

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение  
высшего образования  
«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ  
ФОТОНИКИ И ОПТОИНФОРМАТИКИ**

Учебное пособие

для студентов направления  
«Фотоника и оптоинформатика»

2019

## **Орликов Леонид Николаевич.**

Физические основы нанотехнологий фотоники и оптоинформатики: Учебное пособие для студентов направления «Фотоника и оптоинформатика» / Л. Н. Орликов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра электронных приборов. - Томск: ТУСУР, 2019. - 94 с.

В пособии основное внимание уделено, свойствам, технологии получения и применению основных видов материалов фотоники и оптоинформатики. Освещены общие вопросы физики и химии нанопорошков и наноматериалов. Рассмотрены также некоторые виды наноматериалов и наноструктурированных покрытий. Представлены некоторые исследования инженеров и ученых в области кластеров, нанотрубок и наноустройств.

Пособие предназначено для студентов очной и заочной форм, обучающихся по направлению «Фотоника и оптоинформатика» по дисциплине «Физические основы нанотехнологий фотоники и оптоинформатики»

© Орликов Леонид Николаевич, 2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение  
высшего образования  
«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»

Кафедра электронных приборов

УТВЕРЖДАЮ  
Зав.кафедрой ЭП  
\_\_\_\_\_ С.М. Шандаров  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ  
ФОТОНИКИ И ОПТОИНФОРМАТИКИ**

Учебное пособие

для студентов направления – Фотоника и оптоинформатика

Разработчик  
д-р техн. наук, проф.каф.ЭП  
\_\_\_\_\_ Л.Н.Орликов  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

2019

## Содержание

1	Основные определения и физические основы нанотехнологий фотоники.....	6
1.1	Введение .....	6
1.2	Понятие наноструктур и история их развития.....	7
1.3	Классификация наноматериалов .....	9
1.4	Периоды кристаллической решетки наночастиц.....	11
1.5	Оптические свойства наночастиц.....	11
1.6	Фуллерены, как материалы нанoeлектроники .....	13
1.7	Оптоэлектронные и акустоэлектронные элементы .....	13
1.8	Некоторые характеристики оптоэлектронных элементов .....	15
1.9	Эффекты, реализуемые на опто и акустоэлектронных элементах.....	16
1.10	Теория и технология изготовления одноэлектронного квантового транзистора .....	18
1.11	Безмасляные вакуумные системы для роста квантоворазмерных структур .....	21
2	Эпитаксия, нанесение металлов и диэлектриков.....	24
2.1	Понятие эпитаксии, виды эпитаксий .....	24
2.2	МОС-гидридная эпитаксия.....	25
2.3	Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ).....	26
2.4	Кинетика процесса молекулярно-лучевой эпитаксии.....	27
2.5	Теория формирования эпитаксиальной пленки по Френкелю .....	33
2.6	Теория формирования пленки по Н.Н. Семенову.....	33
2.7	Фазовая диаграмма процесса роста эпитаксиальных пленок.....	34
2.8	Особенности легирования структур в процессе при МЛЭ .....	36
2.9	Контроль параметров роста эпитаксиальных структур .....	37
2.10	Растровая электронная микроскопия .....	41
2.11	Установки для молекулярно-лучевой эпитаксии.....	43
3	Литография .....	54
3.1	Общие понятия .....	54
3.2	Разрешающие возможности литографий.....	54
3.3	Фотолитография .....	55
3.4	Типовой литографический процесс.....	55
3.5	Выбор фоторезиста .....	56
3.6	Формирование фоторезистивного слоя .....	57
3.7	Процесс формирования изображения микросхемы.....	59
3.8	Заключительные этапы литографического процесса .....	62
3.9	Другие виды литографии.....	62
3.10	Нанолитография .....	66
4	Формирование периодических наноструктур в диэлектрических и полупроводниковых средах.....	70
4.1	Общие понятия .....	70
4.2	Последовательность операций при изготовлении транзистора по планарной технологии .....	71

4.3	Планарно-эпитаксиальная технология.....	72
4.4	Функциональные возможности планарной технологии.....	72
4.5	Технология легирования и имплантации примесей в планарной технологии .....	73
4.6	Технология изготовления акустоэлектронных элементов на поверхностных акустических волнах (технология ПАВ).....	75
4.7	Планарная технология изготовления СВЧ элементов.....	79
4.8	Кинетика синтеза нанослоев .....	80
4.9	Физико-химические процессы кинетики конденсации пленок.....	82
4.10	Кинетика формирования пленок на подложке.....	83
4.11	Поверхностные явления при проведении технологических операций.....	84
4.12	Применение теории межфазных взаимодействий при формировании высококачественных пленок .....	93
5	Заключение.....	96

# **1 Основные определения и физические основы нанотехнологий фотоники**

## **1.1 Введение**

Нанотехнология изучает так называемые нанообъекты размером приблизительно от 1 до 100 нм. Она родилась на стыке естественных наук, электронной и компьютерной техники, и получила интенсивное развитие в последние 15–20 лет. К нанообъектам относят одно и двумерные структуры. Если посредством определенных технологий нанообъекты (наночастицы) могут быть собраны в объемный макрообъект, или формируются внутри него, то говорят о создании объемных наноструктурных или наноструктурированных материалов. Нанотехнологии позволяют осуществить манипуляции с веществом на уровне точности нанометра, что означает возможность управления процессами в атомарном и молекулярном масштабе. На этом масштабном уровне стираются границы не только между естественными науками, но и между их прикладными или смежными разделами, такими как: материаловедение, механика, электроника, генетика и др.

Нанотехнологии объединяют самые разные науки и, по своей сути, относятся к междисциплинарным исследованиям. Возможность управления различными характеристиками вещества на нанометровом уровне подводит ученых к необычным сочетаниям миниатюрных компонентов и их использованию даже для имитации некоторых молекулярных процессов, напоминающих жизнедеятельность микробиологических объектов. Развитие нанотехнологий обещает огромные перспективы, прежде всего, в технике и медицине.

В последние десятилетия интерес к методам получения сверхмелкозернистых объемных и дисперсных материалов существенно вырос. Так как обнаружилось, что уменьшение размера структурных элементов – частиц, кристаллов, зерен – ниже некоторой пороговой величины может приводить к заметному изменению их свойств. Такие эффекты появляются, когда средний размер кристаллических зерен не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо наблюдаются, когда размер зерен менее 100 нм. Изучение свойств сверхмелкозернистых материалов требует учета не только их состава и структуры, но и дисперсности.

Эти размеры соизмеримы с характерным масштабом того или иного физического явления (длина пробега электронов, длина волны упругих колебаний, размер магнитного домена и др.) и позволяют оценивать уникально большой вклад поверхностной энергии в суммарную свободную энергию частицы. Малый размер зерен обуславливает большую развитость и протяженность межзёренных границ, которые при размере зерна от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50 % атомов нанокристаллического твердого тела. Это, в свою очередь, определяет комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества за счет увеличения доли вклада поверхности в общие свойства

системы. В результате нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов, а уменьшение размера зерна рассматривается как эффективный метод изменения свойств материала. Имеются убедительные доказательства существенного влияния дисперсности вещества на характер протекания физических и химических процессов, физические и механические свойства материалов. Например, наноматериалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на пять–шесть порядков превосходящей диффузию в обычных поликристаллических материалах.

Однако наноматериалы как метастабильные твердые тела в настоящее время не имеют общего теоретического описания, касающегося термодинамики, наноструктуры, строения межзеренных границ и их атомной плотности, наличие нанопор и их влияния на свойства. Тем более, что практика создания наноматериалов находится в самом начале своего развития. Суспензии металлических наночастиц (обычно меди, железа или его сплавов), размером от 30 нм до 1–2 мкм, используются как присадки к моторным маслам для уменьшения износа деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы.

Малые частицы и наноразмерные элементы используются для производства различных авиационных материалов. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью. Например, нити графита имеют прочность в 10 раз выше, чем прочность стальной проволоки. Благодаря этому, они используются в качестве наполнителя легких композиционных материалов аэрокосмического применения.

## **1.2 Понятие наноструктур и история их развития**

Между макроуровнем материала, описываемым теориями сплошной среды, и атомным уровнем, подчиняющимся законам квантовой механики, находится промежуточный наноструктурный уровень описания материала. Нанотехнологии позволяют конструировать (собирать) материалы или изделия из атомов и молекул, так называемая, самосборка. Под термином «нанотехнология» понимают методы создания материалов с нанометровыми размерами структурных составляющих и объектов, имеющих нанометровые размеры. Посредством нанотехнологий вещество переводится в нанокристаллическое или наноструктурированное состояние, в котором характерные геометрические размеры структурных элементов соизмеримы с тем или иным характерным масштабом физического явления, что приводит к качественному изменению свойств вещества. Термин «нанотехнология» впервые использован в 1974 г. Японским ученым Н. Танигучи применительно к

обработке с высокой точностью хрупких материалов. В 1981 г. немецкий ученый Г. Глейтер упомянул о возможности создания материалов с размерами зерен менее 100 нм, которые должны будут обладать уникальными свойствами.

В 1990 г. в компании IBM с помощью сканирующего туннельного микроскопа была сложена аббревиатура IBM из 35 атомов ксенона на плоскости (110) никелевого монокристалла, что блестяще подтвердило реальность идеи атомной архитектуры и продемонстрировало возможности нанотехнологии.

Г. Глейтером (1981 г.). Им же был введен термин «нанокристаллические материалы». Позже стали использоваться такие термины, как «наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозитные» и др. Главная роль, согласно этой концепции, была отведена поверхностям раздела (границам зерен) как фактору, позволяющему существенно изменить свойства твердых тел путем модификации структуры и электронного строения, а также за счет легирования химическими элементами независимо от размеров их атомов и типа химической связи. Г. Глейтером был также предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения и конденсации в вакууме. Это обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10–20 мм и толщиной до 0,1–0,5 мм. В нашей стране одна из первых работ по получению ультрадисперсных порошков никеля была опубликована в 1983 г., т. е. практически одновременно с работами Г. Глейтера под руководством В.Н. Лаповка и Л.И. Трусова.

Отмеченное М. Фарадеем изменение цвета в зависимости от размера частиц – едва ли не первый пример исследования размерных эффектов. (Например, цвет бабочки).

Широкий интерес, который проявляется к нанотехнологиям и наноматериалам в последнее время, обусловлен, по крайней мере, тремя обстоятельствами.

Во - первых, методы нанотехнологии позволяют получить принципиально новые устройства и материалы с характеристиками, значительно превосходящими их современный уровень, что весьма важно для интенсивного развития многих областей техники, биотехнологии, медицины, охраны окружающей среды, обороны и т. д.

Во-вторых, нанотехнология оказалась весьма широким междисциплинарным направлением, объединяющим специалистов в области физики, химии, материаловедения, биологии, медицины, технологии, наук о Земле, компьютерной техники, экономики, социологии и др.

В-третьих, решение проблем нанотехнологии выявило много пробелов как в фундаментальных, так и в технологических знаниях, что опять способствовало концентрации внимания научно - инженерного сообщества в этом направлении. Во многих странах (Россия, США, Объединенная Европа, Япония, Китай и др.) приняты национальные программы, предусматривающие интенсивное развитие нанотехнологических исследований и разработок.



Большое внимание уделяется и подготовке кадров. Обозначились приоритетные направления нанотехнологии, разрабатывающие новые перспективные методы, материалы и устройства:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;
- нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;
- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (терабитным) объемом памяти;
- новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки нанодвигателями);
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

Оборот мирового рынка продукции нанотехнологии в 2002 г. составлял около 300 млрд долл.

### 1.3 Классификация наноматериалов

По физической классификации наноматериалов предельные значения размеров структурных элементов для разных свойств и материалов не одинаковы. Для наноматериалов наблюдаются качественно новые эффекты, необычные свойства и процессы, обусловленные проявлением квантовых свойств вещества. Размерное квантование и другие эффекты проявляются для наноматериалов, размеры структурных элементов которых сравнимы с длинами дебройлевских волн электронов, фононов или экситонов.

Наиболее простое определение наноструктурных материалов связано с геометрическими размерами их структуры (рис. 1.1)

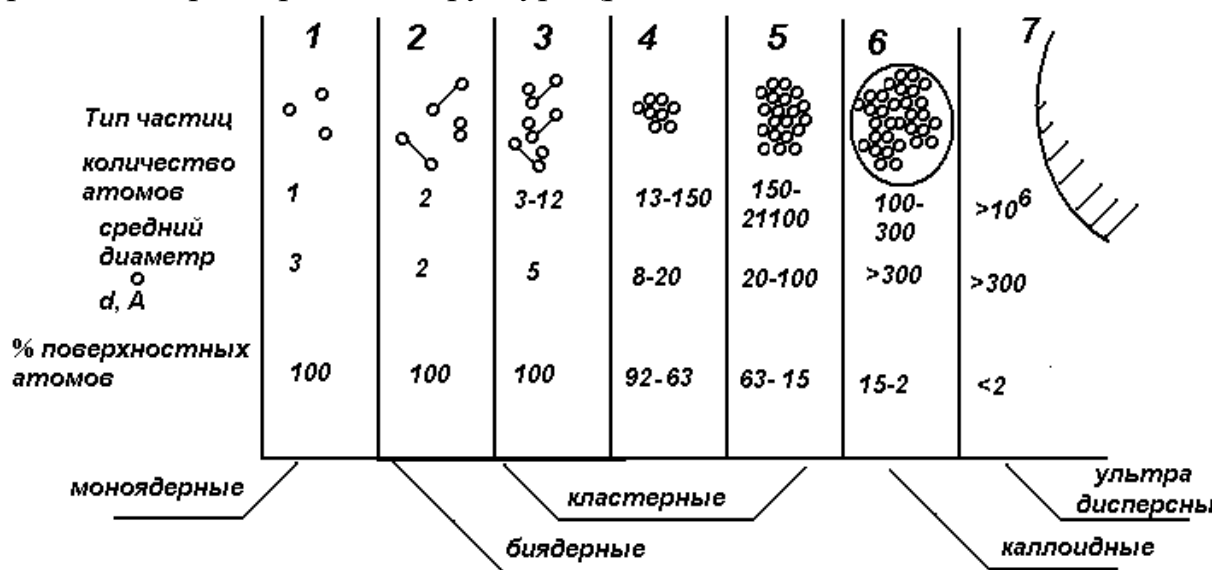


Рисунок 1.1– Ориентировочная шкала размеров наноструктурированных материалов

Материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называются наноструктурными (нанофазными, нанокристаллическими) материалами.

Первая категория включает материалы в виде наноразмерных частиц, тонких волокон и пленок, которые изолированы, нанесены на подложку или внедрены в матрицу. Материалы этой категории, полученные методами осаждения и конденсации, аэрозольными методами, используются, например, в полупроводниковой технике.

Вторая категория включает материалы, в которых наноструктура ограничивается тонким поверхностным слоем массивного материала. Для получения такого слоя используются разные методы, например ионная имплантация и лазерная обработка. Такие свойства поверхности, как коррозионная стойкость, твердость и износостойкость, значительно улучшаются за счет создания в них наноструктуры.

Третья категория включает массивные материалы с наноструктурой, которые можно разделить, в свою очередь, на два класса.

В первый входят материалы, атомная структура и/или химический состав которых меняются по объему материала на атомном уровне. К таким материалам относятся: стекла, гели, пересыщенные твердые растворы или имплантированные материалы (полученные, например, бомбардировкой ионами). Наноматериалы второго класса состоят из наноразмерных блоков (кристаллитов), которые могут различаться атомной структурой, кристаллографической ориентацией, химическим составом, и областей между соседними блоками (границы зерен). Таким образом, эти материалы являются структурно неоднородными в отличие от материалов первого класса – структурно-однородных. Вторую группу представляют наноструктурные материалы с кристаллитами, имеющими разный химический состав, например многослойные структуры.

В материалах третьей группы различается химический состав зерен и границ раздела. Материалы, в которых наноразмерные выделения (слои, волокна или равноосные кристаллиты) расположены в матрице другого химического состава, образуют четвертую группу. В эту группу входят упрочненные легированные сплавы.

Термин «атомный кластер» применяют для обозначения наночастиц, имеющих размеры менее 1 нм. Для наностержней и нанопроволок (одномерных нанообъектов) один из размеров на порядок превышает два других размера, находящихся в нанометровом диапазоне. К двумерным нанообъектам относят планарные структуры – нанодиски, тонкопленочные структуры, слои частиц и др., для которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне. Чем меньше размер структурного фрагмента материала (размер частицы, диаметр волокна, толщина слоя, размер зерна поликристалла) и ниже его температура, тем сильнее проявляются квантовые

свойства этого материала. Заметные изменения свойств наноматериалов наблюдаются при размерах структурных фрагментов менее 100 нм.

#### 1.4 Периоды кристаллической решетки наночастиц

Переход от массивных кристаллов к наночастицам сопровождается изменением межатомных расстояний и периодов кристаллической решетки. Наиболее вероятной причиной уменьшения периода решетки малых частиц, по сравнению с массивным веществом, является некомпенсированность межатомных связей атомов поверхности частиц, по сравнению с атомами, расположенными внутри нее, и, как следствие этого, сокращение расстояний между атомными плоскостями вблизи поверхности частицы, т. е. поверхностная релаксация.

Действительно, атом в поверхностном слое имеет меньше соседей, чем в объеме, и все они расположены по одну сторону от него, т. е. нарушено равновесие и симметрия в распределении сил и масс, а, следовательно, изменены равновесные межатомные расстояния, появились сдвиговые деформации, сглаживающие вершины и ребра. Поверхностная релаксация захватывает несколько поверхностных слоев и вызывает изменение объема частиц. Для наночастиц она максимальна на поверхности, уменьшается от поверхности к центру частицы и при некоторых условиях может быть осциллирующей. Необходимо заметить, что в зависимости от периодов решетки и размера кристалла поверхностная релаксация может не только уменьшать, но и увеличивать его объем.

#### 1.5 Оптические свойства наночастиц

При поглощении света тонкозернистыми пленками металлов в видимой части спектра появляются пики поглощения, отсутствующие у массивных металлов, если размер частиц меньше длины волны (10–15 нм).

Кроме того, наблюдается уменьшение поглощения при переходе из видимого в инфракрасный спектр

КВАНТОВАЯ ЯМА – это структура, у которой в одном направлении размер составляет несколько межатомных расстояний, а в двух других – макроскопическую величину. Структура квантовой ямы (рис.1.2) представляет собой «сэндвич», состоящий из тонкого моно слоя полупроводникового материала А, расположенного между двумя слоями другого полупроводника В.

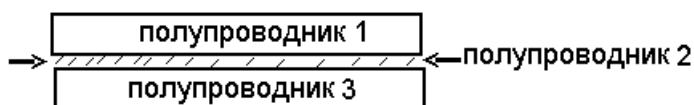


Рисунок 1.2 - Схема квантовой ямы

Квантовая яма представляет собой минимальный потенциальный барьер, резонансные условия которого контролируются третьим электродом. Существуют более сложные структуры из периодически повторяющихся слоев В/А/В/А... Такие структуры называются многократно повторяющимися квантовыми ямами.

Первыми приборами на квантовых ямах явились ТУННЕЛЬНЫЕ ТРАНЗИСТОРЫ, представляющие собой двухбарьерный диод на квантовых ямах.

Если представить один бит как наличие или отсутствие одного электрона, то схема ПАМЯТИ ЕМКОСТЬЮ 100 Гб разместится в кристалле площадью 6 см<sup>2</sup>. Разработано семейство цифровых переключающих приборов на атомных и молекулярных шнурах.

Разработаны ЛОГИЧЕСКИЕ РЕЛЕЙНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НЕ – И, ИЛИ – ИЛИ, ДА – НЕТ. Размер такой структуры ~ 10 нм, а рабочая частота ~ 1012 Гц.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ – это структуры, у которых во всех трех направлениях размеры составляют несколько межатомных расстояний. Это гигантские молекулы из 10<sup>3</sup> – 10<sup>5</sup> атомов. (1 нм содержит не больше 100 атомов). Молекулы создаются из обычных неорганических материалов (Si, InP, CdSe, GaAs). Минимальный размер квантовой точки определяется размером D<sub>min</sub>, при котором хотя бы один электронный уровень существует в квантовой точке.

Квантовые точки получают методами КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ, когда молекулы не погребены внутри полупроводника, а свободны от натяжения. Рост и размер молекул можно контролировать. Их форма приближается к сферической. Например, гетероструктуры Si – Ge с квантовыми точками на два-три порядка имеют сечение фотопоглощения ( $2 \cdot 10^{-13}$  см<sup>-2</sup>) больше систем на арсениде галлия. Интенсивность фотолюминесценции растет с ростом числа нановключений. Это свидетельствует о перспективности использования систем с квантовыми точками для фотодетекторов.

КОЛЛОИДАЛЬНЫЕ ТОЧКИ – это скопления органических молекул, на которых формируются ионные соединения (CdS, CdSe, InP, GaP, InAs). Такие соединения имеют задержанные фазовые переходы и несколько возбужденных электронно-дырочных состояний. Часто часть оболочки заменяют неорганическими полупроводниками и получают системы «ядро – оболочка».

НАНОТРУБКИ И НАНОВОЛОКНА – это элементы в виде трубок или волокон, выполненные из углерода. Нанотрубки и нановолокна применяются как источники питания для наноэлементов, как элементы памяти, как элементы солнечных батарей. Диаметр трубок составляет 100-500 нм. Углеродные нанотрубки имеют свойство конгломерации, т. е. объединяются в пучки, далее в сетки и клубки. Углеродные волокна – являются перспективными материалами для элементов памяти.

**КВАНТОВЫЕ ПРОВОЛОКИ** – это структуры, у которых в двух направлениях размеры равны нескольким межатомным расстояниям, а в третьем – макроскопической величине.

**МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ** – представляют собой пленки с управляемым фазовым переходом на границе затвердевания. Например, материалы А/В с включениями InAs, GaAs, InP, GaP

### 1.6 Фуллерены, как материалы нанoeлектроники

Фуллерены – являются одним из перспективных наноматериалов на основе сферических молекул углерода C-60, получаемого в электродуговой плазме. Они названы по имени архитектора Бакминстера Фуллера). Это молекулы углерода C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>72</sub>. Форма молекул – полая объемная круглая клетка, закрученная в спираль и набранная из 20 шестиугольников для C<sub>60</sub>. Две другие модификации углерода – алмаз и графит. В центр клетки может помещаться атом примеси. В зависимости от количества примеси калия, рубидия и др. фуллерен C<sub>60</sub> ведет себя как диэлектрик, проводник, полупроводник и сверхпроводник.

#### Методы получения фуллеренов

**Химический метод.** При химическом методе получения фуллеренов бензол смешивают с сажей. Получается раствор красного или желтого цвета в зависимости от формы молекулы. Недостатки метода заключаются в малом выходе и неустойчивости процесса.

**Электрофизический метод.** Фуллерен может быть получен путем лазерного испарения графита в вакуум в пульсирующей струе гелия. Особенностью процесса является наличие сепаратора в виде воронки, отбирающей кластеры углерода из центральной части струи. В последнее время фуллерен получают путем электродугового распыления графитовых электродов. Выход продуктов составляет 10-20%. На рис. 1.3 представлена схема получения фуллеренов.

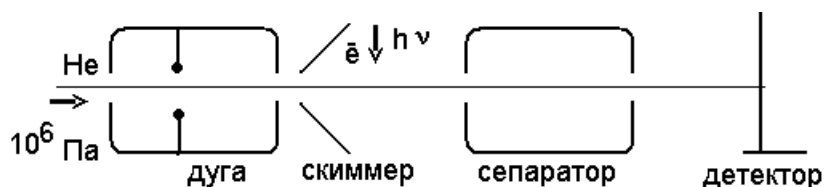


Рисунок 1.3– Схема получения фуллеренов

### 1.7 Оптоэлектронные и акустоэлектронные элементы

К оптоэлектронным элементам относятся пассивные и активные элементы интегральных микросхем, работа которых основана на свойствах оптического излучения, на взаимодействии излучений оптического и

радиочастотного диапазона. К таким элементам можно отнести световоды, элементы на поверхностных акустических волнах (ПАВ), волноводы, переключатели, разветвители и другие элементы микросхем и устройств.

Световоды служат для передачи оптической информации. Волноводы служат для преобразования и деления сигналов. Элементы на поверхностных акустических волнах (элементы ПАВ) служат для фильтрации, кодировки и преобразования сигналов. Акустоэлектронный элемент представляет собой подложку с активным волноводным слоем, в котором происходит взаимодействие оптического и СВЧ излучения. Такие устройства играют роль фильтров СВЧ, элементов кодирования сигналов. Основные параметры фильтров ПАВ: рабочая частота, полоса пропускания, вносимое затухание, температурная стабильность, искажения из-за эффектов второго порядка и т.п. – определяются в первую очередь, характеристиками материала звукопровода. Поэтому для каждой конструкции выбор материала звукопровода необходимо проводить, исходя из конкретных заданных характеристик фильтра и его предназначения.

Оптоэлектронные элементы состоят из подложки, покрытой стекловидным материалом и оптического слоя с полным внутренним отражением, по которому распространяется световое излучение. Световод и волновод представляют собой пару материалов с разным показателем преломления. Например, кварцевые стекла – (кварц – кварц), многокомпонентные стекла – (стекло – стекло) или стекло – полимер, (кварц – полимер). Акустоэлектронный элемент на поверхностных акустических волнах (ПАВ) представляет собой кристалл, на котором сформированы полоски пленки. При подаче высокочастотного излучения на пленку, на поверхности кристалла возникает поверхностная акустическая волна. При пропускании лазерного излучения вдоль кристалла, возникает взаимодействие акустической волны с лазерным излучением. На рис. 1.4 представлены некоторые оптоэлектронные элементы

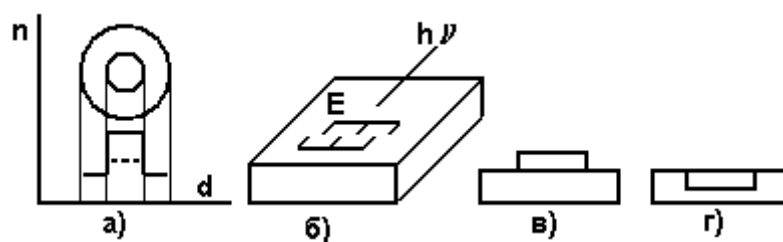


Рисунок 1.4 - Некоторые элементы оптоэлектроники: а) – световод, б) элемент ПАВ, в)– гребенчатый волновод, г) – полосковый планарный волновод с внедренным активным слоем.

Свет в волноводе и световоде распространяется благодаря полному внутреннему отражению от стенок сердцевины, покрытой оболочкой с меньшим показателем преломления, чем у материала сердцевины. Полимерные

световоды характеризуются высокой стойкостью против действия ионизирующих излучений, высокой пластичностью, прочностью, технологичностью.

Световоды удобнее изготавливать из полимеров, однако полимерные световоды имеют большие потери, чем световоды стекла. В полимерных световодах резко возрастает затухание при длинах волн 0,85..0,9 мкм за счет ионов  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$ . Диаметр сердцевины световода можно увеличить до 1 мм и выше, не опасаясь за их разрушение при изгибах. При растяжении световод удлиняется без обрыва. Полимерные световоды целесообразно применять в тяжелых условиях эксплуатации, где не требуется высокая скорость передачи информации. Защитное покрытие, которое наносят в процессе изготовления световодов, повышает их гибкость, прочность, однако не обеспечивает достаточной защиты от механических воздействий и влияния окружающей среды в процессе монтажа и эксплуатации. В настоящее время промышленные кабели имеют на волне 0,85 мкм затухание 3- 5 дБ/км, на волне 1,3 мкм ~ 2 дБ/км, а на волне 1,55 мкм — до 0,5 дБ/км. (Децибел – единица десятикратных потерь на отрезке длины).

В зависимости от типа световода полоса пропускания оптического кабеля: до 30 МГц — для многомодового световода; 100. .. 150 МГц — для градиентного и 500 МГц — для одномодового.

## 1.8 Некоторые характеристики оптоэлектронных элементов

Световой луч – это электромагнитная волна с магнитной ( $H$ ) и перпендикулярной электрической ( $E$ ) составляющей. Обыкновенный луч – это луч, отражающийся по классическим законам оптики ( $H$ - волна). Необыкновенный луч – это поляризованный луч, который может частично проникать вглубь материала и отражаться из глубины материала. По одному световоду можно передать одновременно ограниченное число электромагнитных волн, каждая из которых соответствует лучам, распространяющимся по траекториям, образующим различные углы с осью световода. Такие волны (пучки световых лучей), а также траектории и направления их распространения, называют модами. Мода – это излучение, проходящее по волноводу и оставшееся после интерференции.

Различают одномодовые и многомодовые световоды и волноводы. Различают световоды и волноводы со ступенчатым профилем показателя преломления и градиентные – у которых показатель преломления сердцевины уменьшается от центра к периферии. Число мод, формируемых градиентными приборами меньше числа мод, формируемых ступенчатыми, однако градиентные приборы создают меньшие искажения передаваемого сигнала. В градиентных приборах скорость передачи сигнала увеличивается по мере уменьшения показателя преломления. Физически наличие ограниченного дискретного числа мод можно объяснить тем, что через световод проходят

только те волны, которые, отражаясь, совпадают по фазе (модовая дисперсия). Остальные же сигналы, вследствие интерференции затухают и к приемнику не проходят. Это приводит к снижению пропускной способности световода, поскольку необходимо обеспечить задержку последующего сигнала на время прохождения первоначального сигнала.

Кроме модовой дисперсии, существуют материальная и волноводная дисперсии, также ограничивающие пропускную способность световодов и волноводов. Материальная дисперсия состоит в том, что показатель преломления сердцевины зависит от длины волны. Волноводная дисперсия возникает в одномодовых световодах и волноводах. Это связано с тем, что вследствие интерференции преобладает одна мода, способная к распространению.

### 1.9 Эффекты, реализуемые на опто и акустоэлектронных элементах

**ПЬЕЗОЭФФЕКТ** – это явление появления ЭДС при деформации кристалла.

**ПИРОЭФФЕКТ** – это явление появления ЭДС при нагревании кристалла.

**ФОТОУПРУГИЙ ЭФФЕКТ** – это появление пространственно неоднородных электрических полей и упругих деформаций под действием света.

**ПЕРЕКЛЮЧАЮЩИЙ ЭФФЕКТ** – это эффект изменения показателя преломления под действием ПРИЛОЖЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО поля. На этом эффекте построены электрооптические модуляторы и переключатели. В общем случае этот эффект является анизотропным и имеет как линейную (эффект Погкельса), так и нелинейную (эффект Керра) составляющие.

**ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ** – это явление изменения показателя преломления кристалла в электрическом поле (эффект Керра). (Электронно- оптический коэффициент имеет порядок  $\gamma = 10^{-12}$  м/В).

**ЭФФЕКТ ПОГКЕЛЬСА** – уменьшение показателя преломления под действием электрического поля ( $E \sim 10$  кВ/см).

**ЭФФЕКТ КЕРРА** – нелинейное уменьшение показателя преломления под действием электрического поля

**ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ЭФФЕКТ** – это явление увеличения коэффициента поглощения под действием света.

**АКУСТООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ** – это изменение показателя преломления, вызванное механическими напряжениями, наводимыми акустической волной. Акустооптический эффект используется для построения высокочастотных модуляторов.

**ФОТОРЕФРАКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ** – изменение показателя преломления под действием света. С помощью эффекта фоторефракции возможно проводить запись и хранение оптической информации в виде голограмм.



**ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ** – это эффект появления токов по кристаллу при напряженностях  $E \sim 10$  кВ/см и более, приводящие к изменению амплитуды световых пучков, обращению волнового фронта. Ток фотогальванического эффекта создается небольшой группой фотовозбужденных носителей.

**ЭФФЕКТ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СОЛИТОНОВ** – это эффект возникновения локальных областей неоднородности светового потока, вызванный прохождением лазерного излучения через вещество. Солитоны используются для переключения и обработки оптической информации.

**ЭФФЕКТ ДВУХПУЧКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ** – это эффект управления световым потоком малой интенсивности световым потоком опорной световой волны. Такое двухпучковое взаимодействие перспективно для построения различных оптоэлектронных приборов (например световых усилителей, генераторов).

**ЭФФЕКТ САМОФОКУСИРОВКИ** светового пучка – это эффект, проявляющийся при вращении плоскости поляризации под действием электрического поля или световой волны.

**ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ** – это эффект «подавления» оптической активности кристаллов вращением плоскости поляризации под действием электрического поля или световой волны.

**ЭФФЕКТ САМОИСКРИВЛЕНИЯ** и изменения формы пучка – это эффект, возникающий при изменении ориентации кристалла относительно компоненты поляризации света. Ориентацией кристаллографических осей можно управлять величиной самоискривления траектории и формы пучка.

**ЭФФЕКТ ШУБНИКОВА-ДЕ ГАЗА** – это эффект осцилляции коэффициентов отражения и пропускания зондирующего излучения в низкоразмерных структурах GaAs/AlGaAs, содержащих квантовые ямы.

**НЕЛИНЕЙНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ** – это серия эффектов, связанных с зависимостью показателя преломления от интенсивности света. К ним относятся: искривление траектории, эволюция поперечного распределения интенсивности, суперпозиция (сложение или вычитание интенсивностей), самофокусировка, десамофокусировка, самомодуляция. Нелинейные эффекты начинают проявляться при больших интенсивностях оптического излучения (несколько микроватт на квадратный сантиметр). Это позволяет рассматривать фоторефрактивные кристаллы как перспективные среды для создания нелинейно- оптических устройств обработки информации в устройствах динамической голографии. Наиболее сильно нелинейные эффекты выражены в кристаллах силленитов с большими электронно- оптическими коэффициентами (BaTiO<sub>3</sub>, стронций – бариевый ниобат). Кубические кристаллы класса симметрии 23 имеют значительное удельное вращение плоскости поляризации. (От 6 град/мм в Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> до 22 град/мм Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> и Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>). Локальная нелинейность в этих кристаллах усиливается под действием электрического поля.

В настоящее время обнаруживаются новые эффекты, которые находятся на стадии изучения.

### 1.10 Теория и технология изготовления одноэлектронного квантового транзистора

В одноэлектронных приборах реализуется принцип размерного квантования энергии в присутствии квантовой точки. Принципиальная схема одноэлектронного транзистора представлена на рис.1.5.

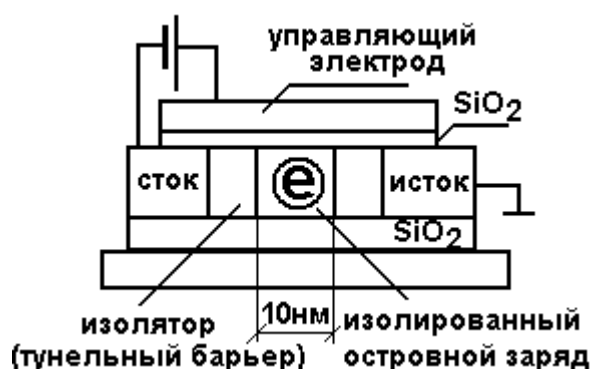


Рисунок 1.5 - Схема одноэлектронного транзистора

Теория одноэлектронного транзистора предложена К.К. Лихаревым в приближении, что энергию  $E$  туннельного перехода между двумя металлическими контактами можно рассмотреть как энергию конденсатора  $C$ .

$$E = \frac{Q^2}{2C}, \quad (1.1)$$

где  $Q$  – заряд на обкладках конденсатора;  $C$  – емкость системы.

Так как заряд электрона – дискретная величина, минимальное значение изменения энергии  $\Delta E$  составит:

$$\Delta E = \frac{e^2}{2C}. \quad (1.2)$$

Для наблюдения квантовых эффектов необходимо, чтобы минимальное изменение энергии было больше температурных флуктуаций:

$$\Delta E \gg kT, \quad (1.3)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана

Кроме того, это изменение должно превышать квантовые флуктуации:

$$\Delta E \gg \frac{hG}{C}, \quad (1.4)$$

где  $G$  – проводимость туннельного перехода.

Для реализации квантовых эффектов необходимо, чтобы проводимость туннельного перехода была велика, т.е

$$G \ll R^{-1}, \quad (1.5)$$

где  $R = \frac{h}{4e^2} = 6,45$  кОм – квантовое сопротивление.

Одно из важнейших предположений теории одноэлектронного туннелирования состоит в том, что начальный заряд на туннельном переходе  $Q$  может быть отличным от нуля и принимать значения не кратные числу

электронов, а от  $-\frac{e}{2}$  до  $+\frac{e}{2}$  (кратные спину – направлению вращения электрона). Для обеспечения туннелирования необходимо преодолеть силу

кулоновского отталкивания электронов для напряжения  $U = \frac{Q}{C}$  в пределах от  $-\frac{e}{2C}$  до  $+\frac{e}{2C}$ .

Эффект отсутствия тока при приложении напряжения называется эффектом кулоновской блокады. В этих условиях невозможно туннелирование из-за кулоновского отталкивания электронов. Напряжение, которое необходимо приложить к переходу для преодоления кулоновской блокады называют напряжением отсечки.

Конструкции одноэлектронных приборов весьма различны, однако их можно классифицировать по нескольким признакам.

По направлению протекания тока конструкции делятся на горизонтальные (латеральные) и вертикальные.

По способу формирования квантовой точки бывают приборы на постоянных и временных квантовых точках. Постоянная квантовая точка представляет собой кластер из металла или полупроводника. Временная квантовая точка создается в электронном газе путем приложения напряжения. Приборы на временных квантовых точках по способу формирования двумерного электронного газа делятся на инверсные и гетероструктурные. В инверсных приборах двумерный электронный газ образуется в приповерхностных инверсных каналах при наложении напряжения на прибор. В гетероструктурных приборах двумерный электронный газ сосредоточен на границе.

По количеству квантовых точек приборы могут быть нуль – (одноточечные), одно – (цепочка точек) и двумерные (массив точек).

По управляемости параметрами квантовых точек приборы делятся на неуправляемые (двухэлектродные) и управляемые (многоэлектродные), с

одним или несколькими затворами. Такие приборы могут работать при температурах около 77 К.

На рис.1.6 представлены схемы формирования одноэлектронного устройства памяти и одноэлектронного транзистора.

Реализация подобных одноэлектронных приборов проводится с использованием прецизионной литографии, сканирующей туннельной микроскопии. Такие приборы имеют достаточно большие размеры, но работают до температуры 28 К.



Рисунок 1.6 - а) схема формирования одноэлектронного устройства памяти, б) схема формирования одноэлектронного транзистора

Прибор изготавливается следующим образом. На поликристаллический Si наносится слой SiO<sub>2</sub>. При помощи электронной литографии и реактивного ионного травления формируют островок Si – SiO<sub>2</sub> высотой 30 нм (квантовая точка). Далее проводится термическое окисление для получения тонкого (2 нм) слоя оксида на боковой поверхности островка. Затем наносят еще один слой поликремния и формируют подводящие контакты (шириной 100 нм) методом литографии и ионного травления.

На рисунке 1.7 представлена схема квантового транзистора, управляемого лазерным излучением.

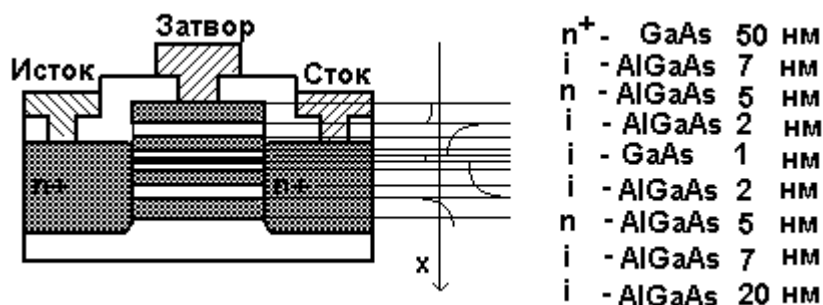


Рисунок 1.7 - Структура квантового транзистора и его зонная диаграмма

При нулевом напряжении затвор-исток для нормально закрытого транзистора выполняется условие  $V_G > V_B$ , где  $V_G$  – высота потенциального барьера затвор- канал;  $V_B$  – высота потенциального барьера канал- подложка. Для транзистора с характеристиками  $\lambda$ -типа  $V_G < V_B$ . Модуль разности напряжений

между барьерами (UG –UB) определяет наличие или отсутствие энергетических уровней в канале. При превышении напряжения более порогового, в канале появляются уровни и транзистор открывается. При дальнейшем изменении модуля разности энергетические уровни вытесняются из квантовой ямы и транзистор закрывается. Изменением процентного содержания алюминия и галлия меняют разновидности квантовых транзисторов и их передаточные характеристики.

### 1.11 Безмасляные вакуумные системы для роста квантоворазмерных структур

Существуют насосы специального вакуума с необходимой скоростью удаления газов и с минимальным количеством углеводородов в остаточном газе. На рис.1.8 (а) представлена схема многопластинчатого форвакуумного насоса типа НВП-6. Такие насосы при скорости откачки 3-6 м<sup>3</sup> /с создают вакуум 500- 1000 Па (5-10 мм рт.ст.) для ряда технологических целей. На рис. 1.8 (б) представлена схема водокольцевого насоса типа ВВН-3. Такой насос откачивает газ до давления 1 кПа (100 мм рт.ст.) вследствие эжектирующего эффекта, создаваемого вращением воды внутри насоса. Широкое распространение подобные насосы нашли для транспортировки сыпучих материалов. На рис. 1.8 (в) представлена схема двухроторного насоса типа ДВН-500. Подобный насос применяется для быстрого получения высокого вакуума (0,01 Па) при небольшом количестве углеводородов в остаточном газе. Такие насосы могут быть настроены на максимум скорости откачки в определенном диапазоне давлений. В числе особенностей подобных насосов следует отметить повышенный шум при их работе и необходимость форвакуумной откачки выхода насоса. На рис. 1.8 (г) представлена схема механического безмасляного эластомерного насоса. Срок службы таких насосов определяется прочностью эластичной трубки, по которой катаются ролики, а предельный вакуум удельным газовыделением эластомера.

В последнее время среди новых безмасляных насосов появились мембранные ротационные насосы с абсорбентами (например МР-40), насосы с фторопластовыми роторами. К недостаткам таких насосов относится небольшой предельный вакуум (~10-100 мм рт ст). Среди последних разработок следует отметить спиральные насосы фирмы FOSS, обеспечивающие вакуум до 1 Па.

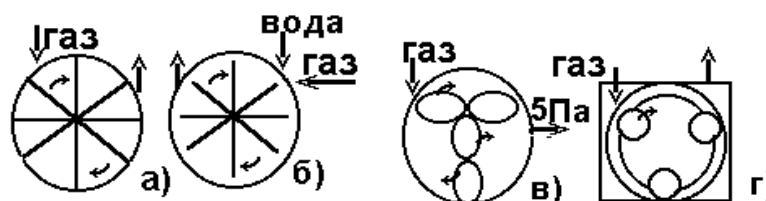


Рисунок 1.8 - Схемы механических безмасляных насосов

## Турбомолекулярные насосы

Потребность в быстром получении желаемого вакуума стимулировала развитие турбомолекулярных насосов. Насосы представляют собой систему расположенных в полости цилиндра дисков, которые вращаются со скоростью 16-80 тыс. об /мин. На рис.1.9 представлена схема насоса типа ТМН-3000 и фрагмент спектра остаточных газов на выходе насоса. Последние разработки этих насосов могут работать с атмосферного давления, перекрывают диффузионные насосы по скорости и диапазону давлений, имеют меньшие габариты и не требуют предварительной откачки. Настройка на начальное и конечное рабочее давление производится изменением расстояния между дисками. Распространение таких насосов сдерживается их высокой стоимостью.

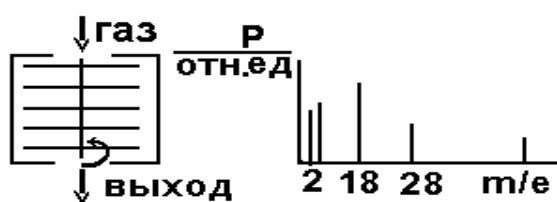


Рисунок 1.9 - Схема турбомолекулярного насоса и спектра остаточных газов на его выходе

## Криогенные насосы

Криогенные насосы используют принцип прилипания газов к холодным поверхностям. Они относятся к группе безмасляных насосов с огромными скоростями откачки. Насос содержит криопанель в виде медной перфорированной поверхности с трубками, по которым прокачивается жидкий азот или гелий. В ряде случаев насосы снабжены кассетами с цеолитовым адсорбентом для увеличения поверхности адсорбции. Использование криопанелей имеет свои особенности:

- 1) при повышении давления более 0,01 Па происходит интенсивный рост снега и инея, которые являются теплоизолятором, и препятствует работе криопанели;
- 2) с течением времени насосы требуют регенерации;
- 3) относительно мала скорость откачки легких газов (водорода, гелия, неона).

Достижением в области криогенных насосов являются двухтактные насосы с автономными холодильниками и регенераторами.

## Геттерные и электроразрядные насосы

Геттерные насосы работают на принципе поглощения газа парами испаряемого материала - геттера (чаще титана) с последующим химическим соединением газов с геттером и вмуровыванием в стенки корпуса насоса. Испарение геттера производится термическим нагревом (испарительные

насосы), в электрической дуге (электродуговые насосы), в электрическом разряде в магнитном поле (магнитные электроразрядные насосы). Такие насосы в большинстве случаев не имеют выхода для подключения за ними дополнительного откачного средства. Они служат для создания сверхвысокого вакуума ( $10^{-8}$  Па). Поэтому их скорость откачки должна быть согласована с остаточными газовыделениями в вакуумную камеру. На рис 1.10 представлены схемы электродугового (рис. 1.10 а) и магнитного электроразрядного (рис 1.10 б)) насоса типа НОРД 250. Давление запуска для электродугового насоса близко к атмосферному, для электроразрядного насоса -1 Па.

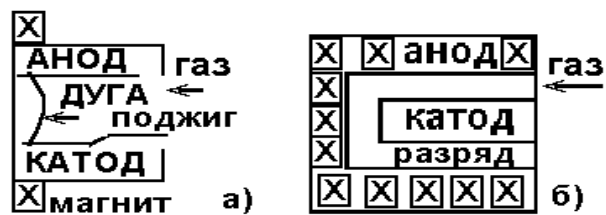


Рисунок 1.10 - Схема электродугового и электроразрядного насосов

### Герметичные вакуумнасосы - компрессоры

Герметичные вакуумнасосы- компрессоры (марки НВГ-1, ВКГ-25 и др.) применяются для перекачки дорогих чистых или агрессивных газов. Такие насосы обладают малой производительностью, имеют малые габариты. Перепад давления, создаваемый подобными насосами, составляет 0,1 - 2,5 атмосфер.

## 2 Эпитаксия, нанесение металлов и диэлектриков

### 2.1 Понятие эпитаксии, виды эпитаксий

Эпитаксия - это процесс получения высококачественной монокристаллической пленки. В таких пленках испытывают нужду новейшие электронные приборы полупроводниковой и лазерной техники, оптоэлектроники, вычислительной техники и многие другие. При толщине 2-25 мкм эпитаксиальные обладают металлической проводимостью (менее 100 ом на квадрат). С помощью прямого процесса напыления такие пленки получать затруднительно вследствие невозможности исключить неконтролируемые примеси в напыляемой пленке. Таких сверхтонких слоев толщиной от единиц до десятков нанометров с периодически изменяющимся химическим составом в одном электронном устройстве может быть значительное количество. Между слоями требуется создать четкую границу с резким изменением свойств от слоя к слою.

Столь сложные пленочные структуры, называемые сверхструктурами, получают в специальных установках методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

#### Виды эпитаксий

Различают газофазную эпитаксию, эпитаксию металлоорганических соединений (МОС-гидридную), хемозэпитаксия, молекулярно-лучевую (МЛЭ), эпитаксию из расплава солей, пересыщенных растворов и электролитов.

*Эпитаксия из расплава солей, пересыщенных растворов и электролитов.* Процесс такой эпитаксии представляет собой выдержку подложки в определенных растворах при определенной температуре. Примером такой эпитаксии может служить обработка кристаллов ниобата лития или танталата висмута в бензольной кислоте с целью формирования волноводной пленки.

*Хемозэпитаксия* – ориентированный рост пленки при химическом взаимодействии подложки с материалом пленки. Примером может быть окисление некоторых металлов, когда скорость диффузии катионов через пленку оксида выше скорости диффузии анионов. Вероятность образования бездефектного эпитаксиального слоя вследствие различия химических свойств по кристаллографическим направлениям в этой форме эпитаксии снижается.

#### *Газофазная эпитаксия*

Традиционно для получения и легирования эпитаксиальных пленок кремния используют набор поверхностных гетерогенных реакций в форвакууме при температурах около 1000 град С:





На рис. 2.1 представлена схема проведения традиционного процесса эпитаксии.

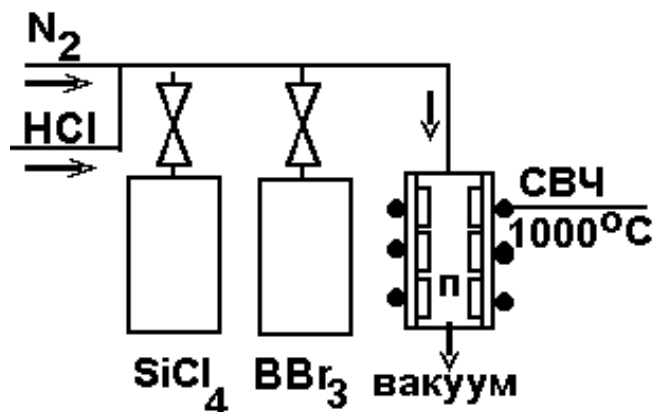


Рисунок 2.1 - Схема проведения традиционного процесса газофазной эпитаксии

Недостатки традиционной эпитаксии заключаются в следующем:

- жесткая взаимосвязь потока реагентов с температурой гетерогенной реакции;
- существует степень сегрегации поверхности (часть пленки всегда формируется поликристаллической);
- присутствуют диффузионные процессы из сформированной пленки в подложку вследствие высокой температуры.

Методы решения проблем заключаются в более высококачественном формировании пленок с последующей ориентацией слоев в виде кристаллической решетки. Такой процесс называется искусственной эпитаксией. Для его реализации необходим жидкий подслои из золота или специального полимера, (салол) в который напыляются пары для ориентации и формирования зародышей (“льдинок” кристалла) в сплошной монокристалл. На подложке с шагом 50 мкм желательно нанести базовый рельеф в виде сетки или канавок с углами, соответствующими типу кристаллической решетки кристаллизуемого материала. Затем пленку перекристаллизуют путем прогрева теплом, лазерным или электронным лучом.

Выращивание кристаллов на подложке из того же материала, что и подложка называется автоэпитаксией (например, Si-Si). Процесс роста кристаллов на инородной подложке называется гетероэпитаксией (например, Si- W).

## 2.2 МОС-гидридная эпитаксия

Такая эпитаксия во многом напоминает газофазную эпитаксию. Отличие состоит в том, что МОС-гидридная эпитаксия проводится при более низких

температурах, чем газофазная (700-800 град. С) с применением водородосодержащих компонент (например, аммиака). металлоорганические соединения, представляющие интерес для выращивания полупроводниковых слоев. Некоторые из них: – это триметилгаллий –  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ , триэтилгаллий –  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , триметилалюминий –  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , триметилиндий  $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ . В качестве газа – носителя используется чистый водород, или его смесь с азотом. металлоорганические соединения помещают в контейнеры, через которые пропускают водород при температуре, близкой к комнатной. непосредственно в реакторе температура среды поддерживается инфракрасными лампами. Широкое распространение получил метод роста из металлоорганических соединений при пониженном давлении.

### 2.3 Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Для изготовления новейших приборов (твердотельных носителей информации, лазеров, солнечных батарей и др.) перечисленные выше методы формирования пленок оказались непригодными. Например, для создания приборов на основе соединений типа АIII-BV потребовались структуры с периодическим потенциалом. Толщина слоя в структуре меньше, чем средняя длина пробега электрона.

Молекулярно-лучевая эпитаксия – это технологический процесс формирования пленок требуемого состава и структуры на кристаллической подложке из направленного потока молекул (или атомов) в условиях сверхвысокого вакуума. При конденсации молекул происходит слоевой рост пленки с последовательной застройкой каждого монослоя. В результате можно получить монокристаллическую пленку с атомно-гладкой поверхностью. Температура подложки должна поддерживаться оптимальной для миграции атомов по поверхности. В методе МЛЭ эта температура гораздо ниже, чем в процессах газовой эпитаксии и не превышает 450 градусов. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) является методом наращивания монокристаллических пленок в сверхвысоком вакууме на монокристаллическую подложку при использовании атомарных пучков элементов, составляющих полупроводниковый материал. В отличие от других методов, данный метод эпитаксиального наращивания позволяет проводить послойное легирование каждого атомного слоя выращиваемого материала. Метод также позволяет контролировать рост каждого атомарного слоя пленки непосредственно в ходе выращивания пленки (например, методом дифракции быстрых электронов).

Условия проведения процесса МЛЭ следующие. Для ориентированного роста кристаллов в напыляемой пленке необходимо выполнение нескольких условий:

- обеспечение сверхвысокого вакуума (менее  $10^{-7}$  Па);
- оптимальная температура подложки (для кремния 440 град С);

– необходима минимальная скорость осаждения пленки (до 10 нм/с). При большой скорости конденсации происходит интенсивное образование зародышей, сопровождаемое неупорядоченной кристаллизацией и аморфизацией пленки.

Процесс МЛЭ обеспечивает легирование пленки до высоких концентраций ( $10^{18}$ - $10^{19}$  см<sup>-3</sup>), малую взаимную диффузию элементов из соседних слоев и возможность выращивания многослойных монокристаллических пленок. Например, на поверхности пластины из арсенида галлия можно вырастить слои с частичным замещением атомов Ga атомами Al, т. е. получить пленку с составом  $Al_xGa_{1-x}As$ , где  $0.01 < x < 0.2$ . Легируя другие слои оловом, германием или магнием можно изменять тип проводимости растущей пленки. Следует отметить, что плотность дефектов упаковки и дислокаций, полученных МЛЭ, почти на порядок выше, чем при получении структур газозащитным осаждением.

## 2.4 Кинетика процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

### Теория кинетики процесса эпитаксии

Для высокого совершенства структуры эпитаксиального слоя необходима взаимная растворимость материалов подложки и пленки, а также определенная температура процесса, которая устанавливается по диаграмме состояния. Взаимодействие падающих на поверхность атомов с атомами подложки приводит к возникновению переходного эпитаксиального слоя. В этом случае наблюдается когерентный переход одной кристаллической решетки в другую. Качество эпитаксиальной пленки зависит от условий, возникающих на всех стадиях ее формирования.

На начальной стадии атомы из молекулярного потока адсорбируются на поверхности подложки. Адсорбция характеризуется понижением свободной энергии  $\Delta G$  и убылью энтропии  $\Delta S$  при изменении энтальпии  $\Delta H$ . Вследствие потери некоторых степеней свободы адсорбированными атомами. Из уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

следует, что энтальпия должна быть отрицательной, т.е. адсорбция – процесс экзотермический, всегда сопровождающийся выделением энергии.

Если вся поверхность покрывается атомами в один сплошной слой, то возникает мономолекулярная адсорбция.

На следующей стадии происходит проникновение атомов нарастающей фазы в объем материала подложки за счет диффузии, растворения, движения по стенкам капилляров и границам зерен. Этот процесс называется абсорбцией. Для активирования этого процесса необходимо затратить энергию. Абсорбция – процесс эндотермический. Неактивированную и полностью обратимую адсорбцию называют физической. Адсорбирующиеся атомы могут

образовывать химические связи с атомами с выделением энергии от 80 до 100 кДж/моль. Такой процесс называется хемосорбцией.

При приближении атома к поверхности, на него начинают действовать дальнедействующие силы притяжения: электростатические; индуцированные, возникающие при воздействии полярной и неполярной молекул, а также дисперсионные, проявляющиеся за счет индукционного дипольного взаимодействия и резонансные, действующие при обмене молекул фотонами.

На самой поверхности подложки начинают проявляться короткодействующие силы отталкивания.

В процессе МЛЭ на нейтральных подложках осаждаются обычно неполярные атомы, поэтому наиболее существенно проявляется третий тип сил – дисперсионные. Когда атом приближается к поверхности на малое расстояние и его волновая функция заметно перекрывается с функцией атомов подложки, существенными оказываются короткодействующие силы.

На рис. 2.2 представлены зависимости потенциальной энергии при адсорбции частиц. В зависимости от электронного состояния системы энергия взаимодействия будет описываться кривыми 1 и 2 (рис. 2.2, а) короткодействующих сил. При этом кривая 1 соответствует «антисвязывающим» состояниям, а кривая 2 – «связывающим». На больших расстояниях проявляются дальнедействующие силы притяжения Ван-дер-Ваальса, – энергия взаимодействия изменяется согласно кривой 3.

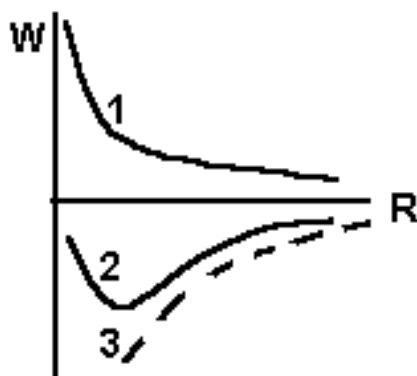


Рисунок 2.2 - Зависимость потенциальной энергии частиц от расстояния

Эта кривая описывает химическую адсорбцию. В результате хемосорбции возникает любая из трех основных химических связей: ионная, ковалентная или координационная. Система может находиться в «связывающем» или «антисвязывающем» электронном состоянии, и не может быть физической и химической адсорбции одновременно.

Наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост следующие:

- адсорбция составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;

- поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул;

- присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее;

термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку. На рис. 2.3 представлена модель роста структур в процессе МЛЭ.

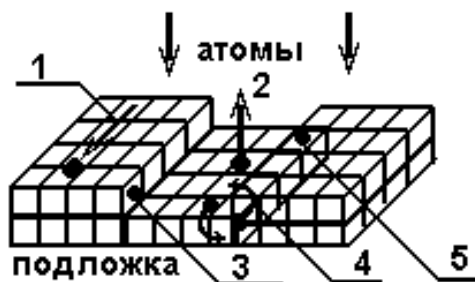


Рисунок 2.3 – Схема процессов при выращивании структур методом МЛЭ. 1 – поверхностная диффузия; 2 – десорбция; 3 – встраивание в решетку; 4 – обмен атомов; 5 – поверхностная агрегация (зародышеобразование)

На рисунке 2.3 поверхности подложки и растущего эпитаксиального слоя разделены на «кристаллические участки», с которыми взаимодействуют, поступающие на поверхность из молекулярных источников компоненты. Каждый участок поверхности представляет собой небольшой участок поверхности кристалла и характеризуется индивидуальной химической активностью. Конденсация на подложку нового материала из газовой фазы определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой. Число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади определяется соотношением:

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}}, \quad (2.4)$$

где  $P$  – давление паров;  $M$  – молекулярный вес частиц;  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура поверхности.

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального

роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Процессы на поверхности, сопровождающие эпитаксиальный рост при МЛЭ могут быть описаны количественно. Каждый из индивидуальных процессов, рассмотренных выше, характеризуется собственной энергией активации и может быть в первом приближении представлен экспоненциальным законом. Отражение от подложки (десорбция) происходит не сразу. Средняя продолжительность жизни молекулы или атома на поверхности равна:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_d / kT), \quad (2.5)$$

где  $E_d$  – энергия активации процесса десорбции,  $T_s$  – температура подложки.

На феноменологическом уровне различают три основных типа роста тонких эпитаксиальных пленок в зависимости от коэффициента покрытия подложки  $\theta$ . На рис. 2.4 представлены основные модели эпитаксиального роста: послойный (а), островковый (б), рост слоя с островками (в).

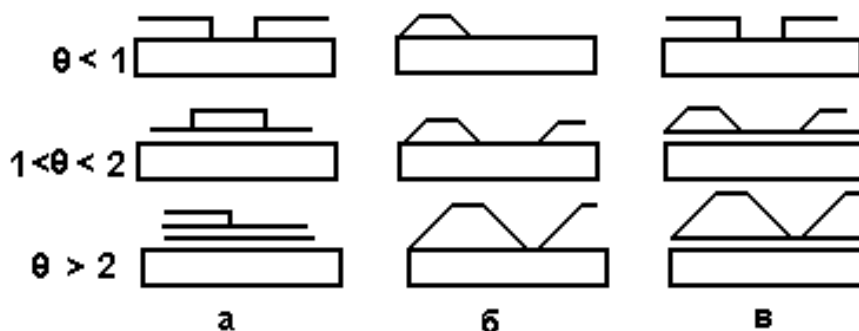


Рисунок 2.4 – Основные модели роста кристалла при эпитаксии; послойный (а), островковый (б), рост слоя с островками (в),  $\theta$ - коэффициента покрытия подложки  $\theta$

Послойный рост (layer-by-layer growth). При этом механизме роста каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve, FM). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

Островковый рост или рост Вольмера-Вебера (island growth, Vollmer-Weber, VW). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

Рост слоя с островками – это промежуточный механизм между первыми двумя механизмами. Это рост Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows), при котором первый слой полностью покрывает

поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму могут приводит многие факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом  $\delta_S$ , между пленкой и вакуумом  $\delta_F$  и между подложкой и пленкой  $\delta_{S/F}$ . (рис. 2.5). Коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности. Соответственно эти коэффициенты определяют силы поверхностного натяжения, действующие на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению сила  $dF$ , действующая на бесконечно малый элемент  $dl$  границы раздела двух сред.



Рисунок 2.5 – Схема, поясняющая механизм формирования пленки.

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума (рис.2.5) получим

$$dF = \delta dl$$

$$\delta_S = \delta_{S/F} + \delta_S \cos \varphi$$

где  $\varphi$  - краевой угол смачивания, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.

Если краевой угол равен нулю, то островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения:

$$dF = \delta dl$$

$$\delta_S \geq \delta_S + \delta_{S/F} .$$

Послойный рост выполняется при ( $\varphi=0$ ), если ( $\varphi>0$ ) реализуется механизм роста островков.

Для более полного вывода условий, при которых реализуется тот или иной механизм роста, необходимо учесть влияние на условие равновесия

между формируемой пленкой и подложкой газовой фазы в области роста пленки. Если молекулы адсорбата взаимодействуют друг с другом слабее, чем с подложкой, то имеет место послойный режим, а зародыши имеют форму диска, который растет преимущественно в ширину. При слабом взаимодействии с подложкой образуются куполообразные зародыши в форме полусферы (островковый рост).

Послойный режим обычно реализуется в системах с близкими параметрами решетки, например, металл-металл или при автоэпитаксии. Данный режим может нарушаться с увеличением числа слоев. В этом случае от слоя к слою нарастает несоответствие параметров решетки подложки и адсорбата, что приводит к островковому росту. Тогда имеет место промежуточный режим. Но условие близости не является достаточным для реализации послойного роста структур. Из экспериментальных данных следует, что в этом случае необходимо задание оптимальных внешних параметров (температуры подложки и молекулярного потока). При уходе от оптимальных условий фронт роста становится трехмерным.

Столкновение атома из молекулярного пучка с поверхностью подложки не всегда приводит к его адсорбции, атом может не задержаться долго на поверхности и десорбироваться. Для десорбции атома необходимо подвести энергию извне, поэтому десорбция – процесс активированный. Вероятность адсорбции на поверхностном центре характеризуется коэффициентом прилипания  $\alpha$ .

Скорость хемосорбции энергией активации  $E$  процесса коэффициентом заполнения поверхности ранее сорбированными атомами. Скорость хемосорбции  $U$  для однородной поверхности оценивается по выражению:

$$U = \frac{\alpha \cdot p}{\sqrt{2\pi M k T}} \cdot f(\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  – коэффициент прилипания;

$p$  – давление;

$M$  – молекулярная масса сорбируемой частицы;

$T$  – температура поверхности;

$k$  – постоянная Больцмана;

$f(\theta)$  – коэффициент заполнения поверхности.

Количество адсорбционных центров оценивается числом  $10^{15}$  см<sup>-2</sup>. При комнатной температуре хемосорбция одиночных атомов, например атомов паров металлов, у которых отсутствуют вращательные и колебательные движения, характеризуется коэффициентом  $\alpha \approx 0.1$ .



## 2.5 Теория формирования эпитаксиальной пленки по Френкелю

Согласно теории Френкеля поверхность можно представить в виде потенциального рельефа с чередующимися буграми и впадинами. В условиях динамического равновесия часть атомов десорбируется с поверхности, тогда как оставшиеся на ней могут мигрировать по впадинам. Они сталкиваются между собой, образуя комплексы из двух, трех атомов и более. Образование подобных комплексов сопровождается выделением энергии (увеличение глубины потенциальной впадины), поэтому последующее испарение и разъединение их затруднено. Следовательно, происходит процесс образования зародышей кристаллизации.

Если интенсивность поступления атомов на поверхность превысит некоторую критическую величину, то стационарное состояние адсорбированного слоя нарушается, плотность его непрерывно возрастает, т.е. происходит непрерывное образование пленки. Критическая интенсивность подачи атомов на подложку зависит от температуры ее поверхности:

$$I_{кр} = \frac{1}{4\delta_o\tau_o} \exp\left(\frac{E_o + \Delta E_1}{kT_{кр}}\right), \quad (2.7)$$

где  $\delta_o$  – эффективная площадь, занятая изолированным адсорбированным слоем;

$E_o$  – энергия десорбции атома;

$\Delta E_1$  – энергия связи атома с соседним адсорбированным атомом.

Основные выводы теории Френкеля сводятся к следующему.

Атомы мигрируют по поверхности в течение некоторого времени  $\tau$ ;

Мигрируя, атомы сталкиваются и образуют двумерные частицы;

Время жизни адсорбированного атома экспотенциально зависит от температуры подложки. Существует критическая интенсивность поступления атомов, выше которой наблюдается рост пленки. Такой механизм роста называется «пар – кристалл» (ПК)

## 2.6 Теория формирования пленки по Н.Н. Семенову

Другая теория формирования эпитаксиальной пленки была предложена Н.Н. Семеновым. Мигрирующие по поверхности атомы рассматриваются как двумерный газ, переходящий в двумерную жидкость. Жидкость затем кристаллизуется. По мере кристаллизации происходит наращивание моноатомных слоев. Такой механизм получил название «пар – жидкость» (ПЖ)

Двумерный газ характеризуется критическим давлением, ниже которого на поверхности должен быть разреженный газ, а выше – двумерная

моноатомная пленка жидкости. Критическое давление конденсации выражается зависимостью:

$$P_{кр} = D \exp\left(-\frac{E_{\partial} + \Delta g}{kT_{кр}}\right), \quad (2.8)$$

где  $E_{\partial}$  – теплота десорбции;  $\Delta g$  – теплота испарения двумерной жидкости;  $T_{кр}$  – критическая температура подложки,  $D$  – коэффициент конденсации.

Обе теории подтверждаются экспериментально.

## 2.7 Фазовая диаграмма процесса роста эпитаксиальных пленок

При определенной для выбранного вещества критической температуре один механизм конденсации сменяется другим. На рис. 2.6 представлен фрагмент фазовой диаграммы для висмута, на которой имеется область жидкой фазы «Ж», область пара – «П», область твердой фазы кристалла – «К», а также область тройной точки «А».

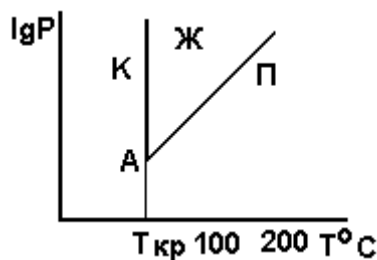


Рисунок 2.6 – Фазовая диаграмма равновесных состояний висмута

В зависимости от давления пара в молекулярном пучке –  $P$ , и температуры  $T$  реализуется механизм ПК (пар-кристалл) или ПЖ (пар-жидкость). Механизм ПЖ реализуется при давлениях выше тройной точки. На монокристаллических подложках сильнее проявляется ПК – механизм роста. Жидкая фаза неустойчива и кристаллизуется (переход ЖК). Но в конденсате остаются различные дефекты кристаллической структуры.

Согласно термодинамической теории зародышеобразования, система, в которой возникли критические зародыши со скоростью роста большей, чем скорость распада, должна обладать минимальной свободной энергией. Термодинамический подход справедлив для зародышей с большим числом (50-100). В этом случае устанавливается равновесие между паром и адсорбированными зародышами. При значительном времени жизни атомов на поверхности зародыши могут присоединяться друг к другу, мигрировать. Для начала образования пленки необходимо преобладание сорбции над десорбцией и фазовое превращение. Новая фаза образуется лишь в системах с

пересыщением. Относительное пересыщение характеризуется отношением давлений. Изменение химических потенциалов двух фаз в таком случае можно выразить через коэффициент пересыщения как

$$\Delta\mu = kT \ln(P_1 / P_2). \quad (2.9)$$

Для установления связи между радиусом сферического зародыша и давлением пара используют соотношение Гиббса — Томсона:

$$RT \ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2\delta V_m}{r_{кр}}, \quad (2.10)$$

где  $P_r$  — давление пара над зародышем в виде сферы с радиусом  $r$ ;  $P_\infty$  — равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости;  $V_m$  — молярный объем;  $r_{кр}$  — радиус критического зародыша;  $\delta$  — удельная поверхностная энергия. Как следует из анализа этого соотношения, для достижения малых значений  $r_{кр}$  следует использовать большие пересыщения. Оценки по вышеприведенной формуле дают значения  $r_{кр} \sim 1-10$  нм.

Если рассматривать возможные атомные модели зародышеобразования, то следует заметить, что при низких температурах подложек критический зародыш может рассматриваться как одиночный атом, но маловероятно, чтобы рост пленки в этих условиях был ориентированным. Ориентирование становится возможным при установлении стабильных двойных связей.

Для возникновения процесса эпитаксии необходимо, чтобы были соблюдены правила структурно-геометрического соответствия:

- 1) сетка атомных плоскостей осажденного вещества должна быть идентичной по форме и почти одинаковой по размерам кристаллической решетке поверхности подложки;
- 2) предельное отклонение периодов решеток не должно превышать 15%;
- 3) ионы осаждаемого на ионный кристалл вещества занимают места соответственно своей полярности.

В процессе нарастания слоев изменение периодов образующейся фазы может достигать десятков процентов. В плоскости срачивания разница периодов может приводить к упругой деформации (поверхностный псевдоморфизм). При значительном несоответствии периодов геометрическое различие ликвидируется возникновением дислокаций.

В зависимости от числа направлений, в которых наблюдается соответствие в ориентировках, регулярное сопряжение может быть одно-, дву- и трехмерным.

Итак, для проведения процесса эпитаксии необходимо физико-химическое взаимодействие поступающих на поверхность атомов с подложкой. В результате этого взаимодействия образуется переходный кристаллический слой, обеспечивающий постепенный переход одной решетки в другую. Для

получения высокого совершенства структуры необходимы взаимная растворимость веществ молекулярного потока и подложки и строго поддерживаемая в определенном интервале температура процесса. Этот интервал определяют по диаграмме состояний взаимодействующих веществ.

Часто в литературе рассматривают еще один механизм роста – статистическое осаждение. При этом механизме роста пленки атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения.

Структура эпитаксиального слоя будет определяться следующими условиями:

- 1) природой испаряемого вещества;
- 2) степенью чистоты подложки и ее микрорельефом;
- 3) температурой подложки;
- 4) соответствием структур пленки и подложки;
- 5) интенсивностью молекулярного потока;
- 6) составом и давлением остаточной газовой среды в рабочей камере;
- 7) углом падения молекулярного потока на поверхность;
- 8) толщиной эпитаксиальной пленки.

## **2.8 Особенности легирования структур в процессе при МЛЭ**

Одной из отличительных особенностей МЛЭ является контролируемая скорость роста пленки: приблизительно 1 моно слой/с или 1 мкм/час, что позволяет легко модулировать молекулярные пучки, попадающие на подложку, если время управления движением заслонки менее 1 секунды.

Легирование в процессе МЛЭ имеет несколько особенностей. По сравнению с эпитаксией из газовой фазы расширен выбор легирующих соединений, возможно управление профилем легирования. Легирующая примесь может быть как р-, так и n-типа. Возможны два способа легирования:

1) после испарения примесные атомы достигают поверхности и встраиваются в кристаллическую решетку. Наиболее часто применяемые примеси (As, N, В) испаряются или слишком быстро или слишком медленно для эффективного управления. В результате чаще прибегают к употреблению Sb, Ga или Al;

2) в другом способе легирования используется ионная имплантация. В этом случае применяются слаботочные (1 мкА) ионные пучки с малой энергией. Низкая энергия этого процесса позволяет внедрять примесь на небольшую глубину под поверхность растущего слоя, где она встраивается в кристаллическую решетку. Этот способ позволяет использовать такие примеси как В, Р и As.

## 2.9 Контроль параметров роста эпитаксиальных структур

Для наблюдения за ходом технологического процесса и управления им используют несколько видов анализа. При этом если в ходе процесса эпитаксии будет выявлен рост нежелательных структур или нарушение кристаллической решетки, можно остановить процесс или внести коррективы в режим нанесения пленки. Сложная комбинация методов контроля нужна для оперативного управления процессами МЛЭ с использованием ЭВМ.

Эллипсометрия – служит для измерения скорости роста пленки с использованием лазерного эллипсометра.

Дифрактометрия - это метод анализа химического состава (дифракция медленных электронов с энергией до 1,5 кэВ).

Для анализа типа и формы растущих кристаллов используется метод дифракции быстрых электронов с энергией 20-30 кэВ (ДБЭ).

Электронный пучок падает на кристаллическую поверхность под углом 1-2° (рис. 2.7). Пучок отражается от рядов кристалла и формирует на люминесцентном экране отражение (рефлекс) в виде световых точек или полос (тяжей). Расстояние между рефlekсами  $d$  связано с расстоянием  $a$  между рядами атомов (периодом) соотношением:

$$ad = L\lambda, \quad (2.11)$$

где:  $L$  – расстояние от образца до экрана;  $\lambda$  – длина волны де Бройля.

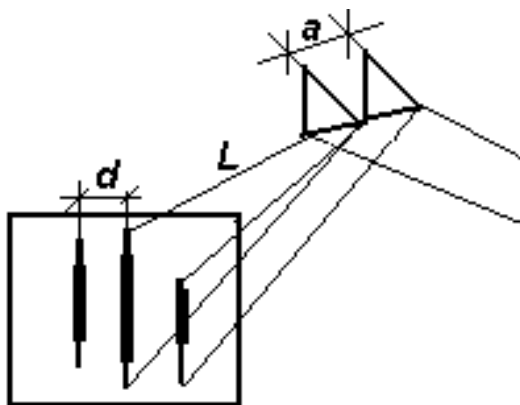


Рисунок 2.7 – Схема формирования рефлексов методом ДБЭ

В табл. 2.1 представлена расшифровка картины ДБЭ

Таблица 2.1 - Расшифровка картины ДБЭ

Вид картины	Свойства	Вид картины	Свойства
Диффузный фон	Аморфный материал	Полукольцо	Поликристалл
Толстый рефлекс	Грубая поверхность	Распад полосы в крупную сетку	Грубая поверхность
Ряды точек, тяжей	Монокристалл		
Тяжи вейером (линии Кикучи)	Высокое совершенство	Исчезание линий веера	Огрубление поверхности
Длинные тяжи	Большой зародыш	Узкие тяжи	Совершенная поверхность
V-образный рефлекс	Наложение от двойниковой упаковки		

Число тяжей совпадает со степенью совершенства.

ОЖЕ - спектрометрия идентифицирует химический состав поверхностного слоя толщиной 1-3 нм и определяется электронным оже-спектрометром с чувствительностью порядка  $10^{-3}$  монослоя. Водород и гелий не идентифицируются этим методом. Для проведения послойного оже-анализа используется ионная пушка, ускоренный поток ионов из которой фрезерует участок выращенной пленки перед оже-анализом.

В электронной оже-спектрометрии (ЭОС) измеряются энергия и количество оже-электронов с поверхности мишени в результате электронной бомбардировки. Оже-эффект связан с ионизацией атома при соударении первичного электрона с электроном внутренней оболочки атома (K,L,M,N...). За очень короткое время ( $10^{-14}$ - $10^{-16}$  с) происходит переход электрона с более высоких оболочек на образовавшуюся вакансию. Выделившаяся в результате такого перехода энергия может либо перейти в энергию  $\gamma$ -кванта (радиационный переход), либо перейти к электрону одной из внешних оболочек, который покидает атом и регистрируется как оже-электрон. Поскольку вероятность радиационного перехода растет с ростом атомного номера, как функция  $Z^4$ , вероятность эмиссии оже-электронов, соответственно, падает. Для легких элементов она составляет 95%, а для элементов с  $Z=70$  и выше – не превышает 10%.

Растровая оже-спектроскопия (РОС) позволяет изучать физические и химические свойства поверхности, осуществлять входной и выходной контроль полупроводниковых материалов, оценивать степень чистоты обработанных пластин и выполнять анализ отказов изделий электронной техники. Сочетая на одном приборе растровую электронную микроскопию (РЭМ) с электронной оже-спектроскопией (ЭОС), можно получать информацию, как о структуре, так и о химическом составе материала с очень высокой локальностью по глубине.

Основными элементами растрового оже-спектрометра являются электронная пушка, энергоанализатор электронов, вакуумная система и устройство сканирования первичным пучком электронов.

Электронная пушка формирует электронный зонд диаметром 5-50 мкм. Переход к малым диаметрам неизбежно сопровождается уменьшением силы тока зонда и снижением отношения сигнал/шум. С целью сохранения достаточной величины этого отношения приходится сужать рабочую полосу частот или же, что одно и то же, увеличивать время анализа элементарной площадки поверхности. Электронная оптика, обеспечивает диаметр пучка 0.005 - 0.01 мм при силе тока  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  А. Нестабильность силы тока пучка не превышает  $10^{-4}$  за 1 ч эксплуатации.

Сканирование зонда по поверхности осуществляется подачей на отклоняющие электроды пушки напряжений кадровой и строчной частоты, которые вырабатываются в блоке сканирования и усиливаются усилителем отклонения. Такие же напряжения из блока сканирования через кадровый и строчный усилители подаются на отклоняющие системы двух электронно-лучевых трубок (ЭЛТ), являющихся индикаторами. С экрана трубки с высоким разрешением ведется фотографирование изображений, с помощью другой трубки с длительным послесвечением наблюдают объект.

Для визуализации топографии поверхности объекта и его структуры используется ток в цепи объекта, протекающий через нагрузочный резистор R. Напряжение с этого сопротивления усиливается и модулирует интенсивность или отклонение воспроизводящих лучей на экранах ЭЛТ. Канал усиления в этом случае состоит из предварительного и оконечного видео усилителей, а в случае модуляции отклонения – из кадровых усилителей ЭЛТ.

Вторичные, не упруго - и упруго рассеянные электроны из объекта попадают в цилиндрический энергоанализатор, настроенный на пропускание электронов с энергией, соответствующей оже-переходу выбранного химического элемента. Сила тока электронов, дошедших до коллектора анализатора, усиливается электронным множителем ВЭУ. Для расширения практических возможностей спектрометра предусмотрено два вида обработки сигнала анализатора: прямое усиление и дифференцирование. В положении «Строка» на экранах ЭЛТ можно наблюдать осциллограмму исследуемого элемента по выбранной линии на поверхности объекта. В этом случае кадровые выходы блока сканирования отключаются от усилителей отклонения пушки и ЭЛТ, поэтому электронный зонд перемещается только по линии на образце, а воспроизводящий – по центральной строке экранов ЭЛТ. Для получения осциллограммы видеосигнал подается на кадровые усилители ЭЛТ.

ВИМС - это времяпролетная ионная массспектрометрия. В этом методе ионная пушка применяется и для исследования состава подложки, растущей пленки и снятия концентрационных профилей залегания примесей по глубине методом вторичной ионной масс спектроскопии (ВИМС). Квадрупольный масс-спектрометр используется для контроля состава молекулярных пучков, остаточной газовой среды и анализа вторичных пучков. Масс-спектральный анализ вторичных ионов с поверхности, состава остаточной среды в камере, а также молекулярных потоков выполняются квадрупольным масс-

спектрометром типа Q=156. Перед квадруполем устанавливается дополнительный энергоанализатор, отсеивающий нейтральные частицы и пропускающий ионы с определенной энергией. Вторично-электронный умножитель на выходе масс-спектрометра установлен несоосно с квадрупольной системой, благодаря чему увеличивается отношение сигнал-шум. Масс-спектрометр может работать в режиме регистрации как положительных, так и отрицательных вторичных ионов, что особенно ценно для анализа состава, как подложки, так и растущей пленки.

Энергоанализаторы представляют собой систему электродов, обеспечивающую требуемую конфигурацию анализирующих электрического, магнитного полей или их комбинации. При воздействии анализирующего поля на движущиеся заряженные частицы происходит их разделение в пространстве по энергиям. В аналитических установках более удобно использовать не электромагнитные, а электростатические системы, так как диапазон энергий частиц весьма широк. Для их разделения не требуется большой напряженности электрического поля. Поле можно легко локализовать между электродами малых габаритов. Масса электростатических систем невелика. Кроме того, системы проще экранировать от воздействия внешних полей, а затраты мощности при эксплуатации малы даже при высоких требованиях к стабилизации напряжений.

Электростатические анализаторы в отличие от магнитных разделяют заряженные частицы по энергиям, а не по скорости, поэтому масса частиц при заданной энергии не играет роли.

Дисперсионные анализаторы настраиваются на определенную энергию. В них не происходит расфокусировки моноэнергетического пучка частиц, но изображение источника этих частиц смещается в пространстве. Дисперсия  $D$  – это величина, равная смещению  $dx$  изображения моноэнергетического источника при малом изменении  $dE$  энергии настройки, отнесенном к относительному изменению этой энергии  $dE/E$ , т.е.

$$D = E \cdot \frac{dx}{dE} \quad (2.12)$$

Ширина  $S_0$  линии изображения точечного источника монокинетических частиц зависит от сферической абберации и для небольших углов  $\alpha$  ее можно выразить в виде ряда:

$$S_0 = \alpha \cdot a_1 + \alpha^2 \cdot a_2 + \alpha^3 \cdot a_3 + \dots, \quad (2.13)$$

где  $a_1, a_2, a_3, \dots$  – постоянные коэффициенты. Для фокусировки изображения источника в линию меньшей ширины требуется более высокий порядок фокусировки, а малая ширина линии обеспечивает разделение соседних спектральных изображений.



В реальных приборах ширина линии на коллекторе определяются не только сферической абберацией, но и массой частиц « $M$ », шириной входной щели спектрометра  $S_1$ , шириной приемной щели спектрометра  $S_2$ , взаимным расположением щелей  $S$ , а также расталкивающим действием пространственного заряда пучка  $Q$ . Разрешающая способность  $R$  энергоанализатора определится:

$$R = \frac{D}{MS_1 + S_0 + S_2 + S + Q} \quad (2.14)$$

Следовательно, повышение разрешающей способности спектрометра, требует увеличения дисперсии энергоанализатора и использования малой ширины изображения источника заряженных частиц.

Дифракция медленных электронов дает информацию о кристаллографической структуре самых верхних слоев, которую невозможно получить методами, имеющими дело с частицами более высоких энергий. В частности, по дифракционной картине оператор может определить элементарную ячейку поверхностного слоя пленки. Однако этот метод невозможно использовать в процессе выращивания пленки, т. е. необходимо на время измерений перекрыть молекулярный поток. Дифрактометр электронов с низкой энергией состоит из электронной пушки (энергия 10-1500 эВ), четырех сеточной оптической системы и флуоресцентного экрана.

## 2.10 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия – это метод исследования поверхности образца, использующий энергетическое и пространственное распределение электронов, эмитированных из приповерхностного слоя образца под действием острогофокусированного электронного пучка (зонда).

Для создания изображения структуры поверхности в растровом электронном микроскопе (РЭМ) регистрируются либо вторичные электроны, либо упруго рассеянные первичные электроны. Для этого электронный луч последовательно должен проходить все участки поверхности образца (сканирование луча), а эмитируемые электроны с поверхности – попадать на коллектор электронов.

Когда первичные электроны пучка соударяются с поверхностью образца, в энергетическом спектре испускаемых с поверхности электронов условно можно выделить три типа электронов: истинно вторичные электроны, неупругоотраженные электроны, упруго отраженные электроны. Истинно вторичные электроны имеют энергии, не превышающие 50 эВ, наиболее вероятная их энергия 3-5 эВ. Это электроны самого анализирующего вещества, которые смогли преодолеть потенциальный барьер (работу выхода) на границе твердое тело – вакуум. Необходимую для этого энергию они приобрели в

результате столкновений с электронами пучка. Коэффициент истинно вторичной эмиссии  $S$  определяется как среднее число эмитированных вторичных электронов, приходящихся на один первичный.

$$S = \int_0^{\infty} n(x, E) f(x) dx, \quad (2.15)$$

где  $n(x, E)dx$  – среднее число электронов, образованных одним первичным в слое  $dx$  на глубине  $x$ . Вероятность  $f(x)$  выхода каждого электрона с поверхности обычно записывают:

$$f(x) = B \cdot \exp(-\alpha x), \quad (2.16)$$

где  $\alpha$  и  $B$  – постоянные для данного вещества. Число вторичных электронов можно определить так:

$$n(x) = \frac{1}{E_g} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\mathcal{E}}, \quad (2.17)$$

где  $E_g$  – энергия вторичных электронов;  $(dE/dx)_{\mathcal{E}}$  – эффективные энергетические потери в материале.

Глубина выхода истинно вторичных электронов не превышает 10 нм и обычно лежит в интервале 1-5 нм. В узле регистрации вторичных электронов могут быть использованы различные способы их детектирования:

- под углом к образцу расположен металлический коллектор с положительным потенциалом и силу тока вторичных электронов измеряют с помощью ВЭУ и усилителей тока;

- непосредственно у образца смонтирован каналовый электронный умножитель. При этом необходима экранировка, чтобы не исказить информационный сигнал высоковольтным полем умножителя;

- коллектор выполнен в виде полупроводникового детектора, представляющего собой высокоомную полупроводниковую пластину с заранее сформированным в поверхностном слое диффузионным  $p$ - $n$  переходом. Вторичные электроны генерируют в таком коллекторе электронно-дырочные пары в обедненном слое основного объема. Перемещение носителей тока под действием приложенного к  $p$ - $n$  переходу напряжения создает ток во внешней цепи, который затем усиливается. Детектор регистрирует силу  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  А, но ему свойственны повышенные шумы;

- с помощью сцинтиллятора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) выносят из аналитической камеры часть регистрирующего тракта. В виде примера на рис. 2.8 представлена схема регистрации с использованием

сцинтиллятора и ФЭУ как наиболее широко распространенная и обеспечивающая высокую детектирующую способность.

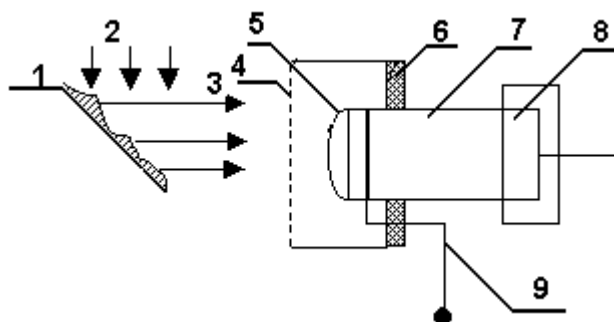


Рисунок 2.8 – Схема регистрации вторичных электронов: 1 – объект; 2 – электроны зонда; 3 – вторичные электроны; 4 – сетка; 5 – сцинтиллятор; 6 – изолятор; 7 – световод; 8 – ФЭУ; 9 – высоковольтный ввод.

Алюминированный полусферический сцинтиллятор монтируется внутри цилиндрической экранирующей камеры. На ее входе установлена сетка под регулируемым потенциалом. Это позволяет менять соотношение детектируемых истинно вторичных и упруго рассеянных электронов, т. е. изменять контраст изображения. Если коллектор размещен вне прямого пути движения электронов к нему, то можно обеспечить сбор только истинно вторичных электронов. Удары ускоряемых затем до энергий 10-12 кэВ электронов о поверхность сцинтиллятора вызывают световые вспышки. Световые кванты через световод передаются в ФЭУ, который преобразует их в электрические сигналы и усиливает последние. Регистрируемая сила тока  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  А, полоса пропускания 10 МГц; шумы относительно небольшие, но узел сцинтиллятора обладает свойственным газовыделением. Кроме того, по поверхности сцинтиллятора иногда наблюдаются пробои.

## 2.11 Установки для молекулярно-лучевой эпитаксии

### Принцип устройства установок МЛЭ

Требования, которые необходимо выполнить для воспроизводимого получения совершенных по структуре пленок с заданными электрофизическими параметрами методом МЛЭ, во многом определяют конструктивные особенности установок. К этим требованиям относятся:

а) тщательная очистка рабочей поверхности подложки непосредственно в вакуумной рабочей камере;

б) устранение возможности загрязнения молекулярных пучков примесями материалов тиглей, нагревателей, экранов;

в) обеспечение в рабочей камере сверхвысокого вакуума с давлением остаточных газов, не содержащих углеводородных компонент, ниже  $10^{-8}$  Па.

(Это требование объясняется тем, что растущая пленка играет роль геттерного насоса, активно сорбирующего остаточные газы);

г) проведение количественного и качественного контроля состава молекулярных потоков и остаточной газовой среды;

д) обеспечение точного позиционирования и перемещения подложек под заданным углом к молекулярному потоку и осям аналитических приборов;

е) возможность быстрого перекрывания пучков;

ж) поддержание и прецизионный контроль температуры ячеек Кнудсена и подложки;

з) точный химический анализ состава пленки, ее стехиометрии, кристаллической структуры, концентрационных профилей примесных атомов непосредственно внутри рабочей камеры.

Для реализации всех этих требований в установках МЛЭ используется целый комплекс измерительных приборов, высоковакуумные средства откачки, сложные механические системы перемещения подложек в высоком вакууме, ионно-лучевые источники для очистки подложек. Внутри вакуумной камеры установлен манипулятор, при движении которого подложка устанавливается на различные позиции, в том числе на позицию эпитаксии. Из одной или нескольких ячеек Кнудсена молекулярные пучки направляются на поверхность подложки под одинаковыми углами к ней.

Отечественная промышленность и зарубежные фирмы выпускают несколько типов установок МЛЭ.

### **Зарубежные установки МЛЭ**

Рассмотрим особенности некоторых конструкций и технологические характеристики установок зарубежных фирм. Так французская фирма «Рибер» выпускает установки МВЕ-500 и МВЕ-1000 (сокращение англ. слов Molecular Beam Epitaxy).

Установка МВЕ-500 имеет пять испарительных ячеек с электропневматическими заслонками, приводимыми в действие автоматически или оператором вручную. Плотность тока ионов аргона из ионной пушки типа С-40 для очистки подложек можно изменять от 0 до 200 мкА/см<sup>2</sup>, а их энергию от 30 эВ до 3 кэВ. В процессе очистки ионный пучок диаметром 2.5 мм сканирует по площади до 100 мм<sup>2</sup>.

С помощью манипулятора подложка перемещается внутри камеры поступательно по 3 направлениям и вращается вокруг двух осей, что позволяет выставлять ее не только под молекулярные пучки, но и последовательно устанавливать на позиции контроля. Для повышения производительности процесса можно использовать карусель с четырьмя подложками. Возможен нагрев подложек до 800° С.

При дифракционных измерениях с помощью быстрых электронов (энергия 30 кэВ, диаметр пучка менее 30 мкм) угол падения электронного пучка равен 1°, а дифрактограмму наблюдает оператор на экране диаметром 100 мм.

Оператор может определить степень кристаллизации, отсутствие ее, а также параметры элементарной ячейки решетки. Оже-анализ поверхности выполняется с помощью отдельной электронной пушки, смонтированной внутри цилиндрического энергоанализатора с разрешением порядка 0.4%. Оже-спектрометр может быть использован не только для обнаружения следов примесей на поверхности, но и для определения концентрационного профиля любого элемента. Для этого перед анализом применяют ионное фрезерование участка пленки, удаляя уже исследованные слои.

Установка МВЕ-500 оснащена системой ввода образцов, позволяющей предварительно обрабатывать подложки вне рабочей камеры и быстро проводить их замену без значительного ухудшения вакуума. Система ввода образцов значительно повышает производительность установки.

Легирующие материалы помещаются в пяти тиглях, каждый из которых монтируется внутри съемной ячейки и имеет свои блоки питания, контроля температуры и управления. Любую ячейку можно демонтировать, так как она закреплена на отдельном фланце. Тигель помещен внутрь электронагревателя и танталового экрана. Ёмкость тигля 1.6 см<sup>3</sup>. Он выполняется из графита или карбида бора. Одной загрузки тигля мышьяком обычно достаточно для 350, а галлием – до 3500 ч работы.

Над источниками молекулярных потоков – ячейками Кнудсена – устанавливается вымораживающая система (криопанель). Ее задача – снизить поток загрязнений из вакуумной камеры и поддерживать сверхвысокий вакуум вследствие конденсации газообразных веществ, остаточной среды и рассеиваемой части потоков. Система охлаждения состоит из двух самостоятельных элементов. Один из них охлаждается проточной водой и расположен вблизи от ячеек. Второй элемент охлаждается жидким азотом.

Карусельный держатель позволяет точно и быстро перемещать подложки из положения, в котором наращивается пленка, на позицию контроля. На карусели также смонтирован цилиндр Фарадея для измерения сил ионного и электронного токов аналитических приборов.

Блоки управления установки МВЕ-500 изготовлены в модульном исполнении и включают в себя контрольные и регистрирующие приборы (осциллографы и самописцы), блоки питания и программаторы, размещенные в четырех стойках.

Установка МЛЭ МВЕ-1000 выполнена в трех камерном исполнении. Между рабочей и аналитической камерами расположена камера загрузки и выгрузки подложек. Она откачивается распылительным геттерным насосом с быстротой откачки 1000 л/с. Через шлюз подложка вводится в камеру для анализов, где ее поверхность очищают ионной бомбардировкой. Степень очистки контролируется оже-спектрометром и масс-спектрометром. Затем с помощью магнитного устройства подложка перемещается в рабочую камеру и устанавливается в держателе манипулятора для проведения процесса эпитаксии. Возможна одновременная работа нескольких из восьми источников.

В отличие от установки МВЕ-500, в рассматриваемой конструкции все источники установлены на съемном вертикальном фланце. Молекулярные потоки сходятся по горизонтали на поверхность подложки. Состав потоков и остаточных газов можно контролировать квадрупольным масс-спектрометром. С помощью систем криопанелей, титанового сублимационного и ионного насосов в рабочей камере, также как и в аналитической поддерживается вакуум не хуже  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Па. В составе остаточных газов преобладает водород, а общая скорость натекания газов не превышает 10-8 Па\*л/с.

Подложки с максимальным диаметром 36 мм на позиции эпитаксии можно нагреть до температуры 700°C с погрешностью 0.2°C. Естественно, держатель изготовлен из сплавов, не содержащих легкоиспаряющихся компонентов.

Все 8 молекулярных источников, подвижные заслонки и криопанели смонтированы на съемном фланце диаметром 450 мм. Это позволяет легко и быстро с помощью специальной тележки демонтировать весь узел источников и провести чистку отдельных элементов. Влияние молекулярных источников друг на друга сведено к минимуму благодаря экранам и специальной конструкции подвижных заслонок. Контроль температуры каждого источника до 1280°C выполняется с допуском 0.5°C. В установке предусмотрена возможность замены веществ в каждом источнике без демонтажа общего фланца.

На корпусе рабочей камеры смонтирован дифрактометр быстрых электронов, позволяющий контролировать кристаллографию растущей пленки в процессе эпитаксии. Аналитическая камера может эксплуатироваться и самостоятельно для анализа различных объектов – в этом преимущество трех камерной установки. На аналитической камере установлены оже-спектрометр и квадрупольный масс-спектрометр с дифференциально откачиваемой сканирующей ионной пушкой. Диапазон регистрируемых массовых чисел 1-1000 а. е. м.

### **Отечественные установки для МЛЭ**

Отечественная промышленность выпускает несколько разновидностей установок для МЛЭ. Некоторые из них: ЦНА, Ангара, Катунь.

На рис. 2.9 представлена схема отечественной установки МЛЭ типа КАТУНЬ

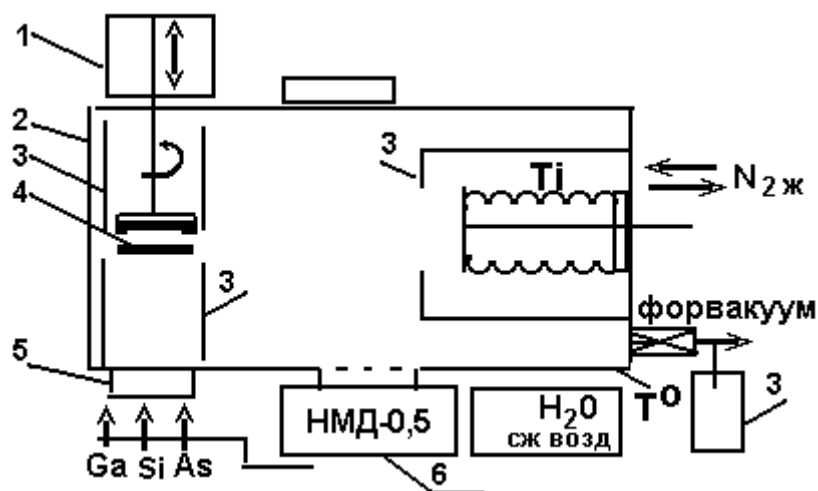


Рисунок 2.9 – Схема установки МЛЭ: 1 – манипулятор; 2 – вакуумная камера; 3 – криогенные панели; 4 – подложка; 5 – испарители; 6 – электроразрядный насос

### Вакуумная система установки

Средства откачки для установок МЛЭ должны обеспечивать: получение безмасляного исходного сверхвысокого вакуума  $10^{-8} - 10^{-9}$  Па; поддержание его в процессе роста пленки не выше  $10^{-7}$  Па; откачку инертного газа, применяемого при ионной чистке пластин в диапазоне давлений  $10^2 - 10^{-5}$  Па. Для создания и поддержания вакуума используют магниторазрядные и сублимационные насосы совместно. Откачка до сверхвысокого вакуума с обезгаживанием всей системы длится обычно 20 – 48 ч. Обезгаживание выполняют при температуре  $250 - 400^\circ \text{C}$  в специальных нагревательных устройствах.

Отечественные установки для МЛЭ сложных тонкопленочных структур также выполняются в одно- и многокамерных вариантах, и имеют до 8 молекулярных сменных источников. Пределы регулирования температуры источников  $300-1300^\circ \text{C}$  с допуском поддержания температуры  $1^\circ \text{C}$ . Манипуляторы рабочих камер имеют по 4 степени подвижности, с поворотом вокруг оси на  $330^\circ$ . Погрешность воспроизведения положения подложки при перемещении вдоль одной из координатных осей менее  $0,1$  мм. Электронная пушка дифрактометра быстрых электронов с энергией до  $20$  кэВ формирует пучок диаметром менее  $200$  мкм. Две ионные пушки с энергиями ионов  $0,5-5$  кэВ и диаметром пучков  $2-5$  мм позволяют проводить очистку подложек и их послойное травление. Оже-спектрометр со встроенной электронной пушкой, формирующей пучок электронов диаметром не более  $10$  мкм, имеет энергетическое разрешение  $1\%$ . В нём применен энергоанализатор типа цилиндрического зеркала. Два квадрупольных масс-спектрометра используются для анализа составов молекулярных пучков, остаточных газов, а также материала подложек и пленок. Они имеют разрешение порядка  $200$  и диапазон анализируемых масс до  $200$  а. е. м. В установках имеется анализатор

тормозящего типа для регистрации медленных электронов с регулируемой энергией электронов от 10 до 1000 эВ.

В трехкамерной установке манипулятор позволяет линейно перемещать подложку на длину не менее 1500 мм с погрешностью фиксации 1 мм. В каждой из трех камер помещают по одной подложке. В рабочей технологической камере максимальная температура нагрева подложки 800°C с допуском поддержания выбранной величины 1°C.

### Молекулярные источники

Источник молекулярного потока представляет собой эффузионную ячейку (источник Кнудсена) диаметром 20 мм и длиной 60-80 мм с помещенным внутрь легирующим материалом в твердой или жидкой фазе. В процессе работы вещество расходуется, что вызывает необходимость непрерывной корректировки теплового режима ячейки. Каждая ячейка – это разборный контейнер с выходным каналом определенного геометрического сечения. Атомы покидают внутренний объем ячейки с тепловыми скоростями, проходя через отверстия в контейнере и экранах.

На рисунке 2.10 изображен типовой источник молекулярного потока. Тигель 4 из нитрида бора разогревается электрическим током, проходящим по танталовой проволоке 3, продетой в сапфировые капиллярные трубки. Многослойные экраны 1 из мягкой танталовой фольги толщиной 12,5 мкм экранируют тигель так, что для поддержания температуры 1210°C требуется мощность всего 26 Вт. При диаметре выходного отверстия 3 мм и расстоянии от него до подложки 70 мм, скорость роста алюминиевой пленки составляла 1 мкм/ч. Для сохранения такой же скорости осаждения золота требуется повысить температуру до 1500°C.

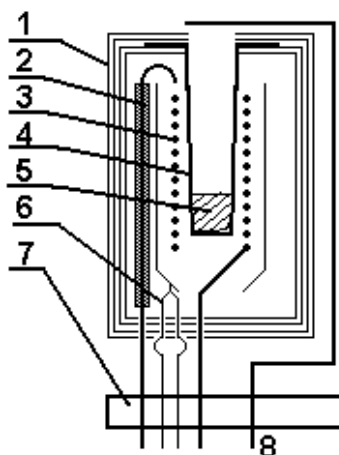


Рисунок 2.10 – Схема испарителя: 1 – экран; 2 – ввод нагревателя; 3 – нагреватель; 4 – тигель; 5 – испаряемый материал; 6 – термопара; 8 – привод заслонки

Высокие температуры обуславливают протекание химических реакций между материалами деталей, в частности между танталовым нагревателем и



изолирующими сапфировыми трубками. Масс-спектральный анализ молекулярного пучка подтверждает наличие значительного количества примесей Al, Al<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O и AuAl (при нанесении золотой пленки). Сигнал от соединения Al<sub>2</sub>O имел интенсивность, превышающую интенсивность сигнала от золота. Продолжительный (в течение нескольких часов) отжиг ячейки в вакууме заметно снижает интенсивность сигналов от примесей, однако они превышают величины, соответствующие простому термическому разложению сапфира.

Спираль нагревателя изготовлена из молибдена и уложена в пазы изолятора из пиролитического нитрида бора, из которого сделан и тигель. Внутренний тепловой экран – платиновый, а наружный десятислойный экран – из тантала.

Выбор молибденового нагревателя был сделан на основе расчета теплоты образования нитридных соединений. Восстановление нитрида бора BN<sub>3</sub> создает давление паров бора и азота соответственно  $8 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  Па. Особенности кинетики диссоциации пиролитического нитрида бора не позволили масс-спектрометрически зарегистрировать содержание бора в молекулярном потоке. На этом типе источника благодаря высокой чистоте пучка можно осуществлять воспроизводимое выращивание эпитаксиальных пленок.

В установках МЛЭ наиболее часто используются молекулярные источники тигельного типа с резистивным нагревом. Условия работы источника накладывают жесткие требования и ограничения на применяемые материалы и технологию изготовления. Различные узлы источника выполняют разные функции и находятся в разных условиях. Поэтому круг конструкционных материалов достаточно широк, хотя наблюдается тенденция снижения видов применяемых материалов. Исследованию подвергались как применяемые материалы, так и ряд перспективных материалов. Для нагрева образцов конструкционных материалов был разработан электронно-лучевой испаритель с высокотемпературной зоной, изготовленной только из тантала. После обработки испарителя в вакууме при температуре более 2000°C плотность фонового потока при температуре <1600°C была ниже предела обнаружения. Исследуемый материал с площадью поверхности 1–2 см<sup>2</sup> загружался в чистый испаритель, нагревался до нужной температуры и экспонировался на подложки кремния и вольфрама. После вычисления плотности потока строилась ее зависимость от температуры, одновременно регистрировался парциальный состав газов в камере.

Молекулярный источник тигельного типа можно разделить на ряд узлов и деталей по их функциональным назначениям. Это тигель, изоляторы высоко- и низкотемпературных зон, нагревательный элемент, тепловые экраны, крепящая арматура, фланец. Наиболее часто в качестве тигельного материала используется пиролитический нитрид бора, реже применяется графит и кварц. Исследовался также стеклоуглерод и лейкосапфир. В качестве материалов

изоляторов, помимо названных нитрида бора и лейкосапффра, исследовалась керамика.

Анализ этих результатов позволяет определить ориентировочные значения максимальной рабочей температуры для каждого материала. Поток фоновых примесей помимо температуры зависит от размеров соответствующей детали, места ее положения в источнике, расположения источников относительно подложки в установке МЛЭ. Но так как зависимость потока от температуры экспотенциальная, эти данные представляют интерес.

Пиролитический нитрид бора является источником азота и бора, причем бор находится как в свободном состоянии, так и в окисленном. Для обеспечения плотности потока бора, не превышающего  $(1...2) \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ , ориентировочная максимальная температура составляет  $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ .

В потоке элементов из керамики ВК 94-1 присутствуют марганец, кислород, SiO, алюминий, калий. Основной вклад вносит марганец, который и определяет верхнюю границу рабочей температуры ( $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ ).

При прогреве высокоглиноземистой керамики на подложке конденсировались кальций, кислород, алюминий. Рабочая температура не должна превышать  $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ .

При нагреве лейкосапффра обнаружены поток алюминия и кислорода, максимальная рабочая температура составляет  $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ . В потоке от нержавеющей стали 12X18H10T присутствуют марганец, магний, хром, железо. Основной вклад в фоновый поток вносит марганец, который и определяет верхнюю температурную границу применения стали. Уже при температуре плотность потока марганца превышает  $3\text{--}10 \text{ см}^{-2}$

Скорость испарения тантала, измеренная экспериментально, значительно превышает известные табличные данные, особенно в присутствии нитрида бора. Это ограничивает температуру нагрева деталей из тантала на уровне  $1550\text{--}1600$  град. С.

Полученные данные о фоновом и комбинированном газовыделении материалов позволяет гарантировать высокое качество молекулярных источников.

В усовершенствованном источнике паров предусмотрено выполнение следующих требований:

- повторное испарение сведено к минимуму;
- предельно снижены температурные градиенты вдоль каждой ячейки и между ячейками;
- уменьшена инерционность.

В основу конструкции положен принцип теплопередающих трубок, в которых для передачи теплоты используется испарительно-конденсационный цикл. Тепловые трубки – это замкнутые сосуды с испаряемой жидкостью. В трубке имеется зона испарения, получающая энергию извне, и зона конденсации, откуда жидкость возвращается в испарительную зону по стенкам капиллярного тела. Технические ограничения применения тепловой трубки при

высоких температурах заключаются в основном в механических характеристиках ее карниза и стойкости по отношению к теплоносителю. В качестве теплоносителя в источнике используют жидкий натрий. Теплопередача осуществляется потоком пара с максимальной плотностью, соответствующей температуре насыщенного пара, при этом теплопередача на несколько порядков больше, чем в обычных теплопроводящих устройствах. Другое преимущество тепловых трубок – практически равные температуры зон испарения и конденсации, т. е. систему можно считать квазиизотермической. На рисунке 2.11 представлена конструкция испарительного узла на принципе тепловой трубки.

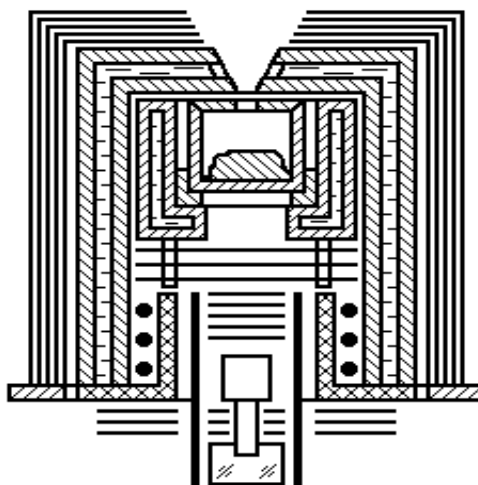


Рисунок 2.11 – Источник молекулярного пучка с тепловыми трубками

Поток паров, выходящих через эффузионные отверстия диаметром  $0.2^{-10}$  мм, движется в высоковакуумной камере как молекулярный. Обычно интенсивность такого потока составляет  $10^{11}-10^{15}$   $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ . В нем присутствуют и атомы, имеющие значительные поперечные составляющие скорости. Для их удаления устанавливаются охлаждаемые жидким азотом экраны. Ударяясь о поверхность экранов, атомы адсорбируются на ней, не загрязняя среду камеры. Основная же часть пучка достигает подложки, которая устанавливается обычно под углом около  $25^\circ$  к направлению потока.

### **Манипулятор**

Манипулятор служит для захвата подложки и удержания ее на период формирования структуры. На рис. 2.12 представлена схема манипулятора,

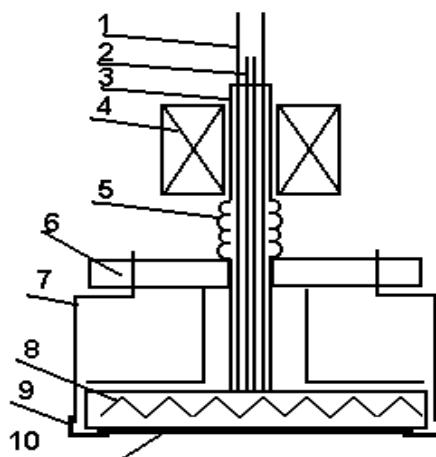


Рисунок 2.12 – Устройство манипулятора: 1 – нагреватель; 2 – термопара; 3 – втулка; 4 – магнитный привод вращения; 5 – сильфон; 6 – монтажный фланец; 7 – держатель; 8 – нагреватель подложки; 9 – захватчик подложки; 10 – подложка.

### Дифрактометр быстрых электронов

На рис. 2.13 представлена схема дифрактометра быстрых электронов.

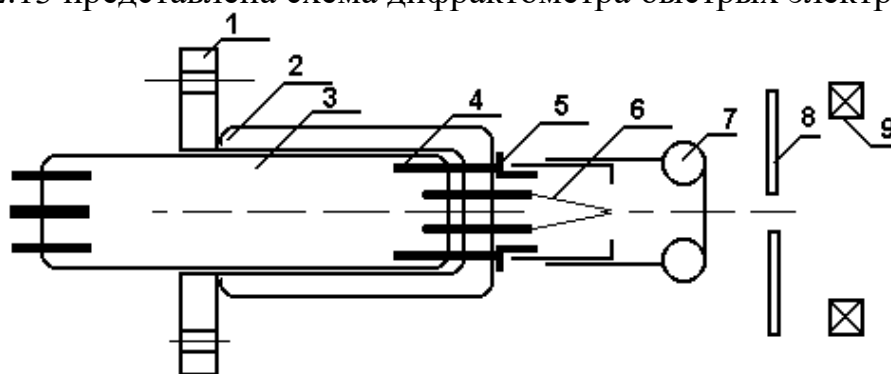


Рисунок 2.13 – Конструкция дифрактометра установки КАТУНЬ. 1– посадочный фланец, 2, 3 – изоляторы; 4 – токовводы, 5 – токоввод модулятора, 6 – катод; 7 – выходной электрод; 8 – анод; 9 – магнитная линза

Дифрактометр представляет собой источник электронов с прямонакальным катодом. На электрод 5 подается напряжение смещения относительно катода для улучшения фокусировки электронов

### Электронно-лучевой испаритель материалов

Для испарения тугоплавких материалов в установке эпитаксии предусмотрен электронно-лучевой испаритель. На рис. 2.14 представлена его схема.

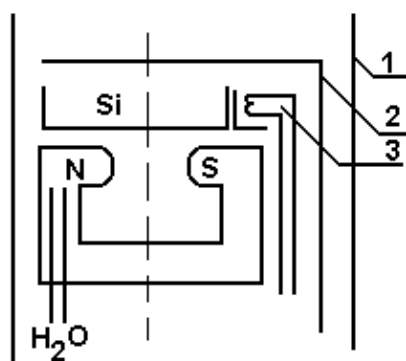


Рисунок 2.14 – Схема электронно-лучевого испарителя материалов: 1 – экран; 2 – заслонка; 3 – катод.

Электронно-лучевой испаритель рассчитан на напряжение до 5 кВ при токах до 100 мА.

### 3 Литография

#### 3.1 Общие понятия

Литография - это процесс формирования элементов микросхем и полупроводниковых приборов фотографическими методами.

Сущность литографического процесса состоит в том, что на подложку наносят фоточувствительный слой (резист), а затем его засвечивают через фотошаблон, вытравливают канавки, напыляют проводящие и диэлектрические пленки и т.д. до изготовления полупроводникового прибора или микросхемы. По используемому для засветки резиста виду излучения литография подразделяется на фотолитографию (засветка ультрафиолетом) рентгенолитографию (засветка рентгеновским излучением), электронную и лазерную литографии (соответственно засветка резиста проводится электронами или лазерным излучением и т.д.). Известны ионнолитография, комбинированные виды литографий. Засветку можно производить перемещающимся лучом (проекционная сканирующая литография) или посредством наложения шаблона (контактная литография).

В настоящее время распространилось значительное количество как самостоятельных, так и комбинированных литографий. В числе самостоятельных литографий следует отметить лазерную литографию, реализуемую как по принципу фотолитографии, так и по принципу безрезистивной литографии. При безрезистивной литографии роль резиста выполняет покрытие (чаще графит), выжигаемое лазером или электронным лучом.

#### 3.2 Разрешающие возможности литографий

На рис.3.1 представлены местоположения некоторых видов литографий относительно ширины разрешающей линии.

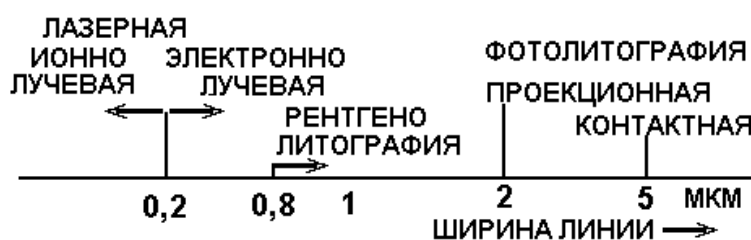


Рисунок 3.1. Местоположения литографий относительно ширины разрешающей линии

Из рис. 3.1 видно, что с уменьшением длины волны засвечивающего излучения разрешающие возможности литографии возрастают.

### 3.3 Фотолитография

Чувствительные к свету органические соединения - фоторезисты (сокращенно ф/р) наносятся на поверхность подложки и подвергаются воздействию излучения (экспонируются). Использование специальной маски с прозрачными и непрозрачными полями – фотошаблона (сокращенно ф/ш) приводит к локальному воздействию излучения на фоторезист и, следовательно, к локальному изменению его свойств. Доза засвечивания подбирается на основании так называемых сенситометрических измерений, исходя из типа пленки и типа излучения.

Энергия фотона (Дж) для проведения фотолитографии рассчитывается по формуле:  $E_f = hc/\lambda$ , где:  $h=6,62 \cdot 10^{-34}$  Вт/с- постоянная Планка,  $C= 3 \cdot 10^8$  м/с - скорость света,  $\lambda$  - длина волны, м.

### 3.4 Типовой литографический процесс

На рис.3.2. представлены основные этапы типового литографического процесса.



Рисунок 3.2 - Основные этапы типового литографического процесса

Технологический процесс фотолитографии проводится в следующей последовательности: обработка подложки; нанесение фоторезиста и его сушка; совмещение и экспонирование; проявление защитного рельефа; сушка фоторезиста, задубливание; травление рельефа; удаление фоторезиста.

### 3.5 Выбор фоторезиста

Фоторезисты - это многокомпонентные системы из полимерной основы и добавок, обеспечивающих светочувствительность, кислотостойкость, вязкость, смачивание и др. параметры. В большинстве случаев основой резиста является поливиниловый спирт, полиэферы, поливинилацетат, каучуки, эпоксидные смолы. Основные требования к фоторезистам - это достаточная светочувствительность, высокая разрешающая способность, устойчивость к химическим воздействиям, технологичность. В числе дополнительных требований к резистам отмечается минимум загрязнения от фотографических операций, недифицитность материалов, линейность изменения параметров в процессе обработки. В зависимости от механизма фотохимических процессов, протекающих под действием излучения, растворимость в химических реактивах экспонированных участков фоторезиста может либо возрасти, либо падать. В первом случае фоторезисты называют позитивными, во втором - негативными. Пленка позитивного фоторезиста под действием излучения становится неустойчивой и растворяется при проявлении. Пленка негативного фоторезиста, наоборот, под действием излучения становится нерастворимой, в то время как неосвещенные участки при проявлении растворяются. На рис. 3.3 представлена схема, поясняющая работу негативного и позитивного резистов

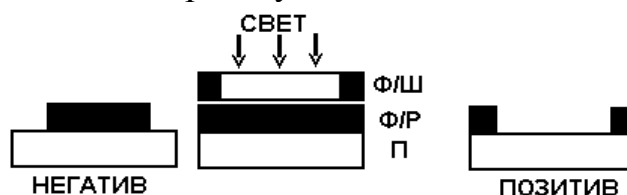


Рисунок 3.3 - Схема, поясняющая работу негативного и позитивного резистов

Широкое распространение получили фоторезисты, чувствительные к ультрафиолетовому излучению. Для позитивного фоторезиста спектральная характеристика содержит несколько максимумов поглощения, граница поглощения соответствует 460-480 нм. Для негативного резиста длинноволновая граница 310 нм. При введении специальных веществ - сенситизаторов - она сдвигается от 310 до 400-420 нм

Критерием чувствительности является получение локальных участков с высокими защитными свойствами. Для негативных фоторезистов это означает задубливание или полимеризацию в экспонированных участках на глубину, достаточную для защиты от воздействия травителей. Критерием чувствительности позитивного фоторезиста является полное удаление пленки фоторезиста в экспонированных участках.



Разрешающая способность слоя фоторезиста (R) определяется как число задубленных линий на 1мм, разделенных свободными от резиста промежутками. Разрешающая способность слоя зависит от типа фоторезиста (позитивный или негативный) его толщины и составляет для используемых в настоящее время фоторезистов 2000 лин/мм, при толщине 0,2-0,3 мкм.

В таблице 3.1 представлены некоторые параметры позитивных и негативных фоторезистов.

Таблица 3.1 - Некоторые параметры позитивных и негативных фоторезистов

МАРКА	ФП383	ФП330	ФП333	ФН106	ФН108	ПВЦ-Н
R л/мм	400	400	500	200	250	100

Преимущества позитивных резистов перед негативными состоит в следующем:

- более высокая разрешающая способность;
- более высокая контрастность и более резкая зависимость глубины проработки слоя от выдержки;
- на длинных волнах позитивные резисты имеют спад чувствительности и слабую зависимость от действия отраженного от подложки света. Это обстоятельство позволяет использовать стеклянные подложки вместо кварцевых.

Негативные фоторезисты проще в эксплуатации, они более предпочтительны при избытии гальванических и химических процессов на производстве. Позитивные резисты тяготеют к электрофизическим методам обработки.

### 3.6 Формирование фоторезистивного слоя

#### Нанесение фоторезиста

Для нанесения фоторезиста на подложку можно использовать пульверизацию, окунание в раствор, полив, нанесение валками и т.д. В настоящее время наиболее распространенным способом является нанесение фоторезиста с помощью центрифугирования. Подложка помещается на вращающийся диск, на центральную часть подложки наносится фоторезист. Равномерность нанесения фоторезиста обеспечивается центробежными силами и вязкостью раствора. Скорость вращения составляет сотни тысяч оборотов в минуту в зависимости от требуемой толщины и вязкости слоя резиста.

Недостатки центрифугирования состоят в проявлении прогрессирующих дефектов при попадании инородных пылинок. Неудобства возникают при корректировке толщины на число оборотов и вязкость.

Другим распространенным способом нанесения фоторезиста является распыление в электростатическом поле - пульверизация. Метод пульверизации имеет следующие преимущества перед центрифугированием: возможность нанесения на рельефную поверхность, более широкие возможности автоматизации, более широкий диапазон толщин. Для распыления используется газ-носитель, который тяжелее воздуха (чаще фреон). Распыление проводится в обеспыленных боксах. Запыленность поддерживается на уровне 4 пылинки по 0,5 мкм на 1 литр воздуха. После распыления газ-носитель регенерируется и снова подается в распылитель.

В ряде технологий для нанесения фоторезиста успешно используется метод окунания подложки в суспензию из фоторезиста. Особенность этого метода состоит в клинообразности нанесенного слоя вследствие мениска поверхностного натяжения. Это обстоятельство требует переворота подложки на 180 градусов и нанесения второго покрытия.

### Сушка фоторезистивного покрытия

Сушка - это первый процесс из цикла изготовления микросхем и фундамент работоспособности приборов.

Сушка проводится в два этапа: низкотемпературная и высокотемпературная.

Низкотемпературная сушка проводится при температуре около 40 градусов в течение 10-15 мин. За это время удаляется растворитель и укладываются макромолекулы полимера. Низкотемпературная сушка-залог адгезии.

Высокотемпературная сушка проводится при температуре 80-120 градусов в течение 20 мин. Пределом повышения температуры является термическое задубливание, которое препятствует проявлению. Для корректировки работы проявителя корректируется время засветки (экспозиции). Во время сушки происходит отклонение размеров, которое следует учитывать. На рис 3.4 представлена зависимость отклонения размеров и времени засветки от температуры сушки. Темп сушки ограничен появлением корки и микротрещин. Во избежание окисления процесс сушки проводят в обеспыленном азоте или инертном газе с помощью инфракрасных излучателей.

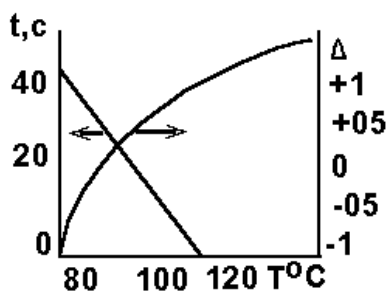


Рисунок 3.4 - Зависимость отклонения размеров и времени засветки от температуры сушки

### 3.7 Процесс формирования изображения микросхемы

#### Фотошаблоны и методы их изготовления

Изображение в слое фоторезиста формируется с помощью фотошаблонов, представляющих собой прозрачные пластины с рисунком, состоящим из сочетания непрозрачных и прозрачных для света участков. Фотошаблоны изготавливаются из стекла, пластика, напылением металла. Различают эмульсионные, металлизированные и транспарентные (цветные) фотошаблоны. В последнее время находят применение диффузионные фотошаблоны, у которых запыленный слой металла (меди, титана, железа и др.) с целью повышения износостойкости вжигается методом диффузии. В ряде случаев для избежания царапин фотошаблон напыляют слоем стекла толщиной 0,2 мкм. Если позволяют размеры, то на этой же подложке изготавливают дублирующие элементы. На рис. 3.5 представлена конструкция фотошаблона.



Рисунок 3.5 - Конструкция фотошаблона

К фотошаблону предъявляются требования по разрешающей способности, по показателю точности, по размытости края и др.

Совокупность основных требований к фотошаблону перечисляется в технологических картах в алфавитном порядке, а совокупность дополнительных требований просто нумеруется по порядку. Для определенной серии изделий сумма требований сводится в таблицу. Например, фотошаблон марки ФШ Б44 означает фотошаблон, применяемый для изделий ширпотреба с допусками по 4-му пункту точности.

Для изготовления фотошаблонов применяют в основном два метода. Это оптико-механический метод и метод фотонаборного генератора. Суть первого метода состоит в механическом вырезании первичного оригинала, увеличенного в 200-500 раз рисунка, с последующей мультипликацией и репродуцированием. Процесс мультипликации заключается в размножении изображения структуры в уменьшенном виде. Процесс репродуцирования заключается в четком воспроизведении изображения на фотошаблоне до окончательного размера.

Второй метод генерации изображений, или метод фотонабора, основан на разделении топологической структуры фотошаблона на элементарные прямоугольники различной величины и последовательной фотопечати этих

прямоугольных элементов на фотопластину. Работа на фотонаборных установках осуществляется с помощью ЭВМ.

### Методы совмещения топологических слоев через фотошаблон

Микросхема состоит из множества слоев. Каждый топологический слой требует нескольких технологических операций. Для совместимости элементов в фотошаблоне предусмотрены реперные знаки. В настоящее время наиболее широко распространились визуальный метод совмещения, базовый и метод совмещения по знакам с контролируемым зазором. При совмещении следует учитывать, что между подложкой и шаблоном должен быть минимальный зазор для предотвращения их повреждения от соприкосновения.

Визуальный метод совмещения заключается в одновременном просмотре рисунка микросхемы на подложке и на фотошаблоне. Особенность состоит в том, что увеличение глубины резкости требует длиннофокусности микроскопа, а это противоречит степени его увеличения. Точность такого метода  $\sim 10$  мкм.

Базовый метод предполагает совмещение по базовым элементам микросхемы в данном топологическом слое (сопротивления, элементы транзистора и т.д.). Точность такого метода 0,5-2 мкм.

Метод совмещения по знакам с контролируемым зазором имеет наиболее высокую точность ( $\sim 0,5$  мкм.). Повышение точности совмещения достигается применением фотоиндикаторов светового потока. На рис.3.6 приведены некоторые знаки совмещения. На этом же рисунке приведена плотность дефектов, возникающая вследствие контакта соприкосновения фотошаблона и топологического слоя микросхемы.

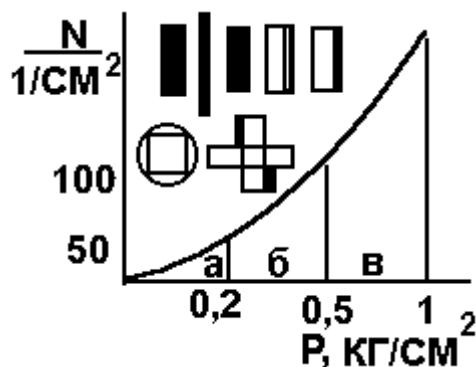


Рисунок 3.6 - Знаки совмещения и плотность рассеяния дефектов

Различают область микроулилий (“а”), область ультрамягкого контакта (“б”) и область мягкого контакта (“в”).

Кроме совмещения на качество микросхемы (особенно на степень упаковки элементов) влияют эффекты рассеяния в резистивном слое. На рис 3.7 представлена схема рассеяния потока света в резистивном слое и его последствия, приводящие к боковому подтравливанию “Х” изменению профиля травления

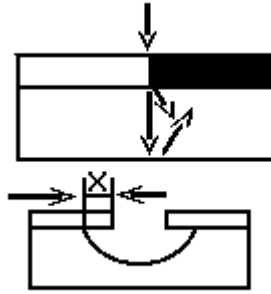


Рисунок 3.7– Схема рассеяния потока света в резистивном слое

Кроме контактного метода находит применение бесконтактное проекционное экспонирование. Его преимущества заключаются в повышении срока службы фотошаблонов, возможность масштабирования. Однако для увеличения разрешающей способности приходится применять другие методы экспонирования.

После экспонирования следует процесс проявления. Общее в проявлении резистов состоит в наличии инкубационного периода, характеризующегося временем, в течение которого процесс проявления идет, но визуально не обнаруживается. Отличия проявления негативных резистов от позитивных состоит в том, что в проявители для позитивных резистов входит щелочь для задубливания. Это исключает общее разбухание резиста и повышает разрешающую способность. В ряде случаев для повышения стойкости при травлении в кислотах проводится операция задубливания резиста путем выдержки в щелочи в течение 2-3 минут или путем термического прогревания.

### Процессы воспроизведения рельефа изображения

Процесс воспроизведения изображения производится путем химического или ионного травления с последующим химическим или электрофизическим осаждением пленки. К процессу травления предъявляется требование избирательности травления и изотропности травления. Травление считается изотропным, если фронт травления продвигается в виде круга с радиусом, пропорциональным времени травления. Отношение скорости вертикального травления к горизонтальному называется показателем анизотропии. Фактор травления « $A$ » - это отношение глубины травления  $h$  к величине бокового подтравливания « $x$ »

$$A=h/x \quad (3.1)$$

Большую роль на профиль химического травления оказывает смачиваемость поверхности и температура травителя, определяющая энергию активации травления. С уменьшением размеров элементов возникают ограничения возможностей жидкостного травления. Ряд зарубежных фирм при

травлении субмикронных элементов используют газовое травление или травление ионными методами.

### 3.8 Заключительные этапы литографического процесса

Заключительные этапы литографического процесса состоят из операций удаления фоторезиста и операций сушки подложек. Удаление фоторезиста стимулируется движением жидкости и активации процесса с помощью ультразвука. Остатки резиста удаляют растворителями или водно-щелочными растворами. Универсальным способом удаления остатков позитивного или негативного резистов является кипячение в серной кислоте или хромовых смесях. Отмывка подложек проводится в деионизованной воде.

Введение в технологический процесс ионно-плазменных и плазмохимических методов травления позволило приблизить размеры элементов интегральных схем к размерам рисунков в фоторезистивных масках. Уменьшению последних способствуют новые направления в технике литографии - электроннолитография, рентгенолитография, ионнолитография - направленные на повышение разрешающей способности.

### 3.9 Другие виды литографии

#### Электроннолитография

Метод электроннолитографии основан на использовании для экспонирования резистов электронных пучков. При взаимодействии электронного пучка с резистом происходят разрывы в межатомных связях, приводящие к перестройке молекулярной структуры резиста. При малых длинах волны электрона минимально возможные размеры рисунков при экспонировании резистов определяются не дифракционным рассеянием, а условиями взаимодействия электронного пучка с системой электронорезист - подложка. Различают сканирующую и проекционную электроннолитографию.

На рис.3.8 представлена схема проекционной электроннолитографии.

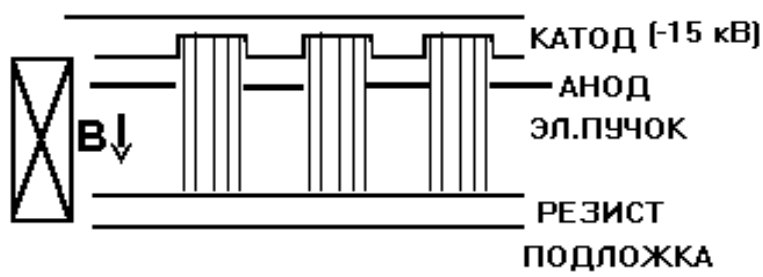


Рисунок 3.8 - Схема проекционной электроннолитографии

Процесс проходит в вакууме, глубина которого определяется рабочим вакуумом источника электронов (электронной пушки). Подложки подаются под пучок через загрузочные отсеки с откачкой газа. Поток электронов находится в продольном магнитном поле индукцией "В". Точность совмещения достигает ~0,2 мкм. Разрешающая способность неоднозначно связана с ускоряющим напряжением пушки вследствие функциональной взаимосвязи геометрических размеров электронного луча и электрических параметров пушки. Время экспонирования  $t$  связано с коэффициентом чувствительности  $K$  резиста и плотностью тока луча  $J$  соотношением:

$$t = K/J. \quad (3.2)$$

Коэффициент чувствительности электроннорезиста зависит его марки и колеблется в пределах от  $10^{-6}$  кл/см<sup>2</sup> для негативных электроннорезистов до  $10^{-8}$  кл/см<sup>2</sup> для позитивных. Хотя чувствительность негативных резистов выше, однако, разрешающая способность ниже.

В случае однолучевой электронной пушки с термокатодом при диаметре пучка равном 0,1 мкм может быть достигнута плотность тока  $J \sim 1 \text{ А/см}^2$ . Время экспозиции для этих условий составит ~60 мкс на один элемент. Общее время экспонирования подложки диаметром 30 мм достигает 100 часов.

Факторы, ограничивающие разрешающую способность электронно-литографии:

1) электрон - это одновременно и частица и волна. Длина волны  $\lambda$ , соответствующая электрону определяется через постоянную Планка  $h$ , массу электрона  $m$  и его скорость  $V$  соотношением:

$$\lambda = h/mV \quad (3.3)$$

где  $V = \sqrt{2meU}$ ;

$e$ -заряд электрона ( $e = 1,6 \times 10^{-19}$  кл);

$U$ - ускоряющее напряжение ;

$h = 6,6 \times 10^{-34}$  Дж/с;  $m = 9,1 \times 10^{-31}$  кг.

Подставляя константы, получим:  $\lambda = 1,227/\sqrt{U}$  (нм).

Энергия электрона, вкладываемая в проведение процесса электроннолитографии, складывается из энергии электрона и энергии взаимодействия с веществом и определяется выражением:

$$E = me C^2 + eU \text{ [Дж]}, \quad (3.4)$$

где  $C$  - скорость света;

2) разрешающая способность электроннолитографии ограничивается конечным диаметром электронного луча и рассеянием электронов в слое резиста;

3) ограничения электронной оптики, наличие сферической аберрации и теплового разброса поперечных скоростей электронов приводит к увеличению диаметра электронного пучка;

4) мощность, вкладываемая в пучок, ограничена испарением электроннорезиста;

5) яркость источников электронов конечна и имеет Гауссовское распределение в пространстве;

6) скорость прецизионного сканирования ограничена индуктивностью и емкостью электромагнитной отклоняющей системы.

Несмотря на ограничения, электроннолитография берет на себя формирование субмикронных размеров сверхбольших интегральных микросхем (СБИС) и числовых интегральных процессоров (ЧИП), высокочастотных (1 ГГц) цифровых микросхем на арсениде галлия. В ряде случаев для увеличения разрешающей способности используются подкладки под подложку, отражающие электронный поток, тем самым реализуется обратная электроннолитография. Диаметр пучка для электроннолитографии может возрасти из-за дифракции или аберраций. Например, увеличение диаметра пучка из-за дифракции описывается уравнением:

$$D\delta = 7,5 / \delta \sqrt{U}, \quad (3.5)$$

где  $\delta$  - угол сходимости луча, рад.

Яркость электронного пучка при электроннолитографии зависит от плотности тока эмиссии  $J$  и температуры катода  $T$ :

$$B = J \times eU / \pi kT, \quad (3.6)$$

где  $k = 1,38 \times 10^{23}$  – постоянная Больцмана.

### **Рентгенолитография**

Рентгенолитография реализует засветку резиста рентгеновским излучением. Рентген получают облучением металлической пластины электронным лучом с энергией 10-20 кВ. Используя разные металлы, получают разную длину волны. Предпочтительней использовать более короткую длину волны (0,4-1,4 нм.). На рис. 3.9 представлена схема реализации рентгенолитографии.





Рисунок 3.9 - Схема реализации рентгенолитографии

Достоинства рентгенолитографии состоят в следующем:

- 1) увеличивается разрешающая способность;
- 2) отсутствует избирательность фоторезиста;
- 3) нет контакта фоторезиста с фотошаблоном;
- 4) ослабляются отражательные эффекты;
- 5) процесс литографии не требует вакуума;
- 6) процесс нечувствителен к загрязнениям;
- 7) мала стоимость литографического процесса.

Недостатки рентгенолитографии состоят в следующем:

- 1) наличие рентгеновского излучения предъявляет повышенные требования к помещению и обслуживающему персоналу;
- 2) элементы микросхем, механические напряжения или дефекты могут выступать в роли точечных диафрагм, изменяющих ход лучей в виде выпуклой или вогнутой подушки (дисторсия);
- 3) возможно только теневое экспонирование.

### **Ионнолитография**

В случае ионнолитографии засветка резиста проводится ионами инертных газов. Достоинства применения ионов состоят в большой массе иона и высокой полимеризующей способности ионов. Большая масса иона препятствует его отклонению от первоначального направления даже в сильных магнитных полях. Недостаток ионнолитографии в относительно сложном оборудовании, требующем квалифицированного обслуживания.

### **Иммерсионная литография**

Повышение разрешающей способности литографии достигается за счёт заполнения воздушного промежутка между последней линзой и плёнкой фоторезиста жидкостью с показателем преломления более 1, (вода). При этом разрешение оборудования увеличивается на 30-40 % .

### 3.10 Нанолитография

#### Лазерная литография

На смену ламп в литографию пришли лазеры. ArF-лазер 193 нм. Оптика помещается в жидкость с высоким показателем преломления. Это способствует фокусировке излучения и уменьшает толщину линии до 130 нм. Использование F2-лазера с плазменными системами дает возможность уменьшить ширину до 22 нм. Для повышения разрешения необходимо уменьшать длину волны. Предел разрешения  $R$  и глубина фокуса  $F$  связаны соотношением:

$$R = k_1 \lambda / n \cdot \sin \alpha \quad (3.7)$$

$$F = k_2 \lambda / (n \cdot \sin \alpha)^2, \quad (3.8)$$

где  $k_1, k_2$ - константы прибора

Комбинирование лазерного излучения со сканирующим зондовым микроскопом позволяет реализовать уникальные приборы на основе нанотехнологий. Лазерное излучение направляется на иглу сканирующего микроскопа через оптоволокно, находящееся от поверхности резиста около 10 нм. Наноструктуры получаются при испарении материала мишени за счет изменения напряженности электрического поля на острие иглы, или при структурировании фоторезиста на подложке с последующим травлением. Такая литография проходит на воздухе и по разрешению превосходит литографию с применением электронных и ионных пучков. Использование фемдосекундного лазера позволяет формировать рисунок на подложке, покрытой золотой фольгой при формировании наноточек с разрешением 10 нм. Недостаток метода: низкая производительность (несколько мкм/сек), высокие требования ограничения пыли, проблемы неровности реальной поверхности (Необходимо  $R_z < 50$  нм).

Еще один метод – комбинация лазерного луча с оптическим микроскопом. Лазерный луч вводится через оптоволокно, но расстояние до поверхности должно быть меньше длины волны излучения (200-800 нм). Критическим параметром, определяющим размер и форму наноструктур является расстояние от поверхности до наконечника иглы, т.к оно определяет напряженность электрического поля, а также доза излучения. Мощность лазера менее 1 мВт, для локального испарения материала.

Наноструктурирование поверхности может производиться через гребешковые или профильные структуры в виде бабочки или буквы «Н». Используется эффект локального усиления при огибании препятствия (плазмонный эффект).

**Наносферная литография.** (Литография из массива микролинз. (ММЛ))

Суть метода в том, что на поверхность наносится каллоидная структура (наносферная маска из полистирола, растворенного в жидкости). Затем через маску наносится другой материал, который испаряется лазером. По окончании нанесения маска стравливается обычным способом. Так получают наноструктуры ZnO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Были сформированы массивы наночастиц размером 37-140 нм для фотоники и оптоинформатики.

На поверхность наносится маска из сфер полистирола или SiO<sub>2</sub>, которые растворены в жидкости. После высыхания маску сушат, затем облучают лазером. Достоинство: можно обрабатывать большие площади. Сферы полистирола диаметром 1 мкм дают усиление в 60 раз. Так массово изготавливают полевые транзисторы с шириной затворной шины 200 нм.

На рисунке 3.10 показана схема наноструктурирования в литографии с помощью массива микролинз.

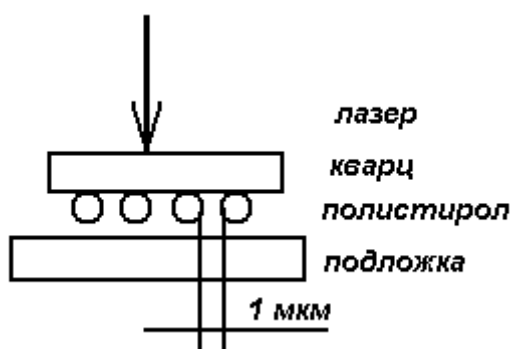


Рисунок 3.10 – Схема наноструктурирования в литографии

Длительность импульса 23 нс, подложка 5x 5 мм. Число микролинз 6,5 миллионов.

### Лазерная интерференционная литография - (ЛИЛ)

Это литография с наноструктурированием путем наложения двух и более лазерных пучков. Используется явление интерференции когерентных лазерных пучков. При интерференции формируется стоячая волна. Минимальное расстояние между линиями  $d$  определяется по соотношению:

$$d = \lambda / (2n \cdot \sin \theta / 2), \quad (3.9)$$

Тогда в диапазоне чувствительности фоторезиста (200-400 нм) можно получить разрешение 50 нм. Далее работает обычное химическое травление. На рисунке 3.11 представлена схема лазерной интерференционной литографии.

Особенность – нужен интерферометр. Разрешение улучшается с применением более коротковолнового лазера.

Достоинства: глубина абляции 120 нм, размер наночастиц 60 нм, период 150 мкм.

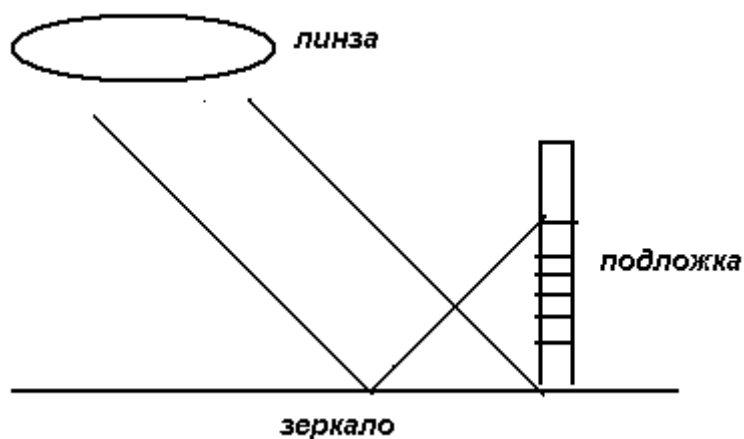


Рисунок 3.11 - Оптическая схема реализации схема лазерной интерференционной литографии

### Проекционная голографическая литография

В последнее время появилась схема проекционной голографической фотолитографии, реализуемой без дополнительного проекционного объектива. В ее рамках были созданы основы принципиально новой технологии проекционной субмикронной голографической фотолитографии. Среди них – разработка схемы записи и восстановления голограмм-проекторов, характеризующейся минимальными требованиями к временной когерентности источника излучения, определение, обоснование и экспериментальная проверка требований, предъявляемых к режимам экспонирования голограмм, и демонстрация пригодности применения голограмм-проекторов в задачах проекционной фотолитографии.

На рис. 3.12 приведена схема записи голограммы точечного источника с параллельным опорным пучком.

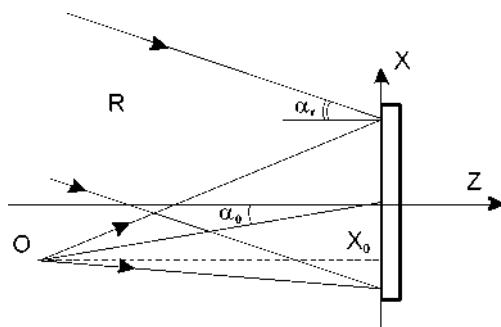


Рисунок 3.12– Обобщенная схема регистрации голограммы

На этом рисунке X – ось координат, лежащая в плоскости регистрации голограммы. Отметим, что начало координат в данном случае совмещено с центром линейной апертуры голограмм. Буквами O и R обозначены расходящийся гомоцентрический объектный и параллельный опорный пучки

лучей.  $\alpha$  – угол падения опорного пучка лучей на плоскость регистрации голограммы, а  $\alpha_0$  – угол, который составляет с осью  $Z$  прямая, соединяющая центр апертуры голограммы с источником объектной волны

### **Формирование наноструктур прямым лазерным излучением**

Прямое короткое ( $10^{-13}$  сек) лазерное воздействие формирует на материале квазипериодические нано структуры с периодом меньшим, чем длина волны лазерного излучения.

Изменяя параметры системы, проводят наноструктурирование металлов, диэлектриков, полупроводников, керамики для получения дифракционных решеток, элементов лазерной оптики, кремниевых солнечных батарей. Это коротковолновое излучение сильно поглощается в атмосфере, поэтому нужна вакуумная камера. Получается мгновенный расплав и мгновенная кристаллизация. Структуры наблюдаются в атомно-силовой микроскоп.

## **4 Формирование периодических наноструктур в диэлектрических и полупроводниковых средах**

### **4.1 Общие понятия**

Планарная технология основывается на создании в приповерхностном слое полупроводниковой монокристаллической пластины (Si, Ge, Ga, As) областей с различным типом проводимости или с разной концентрацией примесей. Такие области создаются локальным введением в подложку (чаще Si) примесей (посредством диффузии или ионного легирования) через маску (чаще пленку SiO<sub>2</sub>), формируемую на подложке литографией. Все эти области имеют выход на одну сторону подложки, что позволяет через окна в SiO<sub>2</sub> осуществлять их коммутацию в соответствии с заданной схемой при помощи пленочных (чаще Al) проводников, нужная конфигурация которых также обеспечивается методом литографии. Пленка SiO<sub>2</sub>, помимо использования ее в качестве маски, является хорошим диэлектриком и защищает поверхность прибора от повреждений.

Особенностью планарной технологии является ее универсальность и многовариантность. Технологический процесс состоит из трех периодически повторяющихся операций (химическая обработка, термическая обработка и фотолитография). Это позволяет создать единую технологическую схему, которая одинаково приемлема для всех приборов, создаваемых по планарной технологии. Например, для приборов на основе кремния технологическая схема выглядит следующим образом.

1. Резка слитков кремния на пластины и механическая обработка пластин кремния, состоящая из операций шлифовки и полировки для получения структуры поверхности, удовлетворяющей заданным требованиям.

2. Химическая обработка в разнообразных химических реактивах для очистки поверхности пластин.

3. Окисление пластин кремния для получения на поверхности пленки двуокиси кремния, маскирующей поверхность кремния при его локальном легировании.

4. Эпитаксиальное наращивание кремния на кремневые или инородные (например, сапфировые) пластины.

5. Получение в кремнии слоев, легированных заданными примесями, методом диффузии или комбинацией методов диффузии и ионного внедрения

6. Нанесение тонких металлических пленок на рабочую поверхность пластины для создания омических контактов к слоям, образующим структуры элементов интегральных схем и соединительных металлических полосок между элементами.

7. Литография, проводимая с целью, во-первых, образования окон в пленке двуокиси кремния для проведения процессов локального легирования и, во-вторых, формирования металлических соединительных полосок.

8. Проверка параметров всех интегральных схем, полученных на одной пластине, для отбраковки неработоспособных.

9. Разделение пластины на кристаллы и сборка годных интегральных схем.

10. Технологические испытания на механическую прочность, устойчивость к циклическому воздействию температур, влагоустойчивость.

11. Окончательная проверка параметров интегральных схем.

#### **4.2 Последовательность операций при изготовлении транзистора по планарной технологии**

Пример изготовления биполярного *n-p-n* транзистора представлен на рис. 4.1. В качестве подложки используется пластина монокристаллического кремния с избыточной электронной проводимостью (*n-Si*). На ней термическим окислением создают пленку  $\text{SiO}_2$ , в которой литографией формируют окна (создают маску) для введения (диффузии) акцепторной примеси (например, В). В результате образуется базовая область транзистора (*p-Si*). Затем пластину снова окисляют и во вновь образованной пленке  $\text{SiO}_2$  повторной литографией создают окна для введения донорной примеси (например, Р) в только что сформированную базовую область (для создания эмиттера) и в исходную пластину (для формирования невыпрямляющего контакта к коллектору). После третьего цикла окисление - литография в пленке  $\text{SiO}_2$  вскрывают окна к областям базы, эмиттера и коллектора и на всю поверхность пластины наносят (напылением в вакууме) слой металла (чаще Al). Проводя четвертый раз литографию по пленке Al, формируют контакты к соответствующим областям транзистора, проводники и контактные площадки. После вжигания контактов (при температуре 5000) и контроля параметров транзисторов пластину разрезают на кристаллы (чипы), каждый из которых содержит один транзистор. Чипы помещают в корпус и присоединяют к внешним выводам корпуса. Затем корпус герметизируют для защиты транзистора от внешней среды. На рисунке 4.1 представлена схема изготовления биполярного *n-p-n* транзистора.

Рассмотренный “классический” метод планарной технологии не годится для изготовления мощных транзисторов из-за высокого сопротивления коллекторной области. Этот недостаток исключается при использовании планарно-эпитаксиальной технологии.

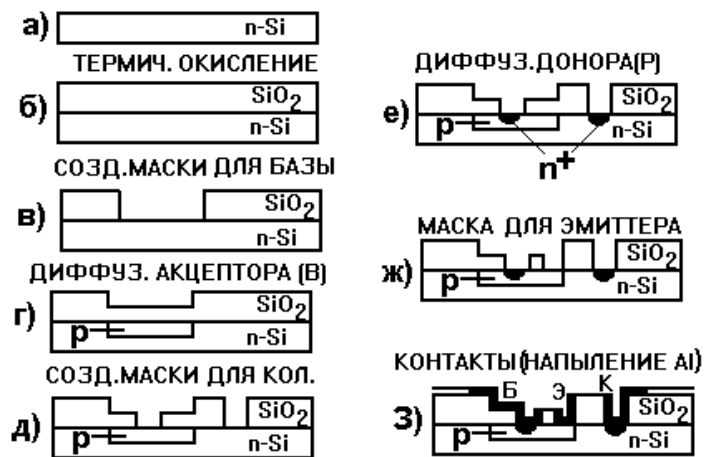


Рисунок 4.1 - Изготовления биполярного n-p-n транзистора

### 4.3 Планарно-эпитаксиальная технология

Планарно-эпитаксиальная технология применяется для изготовления полевых транзисторов.

Планарно-эпитаксиальная технология включает операцию эпитаксиального наращивания на поверхности подложки тонкого (7 мкм) низкоомного Si-эпитаксиального слоя ( $n^+$ -Si) с очень сильным легированием, который шунтирует менее легированный (высокоомный) коллекторный слой ( $n$ -Si). Таким образом, можно получить транзисторы с низким омическим сопротивлением коллекторной области (большой мощности) и с весьма тонкой базовой областью (высоким быстродействием).

Для изготовления полевых транзисторов на поверхности полупроводниковой подложки (с проводимостью  $p$ -типа и удельным сопротивлением  $\sim 10^8$  Ом/см) эпитаксиальным наращиванием создают канал ( $n$ -типа) толщиной  $\sim 0,1-0,5$  мкм и концентрацией электронов  $\sim 10^{17}$  1/см<sup>3</sup>. Затвор формируют наращиванием нового эпитаксиального слоя или диффузией примеси. Сток и исток представляют собой омические контакты с эпитаксиальным слоем.

### 4.4 Функциональные возможности планарной технологии

Классическая планарная и планарно-эпитаксиальная технология используется в основном для изготовления дискретных приборов. При изготовлении интегральных микросхем возникают дополнительные проблемы, связанные с изоляцией элементов и необходимостью создания в одной микросхеме нескольких типов активных (транзисторов, диодов) и пассивных (резисторов, конденсаторов) элементов. В микросхемах эти элементы формируются путем комбинированного соединения транзисторов разных типов



друг с другом. Такая комбинация обладает различными емкостными, резистивными или выпрямляющими свойствами. Часто запертые *p-n*- переходы транзисторов используют как конденсаторы, а сами транзисторы - в качестве нагрузочных или гасящих резисторов. Функциональные возможности микросхем возрастают при включении транзисторов с общей базой, общим коллектором или с общим эмиттером. Такие приемы, однако, усложняют технологию и увеличивают разброс параметров. На рис. 4.2 представлены структуры навесного (дискретного "а") и интегрального (б) транзисторов, а также некоторые пассивные элементы в поле микросхемы (в).

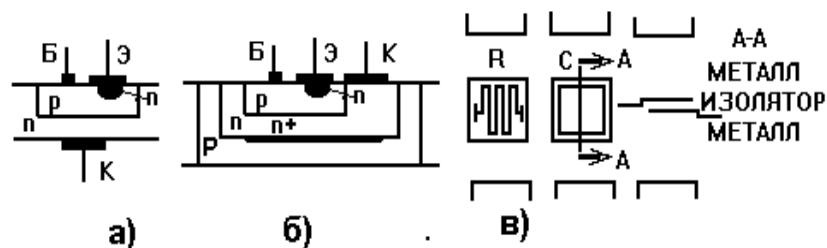


Рисунок 4.2– Структуры транзисторов и пассивные элементы в поле микросхемы

Контактные области транзисторов создаются методом металлизации в вакууме путем напыления пленки толщиной ~1 мкм.

#### 4.5 Технология легирования и имплантации примесей в планарной технологии

Значительное место в технологии изготовления приборов фотоники и оптоинформатики занимают термические процессы легирования и имплантации. С помощью термических процессов производят обезгаживание и очистку материалов, получают проводящие (SnO) диэлектрические (SiO<sub>2</sub>), монокристаллические и поликристаллические слои на поверхности полупроводниковых пластин, а также диффузионные и легированные слои в приповерхностной области. Метод диффузии широко применяется при формировании оптических покрытий.

Диффузионные волноводы получают после высокотемпературной диффузии предварительно напыленной пленки титана, никеля, свинца и др. в основу волновода. Имплантационные волноводы получают путем внедрения в поверхность кристалла ионов определенного сорта. Наиболее высококачественными являются диффузионные волноводы. Однако процесс их изготовления требует тщательной очистки кристалла, вакуумной камеры, испарителя и навески, а также соблюдения последовательности технологических операций. Для усиления различных эффектов взаимодействия

излучений волноводный слой может легироваться путем напыления пленки железа, меди и др. с последующей диффузией.

Имплантацию примесей проводят с помощью источников ионов.

Основными элементами установок ионной имплантации являются безмасляная вакуумная система, источник ионов, масс – сепаратор, ускорительная система. Ионные источники (рис. 4.3) предназначены для ионизации атомов паров металлов или подаваемого газа и генерации ионов в направлении подложки. Ионизация газа производится в ионизационной камере посредством электрического поля между термокатодом (рис.4.3 а), или холодным катодом (рис. 4.3 б) и анодом. Ионы извлекаются отрицательным потенциалом.

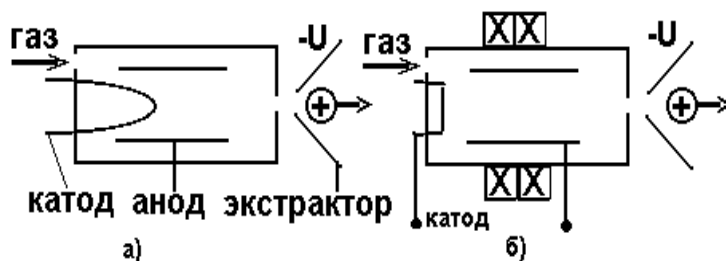


Рисунок 4.3 – Ионные источники для имплантации полупроводниковые материалы

Для повышения эффективности ионизации применяется магнитное поле. Широко используются системы с испарением паров рабочего вещества внутри ионизационной камеры. Масс - спектрометр служит для выделения из общего ионного пучка ионов необходимой массы и заряда. Сепараторами являются магниты, и сетки с отрицательным потенциалом.

Ускорительная система представляет собой систему соосных диафрагм с распределением отрицательного относительно катода потенциалом.

В настоящее время создана серия установок ионной имплантации типа «Везувий». Последние разработки установок снабжены программным управлением, системами шлюзования вакуумной системы и системы сканирования ионного пучка. Производительность установок составляет до 400 подложек в час диаметром 150 мм при времени имплантации 7-10 секунд и дозе  $10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Ион, массой  $M$  и порядковым номером  $Z$  в периодической системе элементов, попадая в материал, испытывает многократные соударения с атомами решетки. Путь иона в материале представляет собой ломаную линию. Существует понятие проекционного пробега  $R$ , представляющего проекцию пути на направление движения. Проекционный пробег  $R$ , помимо энергии иона,

очень сильно зависит от межатомного взаимодействия. Для упрощения расчетов доз воздействия вводится понятие константы взаимодействия  $C_2$ :

$$R = C_2 M_2 \left[ \left( (Z_1)^{1/3} + (Z_2)^{1/3} \right) E / Z_1 \cdot Z_2 \right], \quad (4.1)$$

где индексы 1, 2 относятся соответственно к бомбардирующим ионам и ионам мишени;

$R$  – проекционный пробег, [мкг/см<sup>2</sup>];

$E$  – ускоряющее напряжение, кВ.

При  $E=30$  кВ  $C_2=0,5$ ; При  $E=50$  кВ  $C_2=0,3$

#### **4.6 Технология изготовления акустоэлектронных элементов на поверхностных акустических волнах (технология ПАВ)**

Акустоэлектронные элементы на поверхностных акустических волнах широко начинают применяться в качестве высококачественных фильтров в СВЧ-технике, в качестве различных безконтактных датчиков. Наиболее распространенная общая схема изготовления фильтров на ПАВ включает в себя следующие основные технологические операции: изготовление пьезоэлектрического звукопровода, изготовление фотооригинала и фотошаблона, металлизация звукопровода, формирование встречно-штыревых структур преобразователей и контактных шин, монтаж, сборка и герметизация фильтра.

Основные параметры фильтров ПАВ: рабочая частота, полоса пропускания, вносимое затухание, температурная стабильность, искажения из-за эффектов второго порядка и т.п. – определяются в первую очередь, характеристиками материала звукопровода. Поэтому для каждой конструкции выбор материала звукопровода необходимо проводить, исходя из конкретных заданных характеристик фильтра и его предназначения.

Для изготовления звукопроводов фильтров на ПАВ могут быть использованы как монокристаллические, так и поликристаллические (пьезокерамические) материалы. Монокристаллы отличаются совершенством структуры, обеспечивающей малые потери на распространение ПАВ (около 0,1-0,5 дБ/см на частотах до 1,5-2 ГГц). Кроме того, они стабильны во времени, при серийном изготовлении имеют высокую воспроизводимость параметров. В качестве материалов с присутствующим пьезоэффектом используются кварц, ниобат лития, танталат лития, иодат лития, германат висмута, силикат висмута.

Для снижения стоимости фильтров на ПАВ, например телевизионных, при массовом производстве, необходимо использовать групповую технологию изготовления, что, в свою очередь, требует применения монокристаллов диаметром свыше 50-60 мм. При таких размерах пластин появляется

возможность использования высокопроизводительного стандартного оборудования для изготовления интегральных микросхем.

В фильтрах с полосой до  $\Delta f_3/f_0=5\div 6\%$  наиболее широко используется кварц  $\text{SiO}_2$  различных срезов, так как малый коэффициент электромеханической связи позволяет получить низкий уровень отраженных сигналов даже при числе электродов более 200-300. Кроме того, кварц отличается высокой температурной стабильностью, особенно срез  $ух1/42^\circ 45'$  (ST). Кварц среза НС ( $ух1/-20^\circ$ ) имеет высокий коэффициент электромеханической связи, позволяет получить полосы пропускания до  $\Delta f_3/f_0=7\div 8\%$  при приемлемом вносимом затухании.

Для звукопроводов фильтров с полосой до  $\Delta f_3/f_0=50\div 60\%$  применяется в основном ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$ , который позволяет реализовать вносимое затухание фильтра до  $авн=10$  дБ при числе электродов не более 10.

Из монокристаллических материалов к числу перспективных для использования в фильтрах ПАВ можно отнести танталат лития  $\text{LiTaO}_3$ , германат висмута  $\text{Bi}_2\text{GeO}_9$ , парателлурид  $\text{TeO}_2$ , селен  $\text{Se}$ , а также пленки окиси цинка  $\text{ZnO}$ , и нитрида алюминия  $\text{AlN}$  на сапфире и некоторые другие. Танталат лития  $\text{LiTaO}_3$  является пока единственным материалом, в котором высокая пьезоэлектрическая активность сочетается с хорошей термостабильностью. Поэтому  $\text{LiTaO}_3$  в первую очередь представляет интерес для термостабильных фильтров. Германат висмута является подходящим материалом для линий задержки на большие длительности из-за очень низкой скорости распространения ПАВ и для фильтров со сложной встречно-штыревой структурой благодаря большим размерам выпускаемых кристаллов. Недостатком материала является высокий ТКЗ. Сочетание низкой скорости и хорошей термостабильности парателлурита делает его перспективным материалом для малогабаритных термостабильных устройств на ПАВ. Интересным для использования в устройствах, управляемых светом, является селен, который наряду с высокими пьезоэлектрическими свойствами обладает полупроводниковыми свойствами и фотопроводимостью. Пленки окиси цинка и нитрида алюминия на сапфире дают возможность использовать непьезоэлектрический материал (сапфир) как в качестве собственно звукопровода фильтра, так и подложки для формирования структуры усилительных каскадов, например, в частотно-избирательных микросборках на основе фильтров ПАВ пленки  $\text{AlN}$  перспективны для высокочастотных фильтров.

Кроме монокристаллических пьезоэлектриков для изготовления звукопроводов фильтров ПАВ могут найти применение поликристаллические материалы. Пьезокерамики почти на порядок дешевле монокристаллов, их свойства легко управляются путем изменения химического состава и введения модификаторов. Кроме того, из пьезокерамики возможно изготовление заготовок для звукопроводов различной конфигурации, в том числе и крупногабаритных.

Принципиальными недостатками пьезокерамики по сравнению с монокристаллами является значительное затухание распространяющихся ПАВ, резко увеличивающееся с частотой, и пористость поверхности, приводящая к замыканию электродов преобразователей фильтра после металлизации и фотолитографии. Оба эти недостатка объясняются зернистостью структуры пьезокерамики.

Одним из основных требований к звукопроводам фильтров ПАВ является высокий класс обработки их поверхности ( $\nabla 13$ - $\nabla 14$ ). Для обеспечения этого требования необходима высокая плотность материала, отсутствие в нем пор, трещин, царапин. Такой класс точности достигается шлифовкой с последующей полировкой пастами. Из всех известных в настоящее время технологических методов изготовления изделий из пьезокерамики только горячее прессование увеличивает плотность образцов до 90-95 % от теоретической; при этом снижаются разбросы значений электрофизических параметров материала. Однако даже при использовании горячего прессования воспроизводимость свойств пьезокерамики низкая. Это обстоятельство позволяет использовать пьезокерамику для изготовления звукопроводов только широкополосных устройств на ПАВ с нежесткими эксплуатационными характеристиками, где значения временной нестабильности и воспроизводимости свойств имеют несущественное значение.

Технологический процесс изготовления звукопроводов фильтров ПАВ в случае использования монокристаллических материалов состоит из следующих основных операций: ориентировка кристаллов и распиловка, предварительная шлифовка заготовок по контуру и по плоскости, точная шлифовка по плоскости, полировка рабочей плоскости.

Звукопроводы из пьезокерамики перед распиловкой или шлифовкой поляризуются. При необходимости на нерабочей плоскости звукопроводов выполняются скосы, насечки, канавки и т.д., а торцевые ребра звукопроводов закругляются по радиусу или на них также выполняются насечки. Пазы, прорезы, насечки выполняются алмазными дисками с внешней режущей кромкой или ультразвуком.

По сравнению с кварцевыми резонаторами ориентировка пьезокристаллов для фильтров ПАВ значения не имеет и выполняется на рентгенметрах типа УРС-25И, УРС-50И, ДРК-2 или аналогичных. Точность ориентировки определяется заданными отклонениями рабочей частоты фильтра и составляет около  $\pm(1\div 5)'$ . Ориентацию кристалла необходимо выполнить с точностью до  $\pm 1'$ .

После ориентировки монокристаллы распиливаются сначала на параллельные секции, положения главных плоскостей которых относительно кристаллографических осей определяются необходимым направлением среза. Затем секции разрезаются на заготовки, по габаритам соответствующим отдельным звукопроводам.

Для резки большинства монокристаллов используются обычные кварцерапиловочные станки с наружной или внутренней режущей кромкой, (например, К8611). Онирезают кристаллы при минимальной ширине пропила 0,5 мм и угловой точности около 5'.

К качеству обработки рабочей поверхности звукопровода предъявляются высокие требования. Например, на ней должны отсутствовать царапины, сколы, раковины; чистота рабочей поверхности должна соответствовать 13-14 классу при неплоскостности не более 0,1-0,5 мкм. Эти требования объясняются рядом причин. Хорошая плоскостность поверхности обеспечивает полное прилегание фотошаблона в процессе фотолитографии. Это, в свою очередь, позволяет повысить воспроизводимость мелких деталей структур фильтров. Качество поверхности звукопровода не только определяет разрешающую способность при формировании структур фильтров посредством фотолитографии, но и существенно влияет на затухания ПАВ, особенно в пьезокерамических материалах, имеющих пористую структуру.

При шлифовке рабочей плоскости звукопроводов используется асимптотический метод, т.е. последовательная обработка все более мелкими корундовыми шлифпорошками. Такая шлифовка позволяет получить чистоту поверхности около  $\nabla 10$  и глубину нарушенного слоя кристалла 5-7 мкм, неплоскостность рабочей поверхности не хуже 1 мкм.

При шлифовке возможен активный контроль толщины пьезоэлектрических звукопроводов посредством измерения интенсивности пьезошумов.

Полировка рабочей поверхности звукопроводов из ниобата лития и пьезокерамики осуществляется на полировальных станках типа В1МЗ.105.001 или других с использованием сначала алмазной пасты АСМ 715 или АСМ 5/3 ГОСТ 16877-71, а заканчивается алмазной пастой АСМ 1/10.

Независимо от выбранного метода последующего формирования встречно-штыревых структур преобразователей на поверхность звукопроводов должно быть нанесено проводящее покрытие – металлизация. К металлизации предъявляются требования высокой адгезии, однородности по структуре, составу, толщине, отсутствия проколов, наплывов, царапин и т.п., коррозионной стойкости, хорошей растворимости в травителе, технологичности, стабильности основных физико-химических свойств и т.д. Дополнительными требованиями являются малое различие акустических сопротивлений материала металлизации и звукопровода, низкая удельная плотность во избежание сильных отражений и слабые дисперсионные свойства.

Для получения хорошей адгезии и воспроизводимости электрофизических свойств нанесенных металлических пленок поверхность звукопровода должна быть хорошо очищена, причем способ очистки в большей степени зависит от метода последующей металлизации.

Процедуру очистки можно разбить на этапы предварительной и окончательной очистки. Способ предварительной очистки зависит от характера

загрязнений и химических свойств подложки. Основными загрязнениями являются следы масел, отпечатки пальцев, пушинки, пылевые частицы. Последовательность операций предварительной очистки может изменяться в широких пределах, а для окончательной, наоборот, должна оставаться неизменной. Химическая окончательная чистка предусматривает ультразвуковую мойку в горячей воде с растворенным в ней моющим средством. Использование ультразвуковой обработки позволяет удалить с поверхности звукопроводов остатки масел и мастик после шлифовки и полировки. В последнее время нашли широкое распространение плазменные методы очистки.

Поскольку серебро, алюминий и золото обладают сравнительно малой адгезией к кварцу, то для ее увеличения кварцевые звукопроводы желательно предварительно прокипятить в хромовой смеси следующего состава: двуххромовокислый калий – 50 г, серная кислота – 1 л, вода дистиллированная – 200 мл.

Наиболее широко при изготовлении фильтров ПАВ используются алюминий, серебро, золото, иногда медь с защитой никелем. Исходя из электрофизических свойств, можно отметить, что сочетание алюминиевого покрытия и кварцевого звукопровода дает наименьшую дисперсию и отражение ПАВ. Для фильтров на ниобате лития отражение за счет несоответствия акустических сопротивлений материалов звукопровода и покрытия минимальны при использовании серебра, но при этом велики дисперсионные искажения и увеличивается составляющая коэффициента отражения от границ электродов из-за роста нагружающей массы. Учитывая, что алюминий дешев и позволяет получить сравнительно низкое сопротивление пленочных проводников, в фильтрах ПАВ как со звукопроводами из кварца, так и ниобата лития и пьезокерамики наиболее часто используется алюминиевое покрытие. Медное или золотое покрытие с подслоем хрома хорошо сочетается с германатом висмута.

#### **4.7 Планарная технология изготовления СВЧ элементов**

Область сверхвысоких частот (СВЧ) начинается с частот более 1 мГц, когда начинают проявляться эффекты изменения параметров системы при изменении их взаимного расположения. К СВЧ устройствам относятся волноводы, ползковые линии, линии передачи и т.д. Принципиально технология формирования СВЧ элементов не отличается от технологии формирования традиционных электронных приборов с применением литографических процессов.

## 4.8 Кинетика синтеза нанослоев

### Кинетика термического испарения материалов в вакууме

Классически процесс термического испарения материалов в вакууме выглядит следующим образом. В вакуумную камеру помещают испаритель с испаряемым материалом. Испаритель имеет вид проволоки или ленты, нагреваемых пропусканием электрического тока. В ряде случаев испаритель имеет вид маленького горшка – тигля, нагреваемого электронным лучом или высокочастотным излучением. Пары вещества оседают в вакуумной камере, в том числе и на изделии (подложке). Коэффициент полезного действия при испарении материалов невысок. Это связано с тем, что не все пары перехватываются подложкой. Кроме того, часть паров рассеивается на газе или образует с ним интерметаллические соединения. При испарении материалов выполняется баланс между числом испаренных ( $N_u$ ) и конденсированных ( $N_k$ ) молекул и площадью, с которой происходит испарение ( $S_u$ ) и площадью подложки ( $S_n$ ):

$$N_k S_n = N_u S_u; \quad (4.2)$$

$$КПД = S_n / S_u \quad (4.3)$$

За температуру испарения материала принята температура, при которой давление паров испаряемого материала равно 1 Па ( $10^{-2}$  мм рт.ст.). Эта температура гораздо выше температуры плавления и приводится в соответствующей справочной литературе. Большинство испаряемых в вакууме веществ являются частичными или полными сублиматорами (т.е. возгоняются с частичным плавлением или без него). Яркие сублиматоры: Cr, Zn, Cd. Частичные сублиматоры: Pb, Ti, Fe.

Для получения качественных пленок к испарителю предъявляется ряд основных требований:

1) у испарителя должно быть малое давление насыщенных паров, чтобы пары испарителя в меньшей степени подмешивались к парам испаряемого материала;

2) испаритель не должен давать сплава или химической реакции с навеской.

Удовлетворяют вышеперечисленным требованиям незначительное число металлов. В качестве испарителей, нагреваемых электрическим током, используют W, Mo, Ni, Fe, Ta, Pt. В качестве материалов тиглей используют нитриды, карбиды, оксиды: AlN, TiN, TiC, SiC, ThO, BeO, ZrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Существуют таблицы с рекомендациями предпочтительного метода испарения и сочетания материала испарителя и навески. В табл. 4.1 представлен фрагмент сочетаемости материалов при термическом испарении материалов.



Таблица 4.1 – Сочетаемость некоторых материалов при формировании пленок

Навеска	Pb	Al	Ti	BaO	Zr
Испаритель	Fe	W	Тигель ZrO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gf
Метод испарения	Токовый	Токовый	Электронный луч	СВЧ	Электрическая дуга

Число испаренных молекул может быть определено через поверхностную плотность атомов  $N_s$  и энергию испарения ( $E$ ) по соотношению:

$$N_u = N_s e^{-E/kT}, \quad (4.4)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана.

Для металлов поверхностная плотность атомов при температуре испарения  $N_s = 10^{15}$  1/см<sup>2</sup>. Энергии испарения являются табличными величинами (для алюминия  $E=3$  эВ). Удельную скорость испарения материала  $V$ , (г/с с 1 см<sup>2</sup>) можно определить по формуле:

$$V = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{m/T}, \quad (4.5)$$

где  $m$  - молекулярный вес;  $T$  - температура.

Концентрация молекул газа в остаточной среде в вакуумной камере может быть определена по соотношению:

$$n = P_2 / (2\pi m k T)^{0,5}. \quad (4.6)$$

Расчет показывает, что при температуре испарения при давлении в камере  $10^{-3}$  Па концентрация газа составляет:  $n \sim 10^{14}$  1/см<sup>3</sup> (т.е. близка к концентрации испаряемых паров).

Даже незначительное увеличение температуры испарения (на 10%) значительно (на порядок) изменяет концентрацию испаренных атомов.

Скорость конденсации пленки при термическом испарении пропорциональна концентрации паров и определяется выражением:

$$V = f \cdot P / (2\pi m k T)^{0,5}, \quad (4.7)$$

где  $f$  - коэффициент конденсации;  $P$  - давление паров испаряемого материала;  $m$  - молекулярный вес конденсируемого материала;  $k$  - постоянная Больцмана ( $k=1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К).

Толщина образующейся пленки  $d$  определяется по формуле:

$$d = G / 4\pi r \rho , \quad (4.8)$$

где  $G$  - вес испарившегося вещества;  $r$  - расстояние между испарителем и подложкой;  $\rho$  - плотность материала кг/м<sup>3</sup>.

Можно определить толщину конденсата пленки  $d$ , если известна скорость испарения  $V$  (кг/сек с 1 м<sup>2</sup>), концентрация потока  $n = 1/\text{м}^3$  и расстояние до подложки  $r$ :

$$d = V \cos \delta / 4\pi n r^2 , \quad (4.9)$$

где  $\delta$  – угол осаждения конденсата в градусах.

## 4.9 Физико-химические процессы кинетики конденсации пленок

### Потенциальная диаграмма процесса конденсации

При конденсации пленок из точечного источника выполняется косинусный закон распределения толщины напыляемой пленки. Это связано с тем, что интенсивность напыления обратно пропорциональна расстоянию, а расстояние между испарителем и подложкой по оси системы меньше.

Конденсация пленки начинается с центров конденсации. Зародышеобразование пленки формируется в местах минимума поверхностной энергии (чаще в местах недостаточно подвергнутых очистке). На рис. 4.4 представлена потенциальная диаграмма и фрагмент реальной поверхности, иллюстрирующие процесс формирования пленки.

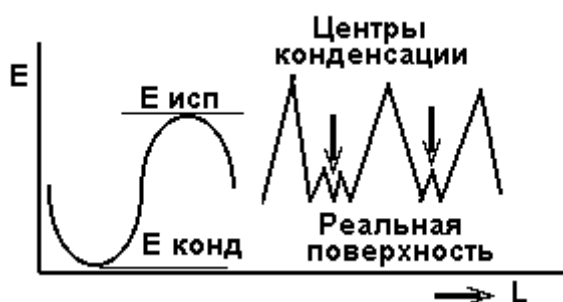


Рисунок 4.4 – Потенциальная диаграмма и фрагмент реальной поверхности

В первую очередь на подложку «салятся» молекулы газов с низкой энергией связи. Для таких газов как: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> энергия конденсации  $E_k = 0,05$  Эв, для металлов –  $E_k \sim 1-2$  эВ. Для повышения качества пленок (в первую очередь адгезии) подложку прогревают для десорбции газов и низкоэнергетических комплексов. При этом скорость формирования несколько снижается т.к. уменьшается вероятность прилипания паров вследствие Максвелловского распределения энергии молекул. Существует оптимальное

экспериментально подобранное соотношение температуры подложки и толщины пленки для каждого испаряемого материала. При формировании пленок необходимо выполнить несколько условий, существенно влияющих на конденсацию пленок. Основные условия из них следующие.

1. Соотношение между давлением остаточных газов и давлением насыщенных паров. Оно влияет на количество газа, содержащегося в пленке. В последнее время развиваются методы импульсного формирования пленок с превышением давления паров над давлением остаточной атмосферы.

2. Степень разрежения. Глубина вакуума влияет на среднюю длину свободного пробега молекул, которая приблизительно рассчитывается по формуле:

$$\lambda = 0,63 \cdot 10^{-3} / P , \quad (4.10)$$

где  $P$  – Па,  $\lambda$  – м.

Глубина вакуума влияет на степень химического взаимодействия пара с остаточными газами. Для формирования качественных пленочных проводников, резисторов, индуктивности и емкостей достаточны условия технически высокого вакуума ( $\sim 10^{-2}$  Па), а для получения полупроводниковых пленок необходимы условия сверхвысокого вакуума  $10^{-7}$  -  $10^{-10}$  Па.

3. Структура поверхности подложки. Степень шероховатости и загрязнение подложки препятствуют сплошности роста конденсата пленки, ухудшают прилипание пленки (адгезию). Пленки придают хороший вид изделиям после предварительной обработки изделий до уровня зеркальной полировки (12-14 класс).

Таким образом, улучшение качества пленок требует увеличения скорости напыления, улучшения подготовки подложки, уменьшения давления газа.

В итоге, при термическом испарении материалов в вакуум на подложку попадают: остаточные газы из вакуумной системы; гидриды, оксиды, нитриды, карбиды испарителя и испаряемого материала; материал испарителя; испаряемый материал.

#### 4.10 Кинетика формирования пленок на подложке

При повышении температуры твердое тело переводится в жидкую и газообразную фазу. Молекулярный поток формируется при испарении вещества. При термическом испарении материалов частицам сообщается тепловая энергия

$$E = \frac{3}{2} kT \quad (4.11)$$

Этот поток молекул достигает поверхности конденсации (подложки). Если температура конденсации (подложки) ниже температуры плавления вещества, то сначала образуются зародыши твердой фазы, а затем и сама пленка. Если поток частиц образуется за счет ионной плазмы (при катодном распылении, при

магнетронном или дуговом разряде), то энергия частиц больше тепловой на величину  $eU$ . Такие частицы начинают мигрировать по поверхности. Процесс формирования пленки на подложке происходит в несколько стадий: адсорбция; миграция по поверхности; химическое взаимодействие вещества с окружающим газом и газом, выделяющимся из подложки; формирование пленки; десорбция газов.

Не все частицы конденсируются в пленку. Это объясняется тем, что молекулы имеют Максвелловское распределение по энергиям. Долю конденсированных молекул определяют через коэффициент прилипания ( $K = 0-1$ ) в зависимости от температуры. (Для молекулярных потоков доля конденсированных частиц составляет  $K \sim 10^{-2}$ ). Кроме того, зародыши имеют разный размер ( $r=1-50$  нм). Малые зародыши, особенно материалов с невысокой температурой кипения (Zn, Cd, Cu, Ag, Au), обладают малой свободной энергией и являются нестабильными. Повышение скорости генерации зародышей приводит к увеличению их размеров. При срастании агрегатов между ними формируются границы зерен. При повышении температуры подложки скорость возникновения агрегатов уменьшается. В этом случае для создания сплошной пленки потребуется более продолжительное время.

#### **4.11 Поверхностные явления при проведении технологических операций**

##### **Сорбционные явления**

Производство электронных приборов всегда проводится в определенной газовой среде при атмосферном давлении или в остаточном газе при проведении процессов в вакууме. Почти всегда возникают взаимодействия газов с поверхностью материалов, что влияет на проведение технологического процесса. Необходимость подготовки поверхности изделий под технологические операции вызвана тем, что в приповерхностных слоях материалов располагаются различные солевые и окисные пленки, примеси посторонних веществ, микроорганизмы и т.д. Значительная часть загрязнений заносится от предшествующих заготовительных операций и химических производств. Атомы газов адсорбируются на поверхности материалов (адсорбция) и в дальнейшем диффундируют в материал с образованием как химических соединений (хемосорбция) так и растворов типа металл-газ (абсорбция). При проведении технологических операций эти газы выходят наружу, препятствуют сцепляемости (адгезии) пленки с основой, участвуют в деградации поверхностей. Для выбора последовательности технологических операций важно знать, где располагается газ, поскольку прямые и обратные процессы идут одновременно с точностью до констант равновесия. Существуют табличные константы равновесия  $K_p$ , характеризующие способность металлов к поглощению или выделению газов в определенной

газовой среде. Например, применительно к очистке деталей от воды в водородной печи константа равновесия имеет вид:

$$K_p = P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (4.12)$$

Константа равновесия почти экспоненциально зависит от температуры. (Например, для стекла применительно к обезгаживанию от воды при температуре 100° С –  $K_p = 0,1$ , а при температуре 200° С –  $K_p = 1$ ).

Адсорбция – это процесс физического притягивания газов к поверхности под действием электростатических сил, действующих на расстояниях порядка 10-8 см. В среднем энергия адсорбции для газов составляет величину  $E_a \sim 10 \times 10^6$  Дж/моль (~10 ккал/моль). Время десорбции поверхностных газов составляет ~ 10-5 сек. Эти газы обеспечивают основной поток газовой выделению в начальный момент откачки. Такие процессы наблюдаются при получении пленок, когда в силу малой энергии адсорбции пары воды, масел и газов конденсируются на подложке вперед напыляемого материала. Поток адсорбированного газа в относительных PV единицах выражается через поверхностную плотность молекул  $N_s$  и температуру соотношением:

$$Q = 1,34 \cdot 10^{-23} \cdot N_s / T. \quad (4.13)$$

Газ располагается на поверхности островами или слоями в зависимости от давления, температуры и времени.

На рис. 4.5 представлены схема покрытия поверхности атомами газа по модели многослойной адсорбции (рис. 4.5 а) и изотерма адсорбции паров масел при комнатной температуре (рис. 4.5 б).

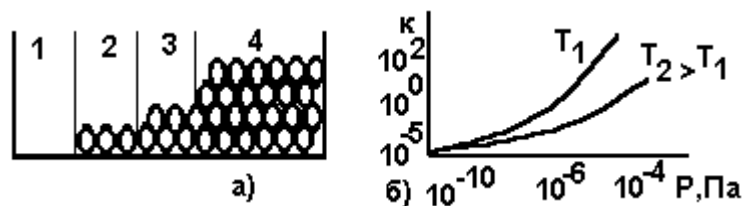


Рисунок 4.5 – Модель адсорбции и изотерма адсорбции

По оси ординат отложен коэффициент покрытия относительно монослоя. Области 1, 2, 3, 4 соответствуют условиям повышения давления или понижения температуры. Практически с давления 10<sup>-4</sup> Па на внутренних поверхностях вакуумных камер газ располагается десятками монослоев независимо от методов предварительной подготовки.

Хемосорбция – это процесс формирования химического соединения с газом. (Например, твердой пленки карбидов на поверхности инструмента). Энергия активации такого процесса составляет  $E_a \sim 400$  Дж/кмоль (22-

25 ккал/моль (~0,8 эВ)). Время десорбции газов с такими энергиями связи при нормальной температуре составляет ~10<sup>3</sup> -10<sup>4</sup> секунд (час и более). Для уменьшения времени десорбции и лучшей адгезии пленок в установках предусмотрена возможность прогрева подложек или обработки в разряде.

Абсорбция – это процесс образования твердого раствора типа металл-газ. Такие процессы характеризуются тем, что металл, поглощая газ, может регенерировать его при обезгаживании.

### **Диффузионные явления в технологических процессах**

Диффузия – это процесс переноса примесей из области с высокой в область с низкой концентрацией, стимулированный высокой температурой, электрическим полем, излучением и т.д. При нагреве материалов из них выделяются различные газы. Приповерхностные газы выделяются достаточно быстро (секунды). Газовыделение зависит от рельефа поверхности, температуры, чистоты поверхности, структуры материала. Газы, растворенные в металлах, выделяются достаточно долго (часы).

### **Диффузионное уравнение**

Процессы изотропной диффузии описываются с помощью первого и второго законов Фика устанавливающих, что плотность потока диффундирующих атомов  $J$  пропорциональна концентрации примеси  $N \sim (J \sim N)$  и что скорость накопления примеси во времени пропорциональна потоку ( $dN/dt \sim d(J)$ ). Связь плотности потока атомов  $J$  с коэффициентом диффузии  $D$ , концентрацией атомов  $N$  примеси и временем диффузии  $t$  в направлении  $x$  выражается соотношениями:

$$J = -dN / dx + \mu n \varepsilon \quad (\text{первый закон Фика}), \quad (4.14)$$

$$dN / dt = d / dx(d \cdot dN / dx) \quad (\text{второй закон Фика}), \quad (4.15)$$

где  $n$  – собственная концентрация;

$\mu$  – подвижность примеси;

$\varepsilon$  – напряженность электрического поля.

Размерность величин:  $J$  – моль/(м<sup>2</sup>·с);  $dN/dx$  – моль/(м<sup>3</sup>·с);  $D$  – (м<sup>2</sup>·с).

Второй член первого закона Фика отражает дрейф в электрическом поле. Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид:

$$D = D_0 e^{-E_a / kT}, \quad (4.16)$$

где  $D_o$  - кажущийся коэффициент диффузии;  $E_a$  – энергия активации процесса. (Максимальная энергия активации соответствует энергии разрыва связи между атомами);  $k$  – постоянная Больцмана.

Существует несколько методов решения диффузионных уравнений. Наиболее распространенным является метод решения с помощью подстановки Больцмана:

$$\lambda = x\sqrt{t} \quad (4.17)$$

Решением уравнения диффузии будет выражение для концентрации в виде:

$$N_x = N_o \operatorname{erfc} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (4.18)$$

где  $x$  – расстояние (м);  $\operatorname{erfc}$  – функция ошибок (эрф-функция). Физически эрф-функция представляет собой вероятность диффузии и определяется таблично из условий проведения диффузии. (Чаще  $\operatorname{erfc} \sim 0,5$ ).

### **Диффузионное газовыделение**

Диффузионное газовыделение характеризуется потоком проницаемости газов через материалы и потоком десорбции:

а) поток проницаемости. Диффузионное газовыделение характеризуется потоком проницаемости газов через материалы. Например, гелий при давлении  $10^{-7}$  Па почти свободно проникает через стекло, несортную сталь. Вакуумная резина при давлениях менее  $10^{-4}$  Па практически непригодна для уплотнений.

Число молекул  $g$ , проходящих через единицу площади сечения в единицу времени определяется соотношением:

$$g' = -D(n_1 - n_2) / 2h, \quad (4.19)$$

где  $h$  - толщина материала;

$D$  - коэффициент диффузии;

$n_{1,2}$  - концентрации по обе стороны материала.

При повышении температуры скорость диффузионного газовыделения экспоненциально возрастает;

б) поток десорбции. Поток диффузионного газовыделения уменьшается с повышением температуры, а при постоянной температуре с увеличением времени. Нагрев вакуумной системы совершенно необходим при получении сверхвысокого вакуума (меньшего, чем на традиционных промышленных установках с масляными средствами откачки). Особенно эффективен нагрев электронным потоком. При электронно-лучевом нагреве материала, тепловой импульс проникает вглубь материала. На рис. 4.6. представлена зависимость потока газовыделения для термического и электроннолучевого нагрева.

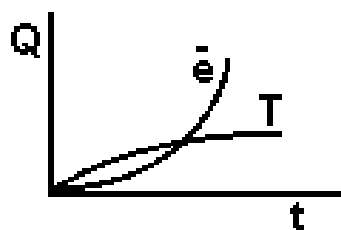


Рисунок 4.6 – Зависимость потока газовой выделенности для электронно-лучевого и теплового нагрева от времени

Для уменьшения потока диффузионного газовой выделенности вакуумные системы изготавливаются из заранее отожженных в вакууме материалов (нержавеющей стали, медных уплотнительных прокладок и т.п.).

### Поверхностная диффузия при формировании пленок

Поверхностная диффузия представляет собой распространение вещества по поверхности твердого тела. Она протекает как путем миграции одиночных атомов, так и их объединений (островков, кластеров). Примерами таких процессов является рост кристаллов, напыление, спекание, формирование пленок. Значительная роль поверхностной диффузии в деградации пленочных слоев. В первом приближении диффузия характеризуется коэффициентом диффузии  $D$ , энергией активации ( $E_a$ ) и температурой. Зависимость коэффициента диффузии от параметров процесса выглядит следующим образом:

$$D = D_0 \exp(-E_a / kT), \quad (4.20)$$

где  $D_0$  - частотный множитель, характеризующий частоту поверхностных колебаний атома;

$k$  – постоянная Больцмана.

В табл. 4.2 представлены некоторые значения параметров диффузии.

Таблица 4.2 - Некоторые значения параметров диффузии

Материал	$D_0 \cdot 10^6$	$E_a$ , эВ	$T^\circ \text{C}$	$D \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$
Al	4,8	3,3	1050	2
Ge	302	5,28	1300	9
Cu	68,6	4,23	1100	1,3

При попадании на поверхность атом стремится занять минимальное энергетическое положение. Диффузия в этом случае подобна Броуновскому движению. Такой механизм получил название перекачки-поле. При повышении энергии связи атома с поверхностью миграция атомов происходит по



механизму разворачивающегося ковра, картина которого напоминает горку из гороха, раскатывающегося во все стороны.

Ионизованный атом может изменять направление своего движения под действием электропереноса. Коэффициент диффузии при этом может возрасти вдвое и более.

На рис. 4.7 представлена схема поверхностной диффузии по модели перекасти-поле (а), разворачивающийся ковер (б) и электроперенос (в).

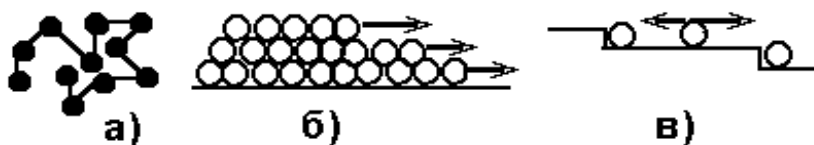


Рисунок 4.7 – Схема механизмов поверхностной диффузии: а) – механизм перекасти-поле, б) – механизм разворачивающийся ковер, в) – механизм электропереноса

### Объемная диффузия при легировании материалов

В настоящее время наибольшее распространение получили четыре механизма объемной диффузии: вакансионный, междуузельный, эстафетный и краудионный. На рис. 4.8 представлены схемы реализации указанных механизмов.

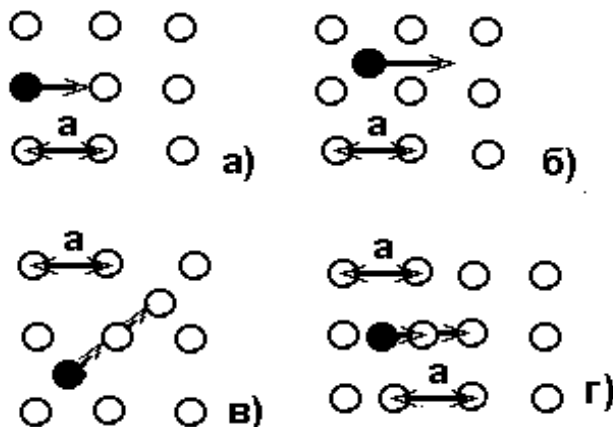


Рисунок 4.8 – Схемы реализации механизмов объемной диффузии: а) вакансионный, б) – междуузельный, в) – эстафетный, г) – краудионный

Вакансионный механизм (рис. 4.8 а) обусловлен наличием точечных дефектов (вакансий – пустых незанятых узлов кристаллической решетки) и междуузельных атомов. При повышенной температуре атомы в узлах кристаллической решетки колеблются вблизи равновесия. Время от времени

они приобретают энергию, достаточную для того, чтобы удалиться из узла, и становятся межузельными. В решетке появляется вакансия. Соседний атом, будь то атом примеси или собственный атом полупроводникового материала, может мигрировать на место этой вакансии. Если мигрирующий атом является собственным, то происходит самодиффузия, а если примесным – примесная диффузия.

Межузельный механизм (рис. 4.8 б) характерен тем, что атом переходит из одного положения в другое по междоузлиям. Такой механизм наиболее вероятен для атомов примеси, так как они слабее связаны с решеткой.

Эстафетный механизм (рис. 4.8 в) реализуется в случае вытеснения атома из узла в междоузлие или наоборот. Такой механизм вероятен при ионном легировании материала.

Краудионный механизм (рис. 4.8 г) характеризуется смещением из узла на период решетки. Такой механизм может реализоваться при ионной имплантации.

В последнее время к основным механизмам диффузии в полупроводниках относят: механизм прямого обмена атомов, кольцевой, диссоциативный. В общем случае диффузия анизотропная, однако, в кубической решетке из-за ее симметрии диффузия изотропная.

### **Определение механизма диффузии газов из материала**

Воспроизводимость параметров пленок для электронных приборов зачастую носит вероятностный характер, что может быть связано с выделением газов с поверхности или из объема материалов испарителя, навески, подложки. Состав выделившихся газов зависит от места выделения и скорости подъема температуры. Особенно это касается углерода и азота, которые вызывают карбидирование или нитрирование пленки и влияют на характеристики пленок. Отработка траектории и скоростей технологического процесса зависит от сведений о месте выделения газов: с поверхности, из объема или от разложения соединений. Существующие методики анализа на механизм газовой выделенности, заключающиеся в измерении коэффициентов диффузии и анализе спектрального состава газов в процессе длительного нагрева, оказываются малочувствительными, поскольку газы удаляются в составе соединений и окислов.

Скорость газовой выделенности диффузионного глубинного газа пропорциональна  $1/t^{0,5}$ , хемисорбированного газа пропорциональна  $1/t$ , а газа, образующегося при поверхностной термической диссоциации –  $1/t^2$ .

Для идентификации механизма газовой выделенности в логарифмическом масштабе строится экспериментально полученная зависимость скорости газовой выделенности от времени и в этой же системе координат строятся теоретические зависимости ( $g/k=1/t^{0,5}$ ,  $g/k=1/t$ ,  $g/k=1/t^2$ ). Значения константы  $k$ , для теоретических кривых подсчитывается для точки пересечения экспериментальной зависимости  $g=f(t)$  с осью ординат. Параллельность одной

из теоретических прямых экспериментально полученной, свидетельствует об идентичности механизма газовой выделения.

На рис. 4.9 представлены кривые газовой выделения кислорода, полученные при изотермическом прогреве испарителя при температуре 800°C по традиционной технологии с применением методики накопления.

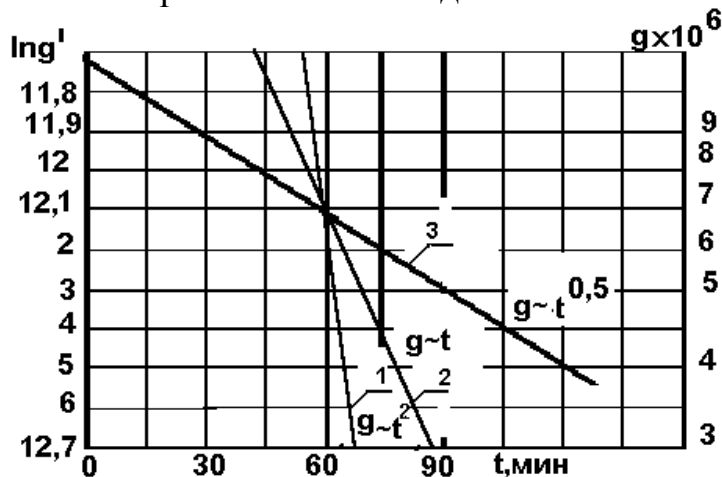


Рисунок 4.9 - Кривые газовой выделения кислорода. 1- поверхностный механизм газовой выделения, 2 – приповерхностное газовой выделение, 3 – глубинное диффузионное газовой выделение.

Установлено, что при напылении пленок возникают эффекты, эволюционного динамического изменения состава газа в зависимости от скорости процесса. При напылении пленок в одном цикле реализуются все три механизма газовой выделения. Газ, обусловленный десорбцией с поверхности, дает десорбционный поверхностный скачок газовой выделения через короткое время (~10 сек) при температурах ~ 200°C. Газовой выделение вследствие диффузии газов из материала дает диффузионный скачок газовой выделения при температурах более 600°C через времена ~2-3 минут. Изменение скорости роста температуры испарителя перераспределяет доли газов, выделившихся за счет разложения приповерхностных соединений или диффузии из объема испарителя. При больших скоростях нагрева испарителя имеет место поверхностное газовой выделение и обогащение состава пленки углеводородными фракциями. При остывании испарителя формируются твердые растворы, с дендритами, порами и дислокациями, поглощающие газ.

### Контроль диффузионных слоев

Макродефекты и линии скольжения после проведения процесса диффузии выявляются методами селективного травления с последующим подсчетом дефектов в поле микроскопа. В качестве травителя для кремния используется плавиковая кислота с добавлением хромовых солей. Глубина залегания  $p-n$  перехода может быть определена методом окрашивания сферического шлифа, изготавливаемого методом шлифования с помощью

вращающегося стального шара с алмазной пастой. Окрашивание производится раствором медного купороса в плавиковой кислоте. При глубинах диффузии 0,2-10 мкм ионно-легированные и эпитаксиальные слои контролируются по фото отклику от лазерного излучения. В ряде случаев поверхностное сопротивление диффузионного слоя измеряют четырех зондовым методом. Метод реализуется при последовательном расположении четырех зондов. На крайние зонды подается напряжение, а со средних снимается падение напряжения. При послойном травлении поверхности этот метод превращается в дифференциальный метод. В дополнение к этому, кроме послойного поверхностного сопротивления, снимается значение емкости обратно смещенного *p-n*-перехода в зависимости от приложенного напряжения (вольт - фарадная характеристика). В последнее время нашел распространение контроль диффузии методом сопротивления растекания, при котором измеряют сопротивление на косом шлифе и после обработки результатов получают профиль распределения примеси.

### Фазовая диаграмма

Для прогнозирования возможных соединений в пленках для некоторых материалов составлены фазовые диаграммы, в которых по оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс процент поглощенного пленкой газа. На рис. 4.10 а, представлен фрагмент фазовой диаграммы. Следует отметить, что фазовая диаграмма является довольно сложным документом, иллюстрирующим многообразие фазовых переходов. В ряде случаев на практике пользуются понятием изобарного потенциала, определяемого выражением:

$$\Delta Z = -RT \ln P_i, \quad (4.21)$$

где *i* - обозначает род газа.

На рис.4.10 б представлена диаграмма изобарного потенциала применительно к напылению титана.

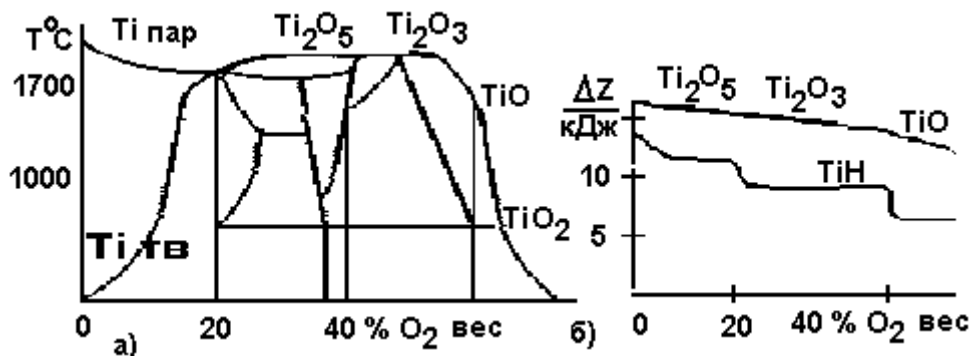


Рисунок 4.10 – а) фрагмент фазовой диаграммы; б) диаграмма изобарного потенциала

С повышением температуры фазы располагаются в следующей последовательности: гидридная, оксидная, карбидная, нитридная. Изменение параметров потока ведет к изменению рабочих точек диаграммы по шкале концентраций. Например, увеличение скорости потока (путем увеличения скорости испарения или степени вакуума в рабочей камере) ведет к уменьшению функций плотности, температуры и смещению диаграммы в сторону меньших концентраций.

Для оптоэлектроники представляет интерес наиболее стабильное соединение окиси титана ( $TiO_2$ ). Диаграмма изобарного потенциала позволяет корректировать ход процесса во времени, поскольку количество поглощенного газа линейно зависит от времени.

#### 4.12 Применение теории межфазных взаимодействий при формировании высококачественных пленок

Наиболее высококачественные пленки для электронных приборов получают методом термического испарения материалов в вакууме. Процесс испарения материалов в вакууме связан с десорбцией различных материалов вакуумной системы в зависимости от истории ранее проводимых операций. Это приводит к многовариантности протекания газофазных реакций с образованием различных трудно прогнозируемых соединений в составе пленки. В результате воспроизводимость параметров пленок может носить вероятностный характер.

По данным масс-спектрометрии в остаточной атмосфере типовой вакуумной установки основными компонентами являются: вода (8 %), азот (20-30 %), углерод и его производные (40-60 %). Этот состав несколько меняется в зависимости от используемых материалов и методов их обработки. На рис. 4.11 представлена зависимость интенсивности газовой выделений наиболее преобладающих компонент при линейном росте температуры.

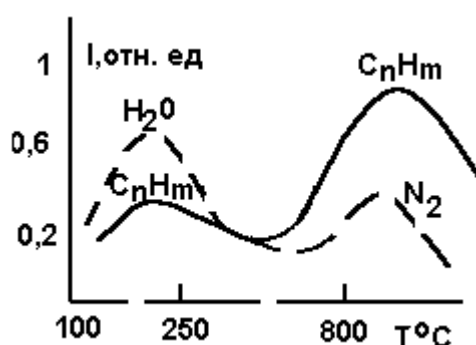


Рисунок 4.11 – Зависимость интенсивности газовой выделений от температуры

При повышении температуры поток газовой выделения возрастает в следующей последовательности: углекислый газ, азот, окислы азота, углеводороды. Характер зависимости газовой выделения в диапазоне температур до 250° С объясняется разложением поверхностных органических соединений и достижением энергии активации адсорбционной связи. Дальнейшее увеличение температуры способствует приоритетной десорбции углеводородов и азота, а также присутствием термоионизированных атомов на фоне общего роста потока газовой выделения. Наибольшее высокотемпературное газовойделение наблюдается при температуре близкой к 800° С, что связано с достижением энергии хемосорбции атомов и разложением нестабильных фаз, сформировавшихся в процессе напыления.

В первом приближении для формирования определенной газовой реакции на поверхности пленки необходимо соотношение между температурой, давлением, концентрацией и временем проведения процесса (соотношение Гиббса).

Вероятность газовой реакции определяется соотношением:

$$\varphi = \left( e^{\Delta H/RT} \right) e^{\Delta S/RT}, \quad (4.22)$$

где  $\Delta H$  - энтальпия проведения процесса (в первом приближении соизмерима с энергией образования соединения  $E_a$  и является табличной величиной, например, для окислов титана  $E_a=1400$  кал/моль);

$\Delta S$  - Энтропия реакции, зависящая от температуры и являющаяся табличной величиной. (Для большинства металлов, распыляемых в вакууме  $\Delta S \sim 10$  кал/град моль).

В зависимости от энергетического состояния системы возможно протекание определенной газовой реакции распыляемых материалов с формированием нитридов, карбидов, окислов, гидридов и т.д. (Например, для титана соответственно TiN, TiC, TiO, TiH). Направление проходящей на подложке реакции определяет количество поглощенного газа  $Q$  по соотношению:

$$Q = \kappa S t (P_1 - P_2) / \ln(P_1 / P_i), \quad (4.23)$$

где  $\kappa$  – константа реакции ( $\kappa=0,2$  при  $T=300^\circ \text{C}$ ;  $\kappa= 2$ , при  $T=1000^\circ \text{C}$ );

$S$  – площадь подложки;  $t$  – время процесса;

$P_1, P_2$  – общее давление газа до и после проведения процесса;

$P_i$  – давление  $i$ -той компоненты в составе газа.

В табл. 4.3 приведены отдельные значения количества поглощенного газа при формировании некоторых соединений титана для температуры испарения 1700° С

Таблица 4.3 – Количество поглощенного газа при испарении титана

Соединение	Карбиды	Оксиды	Нитриды	Гидриды
$Q \times 10^{-8}$ Вт	200	389	250	160

На практике направление возможной реакции испаряемого материала с остаточным газом в первом приближении может быть определено исходя из изменения давления в камере во времени по соотношению:

$$Q = VdP / dt , \quad (4.24)$$

где  $V$  – объем камеры.

Более точные данные можно получить, реализуя спектрометрические методы.

## 5 Заключение

В данном пособии невозможно отразить широкий круг проблем нанотехнологий в области фотоники и оптоинформатики. Фотоника — это область науки и техники, связанная с фундаментальными и прикладными аспектами различных наук, включая подготовку специалистов для инновационных областей современной фотоники и оптоинформатики, связанных с разработкой оптических и квантовых технологий сверхскоростной передачи информации. Технологический, физический предел миниатюризации электроники, недостаточное быстродействие, уязвимость от температурного, рентгеновского и космического излучения открывают широкие возможности для нанотехнологий в области фотоники и оптоинформатики.

### Рекомендуемая литература

1 Матренин С.В. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие / С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 186 с.

2 Миколуцкий С.И. Исследование формирования микро- и наноструктур на поверхности твердых тел при облучении лазерными импульсами наносекундной длительности. Диссертация на соискание к.ф-м н, Санкт-Петербург, 2017

3 Шмаков В.А. Силовая оптика. М.: Наука. 2004, 250 с

4 Завестовская И.Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов. Квантовая электроника. 2010.Т.40. № 11 С 942-954.

5 Голосов Е.В. и др. Фемдосекундная лазерная запись субволновых, одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана. Письма в ЖЭТФ. 2009. Т.90. С 116-120.

6 Технология приборов оптической электроники и фотоники: Учебное пособие / Л. Н. Орликов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра электронных приборов. - Томск: ТУСУР, 2012. - 87 с

7 Основы технологии оптических материалов и изделий: учебное пособие (часть 1) для студентов направления «Фотоника и оптоинформатика» / Л. Н. Орликов; Министерство образования и науки Российской Федерации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кафедра оптических материалов и изделий. - Томск: ТУСУР, 2012. - 88 с.