G_{\text{к.п.}}}{kT} \right), \quad (6.2)$$

где K — константа, учитывающая размер критического зародыша и другие геометрические параметры;

N — общее число частиц, участвующих в процессе образования зародышей;

Z — равновесный фактор, учитывающий, какая доля из ударяющихся о поверхность молекул конденсируется;

$\Delta G_{\text{кр}}$ — свободная энергия образования критического зародыша;

$\Delta G_{\text{адс}}$ — энергия адсорбции частиц на поверхности;

$\Delta G_{\text{п.д.}}$ — энергия активации поверхностной диффузии;

$\Delta G_{\text{к.п.}}$ — свободная энергия конденсации из пара.

Как видно из выражения (6.2), скорость образования зародышей существенно зависит от энергетических характеристик процесса, а следовательно, от условий осаждения.

Причем подложка оказывает каталитическое воздействие на рост зародышей, обеспечивая преимущественно гетерогенное зародышеобразование. Каталитическое влияние оказывают также поверхностные несовершенства подложек в виде ступенек и других неровностей поверхностного рельефа.

6.3 Влияние технологических факторов на структуру пленок

Структура пленки (мелко- или крупнозернистая) определяется размером критического радиуса зародыша $r_{\text{кр}}$. Из приведенных выше соотношений следует, что размеры критического зародыша $r_{\text{кр}}$, его свободная энергия $\Delta G_{\text{кр}}$ и скорость образования зародыша v зависят от значений поверхностной энергии, контактного угла, температуры, степени перенасыщения (скорости конденсации), энергии активации поверхностной диффузии. Эти характеристики могут рассматриваться как технологические параметры процесса и исходных материалов.

Влияние энергетических характеристик поверхности.

Из характера зависимости $\Delta G_{\text{кр}} = f(r)$ (рис. 6.1) и выражения (6.2) следует, что пленка, образованная при высоком энергетическом барьере, должна состоять из зародышей, имеющих большой критический радиус и низкую скорость зарождения (малое число крупных зародышей), т.е. состоять из малого числа крупных агрегатов (крупнозернистая пленка).

Напротив, пленка, образованная при низком энергетическом барьере, должна состоять из зародышей, имеющих малый критический радиус и высокую скорость зарождения (большое число маленьких зародышей), т.е. состоять из большого числа мелких агрегатов. Такая пленка быстро становится сплошной при отно-

сительно малой средней толщине, поскольку зародыши уже на ранних стадиях осаждения соприкасаются и срастаются. Это сказывается и на электрических свойствах полученных слоев.

Влияние природы осаждаемого материала.

Разные вещества обладают различной теплотой испарения, давлением насыщенного пара. Поскольку теплота испарения прямо пропорциональна температуре кипения (правило Трутона), можно заключить, что материалы с высокой температурой кипения обладают большим значением перенасыщения пара ($N_{\downarrow} / N_{\uparrow}$) и имеют большее значение ΔG_v . Но поскольку $r_{кр} = -2\sigma_s / \Delta G_v$, размеры критического радиуса зародышей с увеличением температуры кипения должны уменьшаться.

Поэтому у металлов с высокой температурой кипения (*W, Mo, Re, Ta, Ni, Cr* и др.) образуются зародыши малого радиуса (мелкозернистая пленка). У металлов с невысокой температурой кипения (*Zn, Cd, Ag, Au, Cu, Al* и др.) образуются крупные зародыши. Так, например, для алюминия $r_{кр} = 45 \cdot 10^{-10}$ м, для вольфрама $r_{кр} = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м.

При срастании агрегатов между ними формируются границы зерен. Таким образом, размер зерен образующейся пленки определяется величиной критических зародышей. Окончательные размеры зерен зависят от режимов последующей обработки пленки, например ее отжига при определенных температуре, давлении, времени и т.п.

Влияние материала подложки.

Если материал подложки имеет большое сродство с осаждаемым веществом, то контактный угол ϕ куполообразного зародыша становится очень малым. Например, если в качестве материала пластины служит металл с очень малым поверхностным натяжением ($\phi \rightarrow 0$), то при осаждении, например, алюминия $r_{кр}$ может иметь значение близкое к нулю, что указывает на отсутствие энергетического барьера при зарождении пленки даже у металлов с малой степенью перенасыщения ($N_{\downarrow} / N_{\uparrow}$). Поэтому образование сплошных пленок может происходить при нанесении на металлическую или полупроводниковую пластину даже нескольких моноатомных слоев осаждаемого металла. Такое явление используется в технологии РЭС для создания адгезионных подслоев при получении пленок из материалов, имеющих малое

сродство с пластиной (плохую адгезию к пластине). При этом сначала на пластину напыляют какой-либо материал с хорошей адгезией к пластине ($\varphi \rightarrow 0$), например Cr или W , затем на него — основной материал (Al , Cu , Au и т.п.), который будет осуществлять ту или иную заданную электрическую функцию.

Влияние температуры пластины.

Из зависимости $\Delta G = f(r)$ (рис. 6.1) видно, что увеличение температуры ведет к росту $\Delta G_{кр}$ и $r_{кр}$. При этом плотность центров зародышеобразования уменьшается, агрегаты укрупняются, возникает крупнозернистая пленка. Поскольку скорость образования зародышей v экспоненциально связана с $\Delta G_{кр}$ (6.2), скорость роста зародышей быстро убывает с увеличением температуры. В этом случае для создания сплошной пленки потребуется более продолжительное время.

Влияние плотности потока осаждаемых частиц.

Влияние величины потока на ΔG_v определяется логарифмической зависимостью $\Delta G_v = f(N\downarrow)$. Поскольку $r_{кр} = -2\sigma_s / \Delta G_v$, то с ростом ΔG_v $r_{кр}$ уменьшается. Следовательно, рост потока или скорости осаждения пленки приводит к уменьшению размеров зародышей и увеличению скорости их возникновения.

Однако в реальных условиях повышение скорости осаждения может привести и к увеличению размеров критических зародышей, т.е. зависимость $r_{кр} = f(N\downarrow)$ является более сложной, чем описываемая теорией Гиббса-Фальмера.

Например, при электрохимическом осаждении увеличение плотности тока приводит к уменьшению центров кристаллизации и повышению $r_{кр}$.

Влияние состояния поверхности.

Скорость образования критических зародышей зависит от способности адсорбированных атомов диффундировать по поверхности и сталкиваться друг с другом. Если энергия активации (поверхностной диффузии) велика, то диффузия протекает медленно, скорость роста зародышей снижается. Для шероховатой загрязненной неоднородной поверхности энергия адсорбции $\Delta G_{адс}$ и энергия поверхностной диффузии $\Delta G_{пд}$ изменяются от участка к участку. Это приводит к уменьшению $r_{кр}$ и $\Delta G_{кр}$ на различных участках, что сказывается на однородности осаждаемой пленки.

Вот почему в технологии ИМС необходимо иметь подложки с однородной чистой поверхностью.

6.4 Особенности роста пленок

В электронных системах используются пленки, реальная толщина которых во многих случаях больше, чем высота купола критического зародыша. Поэтому необходимо рассмотреть не только образование, но и развитие (рост) пленки после того, как она стала сплошной.

После того, как получен первый сплошной слой пленки, следующий слой формируется независимо от структуры подложки. При осаждении пленки на предыдущий слой того же материала можно принять $\varphi = 0$. Тогда $f(\varphi) = 0$ и $\Delta G_{кр} = 0$. Следовательно, при формировании слоев пленки энергетический барьер отсутствует. Поэтому конденсирующиеся атомы на поверхности пленки непосредственно встраиваются в структуру растущего слоя. В этом случае классическая модель образования зародышей не применима. После возникновения на пластине сплошной пленки ее рост следует рассматривать с позиций роста кристаллов.

Поверхность кристалла никогда не бывает идеально гладкой. На ней всегда имеются различные выступы, ямки, островки и другие неоднородности структуры (рис. 6.5).

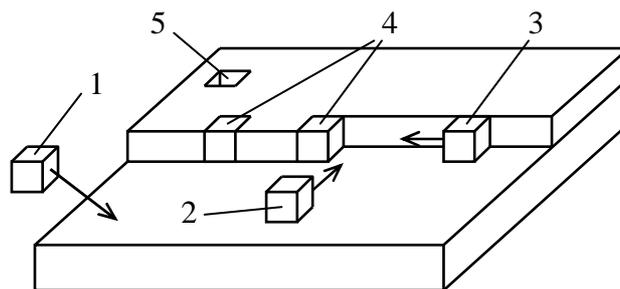


Рис. 6.5 — Структура реальной поверхности кристалла:
 1 — атом, попадающий на поверхность из паровой фазы;
 2 — адсорбированный атом, диффундирующий по поверхности;
 3 — атом, взаимодействующий со ступенькой и диффундирующий вдоль нее; 4 — атомы, закрепленные на ступеньке;
 5 — дефект (вакансия) в формируемом слое

Механизм роста пленки включает в себя адсорбцию атомов из паровой фазы, поверхностную диффузию к ступеньке, взаимодействие со ступенькой, диффузию вдоль ступеньки и достраивание ступеньки.

В процессе осаждения каждая ступенька на шероховатой поверхности подложки последовательно застраивается частицами, непосредственно поступающими из паровой фазы. Результатом последовательного застраивания ступеней является новый атомный слой.

В процессе формирования пленки возможно появление дефектов (вакансий). Процесс усугубляется, если температура пластин низкая. В этом случае тепловой энергии может не хватить для того, чтобы обеспечить миграцию атомов по поверхности. Поэтому атомы будут оставаться в тех местах, куда они попали при соударении с поверхностью, и вносить разупорядоченность в структуру осаждаемой пленки. Степень разупорядоченности зависит от наличия примесей в пленке и на ее поверхности, а также от неоднородных поверхностных свойств предыдущих слоев, низкой температуры подложки и т.п.

Таким образом, для того чтобы снизить количество дефектов в формируемой пленке, необходимо поддерживать высокую температуру подложки, при которой осуществляется соответствующая поверхностная диффузия.

6.5 Эпитаксиальное наращивание пленок

Для создания необходимых структур ИМС, как известно, требуются полупроводниковые материалы с бездефектной структурой и строго определенным составом и количеством примесей.

Получаемые в промышленных условиях монокристаллы кремния в ряде случаев не позволяют обеспечить структуры, отвечающие таким требованиям. Особенно важно условие идеальности структуры и определенного количества примесей для получения структур, идущих для производства СВЧ-приборов, полевых транзисторов и др.

С целью получения близких к идеальным структур со строго дозированным количеством примесей используют такую технологическую операцию, как *эпитаксиальное наращивание пленок*.

слоя и подложки. Причем существенную роль играет их структурно-геометрическое соответствие: легче всего сопрягаются вещества с одинаковой или близкой кристаллической структурой (например, кремний на кремний, $GaAs$ на кремний). Эпитаксия легко осуществляется, если разность постоянных решеток не превышает 10 %; в этом случае тонкий выросший эпитаксиальный слой продолжает атомные плоскости подложки (возникает псевдоморфный слой).

При больших расхождениях сопрягаются наиболее плотно упакованные плоскости. При различных кристаллических решетках сопрягаемых веществ в эпитаксиальных слоях возникают **дислокации несоответствия** (рис. 6.7).

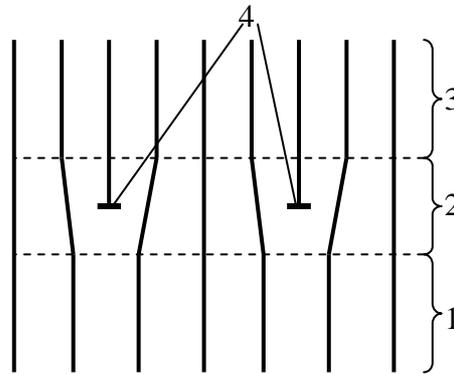


Рис. 6.7 — Схема образования псевдоморфного слоя и дислокаций несоответствия при эпитаксиальном росте пленки:
1 — подложка; 2 — псевдоморфный слой; 3 — пленка;
4 — дислокации несоответствия

Плотностью дислокаций несоответствия можно управлять, меняя параметры решетки растущего кристалла (например, введением примесей) и получая таким образом бездислокационные эпитаксиальные слои с высокой подвижностью и малой плотностью носителей заряда.

Сопряжение веществ эпитаксиального слоя и подложки зависит также от температуры процесса, степени пересыщения осаждаемого вещества, совершенства подложки и чистоты ее поверхности.

Подложка оказывает существенное влияние на процесс кристаллизации наращиваемого вещества. Атом, приходящий из внешней среды, адсорбируется на подложке и передает ей часть

своей кинетической энергии. Эта энергия тем больше, чем ниже температура подложки. Если подложка имеет достаточную температуру, то адсорбированный атом теряет небольшую часть энергии на установление связи с подложкой и способен активно диффундировать по поверхности подложки, встраиваться в ступеньку растущего слоя (рис. 6.3), обеспечивая бездефектный рост эпитаксиального слоя.

Однако при низких температурах, при наличии на поверхности загрязнений, существенных структурных дефектах на поверхности, а также при высоких пересыщениях осажденного вещества (высоких плотностях потока) легко образуются зародыши различных ориентаций и эпитаксия отсутствует.

При слишком больших температурах подложки может произойти изменение ориентации роста эпитаксиальных слоев.

Эпитаксия возможна из любой фазы — газовой (ГФЭ), жидкой (ЖФЭ) и твердой (ТФЭ). Преимущественное развитие получила ГФЭ.

Методы ГФЭ делятся на химические и физические. Химические методы ГФЭ основаны на осаждении из газовой фазы вещества, полученного в результате химических реакций: восстановление хлоридов Si (или Ge) водородом (например, $SiCl_4 + H_2 = Si + 4HCl$); пиролитического разложения моносилана ($SiH_4 = Si + 2H_2$); диспропорционирования дихлоридов Si (или Ge) (например, $2SiCl_2 \rightleftharpoons Si + SiCl_4$) и др. Добавляя к газовой смеси соединения легирующих элементов (например, $AsCl_3$, B_2H_6), можно получить эпитаксиальные слои с n - или p -типом проводимости соответственно. Температура процесса определяется кинетикой химической реакции и обычно находится в пределах 800 — 1300°С.

6.6 Молекулярно-лучевая эпитаксия

К физическим методам получения эпитаксиальных пленок относят метод *молекулярно-лучевой эпитаксии* (МЛЭ). По этому методу испаряемое вещество нагревается до температуры испарения в сверхвысоком вакууме (10^{-8} Па), образует молекулярный (атомарный) пучок, попадающий на подложку, где происходят конденсация атомов (молекул) и рост пленки.

Наиболее совершенным является электронно-лучевой метод нагрева и испарения вещества. На рис. 6.8 представлена схема МЛЭ с помощью электронно-лучевого нагрева.

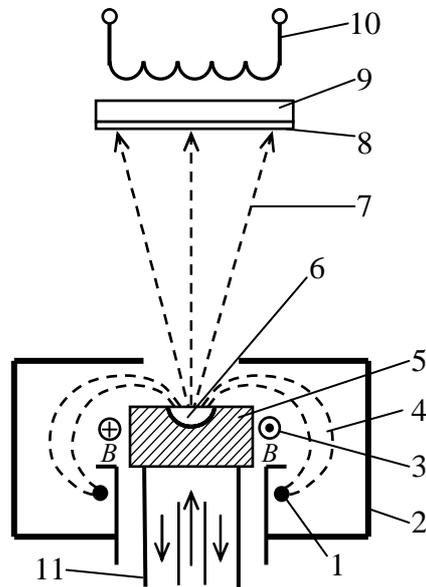


Рис. 6.8 — Схема МЛЭ с помощью электронно-лучевого нагрева:

- 1 — катод; 2 — анод; 3 — магнитное поле;
- 4 — электронный пучок; 5 — испаряемый материал;
- 6 — зона расплава; 7 — поток пара (молекулярный луч);
- 8 — осаждаемая пленка; 9 — подложка; 10 — нагреватель подложки; 11 — водоохлаждаемая подставка

Подлежащий испарению материал (кремний) помещается внутри вольфрамовой спирали, выполняющей роль термокатода электронно-лучевого нагревателя. Эмиттированные с катода электроны заворачиваются магнитным полем на торец кремниевый стержня, где происходит его частичное расплавление — образование капли расплава. Температура плавления кремния равна $1414\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура его испарения $1342\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. кремний можно переводить в парообразное состояние даже из твердого состояния, т.е. путем сублимации. Однако для обеспечения высоких скоростей испарения зону нагрева доводят до температуры, на несколько сотен градусов превышающих температуру плавления. При таких температурах давление пара высоко и можно получить высокие скорости роста пленок (до 1 мкм/час).

Расположение кремниевого образца на водоохлаждаемой подставке позволяет поддерживать относительно малые размеры зоны расплава.

Осаждению слоев на подложке предшествует подготовительный этап, заключающийся в последовательном обезгаживании нагревателей, источника, подложки путем высокотемпературной обработки (до $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$), затем температура снижается до $400\text{—}800\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит конденсация пара и формирование пленки.

Кроме электронно-лучевых источников нагрева используются так называемые эффузионные ячейки (источники Кнудсена) с помещенным внутрь легирующим материалом в твердой или жидкой фазе. Каждая ячейка — это разборный контейнер с выходным каналом определенного геометрического сечения. Атомы испаряемого вещества покидают внутренний объем ячейки с тепловыми скоростями. На рис. 6.9 показана схема источника молекулярного потока.

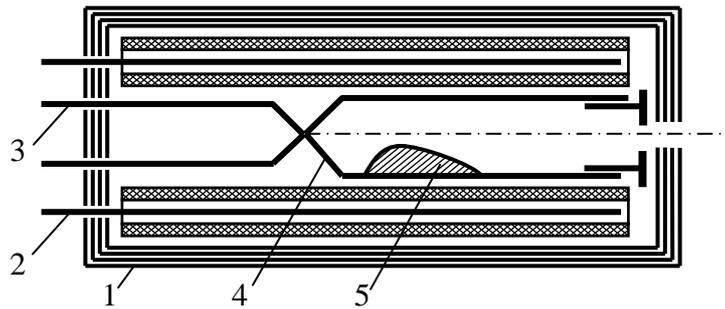


Рис. 6.9 — Схема источника молекулярных потоков:
1 — тепловые экраны; 2 — нагреватель;
3 — терморезистор; 4 — тигель; 5 — рабочее вещество

Тигель из нитрида бора подогревается электрическим током, проходящим по танталовой проволоке (нагреватель 2). Много-слойные экраны из мятой танталовой фольги экранируют тигель так, что для поддержания необходимой температуры требуется мощность всего 26 Вт .

Используя несколько источников с различными испаряемыми материалами (примесями), можно одновременно с процессом формирования эпитаксиальной пленки вводить легирующие примеси. Обычно в основе установки используются до восьми таких источников (рис. 6.10).

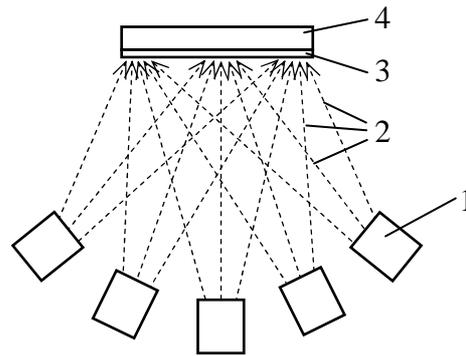


Рис. 6.10 — Схема МЛЭ с несколькими источниками:
 1 — источник (ячейка Кнудсена); 2 — молекулярные потоки;
 3 — формируемый эпитаксиальный слой; 4 — подложка

Метод МЛЭ обладает широкими возможностями — позволяет в процессе осаждения эпитаксиальной пленки контролировать структуру и состояние поверхности подложек, регулировать плотность молекулярного потока, выращивать сверхтонкие (10—100 нм) с совершенной структурой эпитаксиальные слои полупроводников, диэлектриков, металлов, создавать сверхрешетки (последовательность большого числа чередующихся слоев различного состава с толщиной 5—10 нм), осуществлять многослойную застройку решетки. На основе пленок, полученных методом МЛЭ, создают оптоэлектронные интегральные схемы, сверхбыстродействующие БИС и СБИС, фотоприемники и лазеры на гетероструктурах и другие приборы и устройства.

6.7 Контрольные вопросы

1. В чем сущность механизма зарождения и роста пленок (теория Гиббса—Фальмера)?
2. Каков вид зависимости свободной энергии образования зародыша от радиуса зародыша?
3. Какие условия определяют устойчивость сферического зародыша?
4. В чем отличие моделей гетерогенного и гомогенного образования зародышей?
5. Какие факторы влияют на скорость образования зародыша?
6. Какие технологические факторы и почему влияют на структуру осаждаемых пленок?

7. В чем состоят особенности роста пленок после получения первичного слоя?
8. Как и почему температура подложки влияет на качество формируемой пленки?
9. Что такое эпитаксия?
10. Назвать основные виды эпитаксии.
11. Каковы основные методы осуществления эпитаксиального наращивания пленок?
12. В чем сущность молекулярно-лучевой эпитаксии?

7 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Защитные диэлектрические пленки играют важную роль в изготовлении полупроводниковых приборов и ИМС. Они используются для изготовления маскирующих покрытий, при проведении локальной диффузии донорной и акцепторной примесей, при формировании изолированных друг от друга активных и пассивных элементов микросхем, а также защиты *p-n*-переходов от внешних воздействий.

Поэтому к защитным диэлектрическим пленкам предъявляются особые требования — полная защита поверхности исходной подложки от проникновения через нее диффундирующих элементов (*B, P, Sb, As* и др.), химическая стойкость и стабильность во времени; однородность и бездефектность, высокое удельное сопротивление и электрическая прочность, высокая механическая прочность.

В качестве исходных материалов для изготовления защитных диэлектрических пленок могут быть использованы *SiO*, *SiO₂*, *Si₃N₄*, *Al₂O₃*, *AlN*, *BN* и др. Однако наиболее широкое распространение в технологии ИМС нашли только два вида материалов: диоксид кремния *SiO₂* и нитрид кремния *Si₃N₄*.

7.1 Термическое окисление кремния

7.1.1 Кинетика процессов термического окисления кремния

Наиболее широко применяемый метод формирования пленок *SiO₂* — окисление кремния при высоких температурах (**термическое окисление**).

Рассмотрим кинетику процесса образования защитной пленки *SiO₂* при термическом окислении кремния в атмосфере кислорода. Для описания процесса используем понятие «**поток окислителя**», под которым будем понимать количество молекул окислителя, пересекающих единицу поверхности подложки в единицу времени.

На рис. 7.1 показана модель процесса термического окисления кремния, представляющая собой систему окислитель (газ) — слой оксида — подложка кремния.

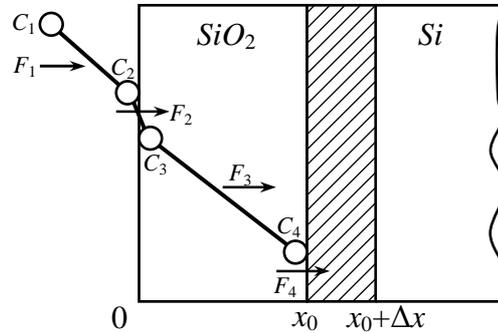


Рис. 7.1 — Модель процесса термического окисления кремния

Через эту систему проходит «поток окислителя», состоящий из четырех последовательных потоков, каждый из которых соответствует одной из областей системы (окислительная среда — слой оксида — подложка кремния).

Как видно из рис. 7.1, поток F_1 соответствует газофазному массопереносу окислителя к поверхности подложки. Поскольку на поверхности кремния всегда имеется тонкий слой оксида, то поток F_1 в этом случае соответствует переносу окислителя к поверхности оксида. Этот процесс может осуществляться как за счет процесса диффузии, так и за счет принудительного перемещения окислителя.

В промышленных условиях для процесса термического окисления кремния используется принудительный поток окислителя F_1 , проходящий через рабочую камеру с определенной скоростью:

$$F_1 = h (C_1 - C_2),$$

где h — константа скорости процесса переноса окислителя;

C_1 — равновесная концентрация окислителя в объеме газовой фазы;

C_2 — концентрация окислителя у поверхности оксида.

Окислитель, дошедший до поверхности оксида, адсорбируется на этой поверхности и растворяется в ней. При этом между концентрацией окислителя в газовой фазе и концентрацией окис-

лителя, растворившегося в твердой фазе, устанавливается определенное соотношение. Движущей силой процесса растворения окислителя в оксиде является градиент концентрации окислителя в системе газ — поверхность оксида. Поэтому величина потока окислителя, характеризующего процесс его растворения в поверхностном слое оксида, будет выражаться через:

$$F_2 = \delta (C_2 - C_3),$$

где δ — константа скорости растворения окислителя в слое оксида;

C_3 — концентрация растворившегося в слое оксида окислителя.

Растворившийся в слое оксида окислитель диффундирует от поверхности раздела газовая фаза — оксид к границе раздела оксид — подложка кремния. Поток окислителя F_3 в этом случае будет пропорционален разности концентраций на границах оксида и обратно пропорционален толщине слоя оксида x_0 . Таким образом, поток окислителя через слой оксида будет:

$$F_3 = D \frac{C_3 - C_4}{x_0},$$

где D — коэффициент диффузии окислителя в оксиде;

C_4 — концентрация окислителя на границе оксид — подложка кремния;

x_0 — толщина слоя оксида.

Продиффундировавший через слой оксида поток окислителя подходит к границе оксид — кремний и вступает в реакцию с кремнием. В результате образуется новый слой оксида Δx .

Скорость окисления кремния пропорциональна концентрации окислителя, следовательно:

$$F_4 = KC_4,$$

где K — константа скорости реакции окисления.

Так как в установившемся режиме (при равновесии) все потоки равны, т.е. $F_1 = F_2 = F_3 = F_4 = F$, то, решая уравнение для потоков совместно, можно получить выражение для суммарного потока окислителя с учетом входящих в отдельные потоки величин:

$$F = \frac{\frac{K}{a} C_1}{1 + \frac{K}{\delta} + \frac{Kx_0}{D}} = K_{\text{эф}} C_1,$$

где $a = \frac{C_1}{C_2}$;

$K_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости процесса окисления.

Если предположить, что на образование единичного объема оксида V в результате реакции окисления пошло N частиц окислителя, то скорость роста оксида будет выражаться следующим уравнением:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N} = FV = K_{\text{эф}} C_1 V,$$

$$\frac{dx_0}{dx} = \frac{\frac{1}{a} C_1 V}{\left(\frac{1}{K} + \frac{1}{\delta}\right) + \frac{x_0}{D}} = \frac{\frac{1}{a} C_1 V D}{\left(\frac{1}{K} + \frac{1}{\delta}\right) D + x_0}.$$

Введем обозначение:

$$A = 2 \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{\delta} \right) D \quad \text{и} \quad B = 2 \frac{1}{a} C_1 V D.$$

Тогда

$$\frac{dx_0}{dx} = \frac{B}{A + 2x_0}.$$

Интегрируя обе части уравнения методом разделения переменных, получим:

$$\int (A + 2x_0) dx = \int B dt,$$

или $x_0^2 + Ax_0 - Bt = 0.$

Решая это квадратное уравнение, получим выражение для толщины оксида в функции времени:

$$x_0 = -\frac{A}{2} + \frac{A}{2} \sqrt{1 + \frac{t}{A^2/4B}},$$

или

$$\frac{x_0}{A/2} = \sqrt{1 + \frac{t}{A^2/4B}} - 1.$$

Рассмотрим два предельных случая процесса термического окисления кремния. При длительном времени окислительного процесса, когда $t \gg A^2/4B$, получим $x_0^2 = Bt$.

Таким образом, в этом случае имеет место параболический закон процесса термического окисления. Коэффициент B рассматривается как константа скорости окисления.

В другом предельном случае при относительно малом времени окисления, т.е. при условии $t \ll \frac{A^2}{4B}$, получим $x_0 = \frac{B}{A}t$, т.е. линейную зависимость толщины оксида от времени.

На рис. 7.2 показана общая зависимость толщины оксида от времени проведения процесса термического окисления и два ее предельных случая.

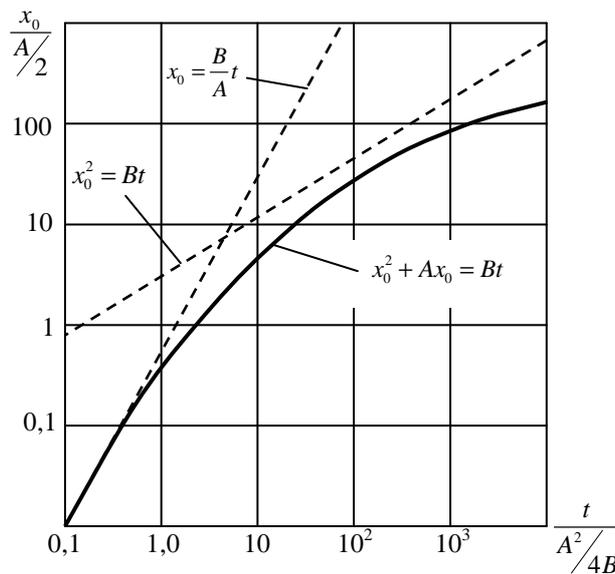


Рис. 7.2 — Зависимость толщины пленки SiO_2 от времени проведения процесса окисления кремния

Таким образом, с течением времени скорость роста оксидного слоя постепенно снижается. Это связано с тем, что по мере роста пленки фронт химической реакции продвигается вглубь кремниевой пластины. Все большую роль начинает играть диффузия окислителя через слой оксида к границе раздела $SiO_2 - Si$. Замедленная доставка кислорода к границе раздела приводит к изменению вида зависимости $x_0 = f(t)$ на параболическую. Скорость роста пленки быстро убывает с толщиной.

7.1.2 Факторы, влияющие на скорость окисления кремния

Повысить скорость роста оксидного слоя можно либо увеличением давления газа в реакционной установке (повышение C_1), либо повышением температуры процесса, поскольку коэффициент диффузии согласно уравнению Аррениуса $D = D_0 \exp(-E_A/KT)$ сильно зависит от температуры, либо изменением состава окислителя. В зависимости от окислительной среды различают окисление в сухом кислороде, в парах воды и комбинированное.

Термическое окисление в сухом кислороде проходит по реакции $Si + O_2 = SiO_2$. Процесс характеризуется большой продолжительностью вследствие высокой энергии активации процесса диффузии молекул кислорода через растущий слой оксида ($E_A \approx 1,3-1,4$ эВ), что обуславливает низкое значение коэффициента диффузии ($D = 10^{-14}$ см²/с). Так, например, для получения слоя SiO_2 толщиной 1 мкм при температуре 1300 °С требуется 15 часов. Преимущество данного метода — высокое качество получаемого оксидного слоя.

Процесс окисления кремния существенно ускоряется, если его выполнять в атмосфере водяного пара (гидротермальное окисление). Как и при окислении в сухом кислороде, тонкий слой оксида образуется за счет хемосорбции. В дальнейшем молекулы воды диффундируют через окисел к границе раздела $SiO_2 - Si$, где происходит реакция $H_2O + Si \rightarrow SiO_2 + H_2$.

Водород, выделяющийся на границе раздела, достаточно быстро диффундирует к поверхности оксида. При использовании водяного пара слой оксида толщиной 1 мкм при температуре 1300 °С получается за 1 час.

Более высокая скорость роста пленки по сравнению с окислением в атмосфере сухого кислорода объясняется меньшим диаметром молекулы окислителя, меньшей энергией активации процесса диффузии ($E_A \approx 0,8$ эВ) и большим коэффициентом диффузии ($D = 9 \cdot 10^{-10}$ см²/с).

На скорость окисления большое влияние оказывает температура (рис. 7.3). Это объясняется сильным влиянием температуры на коэффициент диффузии.

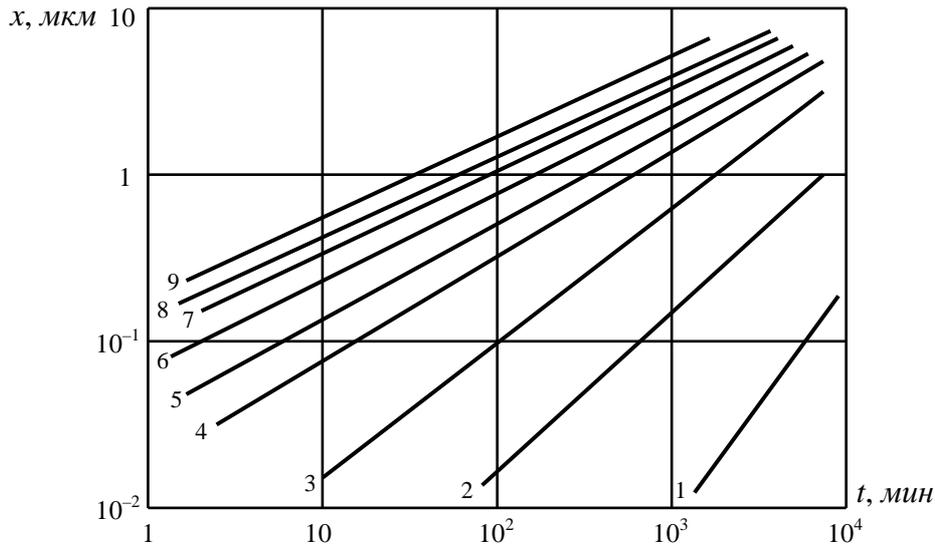


Рис. 7.3 — Зависимость толщины пленки SiO_2 , образованной в атмосфере водяного пара, от времени окисления для температур, °C: 1 — 600; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1000; 6 — 1100; 7 — 1200; 8 — 1300; 9 — 1400

Поскольку в выражении $x^2 = Bt$ B зависит от концентрации окислителя C_1 ($B = 2/a \cdot C_1 VD$), которая определяется давлением газа, то скорость роста пленки SiO_2 прямо пропорциональна давлению газа (пара) в реакторе.

Основным недостатком метода окисления в атмосфере водяного пара является невысокое качество получаемых пленок и связанное с этим ухудшение защитных свойств (сильная пористость из-за наличия водорода и гидроксильных групп OH).

В производстве часто используют **комбинированный метод** — окисление во влажном кислороде. Сухой и очищенный от примесей кислород пропускают через увлажнитель, где он насыщается водяными парами, а затем его подают в рабочую камеру.

7.1.3 Схема установки для термического оксидирования кремния

В производстве ИМС эффективными оказались двух и трехступенчатые способы термического окисления кремния — последовательное использование в качестве окислителя сухого кислорода, влажного кислорода или водяного пара, снова сухого кислорода.

Первая стадия в сухом кислороде направлена на получение тонкой пленки SiO_2 с совершенной структурой.

Вторая стадия (во влажном кислороде) применяется для ускорения процесса окисления и наращивания достаточной по толщине оксидной пленки. Третья стадия (в сухом кислороде) используется вновь для получения на поверхности кремния совершенной структуры SiO_2 .

На рис. 7.4 представлена схема установки для осуществления термического окисления кремния.

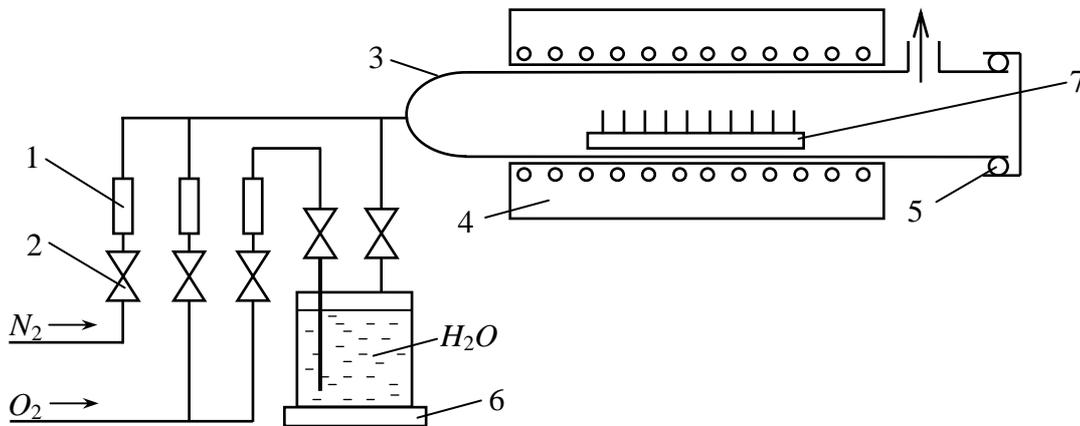


Рис. 7.4 — Схема установки для термического окислирования кремния:
1 — вентили; 2 — фильтры; 3 — кварцевая труба-реактор; 4 — печь;
5 — заглушка; 6 — нагреватель воды; 7 — кремниевые пластины

Процесс термического окисления проводят способом открытой трубы, т.е. через кварцевую трубу (реактор) непрерывно проходит сухой или увлажненный кислород. Температура в рабочей зоне поддерживается с точностью $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне $700\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Предельная толщина термически выращенной пленки не превышает $1\text{--}1,5\text{ мкм}$. Обычно для практических целей планарной технологии требуется толщина оксидных пленок $0,2\text{--}0,8\text{ мкм}$. Это продиктовано тем, что при использовании пленок толщиной более $0,8\text{ мкм}$ клин травления при проведении процесса фотолитографии возрастает и ограничивает возможность получения микроизображения требуемого размера. При использовании пленок толщиной менее $0,2\text{ мкм}$ увеличивается вероятность появления в ней сквозных отверстий и пор, которые при диффузии приводят к локальному проникновению диффузанта в подложку.

Достоинства метода термического оксидирования заключаются в простоте процесса и используемого оборудования, легкой управляемости и высоком качестве оксидных пленок.

Недостатки метода — высокая температура процесса, которая может привести к ухудшению свойств ранее полученных в полупроводниковой пластине структур, перераспределению примесей при последующих повышении температуры (повторная диффузия), появлению дефектов, изменению свойств кремния; малая скорость роста оксидного слоя; высокий уровень механических напряжений в пленках, приводящий к деформации, изгибу пластин. Кроме того, этим методом можно получать только SiO_2 , а технология ИМС использует и другие диэлектрические материалы, особенно для устройств, выполняемых не из кремния, а из других полупроводниковых соединений ($GaAs$, GaP и др.).

При изготовлении СВЧ ИМС на основе кремния термическое окисление затрудняет формирование точных прецизионных структур, т.к. этот метод не позволяет формировать точные конфигурации областей изгибов.

Для преодоления этих недостатков в технологии ИМС используются и другие методы формирования диэлектрических пленок — методы осаждения пленок из газовой или паровой фаз при помощи химических реакций, термовакуумного испарения или ионно-плазменного напыления.

7.2 Химическое осаждение диэлектрических пленок

Химическое осаждение диэлектрических пленок из газовой фазы наиболее распространено на практике вследствие простоты, универсальности и высокой производительности процесса.

Простота процесса объясняется простотой оборудования и доступностью исходных материалов; универсальность — возможностью осаждать диэлектрические пленки на подложках из самых различных материалов; высокая производительность — значительно большей скоростью химических реакций осаждения по сравнению с процессом термического окисления. Кроме того, этот способ позволяет использовать более низкую температуру и свести к минимуму перераспределение примесей в подложке.

Для осаждения пленок SiO_2 используются реакции пиролиза, окисления или гидролиза легколетучих соединений кремния: тетраэтоксисилана $Si(OC_2H_5)_4$, тетрахлорида кремния $SiCl_4$ и др.

Осуществление метода химического осаждения происходит следующим образом. Пары исходных соединений (галогенидов, гидридов, карбониллов, кремнийорганических соединений) доставляются в камеру установки, где расположены нагретые до необходимых температур подложки. В результате химической реакции необходимое для построения пленки вещество выделяется в твердой фазе, а побочные газообразные продукты удаляются из зоны расположения подложек. Весь процесс, таким образом, можно разбить на следующие стадии: перевод твердых и жидких исходных соединений в парообразное состояние, перенос паров к подложкам, химическая реакция, образование зародышей и рост пленки, удаление газообразных продуктов реакции и непрореагировавших молекул исходных соединений из зоны реакции.

В зависимости от химического состава и строения исходного соединения химическая реакция может проходить как непосредственно на подложке, так и вблизи нее. В первом случае сначала происходит адсорбция молекул исходного соединения поверхностью подложки, затем химическая реакция и, наконец, десорбция побочных продуктов. Во втором случае пары исходных соединений поглощают тепло, излучаемое подложкой; химическая реакция проходит в парогазовой фазе. Образованные вблизи поверхности атомы диффундируют к подложке, адсорбируются или образуют зародыши.

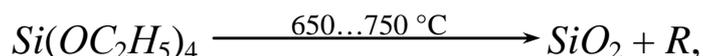
Метод химического осаждения осуществляют в реакторах, аналогичных установкам для термического окисления кремния.

Рассмотрим несколько вариантов данного метода:

Пиролитическое осаждение оксидных пленок кремния.

Для пиролиза применяют жидкие кремнийорганические соединения, из которых наиболее часто используют тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (эфир этиловой ортокремниевой кислоты). Газ-носитель (аргон, азот или активный кислород) насыщается парами тетраэтоксисилана и поступает в реакционную зону кварцевой трубы, где находится кассета с полупроводниковыми пластинами.

В зоне подложек идет реакция разложения:



где R — органические радикалы C_2H_5 , CH_3 и др.

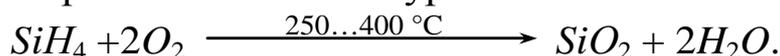
Диоксид кремния осаждается на пластинах, остальные продукты реакции уносятся газовым потоком из трубы. Скорость роста пленки SiO_2 при температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ достаточно велика, что позволяет получать слои толщиной в несколько мкм за 10—15 мин.

Пиролиз тетраэтоксисилана при температуре ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ будет неполным, а растущий слой SiO_2 оказывается загрязненным промежуточными продуктами разложения $Si(OC_2H_5)_4$. Чтобы избежать загрязнений в пленках SiO_2 иногда используют кремний-органические вещества, полностью разлагающиеся при более низких температурах и поэтому не загрязняющие растущую пленку SiO_2 . Так, применение тетраацетоксисилана $Si(OCOCH_3)_4$ и олигоперацетоксисилоксана $Si_nO_{n-m}(OCOCH_3)_{2(n-m)}$ дает возможность получать пленки SiO_2 при температурах $500\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже.

Методом пиролиза можно получать однородные, хорошо воспроизводящие рельеф поверхности структуры пленки. Однако такие пленки по своим свойствам несколько уступают термически выращенным.

Оксидирование моносилана.

Реакция протекает согласно уравнению:



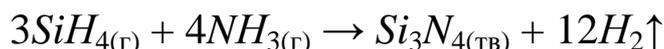
Преимущество этой реакции заключается в том, что в этом случае не происходит образования газообразных органических радикалов, а сама реакция идет при более низкой температуре. Это способствует формированию очень чистых пленок.

Однако низкие температуры процесса (менее $200\text{ }^\circ\text{C}$) приводят к образованию рыхлых неплотных пленок, поскольку при этом уменьшается поверхностная миграция адсорбированных подложкой молекул. Чтобы избежать этого, необходимо строго контролировать концентрацию силана SiH_4 в газовой смеси и подавать его непосредственно на поверхность пластин, предотвращая тем самым зарождение и рост SiO_2 в газовой фазе.

Контролируемое окисление сильно разбавленного инертным газом силана (3—10 %) позволяет реализовать осаждение диоксида кремния в широком диапазоне температур со скоростью 10—50 нм/мин.

Химическое осаждение пленок нитрида кремния.

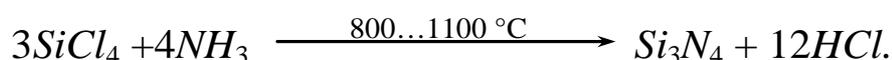
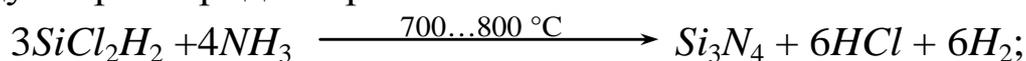
Пленки Si_3N_4 по сравнению с SiO_2 являются более плотными и менее проницаемыми для диффузантов. Кроме того, пленки нитрида кремния можно выращивать во много раз быстрее при более низких температурах, чем пленки SiO_2 . Пленки нитрида кремния получают, например, в результате взаимодействия между силаном и аммиаком при атмосферном давлении и температурах 600—800 °С.



Скорость роста пленки Si_3N_4 достигает 100 нм/мин и зависит от концентрации силана в рабочей камере и температуры процесса.

Рабочая смесь газов обычно состоит из водорода, азота или аргона, используемых в качестве газов-носителей, и реагентов: силана (до 1 %) и аммиака (до 3 %).

Для получения пленок Si_3N_4 можно использовать также реакции взаимодействия между дихлорсиланом и аммиаком или между тетрахлоридом кремния и аммиаком:



Все эти реакции проводят в установке, схема которой сходна со схемой, используемой при термическом окислении кремния (рис. 7.4).

Следует заметить, что максимальная толщина пленок Si_3N_4 не должна превышать 1 мкм, поскольку при большей толщине в них могут возникать трещины вследствие различия в коэффициентах термического расширения Si и Si_3N_4 , а также вследствие неоднородности структуры подложки и нитридной пленки.

7.3 Плазмохимическое осаждение диэлектрических пленок

Плазма тлеющего разряда на химически активных газах при низком давлении используется для создания целого ряда покрытий, применяемых в ИМС. Основное преимущество стимулированных плазмой реакций состоит в том, что они происходят при температурах, значительно меньших, чем в случае чисто химиче-

ских реакций. Кроме того, плазмохимические реакции позволяют значительно увеличить скорость осаждения, а также получать пленки уникального состава.

Механизм образования пленок при плазмохимическом осаждении сводится к трем основным стадиям — генерации в разряде ионов и радикалов, адсорбции их на поверхности подложки, перегруппировке адсорбированных частиц на поверхности.

Генерация радикалов и ионов.

В плазме газового разряда в результате неупругих соударений с атомами и молекулами возможны следующие процессы:

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1) возбуждение атомов | $\bar{e} + A \rightarrow A^* + \bar{e};$ |
| 2) диссоциация | $\bar{e} + A_2 \rightarrow 2A^{\cdot} + \bar{e};$ |
| 3) ионизация | $\bar{e} + A \rightarrow A^+ + 2\bar{e};$ |
| 4) присоединение электрона | $\bar{e} + A \rightarrow A^-;$ |
| 5) ионизация с диссоциацией | $\bar{e} + A_2 \rightarrow A^+ + A^{\cdot} + 2\bar{e};$ |
| 6) рекомбинация с диссоциацией | $\bar{e} + A_2^+ \rightarrow 2A^{\cdot};$ |
| 7) передача заряда | $A^+ + B \rightarrow A + B^+;$ |

где A и B — могут быть атомом или молекулой;

A_2 — молекула;

\bar{e} — электрон;

A^* — возбужденный атом;

A^{\cdot} — свободный радикал;

A^-, A^+ — отрицательно и положительно заряженные ионы.

Свободные радикалы — это кинетически независимые частицы (атомы или атомные группы), обладающие неспаренными электронами, например H^{\cdot} , O^{\cdot} , CH_3^{\cdot} , $C_6H_5^{\cdot}$. Они очень реакционноспособны и в нормальных условиях обычно не устойчивы.

В условиях тлеющего разряда энергия электронов сравнительно низка, и скорость генерации радикалов намного превосходит скорость образования ионов.

Адсорбция радикалов и ионов.

Вследствие высокого коэффициента аккомодации (приспособления) радикалы легко адсорбируются на поверхности подложки, где подвергаются различным воздействиям, включая электронную и ионную бомбардировку, взаимодействуют с другими адсорбированными частицами, образуют новые связи и, таким образом, обеспечивают условия для образования зародышей.

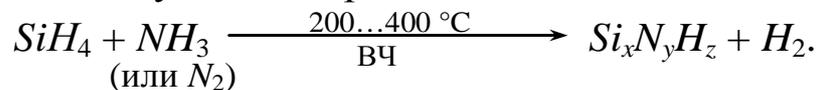
Перегруппировка адсорбированных атомов.

Диффузия адсорбированного атома на поверхности представляет важную стадию формирования и роста пленок. Одновременно с этим происходит и десорбция продуктов реакции с поверхности. Скорости десорбции и диффузии атомов сильно зависят от температуры подложки, причем при большей температуре получают пленки с меньшей концентрацией захваченных продуктов реакции, с большей плотностью и более однородным составом.

Химические процессы на поверхности, в частности процессы десорбции, могут стимулироваться ионной бомбардировкой и в значительно меньшей степени — электронной и фотонной бомбардировками.

Характерной особенностью пленок, получаемых плазмохимическим методом, является нестехиометричность их состава, что существенно расширяет их возможности.

Рассмотрим в качестве примера осаждение нитрида кремния Si_3N_4 в условиях плазмы тлеющего разряда. Обычно используются исходные реагенты в виде силана и аммиака или азота, и реакция протекает следующим образом:



Реакция протекает многоступенчато. Ей предшествуют многочисленные процессы ионизации и диссоциации. В таблице 7.1 приведены значения энергий ионизации и энергий диссоциации для некоторых реакций, протекание которых в тлеющем разряде сопровождается образованием нитрида кремния.

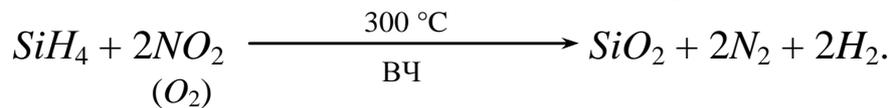
Таблица 7.1 — Энергия ионизации и связи в некоторых реакциях, возникающих при образовании Si_3N_4

Процесс ионизации	Энергия, эВ	Процесс диссоциации	Энергия, эВ
$SiH_4 \rightarrow SiH_3^+ + H + \bar{e}$	12,2	$SiH_4 \rightarrow SiH_3^\bullet + H^\bullet$	4,07
$SiH_4 \rightarrow SiH_2^+ + H_2 + \bar{e}$	12,2	$SiH \rightarrow Si^\bullet + H^\bullet$	3,03
$NH_3 \rightarrow NH_3^+ + \bar{e}$	10,2	$NH_3 \rightarrow NH_2^\bullet + H^\bullet$	4,76
$NH_2 \rightarrow NH_2^+ + \bar{e}$	11,4	$NH_2 \rightarrow NH^\bullet + H^\bullet$	3,9
$NH \rightarrow NH^+ + \bar{e}$	13,1	$NH \rightarrow N^\bullet + H^\bullet$	3,42
$N_2 \rightarrow N_2^+ + \bar{e}$	15,52	$N_2 \rightarrow 2N^\bullet$	9,83

Как видно из таблицы, процессы диссоциации протекают при меньшей энергии. Следовательно, образование свободных радикалов в плазме тлеющего разряда является процессом более вероятным, чем ионизация.

Основными факторами, влияющими на скорость осаждения и равномерность пленки, являются ВЧ-мощность, расход газа и давление в камере. Так, скорость осаждения почти линейно возрастает с мощностью, потребляемой разрядом, поскольку интенсивность плазменных процессов ионизации и диссоциации непосредственно зависит от мощности разряда. Обычно скорость роста пленок Si_3N_4 составляет 1 нм/с с неравномерностью толщины пленки менее 5 %.

Для получения пленок SiO_2 в качестве исходных реагентов используются силан и закись азота или кислород:



Закись азота препятствует зародышеобразованию в газовой фазе и связанному с этим загрязнению подложки образующимся порошком.

Схема установки для плазмохимического осаждения представлена на рис. 7.5.

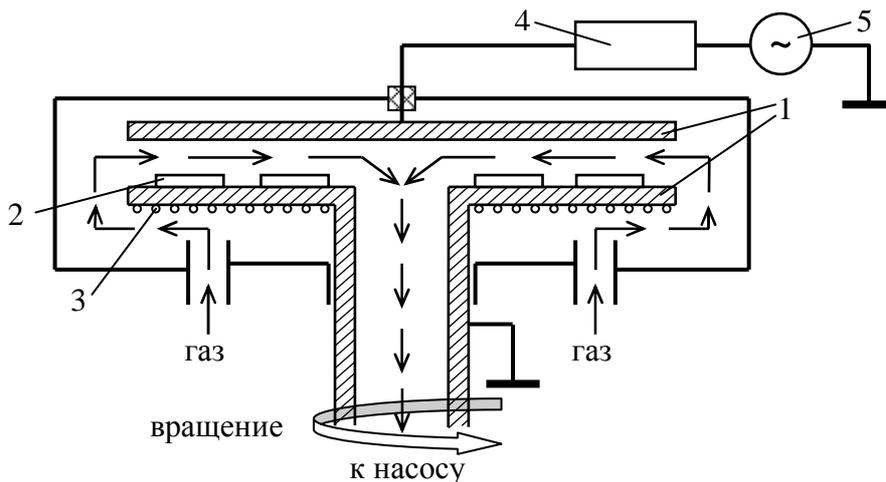


Рис. 7.5 — Схема установки для плазмохимического осаждения:
1 — электроды; 2 — пластины; 3 — нагреватель;
4 — устройство согласования, 5 — ВЧ-генератор

Эта конструкция включает плоские параллельные электроды. Верхний электрод подключен к высокочастотному генератору, обеспечивающему напряжение до 1 кВ с частотой до 13,5 МГц. На нижнем заземленном и подогреваемом электроде размещены пластины. Радиально к центру системы направляются потоки газа.

В рабочей камере обеспечивается давление $13\text{—}6,5 \cdot 10^2$ Па, температура пластин $250\text{—}300$ °С. При обеспечении этих условий между электродами возбуждается ВЧ-разряд, в плазме которого образуются электроны с энергией $1\text{—}10$ эВ, достаточной для того, чтобы вызвать диссоциацию и ионизацию большинства газовых молекул, участвующих в плазмохимических реакциях.

Поскольку подвижность электронов в 10^3 раз выше подвижности ионов, любая поверхность, помещенная в плазму, получает большой отрицательный заряд и приобретает отрицательный потенциал по отношению к плазме. Это способствует бомбардировке электродов и подложек не только потоком нейтральных возбужденных атомов и молекул, радикалов и фотонов, но и положительных ионов, что способствует активизации плазмохимических процессов и повышению скорости формирования пленок.

7.4 Реактивное ионно-плазменное осаждение пленок

Особенность этого метода состоит в том, что реакция между кремнием и азотом происходит при комнатной температуре окружающей среды за счет энергии газового разряда, возбуждаемого в рабочей камере.

Откачку газа в рабочей камере обычно проводят до давления $1,3 \cdot 10^{-3}\text{—}1,3 \cdot 10^{-4}$ Па, а затем в нее вносят смесь газов аргона и азота. Давление в рабочей камере при этом устанавливается равным $1,3\text{—}13$ Па.

Для проведения процесса ионно-плазменного осаждения используют катод из кремния в виде плоской пластины. Анодом служит подложка. При подаче на катод высокого отрицательного напряжения ($1\text{—}3$ кВ) между катодом и анодом возникает аномальный тлеющий разряд, для которого характерно наличие области прианодной плазмы и области катодного падения потенциала, в котором сосредоточено сильное электрическое поле. По-

ложительно заряженные ионы из области плазмы ускоряются электрическим полем в направлении катода, бомбардируют его и выбивают из него не только дополнительные электроны (необходимые для поддержания разряда), но и атомы кремния, которые осаждаются на подложку.

Азот, адсорбированный на поверхности подложки, взаимодействует с атомами кремния, образуя пленку Si_3N_4 .

Схема установки для реактивного ионно-плазменного осаждения подобна схеме для ионно-плазменного травления (рис. 5.8 и 5.10).

7.5 Контрольные вопросы

1. Какие требования предъявляются к защитным диэлектрическим пленкам?
2. Какие исходные материалы могут быть использованы в качестве защитных пленок?
3. В чем сущность механизма термического окисления кремния?
4. Какие факторы и как влияют на скорость окисления кремния?
5. Почему скорость окисления в парах воды выше, чем при окислении в сухом кислороде?
6. Каковы недостатки окисления в водяном паре?
7. В чем сущность комбинированного метода термического окисления?
8. В чем сущность химического метода осаждения диэлектрических пленок?
9. Каковы механизм и особенности пиролитического осаждения оксидных пленок?
10. Каков механизм химического осаждения пленок нитрида кремния?
11. В чем сущность механизма плазмохимического осаждения диэлектрических пленок?
12. Что такое свободные радикалы и каковы их особенности?
13. Какие плазмохимические реакции лежат в основе плазмохимического осаждения пленок?
14. В чем сущность процессов реактивного ионно-плазменного осаждения пленок?

8 ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

8.1 Особенности электрохимического осаждения и растворения металлов

Электрохимическое растворение и осаждение металлов основано на электрохимических законах превращения веществ на границе раздела проводников первого и второго ряда (с электронной и ионной проводимостью). Количество выделяющегося при электролизе металла m определяется законом Фарадея.

$$m = \frac{A \cdot Q}{z \cdot F}, \quad (8.1)$$

где A — атомная масса металла;

Q — количество электричества, прошедшее через электролит;

z — число элементарных зарядов иона;

$F = 96485$ кл/моль — число Фарадея.

Обычно отношение количества продукта, полученного при электролизе, к количеству, вычисленному на основе закона Фарадея, называют коэффициентом использования тока (выходом по току).

$$K_{\text{кт}} = \frac{Q_{\text{п}}}{Q_{\text{т}}} < 1 \quad \text{либо} \quad K_{\text{кт}} = \frac{m_{\text{п}}}{m_{\text{т}}}, \quad (8.2)$$

где $Q_{\text{т}}$ и $Q_{\text{п}}$ — соответственно количество электричества теоретическое (по закону Фарадея) и практическое, расходуемое на выделение единицы веса металла;

$m_{\text{п}}$ и $m_{\text{т}}$ — массы практически получаемого на электродах вещества и теоретически рассчитанного.

Отличительной особенностью электрохимического превращения веществ является зависимость его скорости от потенциала электрода. В растворе электролита при диссоциации возникают ионы:



где MeX_2 — исходное соединение, например $CuCl_2$;

Me^{2+} — положительный ион металла (катион), например Cu^{2+} ;

X^- — отрицательный ион (анион), например Cl^- .

В электролитической ванне (рис. 8.1) происходит два вида превращений. В результате одного из них на аноде происходит отбор электронов от анода (окисление)



В результате другого на катоде электроны присоединяются к катиону (восстановление):

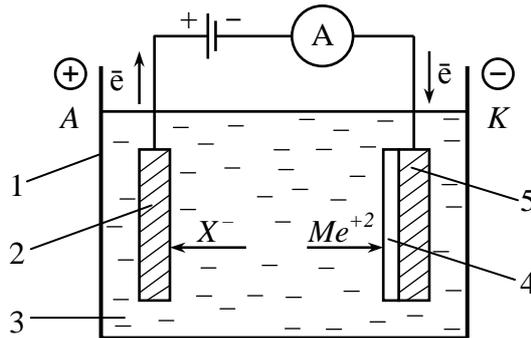
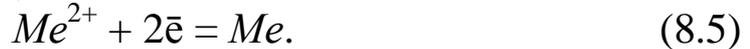


Рис. 8.1 — Схема электролитической ванны:

1 — ванна; 2 — анод; 3 — электролит;

4 — осаждаемая пленка; 5 — катод

Если обе реакции (на аноде и катоде) пространственно разделены друг от друга, то освобождающиеся на аноде при окислении электроны переносятся к катоду в зону восстановления через внешнюю цепь.

Для разряда иона (на аноде или катоде) необходимо приложить разность потенциалов между электродом и слоем прилегающего к нему электролита. Эту разность называют электродным потенциалом (E_k , E_a — катодный и анодный потенциалы). Для разложения, например, раствора соли (MeX_2) к электродам необходимо приложить определенное напряжение, минимальное значение которого называют потенциалом разложения E_p , причем $E_p = E_a - E_k$.

Потенциал разложения определяется силой химических связей элементов разлагаемого соединения. Теоретически потенциал разложения определяется как разность равновесных потенциалов анодной и катодной реакций в данных условиях. При этом потенциале электролиз протекает с бесконечно малой скоростью. Для того, чтобы ускорить его, необходимо подать напряжение более

E_p . Избыточный потенциал расходуется на преодоление омических сопротивлений и поляризации. Следовательно, напряжение на ванне

$$E_B = E_p + \Sigma IR + E_{\Pi}, \quad (8.6)$$

где ΣIR — падение напряжения на электролите, электродах, различных контактах, диафрагмах и т.д.,

$$E_{\Pi} = E_{\text{па}} + E_{\text{пк}},$$

где $E_{\text{па}}$, $E_{\text{пк}}$ — соответственно потенциалы анодной и катодной поляризации.

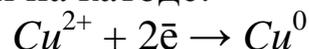
Возникновение электродной поляризации E_{Π} вызвано неравновесностью электродных процессов при протекании тока конечной величины, изменяющего концентрацию ионов в электролите по сравнению с равновесной.

Таким образом, прохождение электрического тока через электролитическую ванну создает между электродами некоторую разность потенциалов, направленную против внешней ЭДС. Возникновение обратной ЭДС при электролизе, называемой **ЭДС поляризации**, составляет сущность явления поляризации при электролизе. Причина возникновения этой обратной ЭДС — поляризация каждого электрода, заключающаяся в сдвиге потенциала электрода от исходного равновесного значения, отвечающего определенной плотности тока. В общем случае поляризация складывается из химической и концентрационной поляризаций.

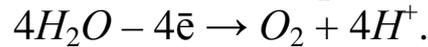
Сдвиг потенциала электрода от данного равновесного значения, вызванный **замедленностью** электрохимической реакции или образованием ионов при данной плотности тока, называется **перенапряжением**. Перенапряжение обусловлено только медленной кинетикой электрохимического процесса и зависит от плотности тока. Таким образом, перенапряжение η_0 при электролизе равно разности между напряжением разложения E_p и обратной ЭДС гальванического элемента $E_{\text{гэ}}$, образующегося в электролизной системе при прохождении электрического тока.

$$\eta_0 = E_p - E_{\text{гэ}}.$$

Электрохимическая поляризация происходит в результате электролиза с нерастворимым анодом. Например, при электролизе водного раствора CuSO_4 с платиновыми электродами происходит восстановление меди на катоде:



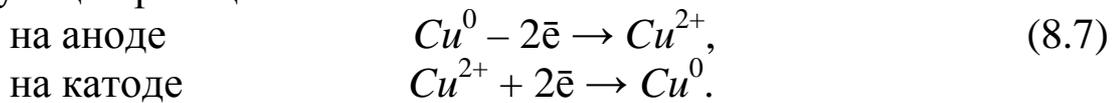
и окисление воды с выделением кислорода на аноде:



Это приводит к тому, что система превращается в гальванический элемент $Cu|CuSO_4|O_2(Pt)$, э.д.с. которого противодействует электролизу и обуславливает поляризацию электродов

$$E_{гэ} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}} - \varphi_{H_2O/O_2}$$

Концентрационная поляризация происходит при электролизе с растворимым анодом и обусловлена различной концентрацией ионов в анодном и катодном пространствах. Например, при электролизе $CuSO_4$ с медным анодом на электродах протекают следующие реакции:



Вследствие инерционности электролизной системы вблизи анода происходит накопление (повышение концентрации) ионов Cu^{2+} , а вблизи катода, наоборот, снижение их концентрации.

В результате образуется концентрационный гальванический элемент, направление э.д.с. которого противоположно приложенному напряжению. Напряжение этого элемента определяется по уравнению Нернста

$$E_{гэ} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Cu^{2+}]_a}{[Cu^{2+}]_k}, \quad (8.8)$$

где $[Cu^{2+}]_a$, $[Cu^{2+}]_k$ — концентрация ионов меди вблизи анода и катода;

z — валентность металла;

F — постоянная Фарадея;

R — универсальная газовая постоянная;

T — температура.

8.2 Механизм электрохимического осаждения

Электрохимическое осаждение металлов согласно современным представлениям происходит в четыре стадии:

- 1) электролитическая диссоциация соли в растворе и образование сольватов (комплексов ионов и молекул растворителя);
- 2) перенос ионов из объема электролита к электроду;

3) переход ионов на границе фаз из объема электролита к металлу;

4) диффузия адсорбированных атомов по поверхности электрода к местам роста пленки и встраивание атомов в кристаллическую решетку.

Вторая стадия включает частичную десольватацию ионов металла и превращение их в адсорбированные ионы и атомы (ад-ионы и ад-атомы). При этом происходят электрохимические реакции согласно (8.4) и (8.5).

При электролизе с растворимым анодом вместо реакции (8.4) происходит реакция окисления материала анода, т.е. реакция, подобная (8.7).

Скорость осаждения металла на катоде (скорость восстановления) определяется стадией, протекающей с наименьшей скоростью. Такой стадией может быть: замедленный перенос ионов от анода к катоду (2-я стадия); замедленный разряд ионов из-за повышенной их гидратации или сольватации, приводящей к электрохимическому перенапряжению (3-я стадия); медленный рост кристаллического осадка, связанный с медленной диффузией адсорбированных атомов к местам роста кристаллов, т.е. возникновение кристаллизационного перенапряжения (4-я стадия). Большое перенапряжение обусловлено пассивностью катода, возникающей из-за недостаточной его очистки и чистоты обработки.

При проведении электролиза важно определить характер поляризаций в данном процессе. Это делается несколькими способами. Можно найти температурную зависимость тока, протекающего через электролит. Поскольку скорость диффузионных процессов с температурой изменяется в несколько раз меньше, чем скорость химических реакций, изменение температуры сильнее сказывается на электрохимической поляризации. Для концентрационной поляризации решающее значение имеет подвод реагирующего вещества из объема раствора к поверхности электрода.

Существенным признаком, позволяющим различить концентрационную и электрохимическую поляризации, является степень влияния интенсивности перемешивания или скорости движения раствора относительно электрода на силу тока при электролизе. Электрохимическая поляризация практически не зависит, а концентрационная зависит от перемешивания раствора.

8.3 Влияние физико-химических факторов на структуру осаждаемых металлических пленок

Структура осажденных пленок во многом определяет их электрофизические, химические, механические и эстетические свойства. Для обеспечения требуемых механических свойств необходимы компактные (беспористые) равномерные по толщине слои с мелкозернистой структурой, а для получения высокой электропроводности — слои с крупнозернистой структурой.

Структура пленок в значительной мере зависит от условий их зарождения и роста из раствора. Анализ этих условий и механизма образования зародышей новой фазы дан в разделе 6. Поэтому здесь отметим лишь особенности процесса образования зародышей, которые вносят электролит и электрическое поле.

Аналогично значению свободной энергии образования трехмерного зародыша из паровой фазы энергия образования зародыша из раствора определяется выражением:

$$\Delta G_3 = \frac{16\pi\sigma_s^2}{3\Delta G_V^3} \quad \text{или} \quad \Delta G_3 = \frac{16\pi\sigma_s^2 \cdot M^2}{3\rho^2 R^2 T^2 \left(\ln \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{нас}}} \right)^2}, \quad (8.16)$$

где σ_s — поверхностное натяжение;

M — относительная молярная масса;

ρ — плотность кристаллизующейся фазы;

$C_{\text{пер}}$, $C_{\text{нас}}$ — концентрации пересыщенного и насыщенного раствора.

Поскольку перенасыщение при электрокристаллизации эквивалентно кристаллизационному перенапряжению,

$$\eta_{\text{к.п.}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{нас}}}. \quad (8.17)$$

Уравнение (8.16) примет вид:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma_s^2 M^2}{3\rho^2 z^2 F^2 \eta_{\text{к.п.}}^2} = K_1 \frac{1}{z^2 \eta_{\text{к.п.}}^2}. \quad (8.18)$$

Этому значению свободной энергии соответствует:

$$r_{\text{кр}} = -\frac{2\sigma_s}{zF \eta_{\text{к.п.}}^2}. \quad (8.19)$$

Согласно (8.18) свободная энергия образования критического зародыша обратно пропорциональна квадрату перенапряжения.

Вероятность образования такого зародыша, а следовательно, и скорость осаждения, выраженная через плотность тока J , экспоненциально зависят от энергии образования зародыша:

$$J = K_2 e^{-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}}.$$

Приведенные соотношения описывают идеальную ситуацию. На практике процессы электроосаждения пленок довольно сложны, так как на них влияет большое число трудно учитываемых факторов (степень пассивирования, структура и неоднородность поверхности, на которую осаждается пленка металла; характер адсорбции катионов, анионов и других частиц, а также скорость их переноса; режимы электролиза, влияющие на неоднородность концентрационного и электрического полей вблизи подложки, и др.).

Рассмотрим некоторые из этих факторов.

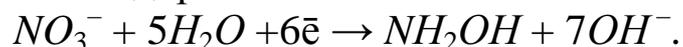
Пассивирование поверхности катода, т.е. подавление химически активных центров, снижает число образующихся зародышей, а следовательно, и скорость осаждения. Из соотношений (8.16) — (8.19) следует, что размер критических зародышей, а следовательно, и размер кристаллов определяются скоростью образования зародышей. Чем больше относительная скорость образования зародышей, тем меньше критический радиус зародышей и тем более мелкозернистыми будут осадки, и наоборот. Поскольку для образования зародышей необходимо более высокое перенапряжение, чем для их роста, технологические параметры электролиза, способствующие повышению перенапряжения или катодной поляризации, стимулируют образование мелкозернистых пленок на катоде. К ним относятся: природа и качество покрываемой поверхности, плотность тока, температура электролита, природа и концентрация ионов осаждаемого металла, а также специальных добавок в электролит органических и неорганических веществ.

Структура поверхности подложки влияет на структуру осаждаемой пленки металла. Пленка может воспроизводить структуру поверхности подложки, являясь как бы ее продолже-

нием, или отличаться от нее. Чем кристаллы поверхности подложки крупнее, тем больше ее структура влияет на структуру пленки. Воспроизведение структуры тем точнее, чем меньше линейная скорость роста и толщина пленки. С увеличением толщины пленки влияние структуры подложки уменьшается вследствие воздействия дезориентирующих факторов, таких, как адсорбция различных веществ на подложке, выделение на катоде водорода, нарушение первоначальной ориентации и т.п. Структура подложки влияет на структуру пленки до ее толщины 4—5 мкм для монокристаллических и 0,1—0,2 мкм для поликристаллических подложек. Пленки, структура которых повторяет на границе раздела структуру подложки, имеют лучшую адгезию к ней, т.е. наиболее прочное сцепление с подложкой.

Характер анионов также влияет на структуру пленки. Простые анионы, приводящие к незначительной поляризации, стимулируют образование мелкокристаллических пленок, в то время как сложные, способствующие заметной поляризации, обуславливают образование крупнозернистых пленок. Экспериментально было установлено, что мелкозернистость пленок понижается при добавлении к электролиту анионов в следующем порядке: Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- .

Часто наличие даже небольших количеств нитрат-ионов в растворах сернокислых и хлористых солей никеля, кобальта, цинка приводит к образованию на катоде губчатых осадков. Это объясняется тем, что при потенциалах выделения этих металлов нитрат-ион восстанавливается до гидроксилamina с одновременным образованием гидроксил-ионов:



В результате у катода быстро снижается кислотность раствора, что приводит к выделению осадков гидроксидов, которые способствуют образованию губчатых пленок.

Примеси различных металлов изменяют структуру осаждаемой пленки. Поэтому во многие электролиты добавляют соли щелочных и щелочно-земельных металлов, которые повышают электропроводность раствора и катодную поляризацию, способствуя осаждению мелкозернистых пленок. Например, после добавления к раствору $CuSO_4$ сернокислых солей натрия и калия пленки становятся более равномерными и мелкозернистыми.

Однако катионы примесных металлов не всегда положительно влияют на качество пленок. Поскольку ионы электроположительных металлов (*Cu*, *As*, *Sb* и др.) разряжаются на катоде ранее электроотрицательных металлов, их осаждение на катоде приводит к образованию губчатых пленок.

Концентрация водородных ионов (H^+) влияет на осаждение умеренно активных металлов (*Cd*, *Zn*, *Ni* и др.) из растворов простых и некоторых комплексных солей. В процессе электролиза одновременно с атомами металлов на катоде происходит выделение водорода. Выделяющийся водород, адсорбируясь на поверхности, может внедряться в осаждаемую пленку металла пузырьчатым вздутием пленки.

Органические вещества влияют на структуру пленок, если они обладают поверхностно-активными свойствами. В зависимости от природы и концентрации этих веществ осаждаемые пленки получают мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими или, наоборот, крупнозернистыми, рыхлыми, губчатыми. Действие поверхностно-активных веществ (ПАВ) связано с адсорбцией их на границе поверхности раздела металл — раствор.

Структура и свойства осаждаемой пленки зависят от соотношения скоростей адсорбции ПАВ и осаждаемого металла. При малой скорости адсорбции ПАВ пассивируют только отдельные активные участки поверхности катода, пленки получают неравномерными по толщине и с бороздами.

При высокой скорости адсорбции ПАВ покрывает катод сплошным слоем. Для осаждения металла необходимо, чтобы его ионы проникли к электроду через плотную адсорбционную пленку, что возможно только при высокой энергии активации. Это достигается повышением отрицательного потенциала катода. Поверхность катода становится однородной и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех его участках, в результате чего образуется равномерная мелкозернистая пленка.

Режимы электролиза различно влияют на структуру пленок. Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистых пленок, что объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих участков поверхности катода. Особенно сильно такое влияние обнаруживается в электролитах с резко выраженной катодной поляризацией.

Однако при очень высоких плотностях тока могут образоваться рыхлые пленки в виде дендритов, что объясняется преимущественным ростом кристаллов металла на отдельных участках катода, где из-за неравномерного распределения тока его плотность превышает допустимый предел для данного электролита.

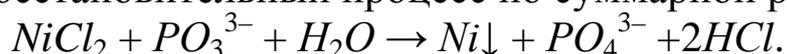
Повышение температуры электролита снижает катодную поляризацию, способствуя образованию крупнозернистых пленок. Высокая температура электролита уменьшает его вязкость и, следовательно, увеличивает диффузию ионов в растворе. Кроме того, почти во всех электролитических процессах высокая температура раствора способствует лучшим условиям осаждения, уменьшая внутренние напряжения в пленках и их хрупкость.

Распределение тока по поверхности катода изменяет микрорельеф осаждаемой пленки металла, который зависит не только от начальной микрогеометрии (шероховатости) поверхности катода, но и от физико-химических параметров процесса, влияющих на микрораспределение осаждаемого металла на поверхности детали, как это показано ранее. Микрораспределение зависит от распределения скоростей осаждения пленки на отдельных элементах рельефа поверхности, размеры которых определяются режимами процесса.

8.4 Химическое осаждение металлических пленок

Метод химического осаждения основан на восстановлении растворенных ионов металла на поверхности подложки. В промышленном производстве метод наиболее часто применяют для получения пленок золота и никеля. Рассмотрим эти процессы на примере осаждения никеля.

В щелочном растворе хлорида никеля в присутствии восстановителя, например ионов гипофосфита (PO_3^{3-}), протекает окислительно-восстановительный процесс по суммарной реакции:



Для стимулирования процесса осаждения поверхность диэлектрических пластин сенсibiliзируется и активируется специальными составами. Активаторами служат ионы олова, палладия, серебра. В качестве сенсibiliзаторов используются соли олова. Неровности поверхности пластины способствуют адсорбции сен-

сенсибилизаторов этой поверхностью. Сенсибилизация проводится при комнатной температуре в солянокислом растворе хлорида олова с добавками SnCl_4 и NaCl .

В результате сенсибилизации поверхность пластин покрывается слоем молекул типа $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5} \text{Cl}_{0,5}$. Химический процесс осаждения сенсибилизатора можно условно записать в виде следующей реакции:



Молекулы $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5} \text{Cl}_{0,5}$ активно адсорбируются поверхностью. Они служат восстановителями палладия при его осаждении на пластине из аммиачных и солянокислых растворов хлористого палладия, благодаря чему и активируется поверхность.

Сенсибилизаторы задерживаются в глубине микронеровностей и микропор, являясь центрами кристаллизации (размером 10–15 нм) при осаждении палладия. Расстояние между центрами кристаллизации не превышает 10–15 нм, что соизмеримо с размерами критических зародышей при осаждении металлического палладия из раствора.

Химическое осаждение пленок (металлизация) осуществляется в основном на непроводящие материалы (керамику, пластмассу и т.п.). При этом после соответствующей активации на них осаждают проводящий слой толщиной до 3 мкм и затем гальванически наращивают более толстый слой.

Химическая металлизация основывается на окислительно-восстановительной реакции, при которой необходимые для восстановления катиона металла электроны образуются в результате окисления в водном растворе.

Металл с более отрицательным электродным потенциалом (более активный) может выделить другой металл из раствора его солей. При этом поверхность первого металла ионизируется. Этот процесс можно описать реакциями окисления: $\text{Me}_1 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Me}_1^{2+}$, восстановления: $\text{Me}_2^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Me}_2$ и суммарной: $\text{Me}_1 + \text{Me}_2^{2+} = \text{Me}_1^{2+} + \text{Me}_2\downarrow$,

где Me_1 — металл с более отрицательным электродным потенциалом, чем Me_2 .

Примером химического осаждения является погружение стального стержня в раствор сульфата меди, в результате чего стержень быстро покрывается тонким слоем меди. При этом ре-

акция окисления: $Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$, реакция восстановления: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$, суммарная окислительно-восстановительная реакция: $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$.

Процесс осаждения протекает до тех пор, пока металлизированная поверхность не покроется сплошным слоем металла с более высоким потенциалом. Скорость роста слоев толщиной 0,5–40 мкм составляет 0,005–1 мкм/мин.

Химическое осаждение с успехом протекает для получения пленок из серебра, золота, олова при изготовлении ИМС, а также при производстве печатных плат и металлизации пластмассовых деталей.

Основными преимуществами химического осаждения пленок являются: равномерное распределение толщины слоя на поверхностях деталей сложной геометрической формы; меньшая пористость, чем при электрохимическом покрытии, возможность нанесения покрытий на диэлектрические основания. К недостаткам относятся: сложное обслуживание, низкая стабильность растворов, невозможность осаждения некоторых металлов, высокая стоимость (в 3–4 раза выше, чем при электрохимическом осаждении).

8.5 Контрольные вопросы

1. Определить сущность закона Фарадея.
2. Что такое выход по току?
3. Какие процессы протекают на электродах при электролизе?
4. Что такое потенциал разложения?
5. Что такое поляризация?
6. Назвать виды поляризации.
7. Что такое перенапряжение?
8. Каков механизм электрохимического осаждения?
9. Какие факторы влияют на структуру и качество электрохимически осаждаемых пленок?
10. Как структура подложки влияет на структуру осаждаемой пленки?
11. Как примеси металлов влияют на качество осаждаемых пленок?
12. Как органические примеси влияют на структуру пленок?

13. Как температура и распределение плотности тока по поверхности катода влияют на структуру осаждаемой пленки?

14. В чем сущность процесса химического осаждения металлических пленок?

15. Назвать основные этапы процесса химического осаждения.

16. Что такое сенсбилизация и активация?

17. В чем преимущества химического осаждения пленок?

9 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОВАКУУМНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК

9.1 Схема термического вакуумного осаждения

Принцип термического вакуумного осаждения можно пояснить с помощью упрощенной схемы установки вакуумного напыления, представленной на рис. 9.1.

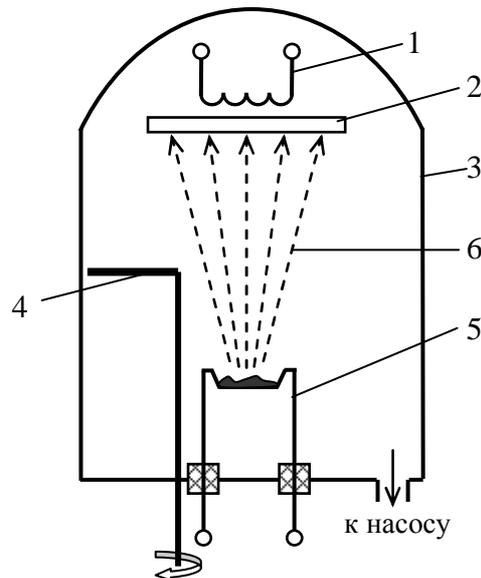


Рис. 9.1 — Схема установки вакуумного напыления:
1 — нагреватель; 2 — подложка; 3 — рабочая камера;
4 — заслонка; 5 — испаритель; 6 — поток
испаряемого вещества

Вещество, подлежащее напылению, помещают в устройство нагрева (испаритель 5), где оно при достаточной температуре интенсивно испаряется, создавая молекулярный (атомарный) поток 6. В вакууме, который создается внутри камеры 3, молекулы вещества в потоке быстро достигают подложки 2, где происходит их конденсация, т.е. рост пленки. На начальном этапе испарения во избежание загрязнения пленки за счет примесей, адсорбированных поверхностью испаряемого вещества, а также вывода испарителя на рабочую температуру используется заслонка 4, временно перекрывающая поток вещества на подложку. Нагрев подложки (с помощью нагревателя 1) перед напылением способствует

ет десорбции загрязнений с поверхности, а в процессе осаждения создает условия для улучшения структуры растущей пленки. Непрерывно работающая система откачки поддерживает вакуум порядка 10^{-4} Па.

Процесс нанесения тонких пленок в вакууме путем термического испарения может быть разделен на три основных этапа:

- 1) образование атомарного (молекулярного) потока вещества путем нагрева и испарения вещества в вакууме;
- 2) пролет атомов (молекул) от испарителя к подложке;
- 3) конденсация атомарного (молекулярного) потока на подложке.

9.2 Испарение вещества в вакууме

Испарение материалов производится путем нагрева испаряемого вещества в вакууме до температуры, при которой возрастающая с нагревом кинетическая энергия атомов и молекул вещества становится достаточной для их отрыва от поверхности и распространения в окружающем пространстве. Это происходит при такой температуре, при которой давление собственных паров вещества превышает на несколько порядков давление остаточных газов.

При нагревании вещество обычно сначала плавится, а затем испаряется с заметной скоростью. С повышением температуры и увеличением энергии молекул возрастает количество частиц, способных оторваться от поверхности испаряемого вещества. Некоторые вещества (магний, калий, цинк, хром) переходят в парообразное состояние, минуя жидкую фазу (сублимируют).

Испаренные частицы обычно представляют собой атомы вещества. Исключение составляют элементы V и VI групп (например, *V, Nb, Ta, Cr, Mo*), которые испаряются в виде молекул. Поэтому поток пара называют атомарным или молекулярным.

Термическое испарение любого вещества характеризуется температурой испарения, давлением паров, и скоростью испарения. При испарении в замкнутой системе между испарившимися и конденсируемыми частицами устанавливается динамическое равновесие, которому соответствует равновесное давление пара (давление насыщенного пара).

Давление насыщенного пара сильно зависит от температуры:

$$p_s = B T^{-1} \exp\left(-\frac{C}{T}\right), \quad (9.1)$$

где B, C — постоянные коэффициенты, значения которых для разных материалов различны.

На практике обычно используют понятие «условная температура испарения вещества». Это такая температура, при которой давление паров вещества над его поверхностью составляет $1,33 \text{ Па}$ ($10^{-2} \text{ мм.рт.ст.}$).

Скорость испарения вещества определяется количеством частиц, покидающих в единицу времени поверхность испаряемого вещества. При молекулярном режиме испарения, когда давление остаточных газов мало (менее 10^{-2} Па), скорость испарения зависит от давления насыщенного пара и температуры испарения и описывается уравнением Лэнгмюра:

$$v = 0,585 \sqrt{\frac{M}{T} p_s}, \quad (9.2)$$

где v — скорость (интенсивность) испарения с единицы площади поверхности испарителя ($\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$);

M — молекулярная масса вещества (г/моль);

T — температура вещества;

p_s — давление паров вещества при температуре T (мм.рт.ст.).

Температура вещества через давление насыщенных паров существенно влияет на скорость испарения. Каждые 10–15% повышения температуры вещества сверх температуры испарения приводят почти к десятикратному возрастанию давления его насыщенных паров p_s . Поэтому процесс осаждения часто проводят в **форсированном режиме** — при температуре, превышающей температуру испарения. В этом случае снижается вредное влияние остаточных газов в рабочем объеме камеры. Постоянно обновляющаяся поверхность пленки не успевает адсорбировать значительное количество молекул остаточных газов, взаимодействие с которыми изменяет электрофизические параметры пленки.

При испарении сплавов также рекомендуется форсированный режим как средство получения на подложке при конденсации пара прежнего соотношения компонентов сплава. При этом создается облако с повышенной упругостью пара над поверхно-

стью испарителя, что приводит к перемешиванию молекулярного потока.

При термическом вакуумном напылении испаряемые материалы нагревают прямым или косвенным путем: при прямом нагреве — за счет непосредственного пропускания через материал тока (резистивный нагрев), индукционным способом или электронным лучом; при косвенном нагреве — за счет теплопередачи от испарителя, который может нагреваться также различными способами (резистивный, индукционный, электронно-лучевой).

Электронно-лучевое испарение является наиболее эффективным способом испарения. Нагрев материала осуществляется за счет торможения потока электронов с энергией до 10 кэВ в поверхностном слое твердого образца испаряемого материала. Фокусировка электронного луча позволяет сконцентрировать большую мощность на малой площади (до $5 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$) и испарять с большой скоростью самые тугоплавкие материалы (W , Mo , Ta , Al_2O_3 и др.). С помощью магнитного поля электронный пучок можно отклонить на угол до 180° и таким образом обеспечить компактное размещение всего устройства в вакуумной камере.

Схема электронно-лучевого испарения представлена на рис. 9.2.

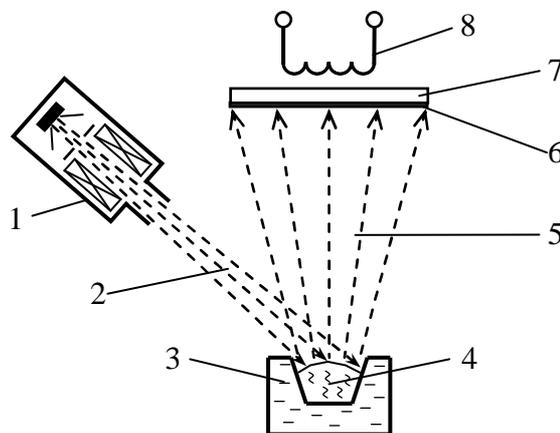


Рис. 9.2 — Схема электронно-лучевого испарения:

- 1 — электронная пушка; 2 — электронный пучок;
- 3 — водоохлаждаемый тигель; 4 — испаряемый материал;
- 5 — поток пара; 6 — напыленный слой; 7 — подложка;
- 8 — нагреватель подложки

При бомбардировке поверхности испаряемого материала электронным пучком существенная часть энергии электронов превращается в тепло и поверхность нагревается до такой темпе-

ратуры, что материал расплавляется и становится источником пара. В потоке пара размещают подложку, на которой пар конденсируется, т.е. производится напыление. Для повышения скорости испарения и равномерности плотности потока пара испарение иногда проводят при непрерывном вращении тигля.

Испарение сплавов проводят при многотигельном или однотигельном испарении (рис. 9.3).

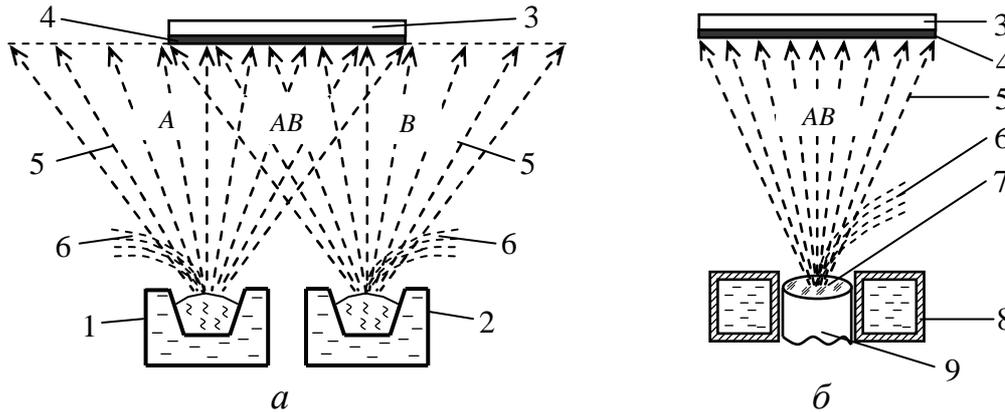


Рис. 9.3 — Схемы электронно-лучевого испарения сплавов:
а — смешение в паровой фазе разделным испарением компонентов *A* и *B*; *б* — испарение из общего расплава с непрерывной подпиткой; 1 — тигель с компонентом *A*; 2 — тигель с компонентом *B*; 3 — подложка; 4 — напыленный слой; 5 — поток пара; 6 — электронный пучок; 7 — расплав; 8 — кольцевой тигель; 9 — твердый штабик из испаряемого сплава

При двухтигельном испарении (рис. 9.3, *а*) компоненты испаряются отдельно, каждый из своего тигля, а конденсируются на подложке совместно. При однотигельном испарении (рис. 9.3, *б*) поток пара требуемого состава создается и конденсируется при непрерывной добавке дополнительного материала в основную.

Иногда для испарения нескольких материалов при одном электронном пучке используют многотигельные устройства, в которых электронный пучок направляется поочередно из одного тигля в другой.

9.3 Пролет атомов от испарителя к подложке

На распространение потока пара испаряемого вещества в пролетном пространстве в первую очередь влияет степень вакуу-

ма в рабочей камере. От нее зависит *средняя длина свободного пробега атомов*, т.е. среднее расстояние, которое они пролетают до столкновения друг с другом и с молекулами остаточного газа (воздуха).

Согласно кинетической теории газов средняя длина свободного пробега атомов:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\delta^2 p}, \quad (9.3)$$

где T — температура;

p — давление газа;

k — постоянная Больцмана;

δ — эффективный диаметр молекулы остаточного газа (для воздуха $\delta = 3,7 \cdot 10^{-10}$ м).

Таким образом, значение λ зависит от степени вакуума, выражаемой величиной давления остаточного газа. Так, при $p = 1,33$ Па, $\lambda = 4,7$ мм, при $p = 3,3 \cdot 10^{-2}$ Па, $\lambda = 47$ см.

Для получения атомарного потока испаряемого вещества, распространяющегося прямолинейно и без рассеивания, необходимо, чтобы длина свободного пробега частиц пара λ намного превышала бы расстояние между испарителем и подложкой L .

Вероятность преодолеть расстояние L без столкновения для молекулы вещества можно описать выражением $P = \exp(-L/\lambda)$. Если вероятность равна, например, 0,95, то $\lambda = 20L$.

Форма молекулярного пучка (диаграмма направленности) от испарителя влияет на равномерность толщины пленки на поверхности подложки. Это означает, что плотность потока вещества в плоскости подложки должна быть одинаковой по всей поверхности. Практически оценить диаграмму направленности и связанную с ней степень равномерности конденсата на подложке можно в том случае, если реальную излучающую поверхность свести (с некоторым приближением), например, к схеме точечного источника.

Согласно первому закону Ламберта—Кнудсена число испаренных с точечного источника молекул, достигающих единицы поверхности подложки в секунду, обратно пропорционально квадрату расстояния от источника до подложки.

Диаграмма направленности точечного источника (испарителя) представляет собой сферу с центром в точке излучения (рис. 9.4).

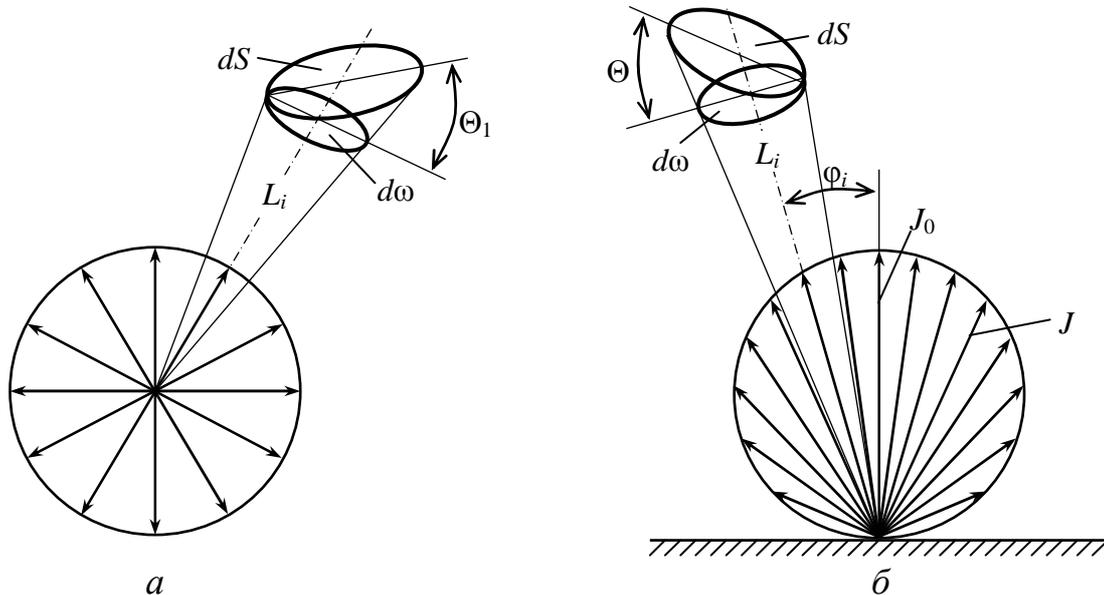


Рис. 9.4 — Диаграммы направленности и расчетные схемы для точечного источника (а) и элементарной поверхностной площадки (б)

Если полный поток вещества с источника $[g/c]$ обозначить через J , то поток через телесный угол $d\omega$ и, следовательно, через площадку dS на подложке составит:

$$\frac{J d\omega}{4\pi} = \frac{J dS \cos \Theta}{(4\pi L_i)^2}. \quad (9.5)$$

Разделив это выражение на плотность осажденного материала ρ (g/cm^3) и на площадь dS , можно получить скорость осаждения вещества на подложку (cm/c).

$$v = \frac{J \cos \Theta_i}{(4\pi \rho L_i)^2}. \quad (9.6)$$

Из этого выражения видно, что скорость осаждения и толщина конденсата для плоской подложки максимальны в центре подложки и убывают к ее периферии. Неравномерность толщины конденсата определяется по выражению:

$$\frac{d_{\min}}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{L_0} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}}, \quad (9.7)$$

где d_{\min} и d_0 — толщина пленки по краю и в центре подложки соответственно;

l — половина длины подложки;

L_0 — расстояние от испарителя до подложки по нормали к ней.

Из выражения (9.6) следует, что равномерность конденсата повышается с увеличением расстояния L_0 . В то же время, как видно из (9.5), скорость осаждения падает, т.к. плотность потока уменьшается. При $d_{\min}/d = 0,98$ (разброс по толщине $\pm 1\%$) $l/L_0 = 0,114$. Это значит, что подложка с размерами, например, 60×48 мм должна располагаться от испарителя на расстоянии не менее 260 мм.

Второй закон Ламберта—Кнудсена сформулирован для элементарной излучающей площадки поверхностного испарителя: *интенсивность излучения молекул с поверхности испарителя пропорциональна косинусу угла между направлением излучения и нормалью к поверхности (закон косинуса) $J = J_0 \cos \varphi$* . Диаграмма направленности элементарного поверхностного источника (испарителя) в этом случае представляет собой сферу, касательную к поверхности в центральной точке излучающей площадки (рис. 9.4, б), а выражения для скорости осаждения на подложку и для относительной толщины пленки на подложке имеют вид:

$$v_2 = \frac{J \cdot \cos \Theta_i \cdot \cos \varphi_i}{4 \pi \rho \cdot L_i^2}; \quad (9.8)$$

$$\frac{d_{\min}}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{L_0} \right)^2 \right]^2}. \quad (9.9)$$

В общем случае молекулярный поток тем лучше подчиняется закону косинуса, чем меньше линейные размеры излучающей поверхности по сравнению с расстоянием до подложки. При этом улучшается и равномерность распределения конденсата по поверхности подложки.

9.4 Процессы конденсации испаряемого вещества на подложке

Конденсацией называется процесс перехода вещества из газообразной фазы в твердую или жидкую. Если на пути движения потока испаряемого вещества поместить подложку, то на ее поверхности образуется пленка сконденсированного вещества вследствие адсорбции атомов паровой фазы на подложке. Кроме адсорбции возможно протекание и обратных процессов — **отражения** и **реиспарения** атомов осаждаемого вещества с поверхности подложки. Отражение обычно имеет небольшую вероятность. Вероятность реиспарения определяется выражением:

$$\omega_{\text{ри}} = f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT_{\text{п}}}\right), \quad (9.10)$$

где f — частота колебаний адсорбированного атома;

ΔE_a — энергия активации адсорбции;

$T_{\text{п}}$ — температура подложки;

k — постоянная Больцмана.

Таким образом, для уменьшения реиспарения необходимо, чтобы $\Delta E_a \gg kT_{\text{п}}$, что достигается определенным значением температуры подложки.

Существует некая **критическая температура**, выше которой атомы испаренного вещества полностью реиспаряются. Критическая температура зависит от природы конденсируемого вещества, от природы вещества подложки, степени ее чистоты, а также от плотности падающего атомарного потока. При большой плотности потока возможно образование пленки при температурах, значительно более высоких, чем при малой плотности потока.

Кроме понятий критической температуры при данной плотности атомарного потока, вводится понятие **критической плотности**, которая определяется, как плотность, ниже которой конденсированная пленка не может быть образована.

По теории Френкеля конденсация происходит следующим образом. Атомы, ударяясь о поверхность подложки, остаются на ней в течение некоторого времени, двигаясь по этой поверхности подобно двумерному газу. При своем движении по поверхности адсорбированные атомы встречаются с другими адсорбирован-

ными атомами и образуют с ними центры стабильности — преимущественно группы из двух или трех атомов (дуплеты, триплеты). Дуплеты имеют значительно большую среднюю продолжительность жизни на поверхности подложки, чем отдельные атомы. Поэтому они играют роль центров конденсации (зародышей), к которым присоединяются другие атомы, постепенно образуя отдельные участки (островки) из конденсируемых атомов. Разрастаясь, отдельные островки-зародыши сливаются, постепенно образуя сплошную пленку.

Структура и свойства тонких пленок, полученных путем термического испарения в вакууме, в значительной мере определяются условиями конденсации и зависят от следующих факторов:

- 1) природа испаряемого вещества и подложки;
- 2) соответствие структур материала подложки и испаряемого вещества;
- 3) степень очистки, микрорельеф и температура подложки;
- 4) степень вакуума и состав остаточной среды;
- 5) скорость испарения и конденсации вещества;
- 6) угол падения атомарного потока;
- 7) толщина пленки.

Адгезия (прилипание) пленки к подложке во многом определяется степенью очистки подложки. При очистке поверхности подложки должны быть удалены жиры, адсорбированная влага и другие загрязнения, препятствующие образованию прочного сплошного слоя.

Адгезия пленки к подложке заметно возрастает, если на начальном этапе имеет место хемосорбция, т.е. адсорбция с образованием химических связей атомов вещества с подложкой. Ориентиром для оценки адгезии может служить сродство осаждаемого (наносимого) на поверхность подложки вещества к веществу подложки или к какому-нибудь компоненту этого вещества.

Например, при осаждении металлической пленки на поверхность подложек, изготовленных из оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) или их композиций, важным фактором для адгезии является сродство осаждаемого металла к кислороду и возможность образования химических связей. Таким образом, при прочих равных условиях металл, имеющий большее сродство к кислороду, имеет лучшую адгезию к материалу из оксидов.

Так, высокую адгезию обнаруживают *Al, Cr, Mn, Ti, W*, низкую — *Au, Pt, Pd*. Для повышения адгезии часто на подложку предварительно напыляется **адгезив** — подслоя из ряда легко окисляющихся металлов (*Cr, W*), а уже затем напыляется пленка основного металла.

Присутствующие на подложке до начала осаждения адсорбированные молекулы воздуха не только загрязняют пленку, но и служат причиной снижения адгезии, так как экранируют подложку от пленки. Поэтому перед напылением необходимо десорбировать газы с подложки, сообщая молекулам газа некоторую дополнительную энергию. Это происходит при нагреве подложки до рабочей температуры в вакууме непосредственно перед напылением.

Качество пленки определяется также размером зерна пленки. Повышение температуры подложек уменьшает плотность центров зародышеобразования и, следовательно, способствует формированию крупнозернистых пленок, и наоборот, повышение плотности потока пара вещества способствует получению пленок с мелкозернистой структурой. При прочих равных условиях склонностью к образованию мелкозернистой структуры обладают металлы с высокой температурой испарения (*W, Mo, Ta, Pt, Ni*). Низкотемпературные металлы (*Zn, Cd* и др.) образуют крупнозернистые пленки.

Достоинства и недостатки термовакuumного метода.

Термовакuumное напыление обеспечивает высокую скорость роста пленок (до 10 нм/с), получение качественных пленок при сравнительно низких температурах подложек, высокую степень чистоты процесса, позволяющей при наличии высокого вакуума получать пленки, почти свободные от загрязнений.

К недостаткам метода относятся: изменение процентного соотношения компонентов при напылении сплавов и сложных веществ, недостаточная равномерность толщины пленок тугоплавких материалов, сравнительно невысокая адгезия пленок, большая длительность подготовки к процессу напыления (откачка — 1,5 — 2 часа, напыление — 1 — 1,5 мин).

9.5 Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность термовакuumного метода получения пленок?
2. Назвать основные этапы термовакuumного осаждения пленок.
3. Какие факторы влияют на скорость испарения вещества в вакууме?
4. Что такое давление насыщенного пара?
5. Какие факторы влияют на длину свободного пробега в вакууме?
6. Какова диаграмма направленности распыляемых частиц?
7. Что влияет на равномерность толщины осаждаемой пленки?
8. Что такое реиспарение атомов на подложке и что влияет на его проявление?
9. В чем особенности резистивного метода испарения?
10. Как осуществляется электронно-лучевой метод испарения?
11. Какие факторы влияют на структуру и качество осаждаемых пленок?
12. Каковы достоинства и недостатки термовакuumного метода нанесения пленок?

10 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКОЙ

10.1 Основы плазменных методов напыления пленок

Осаждение пленок распылением материала в плазме газового разряда по сравнению с термовакуумным напылением расширяет возможности получения пленок с заданными свойствами. Распыление позволяет осаждать пленки самых тугоплавких материалов, сплавов, сложных веществ и материалов с низким давлением паров.

Образование потока распыляемых частиц происходит в результате бомбардировки поверхности мишени ионами аргона, ускоренными до энергий, достаточных для распыления. Основы и механизм ионного распыления были рассмотрены в разделе 5 при описании ионного травления подложек.

Материал распыляется в виде нейтральных атомов или молекул, часть из которых (около 1 %) могут ионизоваться электронами плазмы. Распыление в отличие от испарения не зависит от упругости пара осаждаемого вещества. Это позволяет наносить пленки самых тугоплавких материалов при относительно низких температурах.

При получении пленок сплавов сначала в основном распыляется компонент с большим коэффициентом распыления, например никель в нихrome. Приток недостающего компонента осуществляется диффузией, поэтому быстро наступает равновесие и состав потока распыленных атомов соответствует составу сплава. В результате только несколько первых атомных слоев пленки отличаются от основного состава сплава. Нанесение пленок сложного состава можно осуществить также отдельным распылением нескольких различных материалов в одной разрядной системе.

Распространение потока частиц происходит в плазме газового разряда при давлении инертного газа $1,3 — 13 \text{ Па}$ ($10^{-2} — 10^{-1} \text{ мм.рт.ст.}$). В этих условиях длина свободного пробега распыленных атомов λ_a мала по сравнению с расстоянием между

электродами. Поэтому в результате столкновений с молекулами остаточного газа направленность потока распыляемых частиц теряется, и они поступают на поверхность подложек под разными углами. Наряду с частицами распыленного вещества на подложки попадают также молекулы и ионы остаточных газов.

Конденсация, образование зародышей и рост пленки при ионном распылении существенно отличаются от этих этапов при термовакуумном напылении (ТВН). Поток распыленного вещества имеет ряд особенностей — поток поступающих на подложку атомов имеет относительно высокую энергию (12—16 эВ, при ТВН — 0,01—0,2 эВ); меньшие (на порядок) плотности потока частиц; случайный характер направлений удара атомов о поверхность подложек; в большей мере присутствие в потоке наряду с нейтральными атомами их ионов, а также молекул остаточного газа.

Все это обуславливает повышение температуры подложки, увеличение скорости миграции осаждаемых частиц по поверхности, интенсивную десорбцию осаждаемых частиц и остаточных газов.

Экспериментально установлено, что пленки осаждаются при любых плотностях потока и в широком температурном интервале, т.е. **при ионном распылении для конденсации не существует критической температуры подложки и критической плотности потока распыленного вещества.** Наряду с механизмом роста пленок из нейтральных частиц здесь действует и зарядовый механизм роста, так как наряду с атомами распыляемого вещества на подложку попадают и ионы инертного газа, и относительно большое количество ионизованных в межэлектродном пространстве атомов распыленного вещества. Заряженные частицы за счет дополнительной электростатической энергии увеличивают поверхностную миграцию между зародышами и ускоряют их рост. Это способствует тому, что осаждаемые ионным распылением пленки становятся сплошными при меньших толщинах, чем пленки, получаемые ТВН. Скорость осаждения пленок, как правило, ниже, чем при ТВН из-за малых плотностей потока. Плотность же получаемых пленок оказывается выше из-за относительно большой энергии осаждаемых частиц.

Различают катодное (физическое и реактивное), ионно-плазменное, а также высокочастотное и магнетронное распыление.

10.2 Физическое катодное распыление

Нанесение металлических и полупроводниковых пленок этим методом выполняют в вакуумных камерах диодного типа в плазме тлеющего разряда. Подложки располагают на аноде, а катод является источником материала для образования пленки (рис. 10.1).

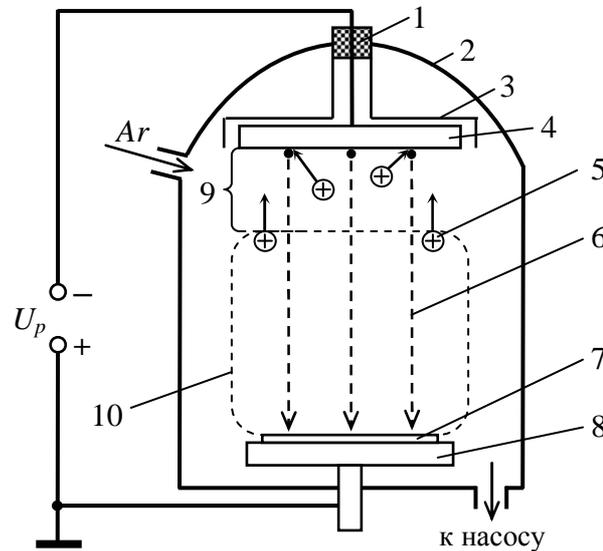


Рис. 10.1 — Схема процесса получения пленок катодным распылением:
 1 — изолятор; 2 — вакуумная камера; 3 — экран; 4 — катод-мишень;
 5 — ионы аргона, бомбардирующие катод; 6 — частицы распыленного материала катода; 7 — подложка; 8 — анод; 9 — область ТКП;
 10 — область плазмы

В остальном процесс по существу не отличается от ионного плазменного травления в диодных системах (рис. 5.8). В рабочую камеру установки загружают подложки и производят откачку до давления 10^{-3} — 10^{-4} Па, затем напускают аргон до давления 1,3—13 Па. Далее процесс ведут при непрерывной откачке и поступлении аргона, что обеспечивает заданное давление газа. При подаче на катод-мишень отрицательного потенциала 1,5—4 кВ относительно заземленного анода в камере возбуждается тлеющий разряд. Ионы, попавшие в область катодного падения потен-

циала (темного катодного пространства ТКП), бомбардируют катод — начинается его распыление. Поток распыляемых частиц осаждается на поверхности подложек.

Преимуществами катодного распыления являются: низкие температуры подложек в процессе напыления пленок, большая, чем при ТВН, равномерность и высокая адгезия пленок к подложкам.

Основные недостатки: сравнительно невысокие скорости осаждения ($0,5 \text{ нм/с}$), загрязненность пленок молекулами остаточных газов, более сложное управление процессом по сравнению с ТВН.

10.3 Реактивное катодное распыление

В отличие от обычного физического *реактивное катодное распыление* осуществляется в тлеющем разряде смеси инертного и активного газов. Частицы распыляемого вещества химически взаимодействуют с активным газом или образуют с ним твердые растворы, и новое вещество поступает на подложки. Обычно используют смеси аргона с содержанием активных газов не более 10 %.

Для получения пленок оксидов распыление производят в плазме аргон-кислород, нитридов — в плазме аргон-азот, карбидов — в плазме аргон-СО или аргон-метан. Вводя в камеру различные газы, можно получать пленки разнообразных соединений, которые практически невозможно получать при термовакuumном напылении.

10.4 Ионно-плазменное распыление

Одним из недостатков пленок, полученных при физическом катодном распылении, является загрязнение пленки молекулами остаточного газа. Причина повышенного содержания газа в осажденной пленке состоит в низкой плотности потока распыленных атомов на подложку.

Решать проблему очистки пленки от остаточных газов можно, повысив скорость осаждения пленки, например, путем снижения давления рабочего газа и уменьшения за счет этого рассеивания распыленных атомов, а также уменьшения потока мо-

лекул остаточного газа на подложку. Такие возможности предоставляет ионно-плазменный метод распыления.

Как отмечалось в разделе 5.3, для повышения скорости ионного распыления необходимо снижать давление рабочего газа p , с тем, чтобы длина свободного пробега распыленных атомов λ_a превышала расстояние мишень-подложка.

В то же время плотность ионного тока на распыляемую мишень должна оставаться высокой, чтобы плотность атомарного потока была также высока.

В условиях пониженного давления рабочего газа (до 10^{-2} Па) это может быть обеспечено при использовании накаливаемого катода в *триодных схемах распыления*, когда газовый разряд возбуждается термоэлектронной эмиссией (рис. 10.2). В этой разрядной системе катод и мишень разделены. Мишень из распыляемого материала располагается параллельно плазменной области. Подавая на мишень отрицательный потенциал в несколько киловольт, можно оттягивать на нее плотный поток ионов, которые бомбардируют мишень и выбивают из нее атомы материала мишени. Эти атомы направляются на подложку и формируют на ней пленку.

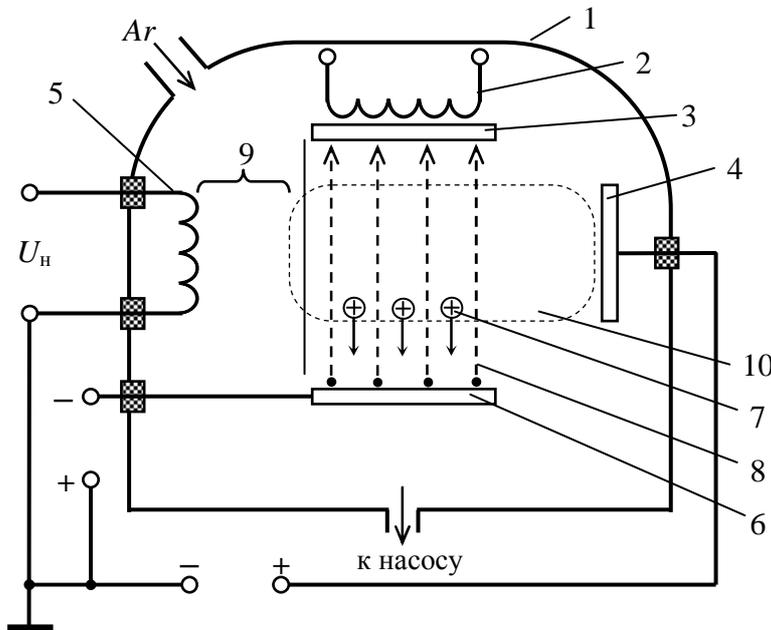


Рис. 10.2 — Триодная схема процесса ионно-плазменного распыления:
 1 — вакуумная камера; 2 — нагреватель; 3 — подложка; 4 — анод;
 5 — катод; 6 — мишень; 7 — ионы, бомбардирующие мишень;
 8 — распыляемые частицы; 9 — область ТКП; 10 — область плазмы

Поскольку ионно-плазменное распыление по сравнению с катодным распылением осуществляется при более высоком вакууме, длина свободного пробега и энергия распыленных атомов оказываются больше. Благодаря этому загрязнение пленок молекулами остаточных и инертных газов меньше, скорость осаждения пленок больше и достигает 10 нм/с , а плотность пленок выше и адгезия пленок к поверхности подложки лучше.

Процесс осаждения в триодных системах оказывается легко управляемым, толщина пленки может регулироваться потенциалом мишени и временем, что позволяет автоматизировать процесс и получать пленки с заданными свойствами.

Рассмотренные системы распыления на постоянном токе используются для напыления проводящих и полупроводниковых материалов. Если же мишень выполнена из диэлектрического материала, то попадающие на нее ионы не могут нейтрализоваться электронами из внешней цепи и, осаждаясь на поверхности мишени, образуют постоянно накапливающийся положительный заряд. Этот заряд оказывает тормозящее действие и препятствует дальнейшему поступлению ионов на мишень. Поэтому дальнейший процесс ионного распыления становится невозможным.

10.5 Высокочастотное распыление

Для распыления диэлектрической мишени необходимо периодически с определенной частотой менять знак потенциала на мишени: при положительном потенциале на мишени поток электронов нейтрализует положительный заряд ионов (происходит рекомбинация ионов) и ионы из плазмы вновь устремляются к мишени, бомбардируя ее. Это обеспечивается подачей на мишень высокочастотного потенциала. Происходит поочередная обработка мишени электронами и положительными ионами. Так как подвижность электронов существенно больше подвижности ионов, за время положительной полуволны на мишень поступает электронов значительно больше, чем это необходимо для нейтрализации ионов. Излишки электронов образуют распределенный по поверхности мишени отрицательный заряд. С каждым новым периодом переменного напряжения отрицательный заряд накапливается, в результате чего отрицательный потенциал мишени

растет. Это равноценно появлению на электродах отрицательного смещения переменного синусоидального напряжения.

Этот процесс продолжается до тех пор, пока заряд электронов, переносимый на мишень за время положительной полуволны, не станет равным заряду ионов, поступающих на мишень за время отрицательной полуволны (рис. 10.3).

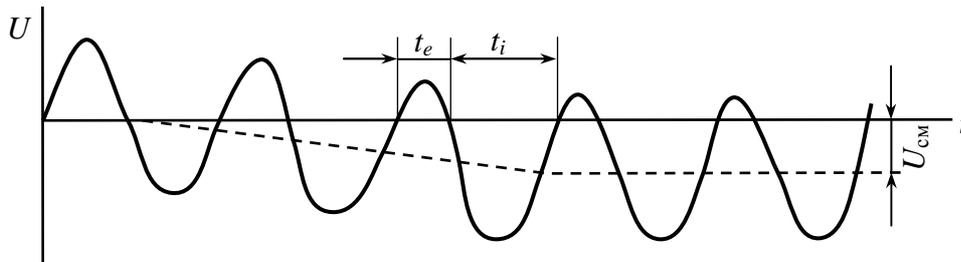


Рис. 10.3 — Процесс возникновения отрицательного смещения при высокочастотном распылении

В итоге возникает постоянное отрицательное смещение и процесс стабилизируется. При равенстве переносимых зарядов

$$I_e \cdot t_e = I_i \cdot t_i,$$

где I_e и I_i — средние электронный и ионный токи на мишени;

t_e и t_i — длительность положительной и отрицательной полуволн напряжения.

Постоянная составляющая $U_{см}$ примерно равна амплитуде переменного напряжения и практически определяет среднюю энергию ионов, бомбардирующих мишень. На рис. 10.4 представлена схема симметричной системы высокочастотного распыления. В таких системах с двумя симметрично расположенными электродами-мишенями происходит попеременное распыление мишеней и осаждение материала на изолированную подложку.

При ВЧ-распылении питающее напряжение составляет 1—2 кВ с частотой порядка 13,56 МГц.

В условиях ВЧ-разряда заряженные частицы (электроны и ионы) совершают колебательные движения с амплитудой

$$A = \mu E_m / \omega,$$

где μ — подвижность частицы, зависящая от давления газа,

E_m — амплитуда напряженности электрического поля;

ω — круговая частота питающего напряжения.

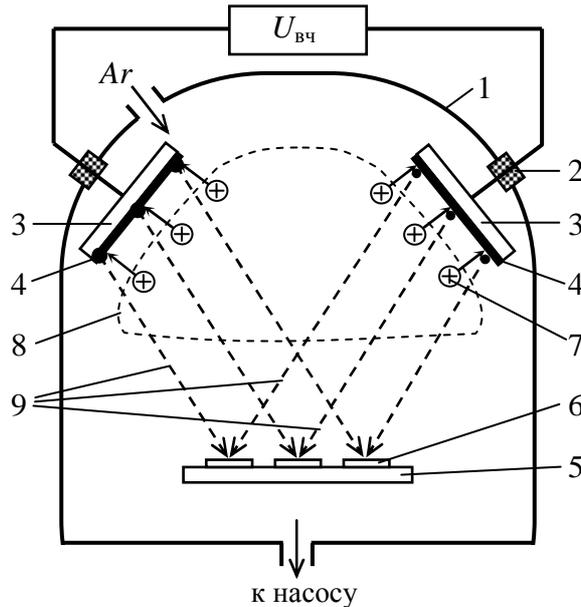


Рис. 10.4 — Схема симметричного высокочастотного распыления:
 1 — рабочая камера; 2 — изолятор; 3 — электрод;
 4 — диэлектрическая мишень; 5 — подложкодержатель;
 6 — подложки; 7 — ионы; 8 — плазма; 9 — распыляемые частицы

Если расстояние между электродами превышает амплитуду A , то на электроды поступают только те частицы, которые находятся от электрода на расстоянии, меньшем A . При этом существенно, что в средней части разряда электроны совершают осциллирующие (колебательные) движения, эффективно ионизируя газ. Поэтому ВЧ-разряд может существовать при более низких давлениях. Если в системе распыления создать постоянное магнитное поле, направленное вдоль разряда, то степень ионизации повышается, возрастают ток разряда и скорость распыления (до 10 нм/с).

Благодаря пониженному давлению системы ВЧ-распыление можно успешно использовать для распыления не только диэлектрических частиц, но и проводящих материалов.

10.6 Магнетронные распылительные системы

Магнетронные распылительные системы (МРС) являются усовершенствованным вариантом диодных систем распыления. Причиной появления таких систем явилось стремление повысить скорость осаждения. В МРС используется аномальный тлеющий

разряд в скрещенных электрическом и магнитном полях. На рис. 10.5 представлена схема магнетронной распылительной системы.

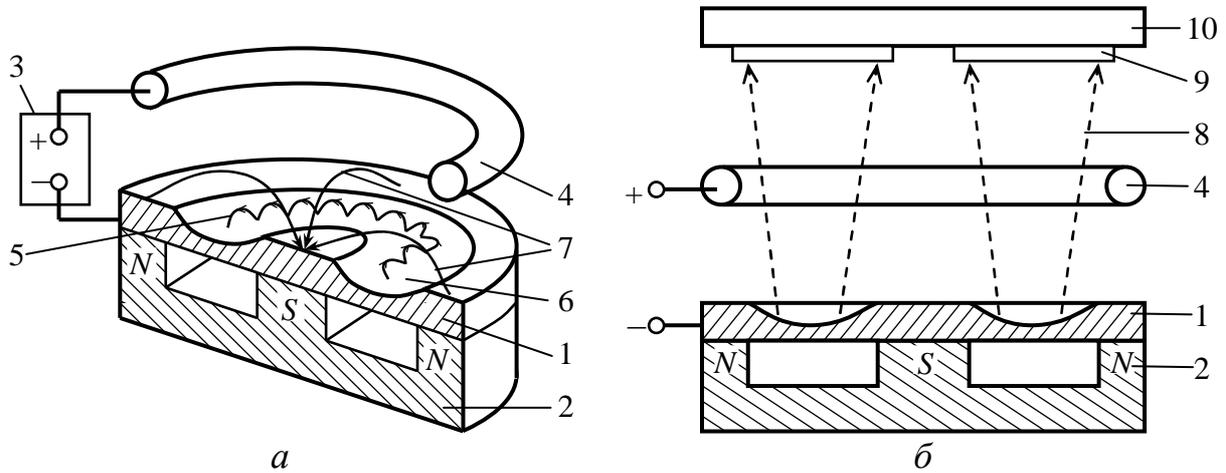


Рис. 10.5 — Схема МРС (а) и схема движения распыляемых частиц (б):
 1 — катод-мишень; 2 — магнитная система; 3 — источник питания;
 4 — анод; 5 — траектория движения электрона; 6 — зона распыления;
 7 — силовые линии магнитного поля; 8 — поток распыленных частиц;
 9 — подложка; 10 — подложкодержатель

В МРС система скрещенных электрического и магнитного полей способствует локализации электронов в пространстве, примыкающем к катоду-мишени, способствует формированию плазмы вблизи катода, а сильное магнитное поле удерживает плазму в этом пространстве. Это приводит к высокой плотности ионного потока даже при общем невысоком давлении газа в системе и способствует высокой скорости распыления.

Рассмотрим принцип действия МРС согласно схеме 10.5. При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и кольцевым анодом (положительный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле, силовые линии которого скрещиваются с силовыми линиями магнитного поля, замыкающими магнитную систему. В условиях тлеющего разряда эмиттированные с катода под действием ионной бомбардировки вторичные электроны совершают в магнитном поле сложные движения у поверхности катода по траекториям, близким к циклоидальным.

Траектория электрона в однородных электрическом и магнитном полях показана на рис. 10.6.

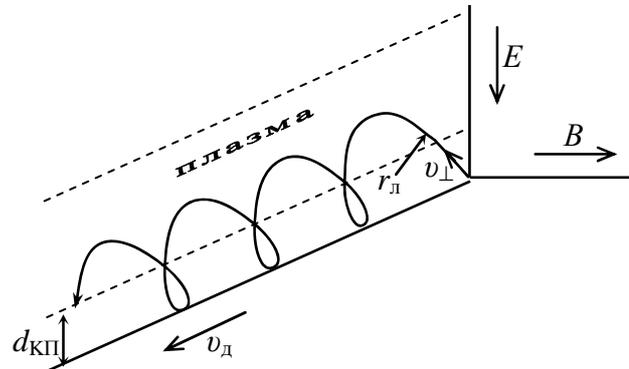


Рис. 10.6 — Схема движения электрона в скрещенных электрическом и магнитном полях

Электрон, эмиттированный с катода, ускоряется электрическим полем E к аноду. Однако магнитное поле B , перпендикулярное движению электрона, заворачивает электрон в направлении, перпендикулярном векторам как электрического, так и магнитного полей. Возвращаясь под действием магнитного поля к поверхности катода, электрон теряет свою скорость (тормозится электрическим полем), не доходя до катода, резко поворачивается магнитным полем и вновь, ускоряясь электрическим полем, удаляется от катода и заворачивается магнитным полем. Электрон оказывается в своеобразной ловушке, создаваемой, с одной стороны, магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой — поверхностью катода-мишени, отталкивающей электроны.

Электроны перемещаются в ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа и электроны не потеряют полученную от электрического поля энергию. В дальнейшем они диффундируют через плазму к аноду. Таким образом, большая часть энергии электрона расходуется на ионизацию в непосредственной близости от катода, где создается область плазмы с высокой концентрацией положительных ионов. Область плазмы отделена от катода сравнительно узкой областью катодного падения потенциала d_{Kn} , где сосредоточено в основном электрическое поле. Положительные ионы ускоряются в этой области и бомбардируют катод, вызывая

его распыление и одновременно обеспечивая эмиссию вторичных электронов, необходимых для поддержания самостоятельной формы разряда.

Циклотронный радиус вращения электронов (ларморовский радиус) определяется выражением:

$$r_{\text{л}} = v_{\perp} / \omega,$$

где v_{\perp} — составляющая скорости электронов в направлении, перпендикулярном силовым линиям магнитного поля;

ω — циклотронная частота

$$\omega = \bar{e} \cdot B / m,$$

где \bar{e} — заряд электрона;

B — индукция магнитного поля;

m — масса электрона.

Поскольку
$$v_{\perp} = \frac{E}{B}, \quad r_{\text{л}} = \frac{E \cdot m}{B^2 \bar{e}}.$$

Ускорение электронов электрическим полем происходит в основном в относительно узкой области катодного падения потенциала $d_{\text{кп}}$, ширину которой можно оценить по формуле:

$$d_{\text{кп}} = 6,71 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{U_{\text{к}}}{B}},$$

где $U_{\text{к}}$ — падение потенциала в катодной области;

B — индукция магнитного поля.

Таким образом, благодаря увеличению концентрации ионов вблизи катода, интенсивность ионной бомбардировки катода значительно возрастает, скорость его распыления и скорость роста пленки увеличиваются. Скорость напыления пленок в МРС достигает 45 нм/с.

МРС позволяет получать и диэлектрические пленки при условии использования высокочастотного источника питания.

К рабочим параметрам МРС относятся напряжение и ток разряда, индукция магнитного поля и давление рабочего газа. Эти параметры взаимосвязаны, и от их стабильности зависят стабильность разряда и воспроизводимость процесса осаждения. Обычно используется давление газа 0,1—0,5 Па, индукция 0,002—0,005 Т, рабочее напряжение 300—700 В.

Основными достоинствами МРС являются: универсальность процесса, позволяющая получать пленки металлов, сплавов, по-

лупроводников и диэлектриков, высокая скорость осаждения и возможность ее регулирования в широких пределах; высокая чистота и хорошая адгезия пленок к подложке, низкая пористость пленок даже при малых их толщинах.

К недостаткам МРС относятся: невысокий коэффициент использования материала мишени (до 25 %); неравномерность осаждения пленки по толщине; появление сильноточных дуг на мишени вследствие структурных неоднородностей.

Тем не менее МРС в настоящее время является одним из основных методов, широко используемых в промышленном производстве для получения одно- и многослойных систем металлизации, резистивных, изолирующих и защитных слоев.

10.7 Осаждение пленок термоионным методом

Термоионное осаждение — это процесс получения тонких пленок осаждением пара из плазменного источника. Помимо атомов испаренного вещества подложка бомбардируется потоком ионов высокой энергии ($10—10^4$ эВ). При этом происходит не только осаждение пленки, но и другие физические и физико-химические процессы — распыление подложки и осаждаемой пленки, стимулирование химических реакций на поверхности, внедрение ионов в поверхностные слои, нагрев подложки и радиационные дефекты.

Существует множество различных конструкций термоионных устройств, различающихся как по методу получения пара, так и по методу его ионизации. Рассмотрим принцип работы одной из конструкций термоионных устройств — с тигельным автономным источником пара. На рис. 10.7 представлена схема этого устройства.

Катодом служит тигель с рабочим веществом, нагреваемый до высокой температуры сначала нагревателем, а затем ионной бомбардировкой. Пары вещества из тигля переходят в полость анода, где происходит их ионизация в разряде, возбуждаемом при подаче на анод положительного потенциала ($1—2$ кВ) и обеспечении продольного магнитного поля (10^{-2} Т). Таким образом, разряд зажигается в скрещенных электрическом и магнитном полях. Такая система скрещенных полей образует ловушку для электронов,

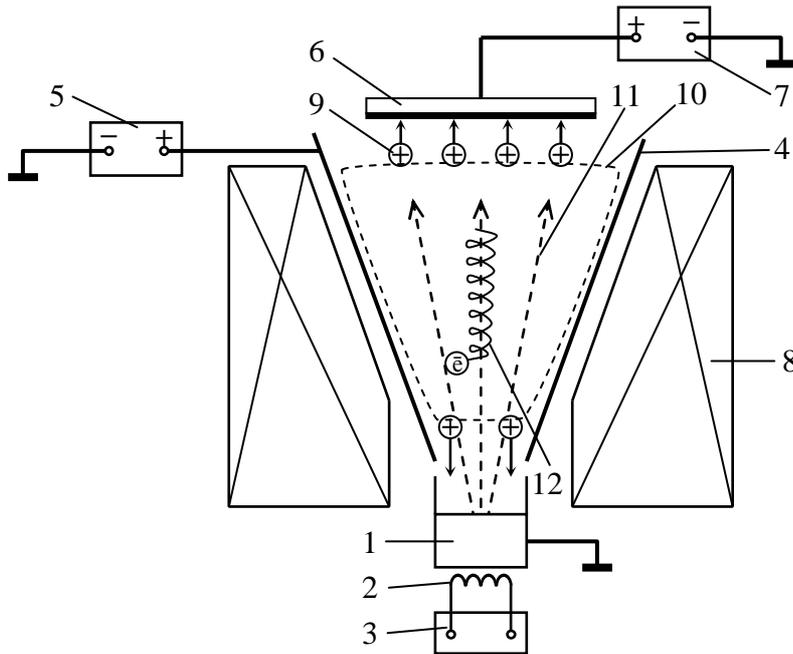


Рис. 10.7 — Схема термоионного устройства с автономным тигельным источником пара:

- 1 — тигель-катод; 2 — нагреватель тигля; 3 — источник питания нагревателя; 4 — анод; 5 — источник питания анодной цепи; 6 — держатель с подложками; 7 — источник питания для подачи смещения на подложку; 8 — электромагнит; 9 — ионы; 10 — плазма; 11 — поток испаряемого из тигля вещества; 12 — осциллирующие электроны

которые осциллируют между отрицательно заряженными катодом и подложкой, совершая одновременно под действием магнитного поля вращательные движения по спиралям, обеспечивая тем самым эффективную ионизацию паров. Образующиеся ионы ускоряются к отрицательно заряженной подложке до энергий $0,2—3 \text{ кэВ}$ и осаждаются на ней. Одновременно с потоком ионов на подложку попадают нейтральные атомы испаряемого вещества, обеспечивая тем самым высокую скорость осаждения пленки. Наличие в потоке быстрых электронов позволяет осаждать пленки на любые подложки независимо от их проводимости. Высокий вакуум ($10^{-3}—10^{-4} \text{ Па}$), разряд в парах чистого испаряемого вещества без присутствия балластного газа позволяют получать пленки повышенной чистоты и любой толщины с исключительно высокой адгезией к подложке. Скорость осаждения пленок достигает 100 нм/с . Недостатком метода является образование радиационных дефектов в приповерхностном слое подложки.

10.8 Ионно-кластерное осаждение пленок

В методе ионно-кластерного осаждения (ИКО) используется явление образования кластеров (многоатомных агрегатов) при истечении в вакуум со сверхзвуковой скоростью потока пара из квазизамкнутого тигля через сопло малого диаметра. Схема одного из вариантов устройства для ионно-кластерного осаждения приведена на рис. 10.8.

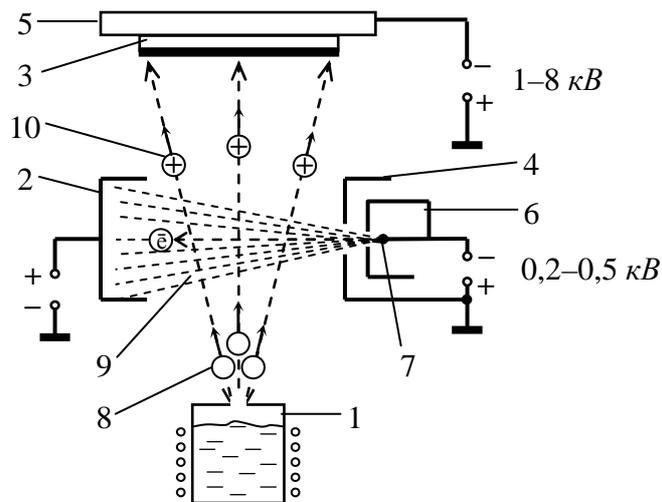


Рис. 10.8 — Схема устройства для ионно-кластерного осаждения пленок:

- 1 — тигль с нагревателем; 2 — коллектор; 3 — подложка;
 4 — анод; 5 — подложкодержатель; 6 — фокусирующий электрод; 7 — катод; 8 — поток кластеров;
 9 — электронный луч; 10 — поток кластеров-ионов

Испаряемое вещество помещают в квазизамкнутый объем тигля с температурой T_T , превышающей температуру кипения выбранного вещества. Из тигля пары вещества проникают в камеру через отверстие (сопло), имеющее диаметр порядка десятых долей миллиметра. (Квазизамкнутым называют объем, ограниченный стенками, в котором отношение суммарной площади технологических отверстий к общей площади стенок находится в пределах от 0 до 10^{-2} .)

При выходе из тигля в вакуум (10^{-2} Па) пар адиабатически расширяется и температура его понижается до T_B . При охлаждении пар становится пересыщенным и образует кластеры с числом

атомов 100—1000. Наиболее интенсивно этот процесс протекает при соотношении давлений пара в тигле и в вакууме $P_T/P_B \approx 10^4$. В рабочей зоне электронной пушки, образуемой катодом, фокусирующим электродом и анодом, поток кластеров, бомбардируемый электронным лучом, ионизируется. Вследствие относительно больших размеров кластеров их сечение ионизации большое и степень ионизации достигает 50 %, причем ионизируются сразу несколько атомов в составе кластера. Ускоряясь в электрическом поле, положительно заряженный кластер-ион бомбардирует подложку и частично или полностью распадается. Отдельные атомы при этом сохраняют избыточную энергию (≈ 1 эВ), обеспечивающую им миграционную подвижность по поверхности подложек.

Значительная величина среднего пути миграции атомов (10—50 мкм) стимулирует процессы зародышеобразования и позволяет получать качественные поли- и монокристаллические пленки при более низких температурах подложки по сравнению с термовакуумным методом.

В результате миграции атомов снижается удельное сопротивление металлических пленок, уменьшаются внутренние напряжения. С увеличением энергии кластеров растет плотность материала пленки, что обусловлено непрерывным удалением ионной бомбардировкой слабосвязанных с поверхностью подложки атомов рабочего материала, а также повышенной миграцией атомов по подложке. С ростом энергии кластеров также растет число имплантированных в подложку ионов, что способствует повышению адгезии пленки к подложке. Таким образом, ионно-кластерный метод позволяет получать высококачественные тонкие пленки при относительно низкой скорости осаждения (1 нм/с).

10.9 Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода получения пленок ионной бомбардировкой?
2. Что влияет на распределение потока распыляемых частиц?
3. Какова средняя энергия распыляемых частиц?

4. В чем особенность формирования пленки при ионном распылении?

5. Каков механизм напыления пленок путем физического катодного распыления?

6. В чем недостаток диодной схемы катодного распыления?

7. В чем особенности получения пленок реактивным катодным распылением?

8. В чем особенности получения пленок в триодной схеме ионно-плазменного распыления?

9. Объяснить, почему скорость напыления пленки в триодной системе больше, чем в диодной?

10. Почему в триодной системе напыления невозможно получать диэлектрические пленки?

11. Каков механизм осаждения пленок в системе высокочастотного распыления?

12. Пояснить принцип работы магнетронных распылительных систем.

13. В чем особенности движения электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях?

14. Пояснить, за счет каких факторов обеспечиваются высокие скорости напыления пленок в МРС?

15. Каковы достоинства и недостатки МРС?

16. Пояснить механизм осаждения пленок термоионным методом.

17. В чем достоинства и недостатки термоионного метода?

18. В чем сущность ионно-кластерного метода осаждения пленок?

19. Каковы достоинства ионно-кластерного метода?

11 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОЛИТОГРАФИИ

11.1 Сущность процесса фотолитографии

В технологии производства почти всех радиоэлектронных изделий одной из основных задач является создание на каком-либо основании (пластине, плате, пленке) заданного топологического рисунка элементов этих изделий (проводников, резисторов, индуктивных элементов, контактных площадок и т.п.).

Такая задача выполняется с помощью операций, называемых литографией.

Литографией в технологии РЭА называется процесс воспроизведения конфигурации и взаимного расположения элементов изделий на основании (плате) путем формирования на его поверхности защитного рельефного покрытия, т.е. *литография* — процесс создания защитной маски, необходимой для локальной обработки при формировании структуры ИМС.

Покрытие должно быть чувствительно к определенному локальнодействующему облучению (актиничному излучению). *Актиничное излучение* — излучение, вызывающее в резистах процессы, результатом которых является изменение растворимости облученных участков. К актиничному излучению относятся: свет, поток электронов, ионов, рентгеновское излучение. Для всех видов литографии общим является применение специальных, как правило, органических покрытий — *резистов*, чувствительных к тому или иному виду излучения. В зависимости от этого различают фото-, рентгено-, электроно- и ионорезисты.

Кроме того, в зависимости от механизма протекающих в резисте реакций и особенностей изменения его свойств они делятся на *негативные и позитивные*.

Процесс фотолитографии состоит из трех основных этапов:

1) нанесение резистивного покрытия на предварительно очищенную поверхность основания;

2) формирование рельефного защитного резистивного покрытия (контактной маски) путем локального экспонирования облучения и последующего проявления скрытого в слоях изображения;

2) перенос изображения контактной маски на подложку изделия путем травления подложки или, наоборот, осаждения необходимого материала в окна контактной маски.

Принципиальная схема процесса фотолитографии представлена на рис. 11.1.



Рис. 11.1 — Схема процесса фотолитографии:

I, II, III — основные этапы процесса фотолитографии;

- 1 — заготовка (пластина); 2 — фоторезист; 3 — излучение;
 4 — фотошаблон; 5 — скрытое изображение контактной маски;
 6 — контактная маска; 7 — полученный профиль травления;
 8 — пластина после снятия контактной маски

11.2 Фотохимические законы

Как уже отмечалось, *фоторезистами* называют светочувствительные вещества, изменяющие свои свойства (прежде всего растворимость) под действием актиничного излучения и устой-

чивые к кислотным и щелочным травителям. Основным назначением фоторезистов является создание на поверхности полупроводниковой пластины тонкой защитной пленки с требуемой конфигурацией рисунка. Фоторезисты являются сложными мономерными или полимерными композициями органических веществ.

Процессы, происходящие в фоторезистах под действием света, подчиняются основным фотохимическим законам:

Закон Гротгуса. Фотохимически активными являются только те световые лучи, которые поглощаются при реакции взаимодействия света с фоторезистом.

Закон Бугера-Ламберта-Бера. Интенсивность светового потока (излучения) после прохождения слоя вещества толщиной h определяется выражением:

$$I = I_0 e^{-kh},$$

где I_0 — интенсивность падающего светового потока;

k — линейный коэффициент поглощения света, зависящий от свойств среды и концентрации в ней поглощающих веществ, а также длины волны падающего светового потока;

h — толщина слоя, в котором происходит поглощение.

Поглощенный световой поток:

$$I_{\text{п}} = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-kh}) \approx k.$$

Закон Бузена (Закон взаимозаместимости). Химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его воздействия:

$$N \sim E \cdot \tau,$$

где N — количество химически измененного вещества;

E — освещенность;

τ — время экспонирования;

$E \cdot \tau = H$ (экспозиция).

Если $N_1 = N_2$, то $E_1 \cdot \tau_1 = E_2 \cdot \tau_2 = H$. Закон устанавливает равноценность времени облучения и освещенности, т.е. возможно взаимное замещение E и τ без изменения результата реакции.

Закон Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности). Каждому поглощенному кванту света $h\nu$ соответствует одна прореагировавшая молекула, т.е. квантовый выход

$$\gamma = N/n = 1,$$

где N — число молекул, прореагировавших в единице объема;

n — число квантов $h\nu$, поглощенных единицей объема вещества за единицу времени.

Однако на практике γ отличается от 1 вследствие влияния вторичных (темновых) реакций.

Примерами процессов с $\gamma \gg 1$ служат фотохимическая полимеризация и различные цепные реакции ($\gamma = 10^3—10^6$), например взрыв хлороводородной смеси при облучении ее УФ или коротковолновым видимым светом.

Фотохимические реакции, происходящие при поглощении световой энергии, отличаются сложностью и многообразием.

Различие фотохимических превращений молекул вещества определяется химическим строением вещества и условиями облучения.

11.3 Фотохимические реакции

К основным фотохимическим реакциям, протекающим в органических соединениях, являющихся основой при синтезе фоточувствительных материалов, относятся: фотолиз, фотоприсоединение, фотоперегруппировка, фотоперенос, фотосенсибилизация.

Фотолиз (фотораспад) — разложение исходной молекулы на химически активные части — свободные радикалы или ионы. Различают два типа фотолиза — **фотодиссоциацию** (распад исходной молекулы на свободные радикалы):



и **фотоионизацию** (распад исходной молекулы на ионы):



где A_1A_2 — молекула в основном состоянии;

$[A_1A_2]^*$ — молекула в возбужденном состоянии;

A_1^\cdot, A_2^\cdot — свободные радикалы;

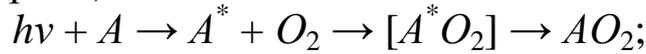
A_1^+, A_2^- — ионы.

Фотоприсоединение — присоединение к активированной молекуле другой молекулы. При этом возможны следующие реакции:

фотодимеризация — образование из двух молекул исходного вещества нового — **димера**:



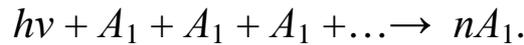
фотоокисление — (присоединение к активированной молекуле кислорода):



фотогидролиз (взаимодействие активированной молекулы с водой):

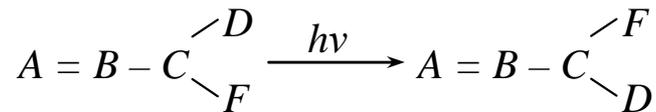


фотополимеризация (объединение молекул мономера в макромолекулы, в результате чего молекулы мономера становятся звеньями в структуре макромолекулы):

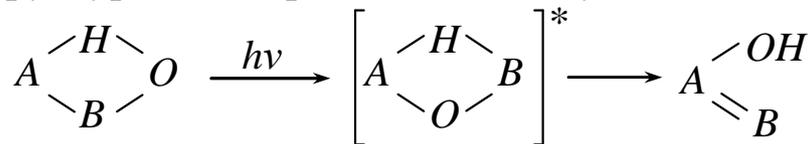


Фотоперезгруппировка — перегруппировка атомов в структуре активированной молекулы. Различают два вида фотоперезгруппировки:

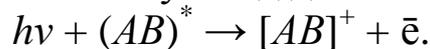
фотоизомеризация (поворот одной группы атомов относительно другой или другое изменение геометрической конфигурации активированной молекулы):



Фотоаутомеризация (изменение положения отдельных атомов в структуре активированной молекулы):



Фотоперенос электрона — отщепление электрона от некоторых активированных молекул под действием света:



Фотосенсибилизация — передача энергии возбуждения от молекулы одного вида к молекуле другого вида, приводящая к химическому превращению веществ:



Во многих случаях фотохимические реакции протекают одновременно. Направленность и регулируемость фотохимических реакций, энергия, необходимая для возбуждения молекулы, и спектр поглощения зависят от строения и химического состава вещества. Многие полимерные вещества, из которых изготавливаются фоторезисты, содержат функциональные группы, поглощающие свет в УФ-области спектра.

Собственная *светочувствительность полимера* может быть изменена в широких пределах при введении в него *специальных добавок* — *стабилизаторов* или *сенсбилизаторов*.

В первом случае поглотившие световое излучение молекулы непосредственно вступают в реакцию, например диссоциируют на атомы (фотораспад) или объединяются с другими молекулами (фотоприсоединение). Во втором случае эти молекулы в реакции не участвуют, но передают свою энергию другим молекулам (фотосенсибилизация), в результате чего протекает химическая реакция (причем сам сенсбилизатор в ходе фотохимических превращений полимера остается без изменения).

11.4 Виды фоторезистов

В зависимости от характера протекающих в фоторезистах фотохимических реакций их подразделяют на две основные группы: негативные и позитивные.

Негативные фоторезисты под действием света образуют нерастворимые участки пленки на поверхности подложки за счет фотополимеризации или фотоконденсации и после проявления остаются на ее поверхности. Рисунок (рельеф) фоторезиста представляет собой негативное изображение оригинала (фотошаблона).

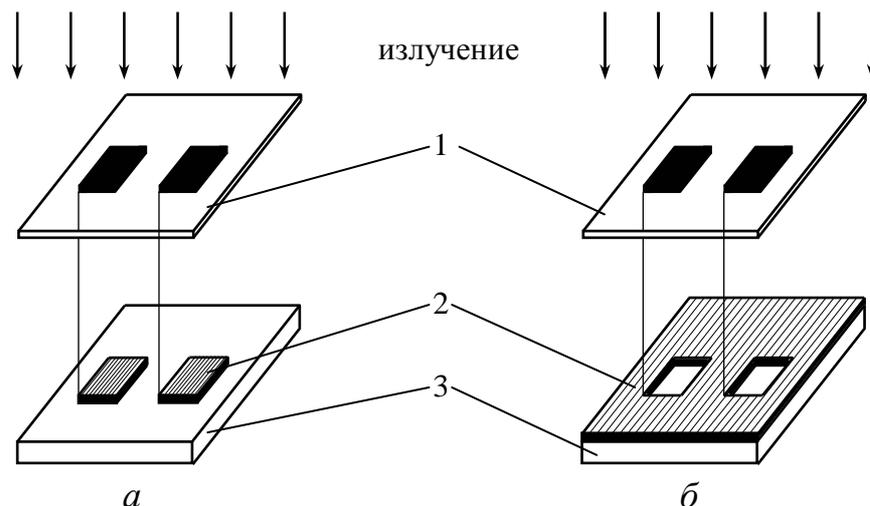


Рис. 11.2 — Образование рельефа с помощью позитивного (а) и негативного (б) фоторезистов:

1 — фотошаблон; 2 — фоторезистивная пленка; 3 — подложка

Позитивный фоторезист, наоборот, под действием света образует растворимые за счет фотораспада участки, которые обычно после проявления удаляются с поверхности подложки. Оставшийся слой фоторезиста точно повторяет рисунок фотошаблона.

В качестве негативного фоторезиста в полупроводниковой технологии применяют состав на основе сложного эфира поливинилового спирта и коричной кислоты — поливинилциннанат ПВЦ, и ее формула имеет вид:

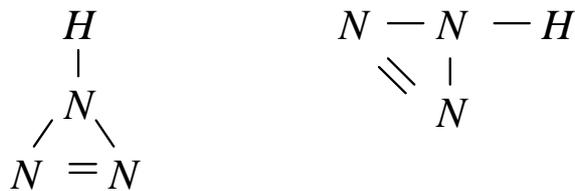


где R_1 — макромолекула поливинилового спирта, содержащая большое количество атомов, от углеродной основы которой отходят светочувствительные циннамольные группы R_2 .

Молекулы ПВЦ представляют собой длинные спирали, состоящие из десятков тысяч атомов (молекулярная масса до 200 тысяч единиц).

При поглощении фотонов двойная связь $-C=C-$ циннамольной группы разрывается, а возникающие при ее разрыве свободные связи приводят к образованию мостиков, сшивающих отдельные молекулы полимера в химически стойкую трехмерную структуру.

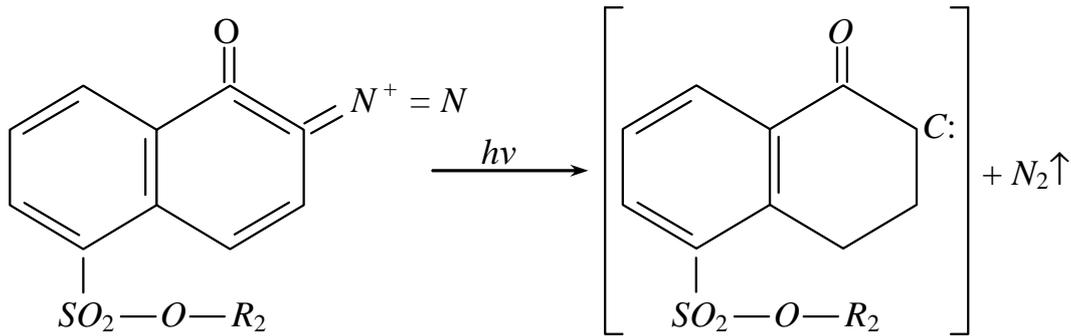
В качестве негативного фоторезиста используют также циклокаучук с различными добавками. Сам циклокаучук не является светочувствительным материалом. Поэтому в него вводят различные органические азиды (соли азотистоводородной кислоты HN_3).



Под действием света азиды **разлагаются с потерей молекулы азота**, образуя новые вещества — нитрены, которые вступают в реакцию с молекулами каучука, в результате чего образуется стойкая трехмерная структура.

В качестве позитивных фоторезистов наибольшее применение нашли составы на основе новолака и светочувствительного нафтохинондиазида (НХД). Новолаки — это фенол-формаль-

дегидные смолы, которые не содержат реакционно-способных групп.



Под действием света происходит отщепление азота от нафтохинондиазидной группы и в результате химической реакции происходит образование инденкарбоновой кислоты. В результате реакции образуются легкорастворимые в воде соли. Это приводит к тому, что проэкспонированные участки пленки фоторезиста вымываются (удаляются), а остальные остаются на поверхности подложки.

11.5 Основные параметры фоторезистов

Основными параметрами фоторезистов являются: светочувствительность, контрастность, разрешающая способность, кислотостойкость, адгезия к подложке и технологичность.

Светочувствительность любого фоторезиста является функцией процессов экспонирования и проявления. При экспонировании спектральная чувствительность оценивается величиной, обратной поглощенной световой энергии экспозиции, необходимой для изменения свойств светочувствительного материала.

$$S = \frac{1}{E\tau} = \frac{1}{H},$$

где E — освещенность;

τ — время облучения;

H — экспозиция.

Чувствительность определяют по характеристической кривой, представляющей собой зависимость толщины слоя h на экспонированных участках после проявления от экспозиции H (рис. 11.3).

Практическое значение имеет прямолинейный участок кривой, описываемый уравнением:

$$L = \lg H_2 - \lg H_1.$$

Толщина экспонированного слоя:

$$H = L \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ — коэффициент контрастности фотоэмульсии.

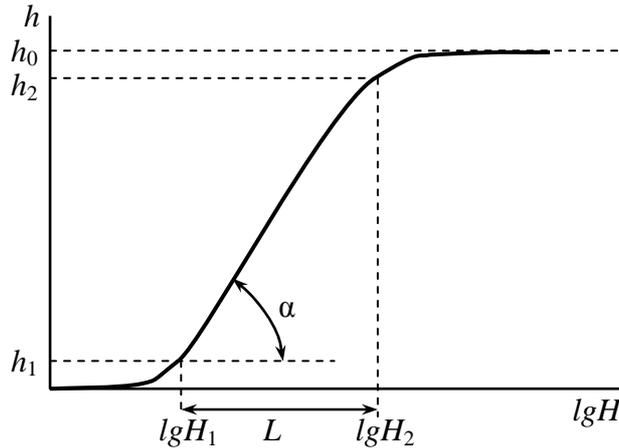


Рис. 11.3 — Характеристическая кривая негативного фоторезиста

С помощью характеристической кривой определяются чувствительность и контрастность фотоэмульсионного материала.

Чувствительность к данному спектру излучения оценивается величиной $S = 1/H_2$, где H_2 — экспозиция, при которой слой практически на всю глубину ($\sim 95\%$) переходит в нерастворимое состояние, т.е. сохраняется после проявления.

Контрастность фоторезиста определяется крутизной линейного участка, характеристической кривой и вычисляется по формуле:

$$\Gamma_{\phi} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{h_2 - h_1}{\lg H_2 - \lg H_1},$$

где H_1 и h_1 — экспозиция и толщина, соответствующие началу, а H_2 и h_2 — соответствующие окончанию активного сшивания слоя.

Аналогичный (но в зеркальном отображении) вид имеет характеристическая кривая для позитивных фоторезистов.

Если при экспонировании разных фоторезистов при равных экспозициях получают различные значения оптической плот-

ности (толщины слоя h), то фоторезисты обладают различной контрастностью изображения, что соответствует различным значениям угла наклона характеристической кривой α .

Разрешающая способность. Важной характеристикой светочувствительности материалов является их разрешающая способность (разрешение). Это — свойство светочувствительного слоя передавать мелкие детали изображения раздельно. Разрешающая способность светочувствительного слоя R равна максимальному числу линий одинаковой толщины, формируемых в слое на 1 мм поверхности.

Характеристикой разрешения может быть также b_{\min} — минимальная ширина раздельно воспроизводимой линии или расстояние между линиями равной толщины. Тогда разрешающая способность $R = 10^3/2b_{\min}$, где b_{\min} — толщина линии в мкм. Единица разрешения определяется как число различимых линий на 1 миллиметр (лин/мм). На величину минимальной ширины линий влияют искажения на границе контура линий (черное-белое), связанные с зернистым строением фоторезиста. Эти искажения проявляются в виде нерезкого и неровного краев изображения. Это связано с возникновением «ореолов», которые вызываются рассеянием света в слое фоторезиста и отражением его от подложки. Обычно мелкозернистые фоторезисты имеют бóльшую разрешающую способность.

Важную роль в образовании ореола играет шероховатость поверхности. В случае шероховатой поверхности световые лучи, падающие на нее, преломляются и отражаются под разными углами, в результате чего получается размытое изображение.

Разрешающая способность процесса фотолитографии зависит также от точности переноса изображения фоторезистивной маски на материал заготовки.

При жидкостном травлении происходят проникновение травящего раствора под защитный фоторезистивный слой (боковое подтравливание) и образование условного клина травления (Δx) (рис. 11.4).

Это искажает заданный рисунок и также снижает разрешающую способность.

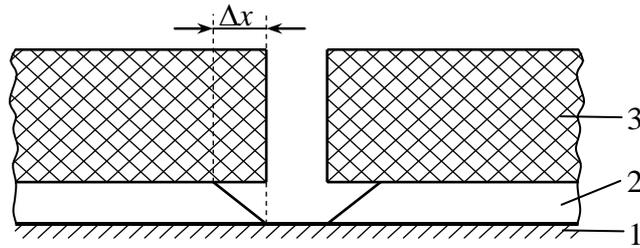


Рис. 11.4 — Схема возникновения клина травления:
1 — подложка-основание; 2 — слой материала, подлежащего травлению; 3 — слой фоторезиста

Еще одной важной характеристикой светочувствительных покрытий является их **стойкость к воздействию агрессивных факторов** (кислотам, щелочам). Свойства фоторезистов противостоять воздействию кислот и щелочей называют **кислотостойкостью и щелочестойкостью**, которые определяются химическим составом и структурой полимера, являющегося основным их компонентом.

Для увеличения кислотостойкости в фоторезистивные композиции вводят специальные добавки, например галоидные функциональные группы *Cl*, *Br*, *J*. Галоид, замещающий в структуре полимера атом водорода, усиливает и щелочестойкость.

При плазменном травлении поверхность фоторезистивной маски непрерывно бомбардируется атомными частицами и фоторезист вступает в реакцию с потоком реакционно способных ионов, электронов, групп атомов и молекул, радикалов. Это может приводить к термоокислительной деструкции материала маски (разрушение молекул полимера).

Нарушение стойкости резиста наблюдается при плазмохимическом травлении, когда маска находится в среде реактивного газа. Например, даже незначительное содержание кислорода в общем объеме рабочего газа приводит к окислительному разложению резиста, а повышение температуры способствует этому процессу.

Повышение плазмостойкости резистивных масок возможно за счет более толстых покрытий, улучшения условий теплоотвода от маски, применения соответствующих реактивных газов, разработки новых плазмостойких и высокоразрешающих резистов.

К другим характеристикам фоторезистов относятся: срок службы, стабильность материалов во времени, минимум загрязнений, нетоксичность реактивов, простота применения.

11.6 Получение изображения при фотолитографии

В процессе фотолитографии при формировании изображений для экспонирования применяются контактный и проекционный методы. При контактном методе фотошаблон помещается непосредственно над подложкой, и рисунок с фотошаблона переносится на поверхность подложки в масштабе 1:1. Вторым методом основан на использовании проекционных оптических систем. Основным элементом таких систем является объектив, который представляет собой сложную совокупность различного рода преломляющих и отражающих линз. На рис. 11.5 представлена одна из схем проекционной фотолитографии.

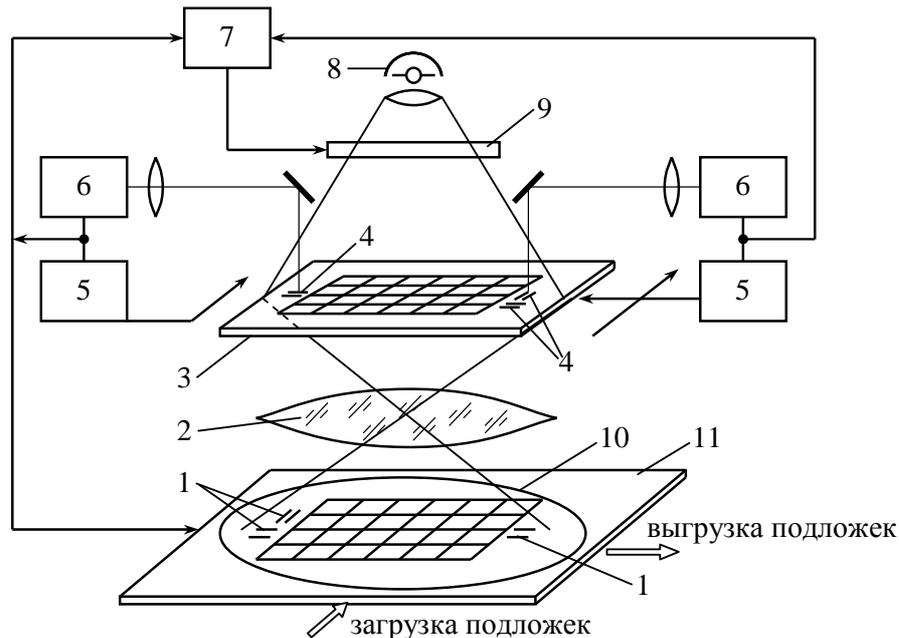


Рис. 11.5 — Схема установки проекционной фотолитографии без изменения масштаба переноса изображения:

- 1 — метки координат x , y и углового разворота на подложке;
- 2 — проекционный объектив; 3 — фотошаблон; 4 — метки углового разворота и координат x , y на фотошаблоне; 5 — приводы углового разворота и перемещения фотошаблона; 6 — фотоэлектрические микроскопы углового разворота координат x , y на фотошаблоне;
- 7 — блок программного управления; 8 — источник освещения для экспонирования; 9 — высокоскоростной затвор; 10 — полупроводниковая подложка; 11 — предметный столик

Метод проекционной фотолитографии имеет несколько вариантов, которые отличаются масштабами переноса изображения и способами заполнения рабочего поля подложки.

Так, при масштабе 1:1 изображение с фотошаблона переносится с помощью проекционной системы на подложку без изменения размеров элементов (рис. 11.5). Экспонирование может осуществляться сразу на все рабочее поле подложки или путем его сканирования.

При проекционной фотолитографии с уменьшением масштаба (обычно 10:1 или 5:1) единичное изображение переносится с фотошаблона на рабочее поле подложки последовательной мультипликацией.

Как при контактной, так и при проекционной фотолитографии необходимо точно совмещать фотошаблон с подложкой, для чего служат специальные фигуры — *метки совмещения*.

В проекционных системах операция совмещения, как правило, выполняется автоматически с помощью фотоэлектрического микроскопа, который регистрирует сигнал, поступающий от метки совмещения на подложку, и сравнивает его с сигналом, поступающим от такой же метки на фотошаблоне. Для совмещения меток координатная система перемещает подложку и фотошаблон, а также поворачивает фотошаблон относительно оси проекции.

При совмещении меток сигналы равны, а при их смещении возникает разностный сигнал, который поступает в исполнительный механизм системы совмещения, обеспечивающий взаимное перемещение фотошаблона и подложки.

Достоинство проекционной литографии по сравнению с контактной состоит, прежде всего, в том, что исключается контакт фотошаблона и полупроводниковой подложки, приводящей к образованию в них дефектов. Кроме того, обеспечивается более низкая плотность дефектов в формируемой маске фоторезиста.

В проекционной фотолитографии используются оптические системы, работающие в условиях дифракционных ограничений, обусловленных оптическими характеристиками систем.

Важнейшим параметром, характеризующим фотолитографические характеристики проекционного объектива, является числовая апертура A , которая определяет разрешающую способность и резкость изображения. Числовая апертура A характеризу-

ет способность объектива передавать световой поток пропорционально размерам объектива:

$$A = d_{об}/2f,$$

где $d_{об}$ — диаметр объектива;

f — фокусное расстояние объектива.

Обычно оценивают удвоенное значение числовой апертуры $2A = F$ (относительное отверстие). Значение F определяет поток световой энергии, проходящей через объектив.

Среди факторов, ухудшающих разрешающую способность оптической системы, имеется один, не поддающийся устранению, — дифракция света при прохождении его через оптическую систему.

Дифракция света, искажая идеально сферический фронт волны, нарушает законы геометрической оптики, что приводит к образованию не точки изображения, а пятна рассеяния конечных размеров. Размер этого пятна, перекрывающего близлежащие точки изображения предмета, ограничивает разрешающую способность оптической системы.

Дифракционное пятно рассеяния состоит из центрального кружка с максимумом освещенности и ряда концентрических колец, разделенных темными промежутками, в которых освещенность по мере удаления от центра падает до нуля. На рис. 11.6 показано распределение освещенности E в дифракционном пятне в зависимости от расстояния до центра.

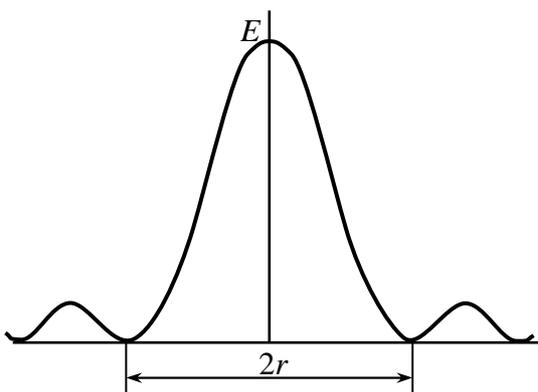


Рис. 11.6 — Распределение освещенности в дифракционном пятне изображения

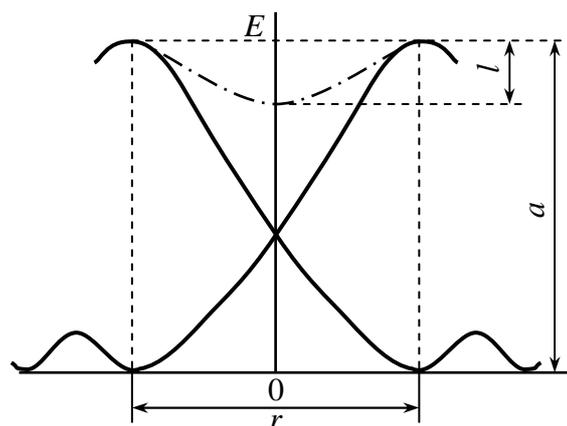


Рис. 11.7 — Распределение освещенности в двух дифракционных пятнах согласно критерию Рэлея

В центральном кружке сосредоточено 83,88% всей световой энергии, а его радиус определяется выражением:

$$r = 0,61\lambda/A,$$

где λ — длина света;

A — числовая апертура.

Очевидно, что чем меньше r , тем выше разрешающая способность R . Если рассматривать две очень близко расположенные точки изображения, то при наблюдении происходит наложение двух дифракционных картин. Чем ближе эти точки расположены, тем менее вероятно получение их отдельного (не слитного) изображения.

Определим предел разрешающей способности оптической системы и его критерии. Одним из таких критериев (**критерий Рэля**) является расстояние между двумя точками изображения, при котором максимум освещенности дифракционного пятна одной точки совпадает с минимумом освещенности дифракционного пятна другой точки. На рис. 11.7 условно показано расположение двух дифракционных пятен согласно критерию Рэля. При суммировании двух координат дифракционных кривых образуется некоторая кривая (штрихпунктирная кривая на рис. 11.6) высотой l , которая согласно критерию Рэля составляет 22,5 % от высоты a максимума кривых. Такое ослабление освещенности по Рэлю оказывается достаточным для определения границ двух близлежащих точек изображения.

Минимальная ширина b_{\min} равна радиусу центрального кружка:

$$b_{\min} = r = 0,61\lambda/A.$$

Для линейных изображений принимают:

$$b_{\min} = r = 0,5\lambda/A.$$

Таким образом, для повышения разрешающей способности системы (уменьшения b_{\min}) необходимо уменьшить длину волны источника света и (или) применять объективы с высоким значением A . При монохроматическом излучении с длиной волны $\lambda = 436 \text{ нм}$ предельная реальная разрешающая способность достигает 0,8–1,0 мкм.

Одной из важных характеристик оптической системы является **глубина резкости** изображения Γ — расстояние вдоль оптической оси между точками, в пределах которых обеспечивается

заданная резкость изображения. Чем меньше Γ , тем выше требования к точности фокусировки оптической системы, т.е. к ее объективу и конструкции.

Согласно законам волновой оптики и условию, что изображение остается резким при смещении плоскостей приемника и изображения вдоль оптической оси на $\pm\Gamma/2$, глубина резкости изображения $\Gamma \approx \lambda/A^2$.

Сферическая волна, искаженная за счет дифракции, в еще большей степени деформируется при прохождении через объектив вследствие *аббераций*. От наличия аббераций зависят разрешающая способность системы, резкость и неискаженность изображения.

Абберации бывают хроматические и геометрические.

Хроматические абберации связаны с разложением видимого света в спектр при прохождении через преломляющие линзы объектива, в результате чего на его выходе получают множество лучей с различными длинами волн. Скорректировать хроматические абберации можно, применяя экспонированные монохроматические ($\lambda = const$) источники света.

К *геометрическим абберациям* относятся сферическая абберация, кома, астигматизм, кривизна поля изображения и дисторсия. В результате таких аббераций получается некачественное изображение даже при монохроматическом свете. Все виды аббераций возникают одновременно и не могут быть устранены полностью. Однако в высококачественных оптических системах применяются так называемые коррегированные объективы, в которых предусмотрены меры для уменьшения аббераций.

11.7 Контрольные вопросы

1. Что такое литография?
2. Назвать основные этапы проведения фотолитографии.
3. Назвать основные фотохимические законы и указать их применимость к процессам фотолитографии.
4. Назвать основные фотохимические реакции, протекающие в процессе экспонирования при фотолитографии.
5. В чем особенности негативного и позитивного фоторезистов?

6. Назвать основные параметры фоторезистов.
7. От чего зависит светочувствительность фоторезиста?
8. Что такое чувствительность и контрастность фоторезиста?
9. Что такое разрешающая способность, как она оценивается и какие факторы оказывают влияние на нее?
10. Что влияет на стойкость резистов к воздействию агрессивных факторов?
11. В чем сущность процессов проекционной фотолитографии?
12. Что такое числовая апертура объектива и как она влияет на разрешающую способность оптической системы?
13. Что такое aberrации и как они влияют на разрешающую способность оптической системы?
14. Какую предельно возможную разрешающую способность обеспечивает фотолитография?

12 ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛИОННЫХ МЕТОДОВ ЛИТОГРАФИИ

В связи с тем, что современная микроэлектроника вступила в эру массового производства БИС и СБИС, резко возросли требования к точности формируемых элементов.

Разрешающая способность фотолитографии достигла теоретического предела, равного ширине линии 0,8—1,0 мкм.

Для создания субмикронных размеров элементов необходимо переходить к другим методам облучения резистов, используя излучения с меньшей длиной волны, например облучение электронами, рентгеновскими лучами, ионами. Эти методы объединяются под общим названием *элионной литографии*.

12.1 Электронная литография

Электронно-лучевая (электронная) литография (ЭЛ) благодаря чрезвычайно малой длине волны ускоренных электронов отличается практически отсутствием дифракции и, как следствие, высокой разрешающей способностью. Длина волны электрона $\lambda_{\bar{e}}$ (нм) согласно уравнению де-Бройля определяется соотношением:

$$\lambda_{\bar{e}} = \frac{h}{m_{\bar{e}} \cdot v_{\bar{e}}} = \frac{h}{\sqrt{2 m_{\bar{e}} \bar{e} U}} \approx \frac{124}{\sqrt{U}},$$

где h — постоянная Планка;

$m_{\bar{e}}$ — масса электрона;

\bar{e} — заряд электрона;

$v_{\bar{e}}$ — скорость электрона;

U — ускоряющее напряжение (В).

При ускоряющих напряжениях 10^2 — 10^4 В длина волны электрона изменяется в пределах 10^{-1} — 10^{-2} нм. Практически электронно-лучевая литография позволяет получать минимальные размеры элементов 0,2—1 мкм. Системы ЭЛ обладают высокой глубиной резкости. Экспонирование выполняется в вакуумных установках, что обеспечивает чистоту процесса и высокую степень автоматизации. Достоинством ЭЛ является также возможность избирательно экспонировать резист без использования шаблонов. Это обеспечивается сканированием остросфокусиро-

ванного электронного луча с попутным включением и выключением его по заданной программе.

Электронное экспонирование основано на нетермическом взаимодействии ускоренных электронов с электронорезистом. Обладая большой энергией, электроны разрывают почти все химические связи на своем пути и создают тем самым условия для перестройки структуры. По аналогии с фоторезистами электронорезисты могут быть негативными и позитивными.

Позитивные резисты изготавливаются на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полибутенсульфона (ПБС), негативные — на основе полиглицидилметакрилата (ГМА).

В отличие от нейтральных фотонов электроны имеют заряд, что позволяет с помощью электронной оптики, т.е. электрическими и магнитными полями, ускорять, фокусировать электроны и отклонять полученный электронный луч.

Известны два метода экспонирования при ЭЛ:

1) перемещением сфокусированного электронного луча круглого, квадратного или прямоугольного сечения по заданной программе (*сканирующая электронолитография*);

2) проецированием изображения шаблона в масштабе 1:1 (или 10:1 до 30:1) с помощью широкого пучка электронов на всю подложку или ее участок (*проекционная электронолитография*).

Сканирующая электронолитография.

На рис. 12.1 представлена схема установки для сканирующей электронолитографии.

Сформированный в установке электронный луч фокусируется на поверхность подложки со слоем электронорезиста. Сканирование луча по поверхности слоя резиста осуществляется специальной системой управления, воздействующей на отклоняющие обмотки электромагнита, а также на отклоняющие пластины гашения луча. Экспонирование слоя резиста проводится отдельными участками — кадрами (например, 2×2 мм). Сканирование можно проводить двумя способами (рис. 12.2).

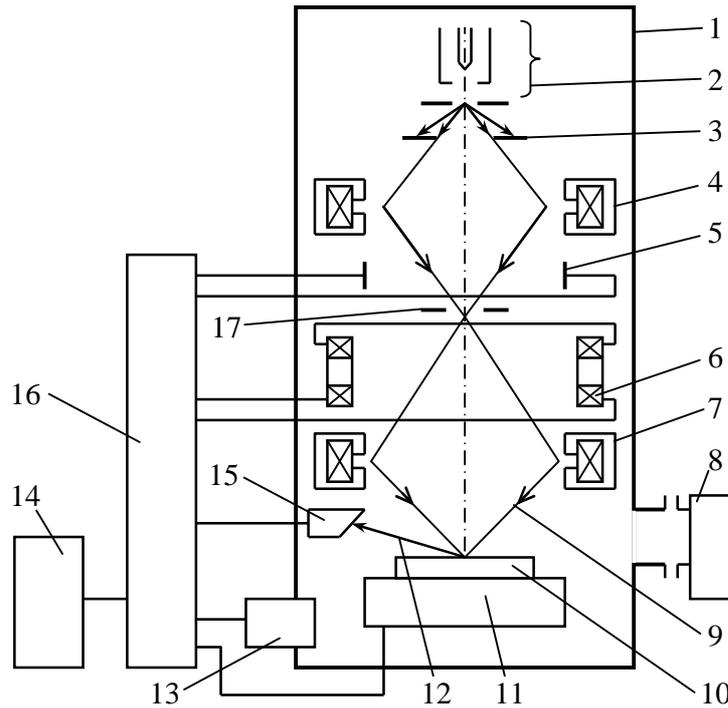


Рис. 12.1 — Схема установки для сканирующей электролитографии:
 1 — вакуумная камера; 2 — электронная пушка; 3 — квадратная диафрагма;
 4 — линза конденсора; 5 — отклоняющие пластины гашения луча;
 6 — отклоняющие обмотки; 7 — проекционная линза; 8 — вакуумная система;
 9 — электронный луч; 10 — подложка; 11 — система перемещений подложки;
 12 — вторичные электроны; 13 — датчик перемещений;
 14 — устройство ввода информации; 15 — датчик вторичных электронов;
 16 — система управления; 17 — диафрагма

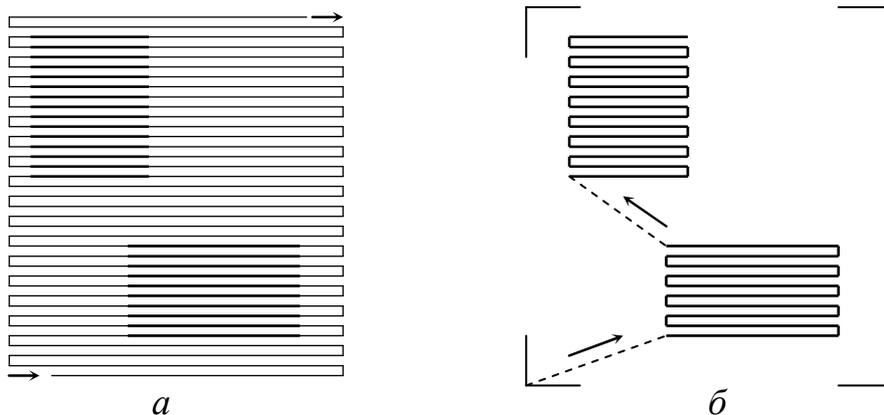


Рис. 12.2 — Схема растрового (а) и векторного (б) сканирования луча при экспонировании электронорезистов

При *растровом сканировании* луч перемещается по всей поверхности кадра, включаясь в нужных местах в соответствии с запрограммированной технологией. Более производительное *векторное сканирование*. Луч перемещается только в местах, соответствующих элементу топологии, включаясь в момент перехода к следующему элементу. Переход на экспонирование последующих кадров осуществляется прецизионным перемещением столика с подложкой по двум линейным и угловой координатам.

Метод сканирующей ЭЛ обеспечивает высокую разрешающую способность (0,2 мкм) и точность совмещения (0,1 мкм). Достоинством метода является также отсутствие шаблона и автоматизация процесса.

Основной недостаток метода — низкая производительность из-за большого времени экспонирования, так как при уменьшении диаметра луча необходимо снижать его ток и увеличивать число строк сканирования.

Проекционная электролитография

Проекционное экспонирование позволяет одновременно облучать всю поверхность подложки. В основе метода — использование фотокатода, который представляет собой кварцевую пластину, на поверхности которой выполняется рисунок в масштабе 1:1 из слоя материала, непрозрачного для УФ-излучения (хром, диоксид титана). Поверх этого слоя наносится сплошная пленка материала с высокой фотоэмиссией (палладий, иодид цезия). Фотокатод со стороны кварцевой пластины облучают УФ-излучением, что приводит к эмиссии фотоэлектронов с участков, не покрытых маскирующей пленкой. Далее электроны ускоряются электрическим полем и с помощью фокусирующей системы проецируют изображение катода на слой электронорезиста. Отклоняющая система позволяет смещать проецируемое изображение в плоскости подложки и, тем самым, обеспечивать совмещение.

На рис. 12.3 представлена схема системы проекционного электронного экспонирования с сохранением масштаба.

Метод электронной проекции позволяет получать разрешение 0,3—0,5 мкм при точности совмещения 0,1—0,3 мкм.

Другим вариантом системы проекционной ЭЛ является система, в основе которой используется электронная пушка с шаб-

лоном из металлической фольги. Электроны, проходя через отверстия в фольге, соответствующие заданному рисунку, фокусируются на подложку с необходимым уменьшением изображения.

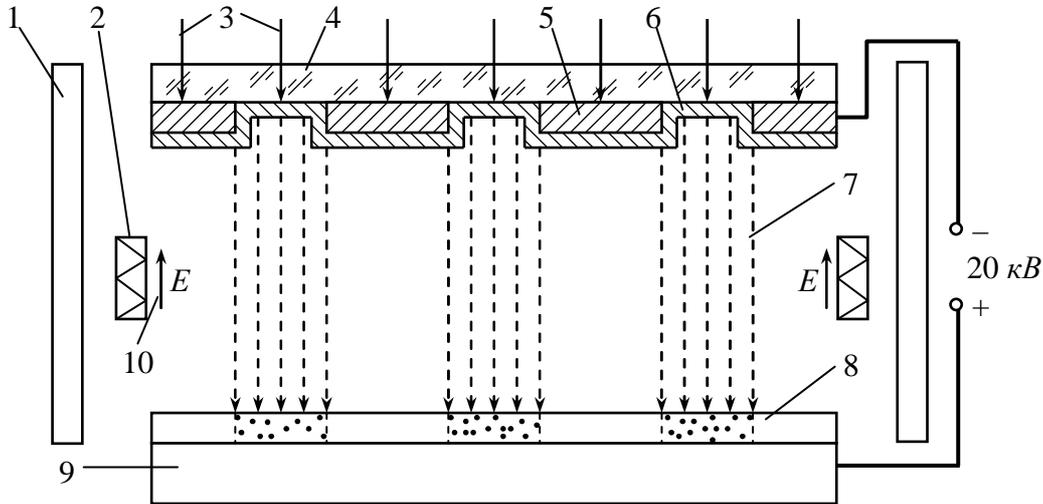


Рис. 12.3 – Схема проекционного электронного экспонирования с сохранением масштаба:

- 1 — отклоняющая система; 2 — фокусирующая система;
 3 — УФ-излучение; 4 — кварцевая пластина; 5 — диоксид титана;
 6 — пленка палладия; 7 — поток электронов; 8 — слой электронорезиста; 9 — подложка; 10 — электрическое поле

Особенности электронорезистов

Возможности ЭЛ ограничены возможностями электронных резистов. По аналогии с фоторезистами электронорезисты могут быть *негативными* и *позитивными*. Позитивные резисты изготавливаются на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полибутенсульфона (ПБС), негативные — на основе полиглицефилметакрилата (ГМА). Для обоих типов резистов (негативных и позитивных) разрешающая способность определяется рассеянием электронов в слое резиста и обратным рассеянием (отражением) от подложки. Это приводит к расширению области экспонирования по сравнению с размерами первичного пучка. Так, при диаметре пучка $d_0 = 50 \text{ нм}$, толщине слоя электронорезиста $0,5 \text{ мкм}$ и энергии электронного луча 20 кэВ диаметр рассеянного пучка электронов будет равен 200 нм . Естественно, что, чем тоньше слой электронорезиста, тем меньше рассеяние и больше его разрешающая способность.

При экспонировании резистов электронным лучом с энергией 15—20 кэВ электроны, проходя слой резиста, разрывают химические связи молекул, создавая тем самым условия для перестройки структуры. Энергия электронов влияет на эффективность их воздействия на резисты. Например, электроны с энергией 15 кэВ более эффективны, чем электроны с энергией 20 кэВ. Это объясняется тем, что, чем выше энергия электронов, тем меньше потери энергии их при прохождении через пленку резиста и соударении с молекулами. То есть переданная молекулам резиста энергия оказывается недостаточной для химических превращений молекул резиста. Электроны как бы проскакивают слой резиста.

Существенную роль при экспонировании резиста играют коэффициенты *вторичной электронной эмиссии* и неупруго отраженных электронов от подложки, приводящие к внутреннему облучению слоя резиста и вызывающие увеличение ширины линий рисунка, формируемого на резисте. В связи с рассеивающей способностью резиста важным параметром, ограничивающим разрешающую способность ЭЛ, является толщина пленки резиста. Как правило, минимальная ширина линии, получаемая после проявления, складывается из толщины резиста и диаметра электронного луча. Например, при толщине слоя резиста 0,2 мкм и диаметре луча 0,4 мкм можно получить ширину линии 0,6 мкм.

Электронная литография в силу высокой разрешающей способности, возможности гибкого управления параметрами процесса и высокой чистоты условий проведения процесса получает все большее применение при изготовлении фото- и рентгеношаблонов, шаблонов для проекционной электронолитографии, а также полупроводниковых СБИС с высокой степенью интеграции.

12.2 Рентгеновская литография

При рентгеновской литографии (РЛ) изображение на полупроводниковую подложку переносится с шаблона (рентгеношаблона) посредством мягкого рентгеновского излучения, длина волны которого $\lambda = 0,5—2$ нм.

Рентгеновское излучение возникает в результате соударения электронов больших энергий с атомами материала мишени. При этом с внутренних орбит атомов выбиваются прочно связанные с

ними электроны и появляются вакансии. Вакансии затем заполняются электронами с внешних орбит. В результате этого перескока излучаются рентгеновские кванты. Энергия таких квантов зависит от разности энергий двух состояний электронов и от природы вещества мишени. В современных условиях с мишенями из алюминия используется рентгеновское излучение со средней длиной волны $0,834 \text{ нм}$ (характеристическое излучение).

При поглощении рентгеновского излучения в слое рентгенорезиста образуются фотоэлектроны, которые производят перестройку его структуры. Структурирование и деструкция под действием фотоэлектронов аналогичны процессам, происходящим в электронорезистах при облучении ускоренными электронами. Этим объясняется применение для РЛ электронорезистов. На практике применяют в основном резисты на основе ПММА и ПБС (разд. 12.1) с разрешающей способностью $0,1$ и $0,5 \text{ мкм}$ соответственно.

Схема осуществления рентгенолитографии представлена на рис. 12.4.

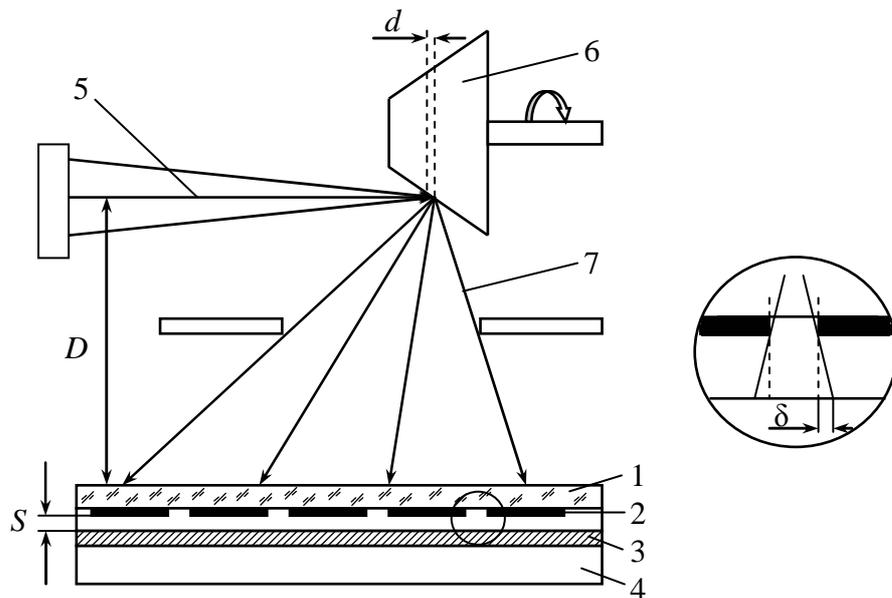


Рис. 12.4 — Схема рентгеновского экспонирования:

- 1 — основа фотошаблона (SiO_2); 2 — поглощающая пленка (шаблон, Au); 3 — слой рентгенорезиста; 4 — подложка;
5 — электронный луч; 6 — мишень (Al); 7 — рентгеновские лучи

В качестве рентгеношаблона служит пластина из оксида кремния, на поверхность которой нанесена тонкая пленка золота, в которой создаются прорезы определенного рисунка. Так как

слой золота сильно поглощает рентгеновские лучи, то пленка золота играет роль маски при РЛ. Эта маска располагается на подложке (с зазором S), покрытой рентгенорезистом. На расстоянии D от шаблона находится точечный источник рентгеновского излучения, которое возникает при взаимодействии сфокусированного электронного луча с мишенью. Энергия электронного луча составляет 10—20 кэВ, и при взаимодействии электронов с мишенью происходит ее разогрев. Для предотвращения испарения материала мишени она охлаждается водой и вращается. В результате воздействия сфокусированного электронного луча на мишени происходит генерация расходящегося потока рентгеновского излучения, который направляется на шаблон и облучает его, создавая соответствующие проекционные тени от поглотителя (Au) на слое рентгенорезиста.

На рентгеновское излучение не воздействуют ни электрические, ни магнитные поля, поэтому управлять направлением, фокусировать или отклонять его невозможно. Используется та форма расходящегося потока рентгеновского излучения, которая получена при его генерации. Это является причиной искривления формы (дисторсии) топологических элементов за счет увеличения погрешности передачи рисунка.

При прохождении рентгеновских лучей через маску возникает полутень:

$$\delta = S \cdot (d/D),$$

где S — величина зазора между поглотителем и резистом;

d — диаметр потока рентгеновского излучения при его генерации на мишени;

D — расстояние между источником излучения и поглотителем.

Величина полутени естественно вносит некоторую погрешность в изображение рисунка фотошаблона. Чтобы уменьшить погрешность, шаблон и подложку нужно помещать достаточно далеко от мишени. Однако при этом плотность мощности излучения уменьшается, т.е. необходимо увеличивать время экспозиции. Возможно также ограничивать площадь облучения и использовать пошаговое экспонирование.

Тем не менее среди всех способов литографии рентгенолитография обладает наибольшими потенциальными возможностями. Применение излучения с малой длиной волны уменьшает дифрак-

цию и позволяет получить высокое разрешение (0,2—0,3 мкм). Малая энергия излучения уменьшает его рассеяние в резисте, поэтому слой экспонируется равномерно по глубине независимо от его толщины, что способствует получению рисунка с вертикальными стенками, точно повторяющего топологию шаблона.

К недостаткам метода относятся: малая интенсивность рентгеновского излучения, что уменьшает производительность экспонирования, сложность изготовления рентгеношаблонов, малая чувствительность резистов, необходимость пошагового экспонирования.

Этих недостатков лишен метод литографии с помощью **синхротронного излучения**.

Синхротронное излучение обладает высокой интенсивностью и по мощности излучения превосходит рентгеновское в тысячи раз. Оно возникает при торможении в магнитном поле электронов, движущихся с околосветовыми скоростями в циклических ускорителях — **синхротронах**. Магнитотормозное или синхротронное излучение возникает в результате изгиба траектории электрона и появления центростремительного ускорения.

Плотность потока синхротронного излучения даже на больших расстояниях от источника (~7 м) значительно выше, чем у рентгеновской трубки, и составляет $5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$. Это обусловлено малым поперечным сечением электронного сгустка, циркулирующего в ускорителе, и остронаправленностью излучения. Угол расходимости пучка при энергии электронов 0,5 ГэВ составляет всего 1—2 мрад. В результате этого геометрические искажения переносимого изображения при экспонировании оказываются незначительными. Благодаря высокой интенсивности излучения время экспонирования синхротронным излучением составляет единицы секунд, что обеспечивает высокую производительность процесса.

12.3 Ионно-лучевая литография

При ионно-лучевой литографии сохраняются принципы формирования изображения элементов, применяемые при электронно-лучевой литографии, но вместо пучка электронов используется ионный пучок. Разрешающая способность ИЛЛ — 0,1—0,2 мкм.

Применение лучей ускоренных ионов имеет ряд преимуществ перед другими методами литографии. Ионы обладают большой массой и, следовательно, в меньшей степени подвержены рассеянию в слое резиста. Для них отсутствуют нежелательные «эффекты близости», присущие электронам, когда рассеяние распространяется на ближайшие элементы рисунка. Генерируемые в резисте вторичные электроны имеют очень малую энергию, и их пробег не превосходит 10 нм. В ионном луче значительно слабее проявляется взаимное отталкивание частиц, чем в электронном луче. Ионы с большой энергией не подвержены дифракции, ограничивающей разрешение. В отличие от рентгеновского излучения для ионов можно получать коллимированные пучки (параллельные пучки с малой расходимостью), что исключает геометрические эффекты. Для ИЛЛ требуются дозы облучения во много раз меньшие, чем при ЭЛЛ.

Для формирования контактной маски в ИЛЛ можно использовать электронорезисты, причем некоторые из них к ионам более чувствительны, чем к электронам. Это объясняется большей ионизирующей способностью ионов по сравнению с электронами. Все полимерные, а также некоторые неорганические резисты (например, резист на основе *GeSe*), могут быть использованы в качестве негативных ионорезистов. При проявлении в слое ионорезиста в результате образования легколетучих соединений удаляются необлученные ионами участки.

При ИЛЛ используются шаблоны, по конструкции похожие на рентгеношаблоны, представляющие собой прозрачные для ионов мембраны, поддерживаемые массивной частью шаблона. С целью уменьшения рассеяния ионов в мембране уменьшают ее толщину. Так, например, применяют шаблон с основой оксида алюминия толщиной 70—200 нм. Наряду с такими сверхтонкими шаблонами применяют шаблоны с основой из *Si (110)* толщиной 0,7—1 мкм. Маскирующая пленка толщиной 0,5—1 мкм, непрозрачная для ионов, выполнена из золота. В случае кремниевого шаблона коллимированный луч ионов совпадает с кристаллографическим направлением [110], и за счет каналирования ионы проходят через мембрану шаблона без существенного рассеяния.

ИЛЛ развивается в трех направлениях: с использованием коллимированных управляемых ионных пучков, остросфокусированных ионных пучков и ионно-проекторных систем.

Экспонирование коллимированным ионным пучком проводится по схеме, представленной на рис. 12.5.

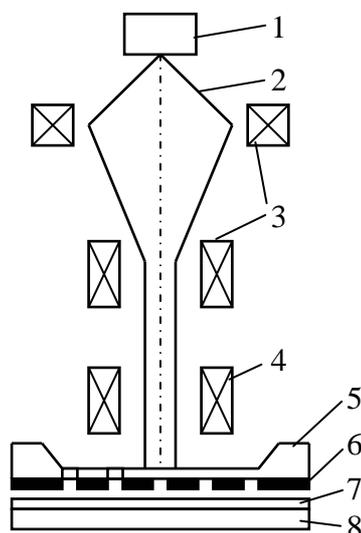


Рис. 12.5 — Схема экспонирования коллимированным ионным пучком:

- 1 — источник ионов; 2 — ионный пучок;
3 — коллимирующая система; 4 — управляющая система; 5 — шаблон с мембраной; 6 — слой поглощающего материала (маска); 7 — слой резиста; 8 — подложка

Подложка, предварительно покрытая слоем резиста ПММА, экспонируется через шаблон, помещенный в непосредственной близости от нее, путем сканирования коллимированным параллельным ионным пучком сечением около 1 см^2 . Энергия протонов в пучке составляет $150\text{—}250 \text{ кэВ}$, ток пучка 1 мкА . Экспонирование выполняется кадрами площадью 1 см^2 с пошаговым перемещением столика с подложкой и совмещением на каждом кадре. Вследствие большого тока пучка протонов и высокой чувствительности позитивного резиста к протонам, превышающей в $100\text{—}1000$ раз чувствительность к электронам, экспонирование каждого кадра происходит за доли секунды — отсюда потенциально высокая производительность ИЛЛ.

Экспонирование остросфокусированным пучком проводится по схеме, представленной на рис. 12.6. Высокоэнергетические остросфокусированные ионные пучки используют: для локальной засветки фоторезиста; создания локальных зон нарушения кристаллической структуры с последующим травлением (без применения фоторезиста); локального удаления пленки на подложке физическим распылением ионами аргона. При этом необходимость в шаблоне отпадает. Для проведения ионно-лучевого экспонирования обычно применяют ионные источники с высокой яркостью ионного пучка. Ионный луч с током $1\text{—}10\text{ мкА}$ формируется ускоряющей электростатической линзой и расположенной после нее дефлекторной линзой для сканирования пучка. Электростатический дефлектор с помощью ЭВМ позволяет перемещать пучок линейно или сканировать со скоростью $5\cdot 10^4\text{ мкм/с}$. Этот тонкий микропучок может использоваться для микрообработки, легирования и экспонирования резиста. С его помощью можно получить разрешение на уровне $10\text{—}50\text{ нм}$, что не достижимо никакими другими методами литографии.

Для того чтобы проэкспонировать слой резиста толщиной $0,5\text{—}1\text{ мкм}$, ионы в пучке должны обладать энергией более 100 кэВ .

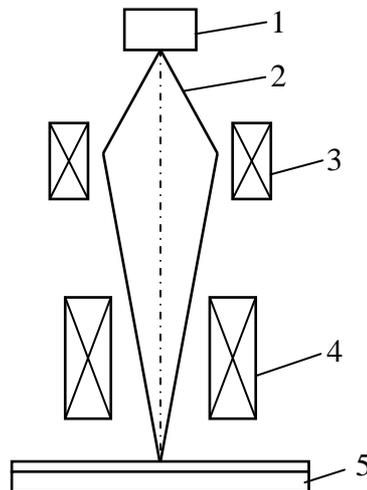


Рис. 12.6 — Схема экспонирования остросфокусированным ионным пучком:
 1 — источник ионов; 2 — ионный пучок;
 3 — фокусирующая система;
 4 — управляющая система; 5 — подложка

Получение ионной проекции изображения. В ионно-проекционной системе ИЛЛ ионы в виде пучка извлекаются из источника, проходят через конденсорную систему, зазоры в ионошаблоне-маске, затем через электростатическую линзу, которая формирует уменьшенное (10:1) изображение маски на поверхности обрабатываемой пластины (рис. 12.7). Плотность ионного тока составляет $0,5—1 \text{ mA/cm}^2$, диапазон энергий $30—100 \text{ кэВ}$, яркость $10^2 \text{ A/cm}^2 \text{ ср}$. Процесс ИЛЛ в данном случае представляет собой последовательное мультиплицирование уменьшенного изображения маски по всей площади подложки. Маска изготавливается из металлической фольги. Суммарная абберация уменьшающих линз на всей обрабатываемой площади не превышает $0,05 \text{ мкм}$, что обеспечивает разрешение проекционной системы около $0,2 \text{ мкм}$.

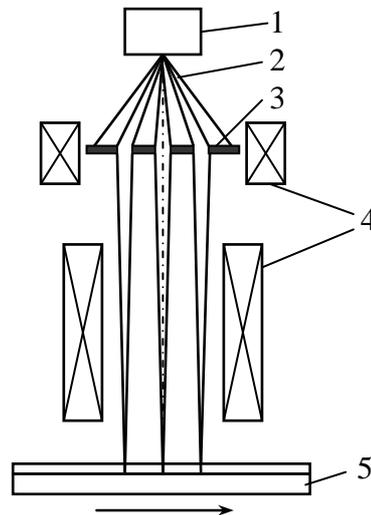


Рис. 12.7 — Схема модульного проекционного экспонирования с уменьшением изображения на шаблоне:
1 — источник ионов; 2 — ионный пучок; 3 — шаблон с отверстиями; 4 — фокусирующая система; 5 — подложка

Использование радиационных дефектов. Ионными пучками можно получать рисунок без использования резистов, создавая радиационные дефекты на облученных участках подложки.

Для облученных ионами (протонами) участков кремния, диоксида кремния и других материалов характерно локальное увеличение скорости травления и окисления, что аналогично радиационно-стимулированной диффузии. Можно создавать профили концентрации дефектов, имеющие экспоненциальный характер

по глубине. Фокусировка пучка протонов и изменение его параметров позволяет регулировать наклон экспоненты, а также получать профили, близкие к прямоугольным.

После облучения ионами скорость травления SiO_2 на Si возрастает более чем в пять раз.

12.4 Контрольные вопросы

1. В чем сущность эллионных методов литографии?
2. В чем особенности электронно-лучевой литографии?
3. Каков механизм экспонирования при сканирующей электронно-лучевой литографии?
4. Каков механизм экспонирования при использовании проекционной электронно-лучевой литографии?
5. Какую разрешающую способность обеспечивает электронно-лучевая литография?
6. В чем особенности экспонирования электронорезистов?
7. В чем сущность механизма рентгеновской литографии?
8. В чем достоинства и недостатки рентгеновской литографии?
9. Что такое синхротронное излучение и каковы его достоинства?
10. В чем особенности ионно-лучевой литографии?
11. Пояснить, почему при ионно-лучевой литографии можно обойтись без шаблона?
12. Пояснить механизм получения изображения в ионно-проекционной системе.
13. Каковы преимущества ионно-лучевой литографии?
14. Как с помощью ионных лучей получить топологический рисунок без использования резистов?
15. Сравнить все методы литографии по их разрешающей способности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в учебном пособии примеры физико-химических процессов легирования полупроводниковых материалов, очистки и травления поверхностей, формирования защитных и проводящих пленок, а также литографических процессов относятся в основном к производству полупроводниковых интегральных микросхем и не охватывают всего многообразия направлений технологии производства электронных систем.

Во многих технологических процессах, используемых в промышленной практике, реализуются сложные сочетания нескольких физико-химических процессов (плазмо-химические, электронно-лучевые, фотолитографические, электрохимические, химические, реакционно-диффузионные и др.). Комплексное описание и анализ таких процессов представляет собой весьма сложную задачу. Решить ее помогает разбиение процессов на элементарные, последовательный анализ которых можно осуществлять в рамках физико-химических закономерностей, изложенных в данном курсе.

Главными направлениями развития физико-химических процессов в технологии электронных систем следует считать дальнейшее совершенствование плазменных и плазмохимических, ионно-имплантационных, фото-, электронно-, ионно-лучевых, рентгеновских литографических методов обработки. Очевидно, что получают свое дальнейшее развитие такие прогрессивные технологические процессы, как молекулярно-лучевая эпитаксия, ионное легирование, лазерный отжиг и фрезирование, получение пленок в вакууме, ионно-лучевая литография.

Тенденция перевода производства ИМС с высокой степенью интеграции на «сухие» технологические процессы и процессы в вакууме связана не только с их возможностями получения малых размеров элементов, но и с необходимостью интеграции самой технологии, т.е. с созданием технологии, позволяющей совмещать различные по своей физико-химической природе процессы как «по времени» их протекания (групповая технология), так и «по месту» в едином технологическом объеме.

Решение этих проблем позволит создать в дальнейшем более совершенные и эффективные технологии производства радиоэлектронных и электронно-вычислительных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аброян А.И., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. — М.: Высшая школа, 1984.
2. Аваев И.А., Наумов Ю.С., Фролкин В.Т. Основы микроэлектроники: Учебное пособие для вузов. — М.: Радио и связь, 1991.
3. Барыкин А.А., Сидоров В.Г. Физико-технологические основы электроники. — СПб.: Издательство «Лань», 2001.
4. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии: Пер. с англ. / Под ред. А.В. Шальнова. — М.: Мир, 1985.
5. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник. — М.: Радио и связь, 1991.
6. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. — М.: Энергоатомиздат, 1989.
7. Иванов-Есипович Н.К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. — М.: Высшая школа, 1979.
8. Кондратов А.В., Потапенко А.А. Термическое испарение в вакууме при производстве изделий радиоэлектроники. — М.: Радио и связь, 1986.
9. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. — М.: Высшая школа, 1986.
10. Малышева И.А. Технология производства интегральных микросхем: Учебник для техникумов. — М.: Радио и связь, 1991.
11. Мартынов В.В., Базарова Т.Г. Литографические процессы. — М.: Высшая школа, 1980.
12. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. — М.: Высшая школа, 1989.
13. Моряков О.С. Элионная обработка. — М.: Высшая школа, 1990.
14. Никифорова-Денисова С.И., Любушкин Е.Г. Термические процессы. — М.: Высшая школа, 1989.
15. Парфенов О.Д. Технология микросхем. — М.: Высшая школа, 1986.

16. Попов В.Ф., Горин Ю.А. Процессы и установки электронно-ионной технологии. — М.: Высшая школа, 1988.
17. Плазменная технология в производстве СБИС: Пер. с англ. / Под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. — М.: Мир, 1987.
18. Пресс Ф.П. Фотолитографические методы в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. — М.: Советское радио, 1978.
19. Симонов В.В. и др. Оборудование ионной имплантации. — М.: Радио и связь, 1988.
20. Сугано Т. и др. Введение в микроэлектронику: Пер. с японского. — М.: Мир, 1988.
21. Технология тонких пленок: Справочник. Т. 1 и 2: Пер. с англ. / Под ред. Л. Майсела, Р. Глэнга. — М.: Сов. Радио, 1977.
22. Технология ионного легирования: Пер. с япон. / Под ред. С. Намби. — М.: Сов.радио, 1974.
23. Углов А.А. Адгезионная способность пленок. — М.: Радио и связь, 1987.
24. Черняев В.А. Физико-химические процессы в технологии РЭА. — М.: Высшая школа, 1987.
25. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. — М.: Радио и связь, 1987.
26. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. — М.: Metallургия, 1979.
27. Электронно-лучевая технология в изготовлении микроэлектронных приборов: Пер. с англ. / Под ред. Дж.Брюэра. — М.: Радио и связь, 1984.