

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
Ульяновский государственный технический университет

В. И. Смирнов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ**

Учебное пособие

для студентов, обучающихся по специальности 21020165 –
Проектирование и технология радиоэлектронных средств

Ульяновск 2005

УДК 621.38 (075)

ББК 32.965 я 7

С 50

Рецензенты:

Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН;
профессор кафедры «Аэронавигация и радиоэлектронное оборудование» Улья-
новского высшего авиационного училища гражданской авиации, канд. техн. на-
ук, А. В. Ефимов

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Смирнов, В. И.

С 50 Физико-химические основы технологии электронных средств: учебное
пособие / В. И. Смирнов. – Ульяновск: УлГТУ, 2005.– 112 с.

ISBN 5-89146-600-0

Рассмотрены основные технологические операции производства электрон-
ных средств с точки зрения физических явлений, сопутствующих или лежащих
в основе той или иной операции. Основное внимание уделено технологии по-
лупроводниковых микросхем, которые реализуются в приповерхностном слое
полупроводниковой пластины. Рассмотрены также основные операции изго-
товления гибридных интегральных микросхем.

Пособие предназначено для студентов специальности 21020165, изучающих
вопросы технологии электронных средств.

УДК 621.38 (075)

ББК 32.965 я 7

© В. И. Смирнов, 2005

ISBN 5-89146-600-0

© Оформление. УлГТУ, 2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ.....	6
1.1. Классификация интегральных микросхем по технологии их изготовления.....	6
1.2. Особенности формирования структуры полупроводниковой ИМС на примере эпитаксиально-планарного транзистора.....	8
1.3. Общая характеристика технологического процесса изготовления полупроводниковых ИМ.....	9
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ.....	12
2.1. Получение поликристаллического кремния.....	12
2.2. Выращивание монокристаллических слитков кремния методом Чохральского.....	13
2.3. Получение монокристаллического кремния методом бестигельной зонной плавки.....	15
3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ.....	16
3.1. Эпитаксиальные процессы в технологии полупроводниковых интегральных микросхем.....	16
3.2. Формирование диэлектрических слоев на поверхности кремния.....	24
3.3. Формирование структур методом диффузии.....	31
3.4. Формирование структур методом ионной имплантации.....	39
3.5. Ядерное (трансмутационное) легирование кремния.....	44
3.6. Процессы в кремниевых структурах, стимулированные лазерным излучением.....	46
3.7. Процессы в кремниевых структурах, стимулированные радиационными дефектами.....	48
3.8. Литографические процессы в технологии электронных средств.....	51
3.9. Травление.....	64
4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ГИБРИДНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ.....	72
4.1. Термовакuumное напыление тонких пленок.....	72
4.2. Ионно-плазменные методы получения тонких пленок.....	79
4.3. Технология толстопленочных ГИС.....	89

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКАХ И КОНТАКТАХ.....	96
5.1. Металлы и сплавы, применяемые в технологии электронных средств.....	96
5.2. Электромиграция ионов в металлических проводниках.....	99
5.3. Диаграммы состояния бинарных сплавов.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	109
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	111

ПРЕДИСЛОВИЕ

Производство электронных средств, в особенности микросхем и микропроцессоров, в настоящее время переживает бурный подъем. Резко улучшились основные технические характеристики микроэлектронных устройств, в первую очередь быстродействие и энергопотребление. Номенклатура выпускаемой продукции непрерывно расширяется, возникают новые направления такие, как нанотехнология и микросистемотехника. Современному инженеру-технологу электронных средств все сложнее ориентироваться в новых технологических методах и конструктивных решениях. Помочь ему в этом может знание физико-химических основ технологии электронных средств.

В настоящем учебном пособии рассматриваются основные технологические операции производства электронных средств с точки зрения физических явлений, сопутствующих или лежащих в основе той или иной операции. Основное внимание уделено технологии полупроводниковых микросхем, которые реализуются в приповерхностном слое полупроводниковой пластины. Рассмотрены также основные операции изготовления гибридных интегральных микросхем. Вопросы, связанные с такими технологическими операциями, как сборка и функциональный контроль микросхем или технология печатных плат в данном учебном пособии не рассматриваются.

В первой главе представлены общие сведения о технологии интегральных микросхем, дана их классификация и кратко описаны основные технологические операции при изготовлении полупроводниковых микросхем. Вторая глава посвящена методам выращивания кремниевых монокристаллических слитков.

Третья глава является основной, в ней рассмотрены все основные технологические операции формирования структуры полупроводниковой микросхемы, а именно, окисление поверхности кремниевой пластины, эпитаксия, фотолитография, легирование с помощью диффузии и ионной имплантации и так далее. Для анализа технологических операций в качестве примера выбран эпитаксиально-планарный транзистор. Хотя он и не обладает оптимальной конструкцией, но для его изготовления используются практически все типичные технологические операции.

В четвертой главе рассмотрены процессы, лежащие в основе технологии изготовления тонкопленочных и толстопленочных гибридных интегральных микросхем. В первую очередь это относится к напылению на диэлектрическую подложку тонких пленок ионно-плазменными методами и термовакуумным испарением, а также формированию пленок методом трафаретной печати. В пятой главе отдельно выделены вопросы, связанные с процессами, протекающими в металлических проводниках и контактных соединениях.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

1.1 Классификация интегральных микросхем по технологии их изготовления

Интегральная микросхема (ИМС) – это микроэлектронное изделие, выполняющее определенную функцию преобразования, обработки сигнала и (или) хранения информации, элементы которого изготовлены в виде слоев в приповерхностном слое подложки или на ее поверхности в едином технологическом процессе. Обычно ИМС имеет герметичный корпус и внешние электрические выводы. Особенностью ИМС являются малые размеры и расположение всех элементов (транзисторов, сопротивлений, конденсаторов и так далее) на одной подложке, так что вся микросхема представляет собой механически единый блок.

По технологии изготовления ИМС делятся на две основные группы: полупроводниковые и гибридные микросхемы. В полупроводниковых ИМС все элементы формируют в приповерхностном слое полупроводниковой пластины (обычно кремниевой), используя локальное введение различных примесей через специально сформированную на поверхности маску. Это позволяет создавать всевозможные *p-n*-переходы, составляющие основу диодов и транзисторов, а также обеспечивающие изоляцию элементов друг от друга.

Соединение элементов в соответствии с принципиальной схемой устройства осуществляется с помощью металлизации, наносимой на поверхность пластины и ее селективного травления. Фрагмент полупроводниковой микросхемы, а именно, структура биполярного и полевого транзисторов показаны на рис. 1.1. Области эмиттера Э, базы Б и коллектора К биполярного *n-p-n*-транзистора (рис. 1.1а) сформированы с помощью локального легирования кремниевой пластины *p*-типа. Все выводы транзистора находятся на одной плоскости (планарная структура). Серым цветом показан слой SiO_2 , черным цветом – металлизация. Буквами И, З и С обозначены соответственно исток, затвор и сток полевого транзистора с индуцированным каналом (на рис. 1.1б он показан пунктиром).

По объему производства полупроводниковые ИМС значительно превосходят гибридные. Это объясняется рядом преимуществ таких, как лучшие мас-

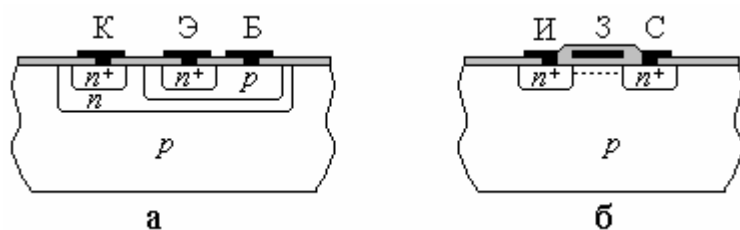


Рис. 1.1. Структура биполярного (а) и полевого (б) транзисторов

со-габаритные показатели, стоимость, надежность и так далее. Тем не менее в данной технологии существует ряд ограничений, которые не позволяют реализовать любой электронный блок в интегральном исполнении.

Если, например, электронный блок содержит прецизионные резисторы, то сформировать их с помощью полупроводниковой технологии проблематично, поскольку существует технологический разброс параметров порядка 10 %. Если блок содержит резисторы больших номиналов, то сформировать его в приповерхностном слое пластины можно, но такой резистор будет занимать слишком большую площадь на кристалле. Если требуется сформировать конденсатор небольшой емкости, то для этого может быть использована барьерная емкость p - n -перехода. Если же емкость конденсатора относительно велика, то сделать это практически невозможно. Существуют также ограничения по изготовлению индуктивных элементов. Имеются проблемы с реализацией в интегральном исполнении электронных блоков с большой рассеиваемой тепловой мощностью.

Гибридная технология в значительной степени свободна от этих ограничений. В гибридных интегральных микросхемах (ГИС) пассивные элементы (резисторы, конденсаторы, индуктивные элементы), а также электрические проводники и контактные площадки изготавливаются на поверхности диэлектрической подложки по пленочной технологии, а активные (бескорпусные транзисторы, диоды и так далее) монтируются на подложке с помощью навесного монтажа. Фрагмент структуры ГИС показан на рис. 1.2. На подложке (обычно керамика, ситалл или другие материалы) по пленочной технологии сформированы резистор R и конденсатор C . Соединение активного элемента $AЭ$ с контактными площадками осуществляется микросваркой.

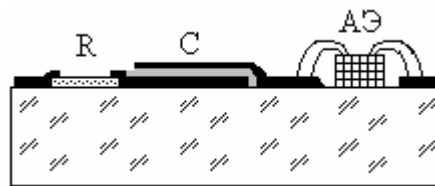


Рис. 1.2. Структура гибридной ИС

В зависимости от технологии формирования пассивных элементов различают тонкопленочные и толстопленочные ГИС. Тонкопленочные элементы (обычно толщина менее 1 мкм) формируют термовакuumным испарением или ионно-плазменными методами. Толстопленочные элементы формируют методом трафаретной печати, нанося на подложку через трафарет пасту специального состава, а затем осуществляя ее температурную обработку (сушку и вжигание).

Иногда выделяют в отдельные группы пленочные и совмещенные интегральные микросхемы. Их доля в общем объеме производства невелика. Пленочные ИМС – это обычно наборы резисторов или конденсаторов с одинаковыми параметрами или параметрами, образующими геометрическую прогрессию (R , $2R$, $4R$ и так далее). Совмещенная ИМС – это интегральная полупроводниковая микросхема, в которой активные элементы (транзисторы и диоды) формируются в приповерхностном слое полупроводниковой пластины, а пассивные элементы (резисторы, конденсаторы и так далее) – на ее поверхности по пленочной технологии.

1.2. Особенности формирования структуры полупроводниковой ИМС на примере эпитаксиально-планарного транзистора

Рассмотрим фрагмент электронного устройства, изображенного на рис. 1.3. Данный фрагмент представляет собой простейший инвертор, который работает следующим образом. При поступлении на базу транзистора напряжения высокого уровня (логической единицы) он открывается и напряжение, снимаемое с коллектора, будет иметь низкий уровень (логический ноль). И наоборот, если на вход поступает сигнал низкого уровня, на выходе будет сигнал высокого уровня. В цепи коллектора имеется резистор, к которому подключается напряжение питания U_n . Следует отметить, что в действительности схема обладает некоторой паразитной емкостью $C_{\text{пар}}$ (емкость коллекторного перехода, проводников и так далее). На схеме эта емкость показана пунктиром.

Реализация этого фрагмента в интегральном исполнении представлена на рис. 1.4. В приповерхностном слое кремниевой пластины p -типа с помощью безмасочной диффузии доноров сформирован слой n -типа. Затем через окна в маске, специально сформированной на поверхности с помощью фотолитографии, вводят в большом количестве акцепторы, формируя области p^+ -типа. Образующиеся при этом переходы p^+-n и $p-n$ обеспечивают изоляцию друг от друга двух карманов: правого для транзистора и левого для резистора. Диффузионный резистор представляет собой область p -типа в кармане, обладающем n -типом проводимости. Его сопротивление определяется удельным сопротивлением этой области и ее геометрическими размерами. Соединение элементов инвертора осуществляется металлизацией по поверхности пластины.

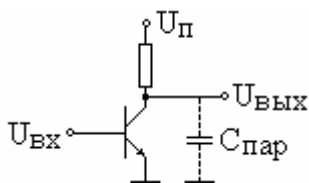


Рис. 1.3. Схема инвертора

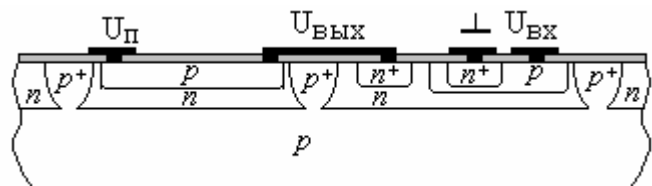


Рис. 1.4. Структура инвертора

Приведенная на рис. 1.4 структура биполярного транзистора обладает одним серьезным недостатком. Как уже отмечалось, реальная схема инвертора обладает паразитной емкостью. Процессы переключения транзистора из закрытого состояния в открытое и наоборот будут сопровождаться перезарядкой этой паразитной емкости. Длительность процесса перезарядки $C_{\text{пар}}$ зависит от величины этой емкости и от сопротивления тела коллектора, по которому протекает ток. Для уменьшения времени перезарядки паразитной емкости и, соответственно, для повышения быстродействия транзистора необходимо уменьшить сопротивление тела коллектора. Это можно было бы сделать, увеличив количество донорной примеси, вводимой для формирования области коллектора. Но тогда увеличится концентрация примеси вблизи поверх-

ности пластины, а это приведет к снижению напряжения пробоя перехода коллектор – база.

Решение проблемы повышения быстродействия транзистора заключается в формировании слоя с повышенным содержанием доноров на некотором расстоянии от поверхности пластины. Этот так называемый скрытый слой уменьшает сопротивление тела коллектора. В то же время снижения пробивного напряжения коллекторного перехода не происходит. Сформировать скрытый слой можно с помощью операции эпитаксии. Структура эпитаксиально-планарного транзистора представлена на рис. 1.5.

Толщина исходной кремниевой пластины, составляет обычно величину порядка 400 мкм. Толщина эпитаксиального слоя, как правило, находится в диапазоне от 4 до 15 мкм. Транзистор изолирован от соседних элементов

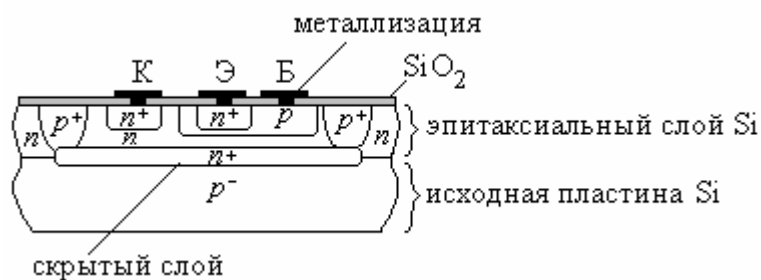


Рис. 1.5. Структура эпитаксиально-планарного транзистора

по периметру высокоомной границей $p^+ - n$ -перехода, а снизу – такой же границей $p^- - n^+$ -перехода. Металлизация осуществляется обычно с помощью напыления пленки из алюминия с последующим селективным травлением. Данная структура транзистора не является единственно возможной, существуют и другие конструкции.

1.3. Общая характеристика технологического процесса изготовления полупроводниковых ИМС

Начальным этапом изготовления полупроводниковых микросхем является выращивание монокристаллического слитка кремния, содержащего заранее определенное количество примесных атомов. Слитки разрезают на пластины и обрабатывают их поверхности. С помощью многократно повторяющихся операций окисления, фотолитографии, эпитаксии, диффузии, ионной имплантации, металлизации и травления формируют элементы микросхемы, соединенные проводящими дорожками на поверхности пластины. На одной пластине может быть изготовлено большое количество однотипных кристаллов (чипов). Затем все кристаллы тестируют, маркируя дефектные, и разрезают пластину на кристаллы. После этого кристаллы монтируют в корпус и проводят заключительный функциональный контроль.

Самыми важными операциями являются те из них, с помощью которых непосредственно формируется структура микросхемы, то есть окисление, эпитаксия, диффузия и так далее. Рассмотрим более подробно эти операции на примере эпитаксиально-планарного транзистора. Основные операции техно-

логического процесса формирования структуры транзистора представлены на рис. 1.6.

Исходную пластину (рис. 1.6а) окисляют и наносят по всей поверхности тонкий слой фоторезиста (рис. 1.6б). Фоторезист представляет собой вещество, изменяющее под воздействием ультрафиолетового излучения растворимость в определенных травителях. Поверхность пластины облучают через специальный фотошаблон (рис. 1.6в), после чего облученные участки стравливают. Образуется маска из фоторезиста, рисунок которой переносят на нижележащий слой SiO_2 (рис. 1.6г), после чего слой фоторезиста удаляют. Через образовав-

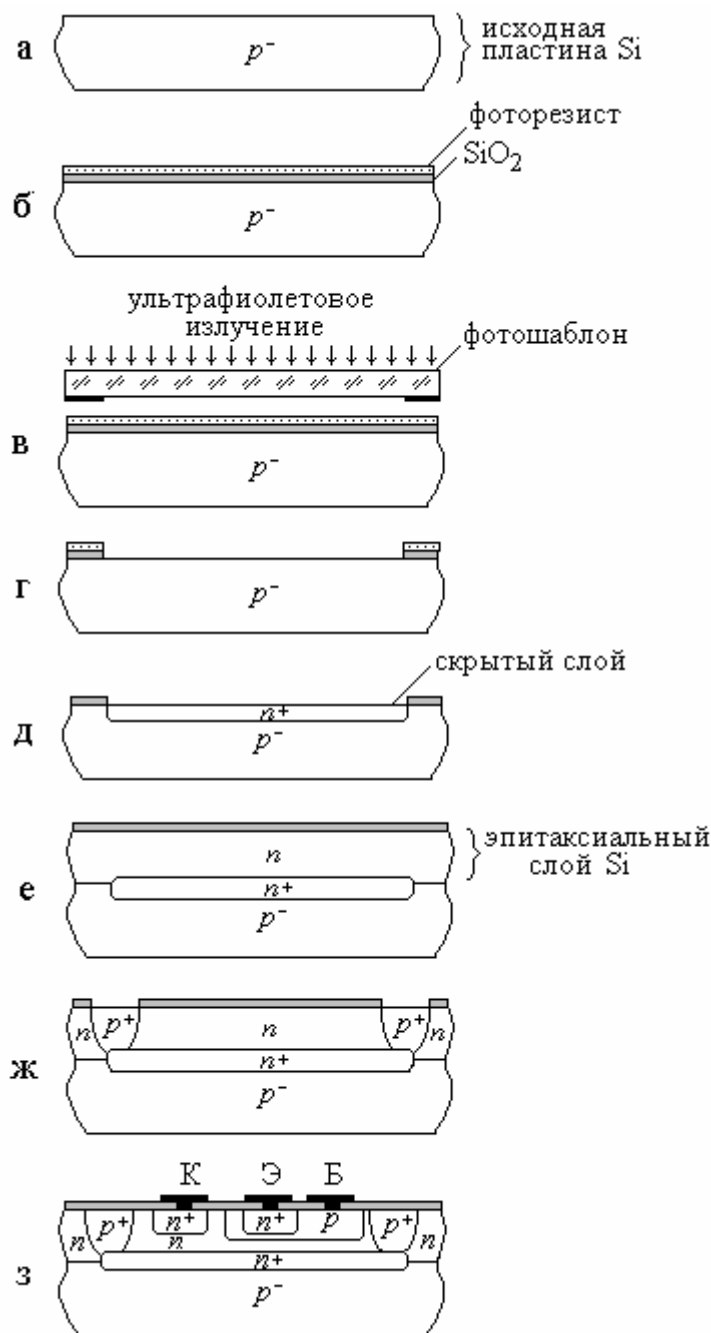


Рис. 1.6. Основные операции формирования структуры эпитаксиально-планарного транзистора

шуюся маску из SiO_2 проводят диффузию доноров и формируют скрытый слой (рис. 1.6д). Затем маску из оксида кремния удаляют и наращивают на поверхности пластины эпитаксиальный слой монокристаллического кремния n -типа с последующим его окислением (рис. 1.6е). После этого наносят слой фоторезиста и облучают его через второй фотошаблон, формируя маску для диффузии акцепторов. С помощью диффузии акцепторов через окна в маске формируются области p^+ -типа, которые изолируют по периметру карман n -типа проводимости от соседних карманов (рис. 1.6ж). Повторяя операции окисления, нанесения фоторезиста и облучения его через другие фотошаблоны, формируют области базы и эмиттера транзистора.

Металлизацию поверхности проводят с помощью еще двух операций фотолитографии. Вначале с помощью первой операции в слое SiO_2 формируют маску, окна в которой обеспечивают доступ к областям эмиттера, базы и коллектора. После этого напыляют тонкий слой алюминия по всей поверхности (в том числе и в окна). Термообработка позволяет сформировать омический (невыпрямляющий) контакт алюминия к кремнию. Последняя операция фотолитографии позволяет удалить ненужные участки металлизации, оставив на поверхности только проводящие дорожки, соединяющие элементы микросхемы друг с другом, и контактные площадки, обеспечивающие электрическое соединение внешних выводов микросхемы с кристаллом. В результате всех этих операций получается эпитаксиально-планарный транзистор, изображенный на рис. 1.6з.

Технология изготовления полевого транзистора (МДП-транзистора), структура которого изображена на рис. 1.1б, значительно проще, чем биполярного. При изготовлении МДП-транзистора используется меньше операций фотолитографии (количество этих операций в основном и определяет трудоемкость технологического процесса), обычно нет необходимости в эпитаксиальном процессе, меньше проблем с изоляцией транзисторов друг от друга. Полевые транзисторы занимают на кристалле существенно меньшую площадь, чем биполярные. Они имеют большое входное сопротивление, их потребляемая мощность, как правило, невелика. Вместе с тем полевые транзисторы уступают биполярным по быстродействию. Поэтому иногда применяют комбинированную технологию, а именно, входные каскады микросхемы изготавливают на полевых транзисторах, а остальную часть – на основе биполярных транзисторов.

Контрольные вопросы

1. Как классифицируют интегральные микросхемы по технологии их изготовления?
2. Чем отличаются структуры биполярного и полевого транзисторов полупроводниковых ИМС?
3. В чем проявляются ограничения полупроводниковой технологии ИМС?
4. Перечислите основные технологические операции изготовления полупроводниковых ИМС и объясните их назначение.

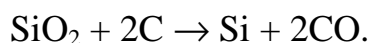
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

2.1. Получение поликристаллического кремния

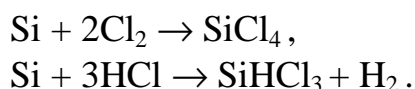
В производстве полупроводниковых интегральных микросхем наибольшее распространение получил кремний. Причин этому несколько. Во-первых, на поверхности кремния можно легко сформировать оксидную пленку, используемую в качестве маскирующего покрытия при фотолитографии. Во-вторых, свойствами кремния легко управлять с помощью легирования его примесными атомами. В-третьих, кремний имеет достаточно высокую механическую прочность и теплопроводность. В-четвертых, кремний широко распространен в природе в виде соединений, хорошо обрабатывается и имеет невысокую стоимость.

Монокристаллический Si получают из поликристаллического, исходным сырьем для которого, в свою очередь, является кварц SiO_2 (в свободном состоянии кремний в природе не встречается). Технология получения поликристаллического Si включает в себя следующие основные операции.

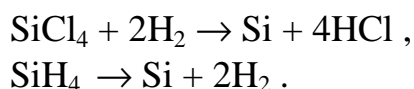
Восстановление SiO_2 углеродом путем нагрева кварцевого песка и кокса до $1500 - 1750^\circ \text{C}$. В результате получается технический кремний, существенно загрязненный различными примесными атомами:



Степень загрязнения технического кремния примесями (Fe, Al, B, P и другие) составляет 1–2 %. Использовать такой кремний для получения каких-либо полупроводниковых приборов нельзя, требуется его очистка. Очистка от примесей кремния, находящегося в твердой фазе, является очень сложной задачей. Поэтому данную операцию проводят в два этапа. На первом этапе кремний переводят в какое-нибудь газообразное соединение и производят его очистку. В качестве газообразных соединений кремния используются SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_4 , SiI_4 и другие. Примеры реакций:



Вторым этапом является восстановление кремния из газообразного соединения и получение чистого кремния с содержанием примесных атомов на уровне $10^{-7} - 10^{-6} \%$. Примеры реакций:



Из полученного таким способом поликристаллического кремния можно вырастить кремний монокристаллический. При этом следует учитывать тот факт, что кремний при переходе из расплавленного состояния в кристаллическое увеличивает свой объем примерно на 10 %. Если проводить этот процесс в тигле, то воздействие стенок тигля на растущий кристалл вызо-

вет образование в последнем большого количества дислокаций. Поэтому используют методы выращивания, исключая воздействие стенок тигля на кристалл. Наиболее широко используются методы Чохральского и бестигельной зонной плавки.

2.2. Выращивание монокристаллических слитков кремния методом Чохральского

Упрощенная схема установки, в которой реализован метод Чохральского, представлена на рис. 2.1. На рисунке цифрами обозначены: 1 – расплав кремния; 2 – монокристаллический слиток кремния; 3 – кристалл-затравка; 4 – кварцевый тигель; 5 – вал затравки; 6 – вал тигля; 7 – водоохлаждаемый кожух.

Сущность метода Чохральского заключается в следующем. Чистый, свободный от дислокаций кристалл-затравка, с кристаллографической ориентацией (111) или (100), приводится в соприкосновение с поверхностью расплавленного кремния. Слой расплава кремния, находящийся в контакте с кристаллом-затравкой, кристаллизуется, причем структура образующейся твердой фазы кремния полностью повторяет структуру кристалла-затравки. Вращая кристалл-затравку и одновременно перемещая ее вверх, можно вытянуть из расплава монокристаллический слиток кремния цилиндрической формы. Диаметр слитка может быть разным. В настоящее время освоена технология получения слитков, диаметр которых равен 300 мм.

Кристалл-затравку и тигель обычно вращают в противоположные стороны, что обеспечивает радиальную однородность температурного поля, а также способствует однородности растущего кристалла. Желательно, чтобы скорость вращения была максимально возможной, поскольку это позволяет вывести дислокации за пределы кристалла. Легирование слитка осуществляют путем добавления в расплав сильно легированных гранул кремния. При этом на однородность распределения примесных атомов по слитку сильное влияние оказывает явление сегрегации. Явление сегрегации примесных атомов обусловлено различной растворимостью атомов в жидкой и твердой фазах и сопровождается перераспределением концентрации примеси на границе раздела двух фаз. Отношение концентраций примесей в твердой и жидкой фазах называется *коэффициентом сегрегации примеси*. Коэффициенты сегрегации наиболее распространенных примесных атомов приведены в таблице 2.1.

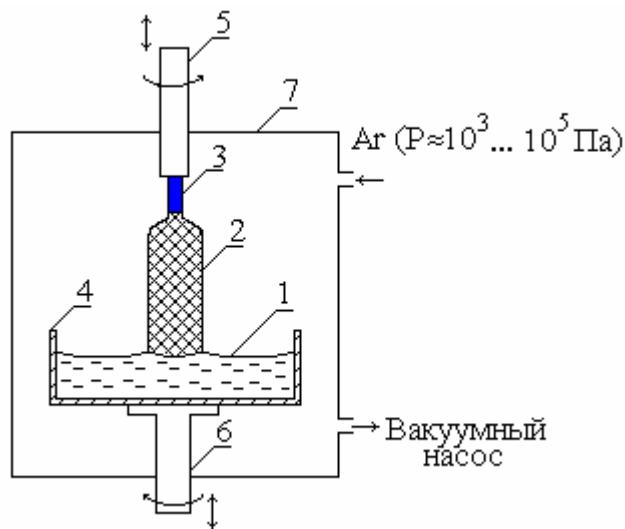


Рис. 2.1. Схема установки для выращивания монокристаллического кремния методом Чохральского

Таблица 2.1

Коэффициенты сегрегации некоторых примесных атомов

Примесь	P	As	Sb	B	Al
$k=C^{ТВ}/C^{Ж}$	0,35	0,30	0,023	0,80	0,002

При вытягивании слитка из расплава вместе с ним из расплава в кристалл переходят и примесные атомы, но их относительная доля в слитке из-за явления сегрегации примеси будет меньше, чем в расплаве. Поэтому в процессе увеличения размеров слитка расплав будет обогащаться примесными атомами. В результате возникнет неоднородность распределения примеси по длине слитка. Неоднородность распределения примеси возникнет и по сечению слитка, поскольку его периферийная часть будет затвердевать раньше, чем область, находящаяся ближе к оси слитка. В итоге сопротивление слитка в радиальном направлении будет отличаться примерно на 30 %, в то время как в производстве полупроводниковых микросхем допускаются вариации не более 10 %. Термический отжиг в значительной степени способствует устранению этой неоднородности.

Другим недостатком метода Чохральского является относительно высокая концентрация неконтролируемой примеси в выращенном слитке, в основном кислорода ($\approx 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и углерода ($\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Атомы кислорода возникают в слитке из кварцевого тигля, переходя из тигля в расплав и далее в слиток. Источниками углерода являются различные держатели, нагреватели, теплоизоляторы, которые обычно выполняются из графита. Большая часть атомов кислорода в конце концов образует молекулы SiO_2 , которые выделяются вдоль дислокаций и становятся причиной непригодности микросхем, изготовленных из этой части кристалла. Что касается углерода, то он может образовывать с кремнием твердый раствор карбида кремния, что также оказывает негативное влияние на качество изготавливаемых из полученного слитка микросхем.

Имеется несколько способов, позволяющих уменьшить содержание примесных атомов кислорода и углерода. Так нанесение слоя нитрида кремния на внутреннюю поверхность кварцевого тигля снижает концентрацию кислорода в слитке, а нанесение карбида кремния на поверхность графитового нагревателя уменьшает содержание углерода. Уменьшению содержания кислорода в слитке способствует также приложение магнитного поля вдоль оси выращиваемого слитка, поскольку магнитное поле ограничивает тепловую конвекцию в расплаве, тем самым снижаются локальные изменения температуры в расплаве. Несмотря на отмеченные недостатки, метод Чохральского в настоящее время является основным в производстве интегральных микросхем, поскольку с его помощью можно получать слитки большого диаметра и достаточно высокого качества.

2.3. Получение монокристаллического кремния методом бестигельной зонной плавки

В методе бестигельной зонной плавки исключен контакт расплава кремния с тиглем, что позволяет получать монокристаллические слитки значительно более чистые, чем выращенные методом Чохральского. Схема установки, в которой реализован метод бестигельной зонной плавки, представлена на рис. 2.2. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – исходный поликристаллический слиток кремний; 2 – зона расплава; 3 – монокристаллический кремний; 4 – кристалл-затравка; 5 – держатель слитка.

Суть метода заключается в следующем. Отливка в форме стержня из поликристаллического кремния прикрепляется одним концом к затравочному кристаллу с нужной кристаллографической ориентацией. Область контакта стержня с кристаллом-затравкой разогревается до плавления с помощью СВЧ-индуктора или электронным лучом, после чего узкая зона расплава перемещается по стержню к противоположному концу, оставляя за собой монокристаллический кремний. Вследствие явления сегрегации примеси вместе с зоной расплава перемещается и значительная доля примесных атомов. Перемещая зону расплава по всему слитку несколько раз, можно добиться того, что большая часть примесных атомов будет скапливаться вблизи торцов слитка. Эти области отрезаются и в результате получается монокристаллический слиток с малым содержанием примесных атомов.

Метод не свободен от недостатков. В частности, в нем может быть значительной концентрация дислокаций, поскольку вокруг расплавленной зоны возникают механические напряжения. Есть проблемы выращивания слитков большого диаметра. Удельное сопротивление слитков кремния, выращенных методом Чохральского, редко превышает величину 25 Ом·см вследствие загрязнения слитка неконтролируемыми примесными атомами (в первую очередь кислородом). Удельное сопротивление кристаллов, выращенных методом бестигельной зонной плавки, может изменяться в широких пределах, достигая величины 200 Ом·см. При выращивании в вакууме можно получить кристаллы с очень высоким удельным сопротивлением – до 30 000 Ом·см.

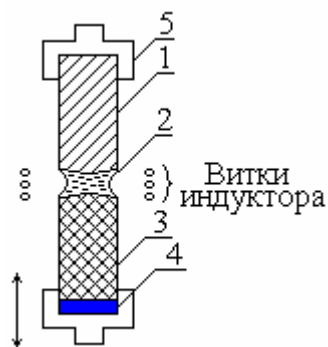


Рис. 2.2. Схемы установки бестигельной зонной плавки

Контрольные вопросы

1. Почему кремний является базовым материалом для полупроводниковых ИС?
2. Как получают поликристаллический кремний?
3. Как выращивают монокристаллический кремний методом Чохральского?
4. Что такое явление сегрегации примесей?
5. В чем суть метода бестигельной зонной плавки?

3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

3.1. Эпитаксиальные процессы в технологии полупроводниковых интегральных микросхем

Классификация эпитаксиальных процессов. Круг решаемых задач

Под эпитаксией понимают процесс ориентированного выращивания монокристаллического слоя на поверхности монокристаллической подложки. В процессе эпитаксиального выращивания образующаяся фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку подложки с образованием переходного эпитаксиального слоя. Переходный слой способствует когерентному срастанию двух решеток по плоскостям и направлениям со сходной плотностью упаковки атомов, через него передается основная информация о кристаллической структуре подложки в эпитаксиальный слой.

В современной технологии процессы эпитаксии занимают одно из ведущих мест в производстве полупроводниковых интегральных микросхем и большинства типов дискретных полупроводниковых приборов. Эпитаксиальные слои в настоящее время могут быть получены в структурном отношении более совершенными, чем объемные монокристаллы. Они обладают практически идеальной однородностью распределения легирующих примесей. Содержание неконтролируемых примесей в них значительно ниже, чем в монокристаллах, полученных методом Чохральского или бестигельной зонной плавкой.

По природе взаимодействия «подложка – растущая кристаллическая фаза» различают три вида эпитаксиальных процессов: гомоэпитаксия (автоэпитаксия), гетероэпитаксия и хемоэпитаксия. *Гомоэпитаксия* – это процесс выращивания монокристаллического слоя вещества, однотипного по структуре с подложкой и отличающегося от нее только содержанием легирующих примесей. *Гетероэпитаксия* – это процесс выращивания монокристаллического слоя вещества, отличающегося по химическому составу от вещества подложки, но близкому ему по кристаллографической структуре. *Хемоэпитаксия* – это процесс выращивания монокристаллического слоя вещества, в результате которого образование новой фазы происходит при химическом взаимодействии вещества подложки с веществом, поступающим из внешней среды. Полученный хемоэпитаксиальный слой отличается по составу как от вещества подложки, так и от вещества, поступающего на ее поверхность извне.

Эпитаксиальные процессы в технологии электронных средств предназначены для решения различных задач. Одним из важнейших применений эпитаксии является процесс формирования скрытого слоя в полупроводниковых интегральных микросхемах (см. рис. 1.5). Наличие скрытого слоя позволяет повысить быстродействие биполярных транзисторов и всей микросхемы в целом. Создать сильнолегированный скрытый слой, расположенный на достаточно

большой глубине кремниевой пластины, не прибегая к эпитаксиальному процессу, невозможно.

Изменяя концентрацию легирующей примеси в эпитаксиальном слое, можно получать слои с любым отличным от подложки уровнем легирования. Это позволяет получать высокоомные слои на низкоомной подложке или создавать резкие *p-n*-переходы, не прибегая, например, к твердофазной диффузии. Возможно также непрерывное изменение степени легирования эпитаксиального слоя в процессе его выращивания, что приводит к постепенному изменению уровня легирования по толщине слоя. Этот метод используется, в частности, в производстве полупроводниковых солнечных батарей с улучшенными рабочими характеристиками.

Важная область применения операции эпитаксии связана с изготовлением так называемых структур КНД («кремний на диэлектрике»). В этом случае на монокристаллической подложке, в качестве которой используют сапфир, шпинель, оксид кремния или оксид бериллия, наращивают тонкий слой монокристаллического кремния (толщиной примерно 0,5 мкм). С помощью фотолитографии в слое формируются изолированные друг от друга «островки» кремния, в которых с помощью ионного легирования создаются полевые транзисторы и другие элементы ИМС. Поскольку в таких структурах используется изолирующая подложка, то электрическая емкость элементов невелика, что способствует снижению потребления энергии и повышению быстродействия. Кроме этого, полученные таким способом микросхемы обладают малыми токами утечки, радиационной стойкостью и высокой степенью интеграции. Наибольшее распространение получили структуры КНС («кремний на сапфире»). При наращивании слоев кремния на подложке из SiO_2 получаются, как правило, аморфные слои, но последующая их рекристаллизация посредством обработки поверхности лазерным или электронным лучом позволяет получать монокристаллический эпитаксиальный слой хорошего качества.

С помощью гетероэпитаксии можно создавать гетерогенные электронно-дырочные переходы (гетеропереходы), широко применяемые в оптоэлектронике. Гетеропереход образуется в результате контакта двух полупроводников со схожими кристаллическими решетками, но отличающимися шириной запрещенной зоны. Чаще всего для решения таких задач используют полупроводниковые соединения группы A^3B^5 или A^2B^6 , а также твердые растворы на их основе. Наиболее широкое применение гетеропереходы нашли при создании таких изделий, как светодиоды, полупроводниковые лазеры и так далее.

В зависимости от агрегатного состояния вещества, из которого на подложке формируется эпитаксиальный слой, различают парофазную, жидкофазную, твердофазную и газофазную эпитаксию, а также молекулярно-лучевую эпитаксию.

Парофазная, жидкофазная и твердофазная эпитаксия

При *парофазной эпитаксии* атомы полупроводника переносятся непосредственно от источника к монокристаллической подложке без промежуточного взаимодействия путем испарения, сублимации, распыления и так далее. Количество атомов или молекул, осевших на подложке, существенно зависит от температуры подложки, состояния ее поверхности, химической природы осаждаемых атомов, их кинетической энергии и угла падения, а также других технологических факторов.

Кинетика процесса кристаллизации в значительной степени зависит от способности адсорбированных атомов мигрировать по поверхности подложки. Если бы оседающие на поверхность подложки атомы связывались с ней в точках соприкосновения, то всегда образовывался бы аморфный пористый слой вещества. Для холодной подложки так обычно и происходит. В случае нагретой подложки атомы перемещаются (мигрируют) по поверхности. Важную роль здесь играет то обстоятельство, что поверхность подложки имеет определенный потенциальный рельеф, соответствующий расположению атомов в узлах ее кристаллической решетки. Для реальной поверхности строгое чередование потенциальных барьеров и ям нарушается вследствие влияния поверхностных структурных дефектов таких, как поверхностные вакансии, адсорбированные атомы и ступеньки, обусловленные выходом на поверхность краевых или винтовых дислокаций. Обычно эти поверхностные дефекты приводят к возникновению более глубоких потенциальных ям.

Атомы осаждаемого вещества при столкновении с подложкой могут попадать в потенциальные ямы. В результате флуктуаций тепловой энергии (особенно при повышенных температурах подложки) они могут переходить в соседние потенциальные ямы и, таким образом, мигрировать по поверхности, а при достаточно высокой энергии повторно испаряться. Попадая в более глубокую потенциальную яму, обусловленную структурным дефектом, атом устанавливает прочную связь с соседними атомами кристалла. К этому атому присоединяются другие атомы, образуется зародыш и, в конечном итоге, происходит достраивание атомной плоскости.

Таким образом, начальный этап роста эпитаксиального слоя характеризуется образованием зародышей, которые повторяют кристаллическую структуру подложки. Рост этих зародышей (увеличение их размеров) приводит к образованию островковой структуры. Островки затем сливаются, образуя сплошной эпитаксиальный слой.

Образование зародыша новой фазы сопровождается изменением свободной энергии ΔG , что обусловлено появлением дополнительной поверхности S_n и объема новой фазы V . В предположении сферической формы зародыша, а также отсутствия электрических полей и зарядов этот процесс можно описать уравнениями:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \left(\frac{\partial G}{\partial S_n} \right) + \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right),$$

$$\frac{\partial G}{\partial V} = \Delta G_V = -\frac{kT}{V} \ln \left(\frac{p_{\text{пер}}}{p_{\text{равн}}} \right) = -\frac{kT}{V} \ln \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}},$$

$$\frac{\partial G}{\partial S_n} = \sigma_S,$$

где r – радиус сферического зародыша; ΔG_V – изменение свободной энергии при конденсации, практически равное энергии испарения; $p_{\text{пер}}$ и $p_{\text{равн}}$ – давления перенасыщенного пара и равновесное давление пара, соответствующее температуре конденсации T ; N_{\downarrow} и N_{\uparrow} – число молекул, движущихся к поверхности конденсации и испаряющихся с нее; σ_S – поверхностная энергия.

На рис. 3.1 представлены зависимости свободной энергии ΔG от радиуса зародыша при различных температурах. Как видно из рисунка, в некотором интервале температур зависимость $\Delta G = f(r)$ носит немонотонный характер. При $r < r_{\text{кр}}$ свободная энергия увеличивается, достигая значения $\Delta G_{\text{кр}}$, а при $r > r_{\text{кр}}$ – уменьшается. Это означает, что если размер зародыша меньше его критического размера $r_{\text{кр}}$, то его рост и дальнейшее увеличение размера термодинамически невыгодно, поскольку этот процесс сопровождается увеличением свободной энергии. И только когда размер зародыша превысит критический, дальнейший рост его становится термодинамически выгодным. Агрегаты радиусом $r < r_{\text{кр}}$ считаются нестабильными, а агрегаты, имеющие радиус $r > r_{\text{кр}}$, – стабильными зародышами новой фазы.

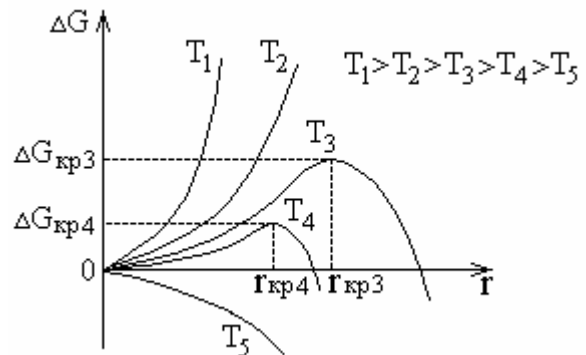


Рис. 3.1. Зависимость свободной энергии от радиуса зародыша при различных температурах

Взяв первую производную функции ΔG , зависящую от радиуса зародыша, и приравняв ее нулю, можно определить $r_{\text{кр}}$ и $\Delta G_{\text{кр}}$:

$$r_{\text{кр}} = -\frac{2\sigma_S}{\Delta G_V}, \quad \Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma_S^3}{3\Delta G_V^2}.$$

Поскольку величина ΔG_V зависит от степени перенасыщения пара и температуры, то размер критического зародыша также должен зависеть

от этих технологических параметров. Например, при малых перенасыщениях критический радиус зародыша велик, а вероятность его образования мала. Это способствует сохранению неустойчивого состояния системы. Аналогичным образом влияет и температура подложки, а именно, повышение температуры приводит к увеличению размера критического зародыша. Как видно из рис. 3.1, при достаточно высоких температурах, зародыши могут и не образоваться.

Метод *жидкофазной эпитаксии* заключается в выращивании монокристаллического слоя полупроводника из расплава или раствора-расплава, насыщенного полупроводниковым материалом. Полупроводник эпитаксиально кристаллизуется на поверхности подложки, погруженной в расплав, при его охлаждении. В большинстве случаев при кристаллизации из жидкой фазы в качестве растворителя используют какой-либо металл, обладающий неограниченной растворимостью с полупроводником в жидком состоянии и образующий с ним эвтектику, например, Au-Si или Al-Si. В случае жидкофазной эпитаксии полупроводниковых соединений в качестве растворителя применяют легкоплавкий компонент соединения, например, Ga для GaAs и GaP. Это позволяет снизить температуру кристаллизации и уменьшить перепад температуры на границе подложка – расплав, что повышает чистоту выращиваемого слоя.

При жидкофазной эпитаксии, управляемой током (электроэпитаксии), через наращиваемый эпитаксиальный слой пропускают постоянный электрический ток, тогда как температура системы «жидкость–подложка» поддерживается постоянной. При протекании тока в определенном направлении вследствие эффекта Пельтье граница раздела охлаждается, что вызывает перенасыщение раствора-расплава и процесс кристаллизации полупроводникового вещества на подложке. Таким способом удается получать качественные слои таких полупроводниковых соединений и твердых растворов, как InSb, GaAs, InP, AlGaAs.

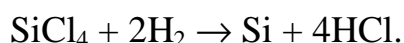
В основе *твердофазной эпитаксии* лежат процессы перекристаллизации аморфного или поликристаллического слоя, нанесенного на монокристаллическую подложку. Данным методом на поверхности подложки могут быть синтезированы тонкие монокристаллические слои химических соединений. Для этого в приповерхностный слой подложки имплантируют ионы одного из компонентов, а затем проводят отжиг. Примером может служить получение слоя нитрида алюминия AlN на поверхности подложки из α -Al₂O₃ после имплантации в нее азота или слоя нитрида кремния Si₃N₄ на поверхности Si при имплантации в него тех же ионов азота.

Газофазная эпитаксия кремния

При газофазной эпитаксии атомы полупроводника переносятся к подложке в составе химического соединения. Для кремния это могут быть, например, тетрахлорид кремния SiCl₄ или силан SiH₄. Весь процесс можно разбить на ряд стадий: перенос реагентов к поверхности подложки; адсорбция и химическая реакция реагентов на поверхности подложки; десорбция продуктов реакции; перенос продуктов реакции от поверхности подложки

к основному потоку; упорядочение адсорбированных атомов в кристаллическую решетку. Результирующая скорость роста эпитаксиального слоя определяется самой медленной стадией из приведенных выше. В равновесных условиях все процессы протекают с одинаковой скоростью и эпитаксиальный слой растет равномерно.

Среди наиболее распространенных методов формирования эпитаксиальных слоев кремния основными являются два: хлоридный и силановый. В основе *хлоридного метода* лежит химическая реакция восстановления кремния из тетрахлорида кремния SiCl_4 водородом. Процесс осуществляют в горизонтальных или вертикальных реакторах в проточной системе. Взаимодействие тетрахлорида кремния с водородом описывается химической реакцией



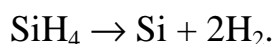
Реакцию осуществляют при температурах 1000–1250 °С. Реально реакция происходит в пять стадий с образованием промежуточных продуктов SiHCl_3 и SiCl_2 . Скорость роста эпитаксиального слоя зависит от температуры процесса и ряда других технологических факторов и обычно находится в диапазоне от 0,5 до 1,5 мкм/мин. Указанная выше реакция (точнее, все ее составляющие) обратима. Это означает, что при определенных условиях, например, когда температура реакции выходит за пределы некоторого рабочего интервала, скорость роста становится отрицательной, то есть вместо роста эпитаксиального слоя идет его травление парами HCl .

Скорость роста эпитаксиального слоя зависит от кристаллографической ориентации подложки. Она минимальна для ориентации (111). При небольших отклонениях от этой плоскости в направлении (110) скорость роста линейно увеличивается при возрастании угла отклонения, составляя примерно 5 % на один градус для температуры 1200–1250 °С. В целом ориентационная зависимость скорости роста обусловлена обратимостью реакции восстановления тетрахлорида кремния водородом.

Легирование эпитаксиального слоя в хлоридном методе осуществляют путем добавления в газ-носитель галоидных соединений легирующих примесей, например, PCl_3 , BCl_3 или BBr_3 . Кроме галоидных соединений примесей могут быть использованы гидридные соединения бора, фосфора или мышьяка (диборан B_2H_6 , фосфин PH_3 , арсин AsH_3).

При получении эпитаксиальных слоев кремния наряду с целенаправленным легированием следует учитывать влияние процесса автолегирования примесями, содержащимися в подложке. Механизмы этого процесса могут быть различны: диффузия в твердой фазе из подложки в растущий слой; непосредственный перенос примесей через газовую фазу; перенос примесей в связанном виде при химическом взаимодействии компонентов парогазовой смеси с подложкой (например, при образовании летучих хлоридов примесного элемента). Наиболее существенным при высоких температурах является механизм диффузии в твердой фазе.

В основе *силанового метода* лежит химическая реакция пиролиза (разложения) силана:



Реакцию осуществляют при температурах 900–1100 °С. Скорость роста эпитаксиального кремния несколько выше, чем при использовании хлоридного метода и, что особенно важно, температура процесса меньше примерно на 100 °С. Поэтому процессы автолегирования в данном случае проявляются в меньшей степени. Кроме того, в меньшей степени «расплывается» скрытый слой, сформированный ранее в кремниевой подложке, так как изменение температуры на 100 °С сопровождается изменением коэффициента диффузии примесей примерно на порядок.

Из недостатков метода следует выделить большую чувствительность к качеству подложки и присутствию следов окислителя в атмосфере реактора. Кроме этого, негативное влияние оказывают гомогенные реакции над поверхностью подложки, сопровождающиеся образованием зародышей кремния, вследствие чего частицы выделившегося кремния неэпитаксиально осаждаются на подложке, ухудшая кристаллическую структуру эпитаксиального слоя. Поэтому очень важно выдерживать оптимальную температуру, чтобы максимально снизить влияние этого процесса. Силан пирофорен, то есть на воздухе самовоспламеняется. Однако при разбавлении водородом или аргоном до объемной концентрации менее 5 % он теряет способность к воспламенению.

Легирование эпитаксиальных слоев при силановом методе осуществляют путем введения в поток газовой смеси газообразных соединений примесных атомов, а именно, фосфина, арсина или диборана, разбавленных аргоном или водородом.

Молекулярно-лучевая эпитаксия

При молекулярно-лучевой эпитаксии поверхность полупроводниковой подложки в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ Па) в строго контролируемых условиях обрабатывается несколькими молекулярными пучками одновременно, в результате чего на подложке формируется эпитаксиальный слой.

Важной особенностью молекулярно-лучевой эпитаксии является низкая скорость роста слоя, которая составляет приблизительно 1 мкм/ч или несколько моноатомных слоев в секунду. Это позволяет контролировать химический состав наращиваемого слоя и корректировать процесс по мере необходимости. По существу, молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет «сконструировать» эпитаксиальный слой нужного химического состава и кристаллической структуры из отдельных «кирпичиков» – атомов и молекул.

Схема установки для проведения молекулярно-лучевой эпитаксии представлена на рис. 3.2. Цифрами на рисунке обозначены элементы: 1 – подложка; 2 – подогреватель подложки; 3 – источники молекулярных пучков; 4 – электронные пушки; 5 – сетка.

Температура подложки в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии поддерживается относительно низкой (на уровне 600–800 °С). Этого вполне достаточно, чтобы молекулы смогли мигрировать по поверхности, образуя кристаллическую решетку. В то же время процессы автолегирования, сопровождающиеся диффузией примесных атомов из подложки в эпитаксиальный слой, при таких температурах незначительны.

Молекулярные пучки создаются в специальных источниках, где нужное вещество облучается электронным лучом, в результате чего формируются слабо разреженные молекулярные пучки, направляемые на подложку. Легирование эпитаксиального слоя примесными атомами осуществляется из отдельных испарителей независимо от основных молекулярных пучков. Это позволяет реализовывать самые различные профили распределения примесных атомов по глубине эпитаксиального слоя.

Наиболее важное достоинство метода молекулярно-лучевой эпитаксии состоит в том, что он позволяет с высокой точностью контролировать и корректировать параметры растущих эпитаксиальных слоев. Многие установки снабжены специальным оборудованием для химического анализа. Это, в частности, Оже-спектрометры и масс-спектрометры. Особенно хорош данный метод для получения многослойных структур с разным компонентным составом, но с близкой кристаллической структурой из полупроводниковых соединений группы A^3B^5 и твердых растворов на их основе. На основе таких структур (так называемых сверхрешеток) можно создавать полупроводниковые приборы с уникальными свойствами.

Гетероэпитаксия кремния на сапфире

Гетероэпитаксия кремния на изолирующих подложках является одним из перспективных направлений в технологии полупроводниковых интегральных микросхем, так как в этом случае естественным путем решается проблема изоляции элементов микросхемы друг от друга. Так, при использовании подложек из сапфира, можно почти на два порядка увеличить быстродействие микросхем за счет исключения паразитных емкостей и утечек изолирующих $p-n$ -переходов. При этом плотность элементов и радиационная стойкость также увеличиваются.

Для гетероэпитаксиального наращивания кремния на изолирующих подложках, например, из сапфира, необходимыми условиями получения качественных слоев являются близость параметров кристаллической решетки, согласованность по коэффициенту термического расширения и отсутствие химиче-

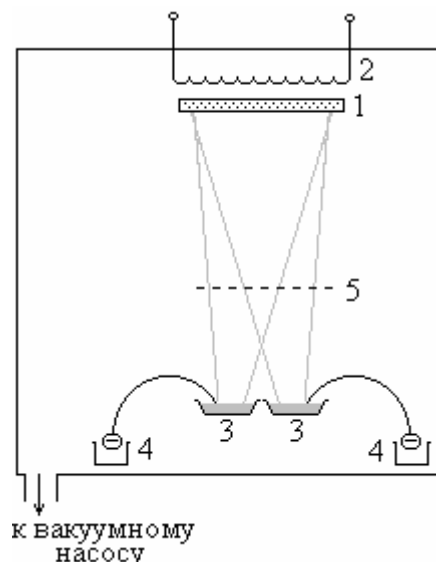


Рис. 3.2. Схема установки для молекулярно-лучевой эпитаксии

ского взаимодействия продуктов реакции с подложкой. Поэтому рассмотренный ранее хлоридный метод эпитаксии не используется, поскольку образующиеся в ходе реакции хлориды активно взаимодействуют с сапфировой подложкой.

Сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и кремний имеют разную кристаллическую решетку: сапфир – ромбоэдрическую, кремний – кубическую гранецентрированную. Несмотря на значительные отличия по параметрам решетки и коэффициенту термического расширения сапфир обеспечивает возможность получения однородных монокристаллических слоев кремния на достаточно большой поверхности подложки. Сапфир обладает высокой теплопроводностью при высоких диэлектрических характеристиках. Такое сочетание свойств, редкое для изоляторов, очень важно при создании ИМС с большой плотностью элементов или в производстве приборов большой мощности. Вместе с тем сапфир довольно сложно обрабатывать механически.

По поводу качества эпитаксиального слоя кремния следует отметить, что из-за рассогласования кристаллических решеток сапфира и кремния концентрация дефектов кристаллической структуры, в частности, дефектов упаковки в нем больше, чем в объемном монокристалле. Наличие структурных дефектов и вызванных ими механических напряжений вблизи границы раздела эпитаксиальный кремний – сапфир приводит к существенному снижению подвижности свободных носителей. Подвижность электронов в эпитаксиальном слое примерно на 20 % ниже, чем в объемном кристалле кремния, а для дырок это отличие достигает 50 %.

Это обстоятельство, на первый взгляд, должно было бы привести к снижению быстродействия микросхем, изготовленных на подложках из сапфира. В действительности этого не происходит. Дело в том, что в островках гетероэпитаксиального слоя формируются не биполярные транзисторы, а полевые. Современный уровень фотолитографии обеспечивает получение каналов очень малой длины. Поэтому даже при напряжении между истоком и стоком транзистора всего несколько вольт напряженность электрического поля в канале настолько велика, что дрейфовая скорость электронов достигает насыщения. Так что влияние дефектов в эпитаксиальном слое практически сведено к минимуму. Тем не менее нередко используют методы, позволяющие улучшить качество кристаллической структуры эпитаксиальных слоев. Это, в частности, достигается имплантацией в выращенный эпитаксиальный слой ионов кремния и последующей обработкой поверхности слоя лазерным лучом, что вызывает процессы рекристаллизации в эпитаксиальном слое кремния.

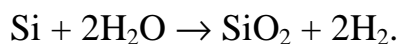
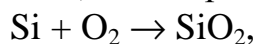
3.2. Формирование диэлектрических слоев на поверхности кремния

Формирование диэлектрических слоев на поверхности кремния в основном предназначено для решения трех задач. Во-первых, это пассивация поверхности пластины после создания в ней элементов микросхемы. Наличие

такого слоя препятствует адсорбции атомов из окружающей среды на поверхность пластины, тем самым исключается образование электропроводящих дорожек, шунтирующих p - n -переходы. Обычно для решения этой задачи применяется SiO_2 и Si_3N_4 . Во-вторых, диэлектрические слои из SiO_2 и Si_3N_4 используются при операции фотолитографии в качестве маскирующих покрытий. В-третьих, диэлектрические слои необходимы для создания МДП-транзисторов микросхем. Наиболее широко используются диэлектрические покрытия из SiO_2 , реже – из Si_3N_4 и еще реже – из Al_2O_3 .

Формирование диэлектрических слоев SiO_2 на поверхности кремния методом термического окисления

Получить пленку аморфного SiO_2 на поверхности кремниевой пластины можно разными способами. Из них наиболее широко используется методы термического окисления и химического осаждения. При термическом окислении рост пленки SiO_2 происходит за счет окисления кремния кислородом (сухое окисление) или парами воды (влажное окисление) согласно реакциям



Реакция окисления происходит на границе раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$, то есть атомы и молекулы окислителя диффундируют через растущий слой оксида к поверхности кремния, где и происходит реакция. Температура процесса находится в диапазоне $800-1300^\circ\text{C}$. Чем выше температура, тем выше скорость роста пленки SiO_2 . Однако проводить процесс окисления пластин Si при высоких температурах, когда в них уже сформированы элементы микросхемы, нежелательно, поскольку дополнительный нагрев приводит к процессу диффузии примесей, уже внедренных в пластину.

Кинетика процесса окисления описывается моделью Дила-Гроува (рис. 3.3). Авторы модели исходили из того, что весь процесс окисления можно разбить на несколько основных стадий: адсорбция и растворение молекул или атомов окислителя в приповерхностном слое, их диффузия через слой SiO_2 , реакция окисления. Каждая из этих стадий описывается плотностью потока окислителя j , под которой понимается количество молекул, проходящих через единичную поверхность за единицу времени. Плотность потока j_1 , описывающая адсорбцию и растворение молекул окислителя в приповерхностном слое, в первом приближении может считаться пропорциональной разности концентраций молекул в газовой фазе C_0 и в слое оксида кремния C_1

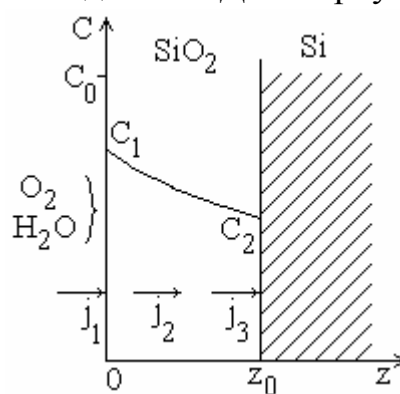


Рис. 3.3. Модель Дила-Гроува

$$j_1 = h(C_0 - C_1), \tag{3.1}$$

где h – константа скорости растворения молекул окислителя в слое SiO_2 .

Плотность потока молекул окислителя через растущий слой оксида кремния j_2 определяется законом Фика:

$$j_2 = -D \frac{dC}{dz} \approx D \frac{C_1 - C_2}{z_0}, \quad (3.2)$$

где D – коэффициент диффузии молекул окислителя в SiO_2 ; z_0 – толщина слоя SiO ; C_2 – концентрация молекул на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

Плотность потока j_3 , описывающая реакцию окисления, пропорциональна концентрации молекул окислителя C_2

$$j_3 = kC_2, \quad (3.3)$$

где k – константа скорости химической реакции.

В установившемся режиме все эти три плотности потока должны быть равны. Объединяя (3.1) – (3.3), получим

$$h(C_0 - C_1) = D \frac{C_1 - C_2}{z_0} = k C_2.$$

В данной системе уравнений реально измеряемой величиной является концентрация молекул окислителя в газовой фазе C_0 . Исключим концентрацию C_1 , а концентрацию C_2 выразим через C_0 . В результате получим

$$C_2 = \frac{C_0}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k}{D} z_0}. \quad (3.4)$$

Пусть за время dt слой оксида кремния увеличивается на dz_0 , объем слоя SiO_2 при этом увеличится на $dV = S dz_0$, где S – площадь поверхности пластины. Для этого потребуется N молекул окислителя, причем $N = C_i \cdot dV = C_i S dz_0$, где C_i – концентрация атомов кремния в слое SiO_2 (для влажного окисления это количество в два раза больше). С другой стороны, из определения плотности потока следует, что это же количество молекул окислителя равно $N = j_3 S dt$. Тогда с учетом (3.3) и (3.4) получим

$$C_i dz_0 = \frac{k C_0 dt}{1 + \frac{k}{h} + \frac{k}{D} z_0} = \frac{C_0 dt}{\frac{1}{k} + \frac{1}{h} + \frac{z_0}{D}}. \quad (3.5)$$

Произведем в уравнении (3.5) разделение переменных и проинтегрируем

$$\int_{z_i}^{z_0} \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} + \frac{z_0}{D} \right) dz_0 = \int_0^t \frac{C_0}{C_i} dt. \quad (3.6)$$

При определении нижнего предела интегрирования в уравнении (3.6) учтено, что при $t=0$ на поверхности кремния уже существовал слой SiO_2 (так называемый самородный слой z_i). В результате интегрирования получим

$$\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) z_0 - \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right) z_i + \frac{1}{2D} z_0^2 - \frac{1}{2D} z_i^2 = \frac{C_0}{C_i} t. \quad (3.7)$$

Умножим левую и правую части выражения (3.7) на $2D$ и обозначим

$$A = 2D\left(\frac{1}{k} + \frac{1}{h}\right), \quad B = \frac{2DC_0}{C_i}.$$

В результате выражение (3.7) после несложных преобразований примет вид

$$z_0^2 + Az_0 = Bt + z_i^2 + Az_i = B(t + \tau),$$

где введено обозначение

$$\tau = \frac{z_i^2 + Az_i}{B}.$$

Получилось квадратное уравнение относительно толщины оксидного слоя z_0

$$z_0^2 + Az_0 - B(t + \tau) = 0.$$

Учитывая, что z_0 – величина положительная, решение уравнения будет

$$z_0 = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B(t + \tau)} = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B(t + \tau)}{A^2}} - 1 \right). \quad (3.8)$$

Проанализируем полученное выражение. При малых временах t , то есть при выполнении условия

$$\frac{4B(t + \tau)}{A^2} \ll 1 \quad \text{или} \quad t + \tau \ll \frac{A^2}{4B}$$

выражение (3.8) примет вид

$$z_0 \approx \frac{A}{2} \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4B(t + \tau)}{A^2} - 1 \right) = \frac{B}{A} (t + \tau).$$

При больших временах, то есть при выполнении условия

$$\frac{4B(t + \tau)}{A^2} \gg 1 \quad \text{или} \quad t + \tau \gg \frac{A^2}{4B}$$

выражение (3.8) примет вид

$$z_0 \approx \frac{A}{2} \sqrt{\frac{4B(t + \tau)}{A^2}} = \sqrt{B(t + \tau)}.$$

Таким образом, на начальной стадии окисления толщина оксидной пленки увеличивается со временем по линейному закону, а при больших временах окисления зависимость толщины от времени становится корневой.

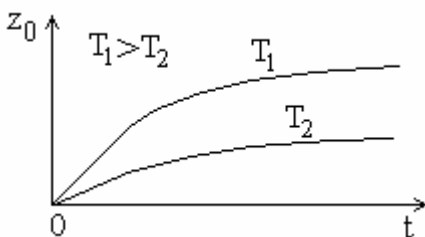


Рис. 3.4. Зависимость толщины слоя SiO_2 от времени

ки увеличивается со временем по линейному закону, а при больших временах окисления зависимость толщины от времени становится корневой.

На рис. 3.4 представлены зависимости толщины слоя SiO_2 от времени окисления при двух разных температурах. Видно, что температура значительно увеличивает скорость роста оксидного слоя. Повышение скорости роста с температурой

объясняется увеличением коэффициента диффузии молекул окислителя в слое SiO_2 и увеличением константы скорости химической реакции окисления на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$.

Представленные на рис. 3.4 зависимости качественно верно описывают реальный процесс термического окисления кремния. Что касается конкретных значений скорости роста слоя SiO_2 , то, например, при сухом окислении и температуре порядка $1300\text{ }^\circ\text{C}$ для получения слоя толщиной $1\text{ }\mu\text{м}$ требуется примерно 15 часов. Если термическое окисление проводить в атмосфере водяного пара, то аналогичный слой при той же температуре можно получить примерно за 1 час. Более высокая скорость объясняется меньшим эффективным диаметром молекул H_2O по сравнению с O_2 и меньшей энергией активации диффузии молекул окислителя через растущий слой оксида. Качество слоев, полученных тем и другим способом, будет разным. При влажном окислении полученные слои SiO_2 обладают худшими электрическими и защитными свойствами, чем слои, полученные сухим окислением. Поэтому обычно эти два способа комбинируют, тем самым удается получать слои SiO_2 приемлемого качества с достаточно высокой скоростью.

Факторы, влияющие на скорость роста пленок SiO_2

Кроме температуры и окислительной среды на скорость роста слоя SiO_2 влияет давление газа-окислителя. Повышение давления увеличивает концентрацию молекул окислителя, растворенных в приповерхностном слое, тем самым увеличивается градиент концентрации молекул в слое SiO_2 , а значит, и скорость диффузии. Окисление при повышенном давлении водяного пара (ускоренное гидротермальное окисление) позволяет получать оксидные пленки толщиной $2-3\text{ }\mu\text{м}$, что особенно важно при формировании изопланарных структур, приборов с зарядовой связью и так далее. Недостатком метода является необходимость использования герметичных и высокопрочных реакторов вместо технологичных проточных систем.

На скорость роста слоя SiO_2 оказывает влияние кристаллографическая ориентация кремниевой пластины. Окисление на пластине с ориентацией (111) происходит быстрее, чем с ориентацией (100). Влияние ориентации особенно заметно при относительно низких температурах. Так, например, при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ отличие в скорости окисления составляет 40% , а при $T = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ всего 2% . Зависимость скорости окисления от кристаллографической ориентации объясняется тем, что различным кристаллографическим направлениям пластины соответствует разное количество связей $\text{Si} - \text{Si}$.

Большое влияние на скорость роста слоя SiO_2 оказывает концентрация легирующей примеси в исходной пластине кремния. Это влияние обусловлено явлением сегрегации примеси на границе раздела $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Для одних примесных атомов растворимость в Si выше, чем в SiO_2 , поэтому при термическом окислении растущий оксид оттесняет примесные атомы в глубь пластины кремния. В результате оксидный слой обедняется данными примесными атома-

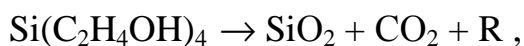
ми. Так, в частности, ведут себя атомы фосфора, мышьяка, сурьмы. А такие атомы, как бор, напротив, лучше растворяются в SiO_2 , чем в Si , поэтому при окислении слой SiO_2 получается обогащенным атомами бора. Наличие примесных атомов в слое SiO_2 создает в нем механические напряжения и как бы «разрыхляет» его, что способствует увеличению скорости диффузии молекул окислителя через растущий слой оксида. Атомы фосфора, мышьяка и сурьмы оказывают влияние только на скорость химической реакции. Поэтому их влияние существенно только на ранней стадии процесса окисления, когда толщина слоя невелика и общая скорость окисления определяется скоростью химической реакции. Атомы бора, напротив, оказывают влияние и при относительно толстых слоях SiO_2 .

Существенный прогресс в технологии термического окисления был достигнут при добавлении в окислительную среду хлора и хлорсодержащих компонентов. Добавление хлора позволило увеличить скорость окисления, улучшить стабильность электрических характеристик и повысить пробивное напряжение оксидных слоев. Увеличение скорости окисления обусловлено образованием механических напряжений в растущем слое оксида, что способствует увеличению скорости диффузии молекул окислителя. Улучшение качества оксидных слоев обусловлено тем, что ионы хлора способны связать ионы натрия и калия, оказывающих очень негативное влияние на характеристики оксида. Данные ионы в слое SiO_2 могут появиться на более ранней стадии технологического процесса, например, при удалении фоторезиста щелочными растворами на основе NaOH и KOH . Попав в слой SiO_2 , они способны перемещаться в нем под действием электрического поля, что резко снижает электрическую прочность оксидного слоя. Особенно важно это для подзатворного слоя диэлектрика в МДП-транзисторах.

Несмотря на то, что метод термического окисления позволяет получать качественные слои SiO_2 , он имеет один серьезный недостаток, а именно, с его помощью сложно получать «толстые» слои. При толщине порядка 1–2 мкм скорость роста слоя SiO_2 становится практически равной нулю. Для многих задач (создание маскирующего покрытия при фотолитографии или подзатворного слоя диэлектрика в МДП-структурах) такая толщина и не требуется. Тем не менее, существуют задачи, для решения которых необходимо выращивать слои SiO_2 толщиной несколько микрометров. Это требует применения других методов формирования оксидных слоев, в частности, метода химического осаждения.

Химическое осаждение слоев оксида кремния

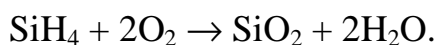
Существует несколько методов осаждения слоев SiO_2 , из них наибольшее распространение получили пиролиз кремнийорганических соединений (например, тетраэтоксилана $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4$) и окисление силана SiH_4 . В основе первого метода лежит реакция



где R – органические радикалы, типа C_2H_5 , CH_3 и другие. Процесс проводят при температуре 700 – 750 °С. Скорость роста довольно высока, что позволяет за несколько десятков минут получать слои толщиной несколько микрометров. Обычно эту реакцию реализуют с помощью потока газа-носителя (Ar , N_2 , H_2 , $\text{Ar} + \text{O}_2$), содержащего пары тетраэтоксилана.

Пиролиз тетраэтоксилана при $T < 700$ °С будет неполным и растущий слой SiO_2 окажется загрязненным промежуточными продуктами разложения $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_4$. Выше 750 °С слой SiO_2 загрязняется углеродом, карбидом кремния SiC и смолянистыми продуктами пиролиза. Для улучшения качества слоев иногда процесс проводят не в открытой трубе в потоке газа-носителя, а в вакуумной системе, наполненной после откачки парами тетраэтоксилана. Процесс безопасен, что отличает его от реакций с использованием окисления силана.

В основе второго метода лежит реакция



Реакция проходит при температурах 250 – 400 °С. Данный метод по сравнению с пиролизом тетраэтоксилана обладает рядом преимуществ. Во-первых, получаются более чистые пленки без образования остатков органических соединений, углерода, карбида кремния и других. Во-вторых, процесс проходит при более низких температурах. В-третьих, окисление силана легко согласуется с эпитаксией кремния, то есть можно осуществлять процесс в одном реакторе, что очень важно при нанесении защитных покрытий на эпитаксиальные структуры.

Недостаток метода – токсичность и пирофорность (самовосгораемость) силана. Поэтому реагенты вводят в реактор сильно разбавленными аргоном, что позволяет регулировать скорость роста оксидных слоев. Скорость роста SiO_2 растет примерно линейно с увеличением расхода силана и лимитируется расходом кислорода, то есть линейный участок переходит в насыщение, если становится недостаточно кислорода. Скорость роста SiO_2 может достигать десятков нанометров в минуту.

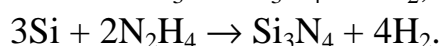
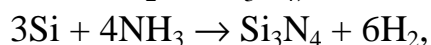
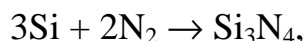
Получение пленок нитрида кремния и оксида алюминия.

Иногда применение диэлектрических слоев SiO_2 по тем или иным причинам невозможно. Это может быть связано с отсутствием маскирующих способностей слоя, используемого при фотолитографии. Такие примеси, как Al, Ga, In диффундируют в SiO_2 в десятки и сотни раз быстрее, чем в кремнии, поэтому использовать в качестве маски слои из SiO_2 в данном случае невозможно. Тонкие слои ($d = 0,1 \dots 0,15$ мкм) также не способны выполнить функции маски при длительной диффузии таких примесных атомов, как В и Р. Да и электрическая прочность слоев из SiO_2 в ряде задач не удовлетворительна. Поэтому достаточно широкое распространение получили слои из нитрида кремния Si_3N_4 . Для

многих диффузантов проницаемость слоев из Si_3N_4 значительно меньше, чем слоев из SiO_2 . Это позволяет делать их более тонкими, что повышает разрешающую способность фотолитографии.

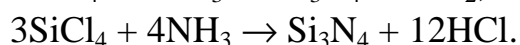
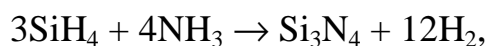
Использование слоев из нитрида кремния имеет и свои недостатки, в частности, более высокую плотность заряда на границе раздела $\text{Si} - \text{Si}_3\text{N}_4$, чем в системе $\text{Si} - \text{SiO}_2$. Есть сложности с травлением рельефа из Si_3N_4 . Поэтому часто используют комбинации слоев типа $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$, или $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$.

Получить слои из нитрида кремния можно в принципе методом прямого нитрирования поверхности кремния азотом, аммиаком или гидразином:



Однако даже при температурах порядка 1300°C скорость роста слоев Si_3N_4 очень мала (меньше $0,1$ нм/мин). Поэтому методы прямого нитрирования в технологии применения не получили.

Хорошие результаты получаются при использовании реакций



Температура процессов $600 - 1100^\circ\text{C}$. Скорость роста слоев Si_3N_4 получается на уровне $1 - 20$ нм/мин. Слои получаются аморфные, с хорошей маскирующей способностью.

Слои из Al_2O_3 используют в качестве изолирующих или защитных покрытий в МДП-структурах. Оксид алюминия обладает повышенной радиационной стойкостью, имеет высокие электрические характеристики, прежде всего высокую диэлектрическую проницаемость, что обеспечивает эффективное использование слоев из Al_2O_3 в элементах памяти. Он устойчив к дрейфу таких ионов, как Na и K, вызывающих нестабильность работы полевых МДП-транзисторов.

Слои из оксида алюминия получают методом анодного окисления предварительно нанесенного на пластину тонкого слоя Al, методом реактивного распыления алюминиевой мишени в кислородной плазме, распылением подложки из сапфира электронным или лазерным лучом в вакууме, пиролизом алюминийорганических соединений. Последний метод является самым распространенным.

3.3. Формирование структур методом диффузии

Диффузионные процессы в технологии электронных средств используются чрезвычайно широко. Диффузионный метод легирования полупроводниковых пластин с целью создания в них всевозможных электронно-дырочных переходов является одним из основных. Да и в процессе выращивания различных пленок на поверхности пластин и их травлении диффузионные процессы игра-

ют существенную роль. Для осуществления диффузии обычно полупроводниковые пластины помещают в нагретую до высокой температуры кварцевую трубу диффузионной печи. Через трубу пропускают пары легирующей примеси, которые адсорбируются на поверхности пластин и диффундируют в кристаллическую решетку полупроводника.

Отличительной особенностью диффузии при изготовлении микросхем является то, что примеси вводят в полупроводниковую пластину локально в ограниченные защитной маской окна, а сам процесс осуществляют в две стадии: предварительная загонка нужного количества примеси в приповерхностный слой пластины и последующая разгонка примесных атомов на требуемую глубину до необходимого уровня концентрации. Вследствие малой глубины проникновения примесных атомов в пластину можно считать, что их концентрация изменяется только в одном направлении. Поэтому в дальнейшем рассматривается только одномерный случай диффузии.

Механизмы диффузии. Модель процесса диффузии

Диффузия представляет собой процесс движения примесных атомов в кристаллической решетке. В отличие от диффузии в газовой фазе перемещение атомов в кристалле осуществляется скачками. Эти скачки происходят во всех направлениях и суммарный поток определяется статистическим усреднением за определенный период времени. Атомы кристалла образуют пространственную периодическую структуру. Примесный атом, перемещаясь по кристаллу, постоянно перескакивает из одного устойчивого состояния в другое. Для того чтобы осуществился такой перескок, необходимо, чтобы атом получил от кристаллической решетки энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера, удерживающего атом в устойчивом состоянии. Кроме этого, необходимо также, чтобы конечный пункт перескока примесного атома был свободен. Высота потенциального барьера, называемого *энергией активации диффузии*, для большинства материалов имеет значение 1 – 4 эВ, а расстояние между соседними потенциальными барьерами соответствует постоянной решетки и примерно равно 0,1 – 0,3 нм.

Примесные атомы в кристалле могут перемещаться либо по вакансиям (свободным узлам кристаллической решетки), либо по междоузлиям. Соответственно этому различают два основных механизма диффузии: диффузия по вакансиям (диффузия замещения) и диффузия по междоузлиям (диффузия внедрения). Диффузия по междоузлиям происходит в сотни тысяч раз быстрее, чем диффузия по вакансиям. Это объясняется тем, что при диффузии по вакансиям необходимым условием является наличие вакансии вблизи диффундирующего атома, а это представляет собой относительно редкое событие, поскольку концентрация вакансий в кристалле невелика. При диффузии по междоузлиям такое условие несущественно, поскольку большинство междоузлий свободно. Реально имеет место комбинация этих двух механизмов, но один из них обычно

преобладает. Примесные атомы III и V групп в кремнии диффундируют, как правило, по вакансиям, а атомы I и VIII – по междоузлиям.

Рассмотрим количественную модель процесса диффузии, предполагая, что диффузия осуществляется по междоузлиям вдоль одного направления (одномерный случай). На рис. 3.5 изображены две параллельные атомные плоскости, расположенные на расстоянии a друг от друга (a – параметр кристаллической решетки). Поверхностные концентрации примесных атомов, расположенных в этих плоскостях, равны соответственно $N_s(x)$ и $N_s(x+a)$. Через j_1 и j_2 обозначены плотности потока атомов, то есть количество атомов, пересекающих мысленно выделенную единичную поверхность АВ за единицу времени. Плотности потока j_1 и j_2 не равны друг другу, поскольку $N_s(x) \neq N_s(x+a)$.

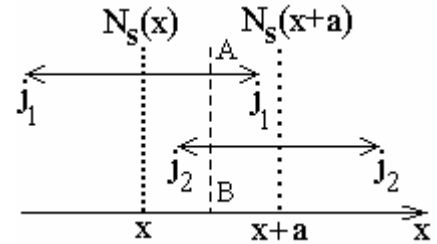


Рис. 3.5. Модель процесса диффузии

Для того чтобы произошла диффузия, атом должен преодолеть потенциальный барьер, существующий в кристаллической решетке. Если высота потенциального барьера E_d , то вероятность ω преодолеть этот барьер пропорциональна множителю Больцмана, то есть $\omega \sim \exp(-E_d / kT)$.

Кроме того, вероятность перескока должна быть прямо пропорциональна частоте колебаний атома ν , так как чем больше частота, тем больше «попыток» у атома перескочить в соседнее положение. Плотности потоков атомов j_1 и j_2 будут определяться произведением поверхностных концентраций в соответствующей плоскости на вероятность перескока

$$j_1 = N_s(x) \cdot \nu \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}}, \quad j_2 = N_s(x+a) \cdot \nu \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}}.$$

Результирующий поток j через плоскость АВ будет определяться разностью j_1 и j_2 :

$$j = j_1 - j_2 = \nu \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}} [N_s(x) - N_s(x+a)]. \quad (3.9)$$

Разложим поверхностную концентрацию $N_s(x+a)$ в ряд и ограничимся двумя членами разложения:

$$N_s(x+a) \approx N_s(x) + \frac{\partial N_s(x)}{\partial x} a. \quad (3.10)$$

Подставив (3.10) в (3.9), получим

$$j = -a \cdot \nu \cdot e^{\frac{-E_d}{kT}} \cdot \frac{\partial N_s(x)}{\partial x}. \quad (3.11)$$

Учитывая, что поверхностная концентрация $N_s(x)$ и объемная концентрация $C(x)$ связаны соотношением $N_s(x) = a \cdot C(x)$, выражение (3.11) примет вид

$$j = -a^2 \cdot v \cdot e^{-\frac{E_d}{kT}} \cdot \frac{\partial C(x)}{\partial x} = -D_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{kT}} \cdot \frac{\partial C(x)}{\partial x} = -D \cdot \frac{\partial C(x)}{\partial x}, \quad (3.12)$$

где через D и D_0 обозначены соответственно коэффициенты диффузии примесных атомов при произвольной температуре T и физически бесконечно большой температуре, удовлетворяющей условию: $kT \gg E_d$. Знак минус в выражении (3.12) указывает, что диффузионный перенос вещества происходит в направлении уменьшения концентрации примесных атомов.

Таким образом, математическая модель процесса диффузии примесных атомов в твердом теле позволяет сделать вывод, что плотность потока диффундирующих атомов пропорциональна градиенту концентрации, а коэффициент пропорциональности (коэффициент диффузии) увеличивается с температурой по экспоненциальному закону.

Основные закономерности процесса диффузии. Законы Фика

Закономерности диффузионных процессов в газах и жидких растворах были исследованы в конце XIX века швейцарским ученым Фиком. В дальнейшем была показана применимость сформулированных Фиком законов применительно к твердым телам. Основные закономерности процесса диффузии описываются двумя законами Фика. Согласно первому закону Фика плотность потока диффундирующих атомов пропорциональна градиенту их концентрации

$$j = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3.13)$$

где D – коэффициент диффузии, зависящий от температуры:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_d}{kT}}.$$

Микроскопическая модель процесса диффузии, рассмотренная выше, по существу лишь подтверждает справедливость первого закона Фика, хотя и позволяет глубже понять природу такой связи.

Второй закон Фика касается распределения диффундирующих атомов в пространстве. Его можно получить из следующих соображений. Пусть примесные атомы диффундируют в среде (например, кремниевой пластине) вдоль оси x . Их распределение вдоль оси x показано на рис. 3.6. Выделим мысленно в среде трубку постоянного сечения S , а в ней – некоторый объем $dV = S \cdot dx$, ограниченный параллельными плоскостями с координатами x и $x+dx$. За время dt через сечение S в выделенный объем dV слева войдет $j(x) \cdot S \cdot dt$ молекул. За то же время справа из объема dV выйдет $j(x+dx) \cdot S \cdot dt$ молекул. Тогда общее изменение количества молекул в выделенном объеме dV за время dt будет равно

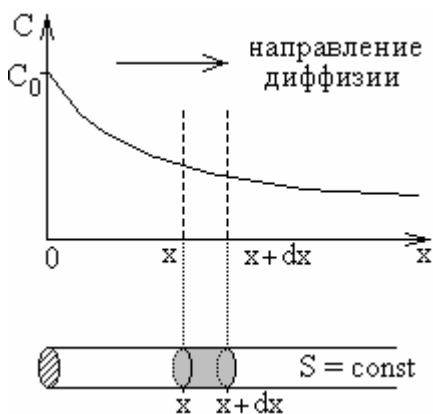


Рис. 3.6. Диффузия примеси в трубке постоянного сечения

$$dN \approx S \cdot dt \cdot \left[j(x) - j(x) - \frac{\partial j}{\partial x} dx \right] = -\frac{\partial j}{\partial x} \cdot S \cdot dx \cdot dt.$$

Поскольку концентрация молекул – это их количество в единице объема, то изменение концентрации молекул dC за время dt будет равно

$$dC = \frac{dN}{dV} = -\frac{\partial j}{\partial x} dt. \quad (3.14)$$

Из уравнения (3.14) получим

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (3.15)$$

Поскольку концентрация молекул зависит не только от времени, но и от координаты, то в левой части уравнения (3.15) необходимо взять частные производные:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (3.16)$$

Используя первый закон Фика (3.13), получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (3.17)$$

Полученное выражение представляет собой второй закон Фика, или просто уравнение диффузии. В случае, если коэффициент диффузии можно считать не зависящим от координаты, уравнение диффузии примет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.18)$$

Решением этого дифференциального уравнения будет функция $C(x,t)$, зависящая от координаты и времени, что позволяет определить распределение примесных атомов по глубине полупроводниковой пластины в любой момент времени.

Диффузия из ограниченного и неограниченного источников

Решение дифференциального уравнения (3.18) зависит от граничных условий. В принципе задать граничные условия можно различным образом, но наибольшее практическое значение получили два вида условий, которые соответствуют двум случаям осуществления диффузии: диффузии из неограниченного источника и диффузии из ограниченного источника. Рассмотрим оба эти случая.

1. *Диффузия из неограниченного источника.* Граничные условия в этом случае имеют вид:

$$C(0, t) = C_n = \text{const}; \quad C(\infty, t) = 0. \quad (3.19)$$

Согласно данным граничным условиям на поверхности пластины значение концентрации примесных атомов в любой момент времени поддерживается постоянным, несмотря на то, что часть атомов из газовой фазы переходит в полупроводниковую пластину. Это означает, что источник примесных атомов содержит их неограниченное количество (отсюда и название – диффузия из неограниченного источника). Решением уравнения (3.18) при граничных условиях (3.19) будет функция

$$C(x, t) = C_n \cdot \text{erfs}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3.20)$$

где C_n – концентрация примесных атомов в приповерхностном слое пластины; $\text{erfs}(z)$ – дополнительная функция ошибок, определяемая выражением

$$\text{erfs}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz.$$

Функция $\text{erfs}(z)$ протабулирована, что позволяет по известному аргументу определить и само значение функции. Профили распределения примесных атомов по глубине пластины в различные моменты времени представлены на рис. 3.7.

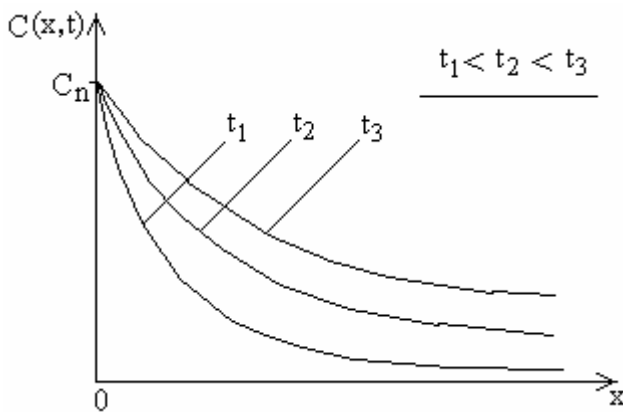


Рис. 3.7. Распределение примеси по глубине (неограниченный источник)

Диффузия из неограниченного источника соответствует первой стадии технологического процесса – загонке примеси. Цель этой операции – сформировать в приповерхностном слое пластины тонкий слой с определенным содержанием примесных атомов. В настоящее время загонка примеси часто осуществляется не путем диффузии, а с помощью метода ионной имплантации, который позволяет более точно контролировать количество внедренных в пластину атомов.

Количество внедренных в приповерхностный слой атомов определяется дозой легирования Q , представляющей собой число атомов, прошедших через единичную поверхность пластины за все время проведения диффузии:

$$Q = \int_0^t j(0, t) dt, \quad (3.21)$$

где $j(0, t)$ – плотность потока атомов через единичную поверхность пластины, которую можно найти из первого закона Фика

$$j(0, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0}. \quad (3.22)$$

Подставив (3.20) в (3.22), можно вначале определить $j(0, t)$, а затем с помощью (3.21) и дозу легирования Q . Проведя данные преобразования, можно получить

$$Q = 2C_n \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \approx 1,13C_n \sqrt{Dt}.$$

2. *Диффузия из ограниченного источника.* Граничные условия в этом случае имеют вид

$$\int_0^{\infty} C(x, t) dx = Q = \text{const}; \quad C(\infty, t) = 0. \quad (3.23)$$

Граничные условия (3.23) означают, что неизменным остается общее количество примесных атомов, введенных в пластину на предыдущей стадии. Этот случай соответствует второй стадии технологического процесса – разгонке примеси, которую проводят при более высокой температуре, чем загонку. Цель этой операции – сформировать нужный профиль распределения примесных атомов по глубине и, тем самым, обеспечить нужную глубину залегания p - n -перехода. Решением уравнения диффузии (3.18) с учетом граничных условий (3.23) будет функция Гаусса

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

График распределения примесных атомов по глубине в различные моменты времени представлен на рис. 3.8. Серым цветом показан приповерхностный слой пластины, куда с помощью загонки было внедрено определенное количество примесных атомов. Здесь же пунктиром показана исходная концентрация примесных атомов, которыми пластина была легирована ранее, а также глубина залегания p - n -перехода. Предполагается, что тип примесных атомов, присутствующих в пластине ранее и вводимых в настоящее время, различен, то есть были доноры, а вводятся акцепторы и наоборот.

Глубину залегания p - n -перехода можно рассчитать аналитически, если известны доза легирования Q и исходная концентрация примеси $C_{\text{исх}}$:

$$x_{p-n} = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t \cdot \ln \frac{C_0}{C_{\text{исх}}}},$$

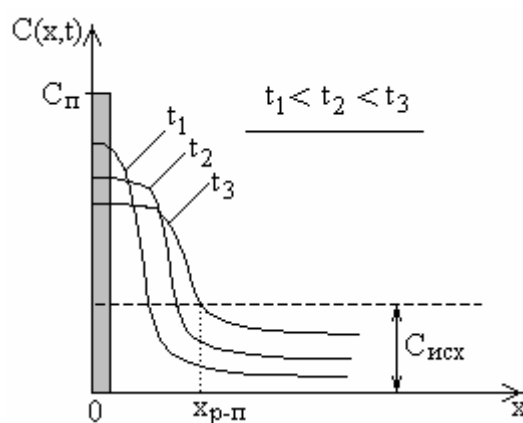


Рис. 3.8. Распределение примеси по глубине (ограниченный источник)

где величина C_0 определяется выражением

$$C_0 = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}}.$$

Таким образом, если известна доза легирования, исходная концентрация примесных атомов в пластине, а также технологические параметры процесса (тип примесных атомов и температура), то можно рассчитать время диффузии, которое необходимо для того, чтобы сформировать *p-n*-переход на заданной глубине.

Факторы, влияющие на скорость диффузии

На скорость диффузии оказывают влияние такие факторы, как температура; тип примесных атомов и среда, в которой они диффундируют; наличие дефектов кристаллической решетки; концентрация вводимой примеси и концентрация примеси, уже имеющейся в пластине. С повышением температуры скорость диффузии возрастает, поскольку увеличивается вероятность перескока примесного атома из одного положения в другое, причем зависимость эта примерно экспоненциальная.

Тип атомов также влияет на скорость диффузии, поскольку для разных атомов различны энергия активации диффузии и, что более важно, может быть различен и сам механизм диффузии. Как уже отмечалось, примесные атомы, диффундирующие по вакансионному механизму, имеют значительно более низкий коэффициент диффузии, чем атомы, диффундирующие по междоузлиям.

Влияние дефектов кристаллической структуры на скорость диффузии примесных атомов обусловлено тем, что дефекты создают вокруг себя механические напряжения, способствующие образованию вакансий. Это, в свою очередь, увеличивает скорость диффузии атомов, перемещающихся по вакансионному механизму.

Влияние концентрации примесных атомов (вводимых в пластину или уже имеющихся в ней) обусловлено тем, что при высоких температурах практически все они находятся в ионизированном состоянии: доноры становятся положительно заряженными ионами, акцепторы – отрицательно заряженными. Если, например, пластина была легирована донорами, а в нее вводятся акцепторы, то за счет дополнительного воздействия электрического поля доноров ионы-акцепторы будут диффундировать быстрее. Если же пластина была легирована донорами, а в нее вводятся снова доноры, то их скорость диффузии из-за электрического поля будет меньше.

На скорость диффузии влияет и концентрация самой вводимой в пластину примеси, причем это влияние проявляется заметно лишь при условии, что концентрация вводимой примеси превышает собственную концентрацию свободных носителей заряда в полупроводнике. Если, например,

вводятся доноры, то, как уже отмечалось, в кристаллической решетке они ионизируются с образованием свободных электронов и положительно заряженных ионов-доноров. Электроны являются значительно более подвижными частицами, поэтому они быстро диффундируют в глубь кристалла и создают электрическое поле, действующее на ионы-доноры. В результате эффективный коэффициент диффузии донорных примесных атомов возрастает. Разумеется, данный эффект заметно проявляется только тогда, когда дополнительное увеличение свободных электронов в кристалле превышает количество собственных носителей.

3.4. Формирование структур методом ионной имплантации

Сущность метода и отличительные особенности

Ионная имплантация – это управляемое введение примесных атомов в поверхностный слой подложки путем бомбардировки ее ионами с энергией от нескольких килоэлектрон-вольт до нескольких мегаэлектрон-вольт (обычно от 20 кэВ до 100 кэВ). Процесс ионного легирования осуществляют для модификации свойств (в первую очередь электрофизических) поверхностного слоя. Избирательность процесса легирования обеспечивается либо сканированием остросфокусированного ионного пучка по заданной программе, либо перемещением широкого ленточного пучка по предварительно маскированной поверхности.

Ионы при движении в подложке сталкиваются с атомами подложки и выбивают их из своих узлов. В результате вдоль траектории движения имплантированных ионов образуются многочисленные вакансии и междоузельные атомы, то есть создаются радиационные дефекты. Когда плотность пучка ионов превышает некоторое критическое значение, может образоваться сплошной аморфный слой. В результате столкновений ионов с атомами мишени они теряют свою энергию и, в конечном итоге, останавливаются (обычно в междоузлиях). Для того чтобы внедренные таким образом атомы смогли выполнить свои функции доноров или акцепторов, их необходимо перевести из междоузлий в узлы кристаллической решетки. Это осуществляют с помощью термического отжига. Другой важной задачей отжига является устранение возникших радиационных дефектов и восстановление исходной кристаллической структуры. Температура и продолжительность отжига определяется тем, насколько сильно нарушена кристаллическая структура подложки.

Метод ионного легирования имеет ряд преимуществ по сравнению с методом диффузии. Во-первых, этот метод универсален, так как с его помощью можно вводить любые примеси в любое твердое тело. Во-вторых, он обеспечивает высокую чистоту легирования, практически исключая попадание неконтролируемых примесей в легированный слой. В-третьих, ионное легирование проводится при низких температурах (вплоть до комнатных),

что позволяет использовать в качестве масок слои из фоторезиста. В-четвертых, данный метод легирования гораздо более управляем, чем метод диффузии. Изменяя плотность пучка ионов и их энергию, можно в достаточно широких пределах варьировать количество имплантированных примесных атомов и глубину их залегания.

Серьезным ограничением метода является малая глубина проникновения ионов в подложку и, вследствие этого, малая глубина залегания *p-n*-переходов. Это затрудняет выполнение последующих технологических операций и предъявляет высокие требования к качеству поверхности исходной подложки. Есть проблемы с легированием пластин большого диаметра из-за расфокусировки ионного пучка при больших отклонениях его от нормали. Радиационные дефекты хотя и устраняются в значительной степени отжигом, тем не менее оставшаяся часть может негативно сказаться на работе полупроводниковых приборов.

Упрощенная схема установки для ионной имплантации представлена на рис. 3.9. Цифрами на рисунке обозначены:

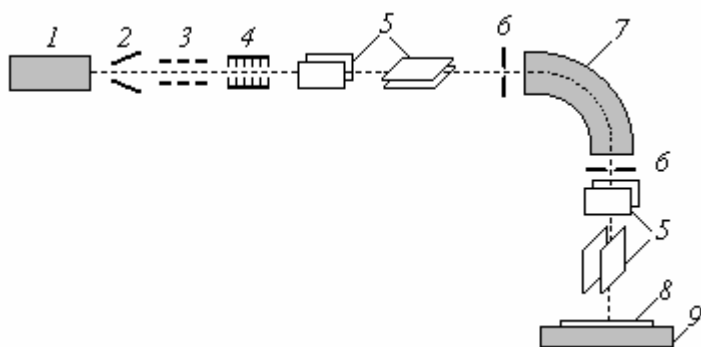


Рис. 3.9. Схема установки для ионной имплантации

1 – источник ионов (газоразрядная камера); 2 – вытягивающий электрод; 3 – электромагнитная фокусирующая линза; 4 – ускоряющий электрод; 5 – отклоняющие ионный пучок пластины; 6 – входная и выходная диафрагмы; 7 – магнитный сепаратор; 8 – подложка; 9 – держатель подложки.

Наличие в установке для ионной имплантации магнитного сепаратора обеспечивает высокую чистоту легирования.

Принцип действия сепаратора основан на взаимодействии магнитного поля, созданного в сепараторе, с движущимися ионами. В результате действия силы Лоренца ионы движутся по дуге окружности, радиус *R* которой определяется выражением

$$R = \sqrt{\frac{2mU}{qB^2}},$$

где *m* – масса иона; *U* – ускоряющее напряжение; *q* – заряд иона; *B* – магнитная индукция. Поскольку радиус кривизны траектории зависит от массы иона, то это дает возможность настроить сепаратор таким образом, чтобы через его выходную щель проходили только ионы определенной массы. Все другие ионы будут задерживаться диафрагмой и подложки не достигнут.

Физические основы метода. Распределение имплантированных ионов по глубине. Эффект каналирования

При движении ионов в подложке в результате столкновений с атомными ядрами и электронами они теряют свою энергию и останавливаются. Длина пути иона от поверхности подложки (точка А на рис. 3.10) до точки останова (точка В) называется *длиной пробега R*, а ее проекция на направление первоначального движения – *проекцией пробега R_x*.

Именно эта величина и определяет глубину проникновения иона в подложку. Движущиеся ионы могут остановиться в любой точке внутри подложки, так как столкновения с тормозящими частицами носят случайный характер. Поэтому следует ввести понятие «распределение пробега ионов». Для разъяснения этого понятия используют такие параметры, как средний пробег ионов и среднеквадратичное отклонение пробега ионов. Аналогичные характеристики используются и для определения проекций пробега ионов. В дальнейшем под R_x и ΔR_x будем понимать именно средние характеристики проекций пробега.

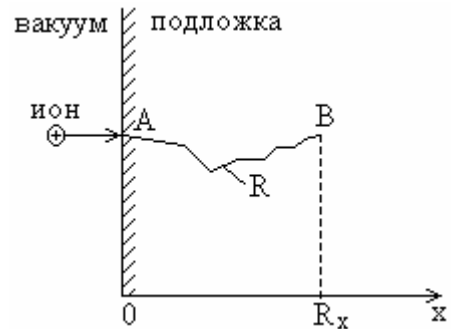


Рис. 3.10. К определению параметров пробега ионов

Глубина проникновения ионов в подложку и распределение пробега ионов в аморфной подложке зависит, главным образом, от энергии ионов, а также от вещества подложки, массы и атомного номера ионов. Для монокристаллических подложек на распределение пробега оказывает влияние кристаллографическая ориентация подложки относительно пучка ионов.

Рассмотрим кратко физические основы процессов потери энергии ионов при их торможении в подложке. Теория ионной имплантации ионов в аморфную подложку была разработана датскими учеными Линдхардом, Шарфом и Шиоттом и получила название *теории ЛШШ*. Согласно этой теории движущиеся в подложке ионы теряют свою энергию в основном за счет двух механизмов: из-за столкновений с атомными ядрами мишени (ядерное торможение) и из-за взаимодействия с электронами (электронное торможение). В первом приближении считается, что оба вида потерь не зависят друг от друга и действуют одновременно. Потеря энергии ионов на единице длины пробега в этом случае определяется выражением

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

где E – энергия иона в произвольной точке x на его траектории движения; N – концентрация атомов подложки; S_n и S_e – ядерная и электронная тормозные способности. Знак минус показывает, что энергия иона при торможении уменьшается. Разделяя переменные, получим

$$dx = -\frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{S_n + S_e}.$$

Произведя интегрирование в пределах от начальной энергии иона E до нуля, можно найти среднюю длину пробега ионов

$$R = -\frac{1}{N} \cdot \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e}. \quad (3.24)$$

Из выражения (3.24) следует, что для определения среднего пробега ионов в подложке необходимо знать зависимости ядерной S_n и электронной S_e тормозных способностей от энергии ионов. В теории ЛШШ показано, что S_n практически не зависит от энергии ионов, а определяется лишь соотношением масс и атомных номеров ионов и вещества мишени. Электронная тормозная способность пропорциональна скорости движения ионов, которая, в свою очередь, пропорциональна квадратному корню из энергии иона. Таким образом,

$$S_e = k \cdot \sqrt{E}. \quad (3.25)$$

Авторам теории ЛШШ удалось получить расчетные соотношения и для коэффициента пропорциональности k в выражении (3.25) и для ядерной тормозной способности S_n . Выражения эти довольно громоздки, поэтому покажем

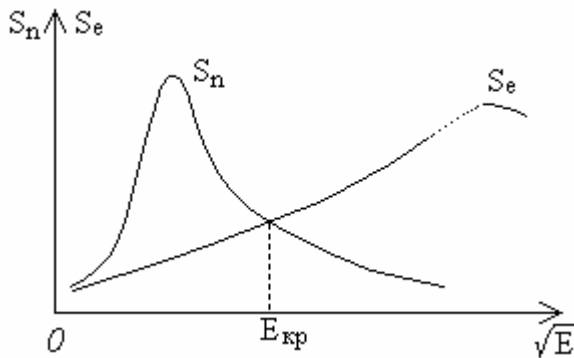


Рис. 3.11. Зависимости S_n и S_e от энергии ионов

лишь качественно зависимость S_n и S_e от энергии ионов (рис. 3.11).

При некоторой энергии $E_{кр}$ тормозные способности S_n и S_e равны друг другу. Если энергия ионов меньше $E_{кр}$, то преобладающий механизм торможения ядерный, если энергия ионов превышает $E_{кр}$, то преобладает электронный механизм. Радиационные дефекты в подложке создаются, главным образом, при $S_n \gg S_e$. Поэтому при имплантации ионов, обладающих малыми энергиями,

радиационные дефекты в подложке образуются вдоль всей траектории, а при высоких энергиях ионов — только в конце их пробега.

Распределение имплантированных ионов по глубине в случае аморфной подложки описывается функцией Гаусса

$$C(x) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\Delta R_x} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_x}{\Delta R_x}\right)^2\right], \quad (3.26)$$

где Q – доза легирования; R_x – средняя проекция пробега на направление первоначального движения ионов; ΔR_x – среднеквадратичное отклонение длин пробегов.

В рамках теории ЛШШ показано, что величина R_x связана со средней длиной пробега R соотношением

$$R_x = \frac{R}{1 + b \left(\frac{M_2}{M_1} \right)},$$

где M_1 и M_2 – массы имплантированных ионов и атомов подложки соответственно; параметр $b \approx 1/3$ для торможения на ядрах. В случае торможения на электронах параметр b несколько меньше, но в первом приближении множитель $1/3$ остается в силе.

Среднеквадратичное отклонение длин пробегов ΔR_x можно вычислить по формуле

$$\Delta R_x = \frac{2}{3} R_x \frac{\sqrt{M_1 M_2}}{M_1 + M_2}.$$

Максимальная концентрация примеси, соответствующая наиболее вероятной проекции пробега (при $x = R_x$), равна

$$C_{\max} = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \Delta R_x} \approx 0,4 \frac{Q}{\Delta R_x}.$$

Распределение примесных атомов по глубине в случае аморфной подложки представлено на рис. 3.12 сплошной линией. Через $C_{\text{исх}}$ обозначена концентрация примесных атомов в подложке, которые существовали до начала ионной имплантации. Глубина залегания полученного при этом p - n -перехода определяется выражением

$$x_{p-n} = R_x \pm \Delta R_x \sqrt{2 \ln \frac{Q}{\Delta R_x C_{\text{исх}} \sqrt{2\pi}}}.$$

При извлечении корня следует учитывать оба знака, поскольку в подложке после проведения ионного легирования возможно одновременное образование двух p - n -переходов.

Распределение пробегов ионов в аморфных и монокристаллических подложках может сильно отличаться друг от друга. Если направление падающего ионного пучка совпадает (или почти совпадает) с одним из кристаллографических направлений монокристаллической подложки, то число тормозящих атомов отличается от соответствующего числа атомов

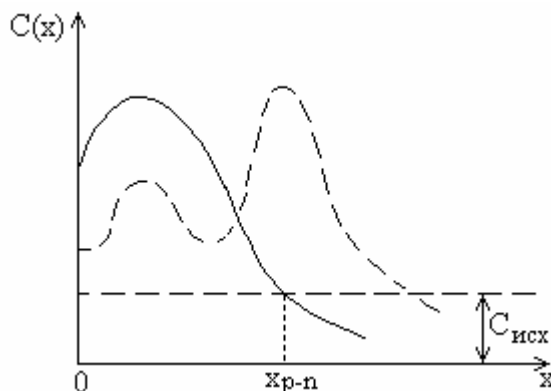


Рис. 3.12. Распределение примесных атомов по глубине

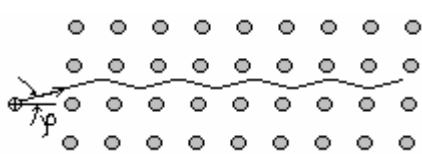


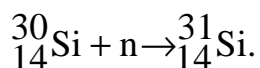
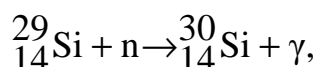
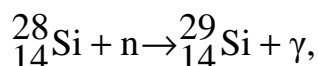
Рис. 3.13. К механизму каналирования

в произвольно (по отношению к пучку) наклоненном монокристалле. В этом случае ионы способны проникнуть в подложку на значительно большую глубину (пунктирная линия на рис. 3.12), чем в случае аморфной мишени. Данный эффект носит название эффекта каналирования. Его механизм иллюстрирует рис. 3.13, на котором показана

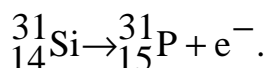
«плоская» кристаллическая решетка мишени и ион, влетающий в нее под углом φ относительно атомных плоскостей. Для возникновения эффекта каналирования необязательно, чтобы ион двигался строго параллельно атомным плоскостям. Достаточно, чтобы угол φ , под которым ион влетает в кристалл, не превышал некоторый критический угол $\varphi_{кр}$, значение которого зависит от межплоскостного расстояния кристаллической решетки, типа иона и его энергии.

3.5. Ядерное (трансмутационное) легирование кремния

Сущность метода ядерного, или трансмутационного, легирования кремния заключается в том, что под воздействием нейтронного облучения чистого монокристаллического слитка кремния с высоким удельным сопротивлением происходит конвертирование его в однородный равномерно легированный фосфором материал *n*-типа. Для реализации этого метода монокристаллический слиток кремния помещают в реактор, где происходит его облучение потоком тепловых нейтронов с энергией примерно 0,025 эВ. Тепловые нейтроны очень слабо взаимодействуют с веществом, поэтому их проникающая способность очень велика. Проникая в кристалл, они захватываются ядрами кремния, что приводит к цепочке ядерных превращений:

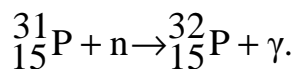


В результате первых двух реакций образуются изотопы кремния ${}^{29}\text{Si}$ и ${}^{30}\text{Si}$, причем данные ядра будут находиться в возбужденном состоянии. Их переход в основное состояние сопровождается испусканием γ -квантов. Таким образом, первые две реакции не приводят к ядерному легированию, они лишь несколько перераспределяют исходную концентрацию изотопов кремния. В результате третьей реакции образуется нестабильный изотоп кремния ${}^{31}\text{Si}$, который испытывает β -распад:

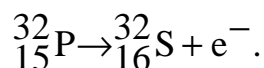


В результате распада образуется изотоп фосфора и электрон. Период полураспада данной реакции составляет 2,6 ч. Таким образом, часть атомов кремния в результате захвата их ядрами тепловых нейтронов превратилась в атомы фосфора, которые являются для кремния донорной примесью.

Помимо этих основных реакций происходят побочные ядерные реакции, обусловленные захватом ядрами фосфора тепловых нейтронов:



Образовавшийся в результате этой реакции изотоп фосфора нестабилен и испытывает β -распад с периодом полураспада, примерно равным 14,3 дня:



Последние две ядерные реакции являются нежелательными, поскольку сопровождаются уменьшением концентрации атомов фосфора в кремнии. Тем не менее существенного влияния на процесс легирования эти реакции не оказывают.

В ходе протекания вышеуказанных реакций в исходном монокристалле кремния наряду с донорной примесью фосфора возникают радиационные дефекты. Использовать такой монокристалл для изготовления каких-либо полупроводниковых приборов нельзя. Поэтому после ядерного легирования монокристалл кремния необходимо отжечь, чтобы восстановить его исходную кристаллическую структуру.

Ядерное легирование в настоящее время является хорошо отработанным методом равномерного введения атомов фосфора в беспримесный кремний с целью получения материала *n*-типа. Легированный таким способом кремний особенно необходим как исходный материал при проектировании и изготовлении мощных полупроводниковых приборов, где требуется прецизионное управление величиной напряжения пробоя *p-n*-перехода и однородное распределение электрического тока, протекающего через *p-n*-переход. Кроме этого, данный метод можно использовать при изготовлении лавинных и инфракрасных детекторов, для которых требуется материал с высоким удельным сопротивлением.

Помимо однородного распределения примеси по кристаллу это метод легирования имеет еще ряд достоинств: отсутствие в обработанном слитке неконтролируемой примеси, отсутствие сегрегации легирующей примеси на границах зерен в поликристаллическом кремнии. Вместе с этим имеются и некоторые ограничения, в частности, данный метод позволяет получать только кремний *n*-типа проводимости. Кроме того, в отличие от диффузии или ионной имплантации этим методом невозможно осуществить селективное легирование.

3.6. Процессы в кремниевых структурах, стимулированные лазерным излучением

Лазерный отжиг

Имплантация примесных ионов в подложку сопровождается взаимодействием их с атомами подложки, в результате чего последние выбиваются из своих узлов, образуя вакансии. Выбитые атомы подложки, в свою очередь, могут выбивать другие атомы кристаллической решетки, что приводит к образованию кластеров дефектов вдоль траектории движения ионов. Описанный процесс далек от теплового равновесия, поэтому лишь немногие имплантированные ионы занимают после имплантации места в узлах решетки, становясь примесями замещения. Большая часть ионов находится в междоузлиях, где выполнить свою функцию доноров или акцепторов они не в состоянии. В результате концентрация свободных носителей в имплантированных областях подложки будет существенно ниже концентрации имплантированной примеси, то есть лишь незначительная доля имплантированных атомов дает вклад в общее количество свободных носителей заряда.

Для восстановления кристаллической структуры и для перевода имплантированных атомов из междоузлий в узлы кристаллической решетки необходим отжиг. При обычном отжиге кремниевые пластины выдерживаются при довольно большой температуре. Температура отжига и его продолжительность зависят от степени дефектности подложки. Такой термический отжиг не всегда способен восстановить исходную кристаллическую структуру и часто приводит к нежелательным последствиям с точки зрения структуры и химической чистоты кремниевой пластины. Более того, после термической обработки вблизи поверхности пластины часто повышается концентрация электрически нейтральных примесных атомов, которые снижают время жизни носителей заряда в полупроводнике.

Высококачественный отжиг приповерхностных дефектов может быть выполнен путем обработки поверхности пластины лазерным излучением. При достаточно высокой мощности лазерного излучения происходит расплавление тонкого приповерхностного слоя пластины. При снижении температуры расплавленные области кристаллизуются, при этом расположенная ниже бездефектная область монокристаллической пластины выполняет роль затравки. Обычно используют импульсный режим работы лазера, причем обработку пластины осуществляют путем сканирования лазерного луча по поверхности. Скорость сканирования зависит от размера пятна и частоты импульсов. Ее подбирают такой, чтобы соседние облученные области перекрывались.

Достоинств у такого способа отжига несколько. Во-первых, вследствие малой продолжительности лазерного отжига исключается необходимость проводить отжиг в вакууме или специальной инертной среде с тем, чтобы предотвратить окисление поверхности или загрязнение ее неконтролируемой примесью. Во-вторых, обработка лазерным лучом осуществляется не всей поверхно-

сти пластины, а лишь тех ее областей, где образовались радиационные дефекты. В-третьих, изменяя мощность светового потока и длительность облучения, можно управлять глубиной залегания имплантированных атомов примеси в подложке.

Лазерно-стимулированная диффузия

Сущность данного метода заключается в нанесении на поверхность полупроводниковой пластины тонкого слоя легирующего элемента и облучения его импульсным лазерным пучком. В результате происходит быстрое расплавление нанесенного слоя и приповерхностной области самой пластины. При плотности энергии порядка $1-10 \text{ Дж/см}^2$ слой расплавляется за время примерно $1-10 \text{ нс}$. Плавление пластины возникает вследствие передачи теплоты за счет теплопроводности от расплавленного слоя и частично за счет непосредственного поглощения части энергии лазерного импульса. С ростом энергии импульса количество атомов легирующей примеси в полупроводниковой пластине возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается. Это обусловлено быстрым испарением примеси при высоких энергиях лазерного излучения.

Легирование происходит за счет диффузии примеси в жидкой фазе полупроводника. Последующая мгновенная кристаллизация приповерхностного слоя ведет к образованию метастабильного перенасыщенного твердого раствора, концентрация примеси в котором нередко на $1-2$ порядка выше предельной растворимости. Легирующая примесь проникает в расплав на глубину примерно $0,3-0,35 \text{ мкм}$ и распределяется там по кривой с максимумом на глубине $20-30 \text{ нм}$.

Таким способом формируют мелкие *p-n*-переходы в кремнии и омические контакты в арсениде галлия. Способ позволяет получать значительно более резкий профиль распределения примеси по глубине, чем в методе ионной имплантации. При этом обеспечивается высокая однородность легирования по площади пластины.

Графоэпитаксия

Сущность метода графоэпитаксии заключается в выращивании на аморфной подложке монокристаллических (или поликристаллических) эпитаксиальных слоев. Впервые это удалось сделать сотрудникам Массачусетского технологического института. На подложке из плавленого кварца, имеющего аморфную структуру, с помощью фотолитографии формировался рельеф, представляющий собой систему параллельных канавок глубиной $0,1 \text{ мкм}$ с шагом $3,8 \text{ мкм}$. На поверхность подложки осаждался слой аморфного кремния толщиной около $0,5 \text{ мкм}$. После этого слой аморфного кремния обрабатывался лучом аргонового лазера. В результате процесса рекристаллизации аморфный кремний конвертировался в монокристаллическое состояние с кристаллографической ориентацией (100) в направлении, перпендикулярном плоскости подложки.

Такой способ выращивания монокристаллического полупроводникового слоя на аморфной подложке открывает новые возможности для изготовления микроэлектронных приборов. С его помощью можно изготавливать на одной и той же подложке слои с различной кристаллографической ориентацией или создавать пространственные структуры, выращивая второй полупроводниковый слой на диэлектрическом аморфном подслое, например, из оксида кремния.

Еще одним примером графоэпитаксии является так называемый метод «мостиковой эпитаксии». В этом методе на пленку из оксида кремния, в которой методом фотолитографии сформированы окна, наносился слой поликристаллического кремния. После этого кремниевый слой подвергался лазерному отжигу. В результате из окон в пленке SiO_2 начинался рост эпитаксиального слоя монокристаллического кремния.

3.7. Процессы в кремниевых структурах, стимулированные радиационными дефектами

Улучшение качества оксидного слоя

Электрические свойства оксидного слоя, сформированного на поверхности кремниевой подложки, в значительной степени зависят от наличия в нем ионов щелочных металлов, которые могут попасть в оксидный слой на этапе фотолитографии при удалении фоторезиста щелочами. Эти ионы способны мигрировать под воздействием электрического поля, что снижает электрическую прочность слоя SiO_2 . Добавление в газ окислитель хлорсодержащих компонентов позволяет снизить негативное влияние этих ионов. Другим вариантом является обработка оксидного слоя небольшими дозами тяжелых ионов.

Бомбардировка тяжелыми ионами вызывает в оксидном слое образование структурных радиационных дефектов, действующих как ловушки для ионов щелочных металлов. Ионы натрия или калия, мигрирующие в оксиде кремния, попадают в области с высокой концентрацией радиационных дефектов и закрепляются там. Энергию ионов подбирают из условия их полного торможения в оксидном слое. Дозы облучения составляют величину порядка $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Бомбардировка осуществляется ионами инертных газов, а также ионами бора и фосфора.

Улучшение качества структур «кремний на сапфире»

Из-за несогласованности кристаллических решеток кремния и сапфира качество эпитаксиального слоя кремния, граничащего с подложкой из Al_2O_3 , значительно хуже, чем в монокристаллическом слитке. В нем повышена концентрация структурных дефектов, что сказывается на подвижности носителей заряда. Для устранения структурных дефектов производят бомбардировку эпитаксиального слоя ионами неактивных примесей, чаще всего ионами кремния. Энергию ионов подбирают так, чтобы максимум разупорядочения структуры

приходился на границу раздела Si – Al₂O₃. При достаточно высокой дозе облучения происходит аморфизация глубинных областей, в то время как поверхностные области эпитаксиального слоя остаются относительно бездефектными. В процессе последующего термического отжига поверхностные области служат затравкой при эпитаксиальной рекристаллизации, совершающейся вглубь слоя вплоть до границы раздела Si – Al₂O₃. Все это, в конечном итоге, позволяет повысить качество КНС-структур.

Управление номиналами резисторов

Резисторы в полупроводниковых микросхемах формируют совместно с другими элементами, например, транзисторами. Структура резистора, выполненного на основе базового слоя биполярного транзистора, представлена на рис. 3.14. Сопротивление резистора определяется размерами области *p*-типа и ее удельной электропроводностью. Если резистор формируется путем диффузионного легирования, то обеспечить высокую воспроизводимость параметров резистора не представляется возможным. Существующий технологический разброс параметров составляет примерно 10 %. Формирование резистора с помощью ионной имплантации хотя и обеспечивает введение заданного количества примесных атомов, но возникновение структурных радиационных дефектов и, как следствие, необходимость проведения термического отжига также позволяют изготовить резисторы с технологическим разбросом примерно 10 %.

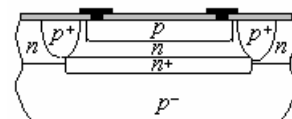


Рис. 3.14. Структура полупроводникового резистора

Получить более точные параметры резистора можно, используя метод двойной ионной имплантации. Для реализации этого метода вначале создается резистивный слой *p*-типа проводимости, для чего пластина кремния через соответствующую маску облучается ионами бора и затем отжигается. После этого измеряется сопротивление и, если оно отличается от номинального, производится коррекция. Для уменьшения сопротивления достаточно имплантировать дополнительно определенное количество примесных атомов и произвести отжиг.

При необходимости коррекции сопротивления резистора в сторону повышения поступают следующим образом. Через ту же маску имплантируют дополнительные ионы бора, но отжиг не производят. Ионы бора, внедряясь в резистивный слой, образуют в нем кластеры дефектов, действующие как центры захвата свободных носителей. В результате сопротивление слоя возрастает, и номинал резистора достигает требуемого значения.

Изоляция элементов ИМС

Дефекты, образующиеся при имплантации, создают глубокие уровни в запрещенной зоне полупроводника, что вызывает сдвиг уровня Ферми

к середине запрещенной зоны. В широкозонных материалах, какими являются многие полупроводниковые соединения группы A^3B^5 , это приводит к появлению областей с низкой электропроводностью. Эти области могут быть использованы для изоляции элементов полупроводниковой ИМС друг от друга.

Поверхность пластины в этом случае облучается протонами или ионами инертных газов с высокими энергиями. В качестве защитной маски используются пленки фоторезиста толщиной около 5 мкм или пленки тяжелых металлов, обладающих высокой тормозной способностью. Дозы облучения составляют величину $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При облучении, например, арсенида галлия и твердых растворов на его основе протонами с энергией 100 кэВ толщина образующегося изолирующего слоя составляет около 1 мкм.

Радиационно-стимулированная диффузия

Радиационно-стимулированная диффузия представляет собой метод управляемого легирования полупроводников на основе комбинации процессов ионной имплантации и диффузии. Данный метод характеризуется более низкой температурой подложки по сравнению с равновесной диффузией, низким уровнем радиационных дефектов по сравнению с обычным методом ионной имплантации, размещением большей части внедренной примеси в электрически активных положениях.

Радиационно-стимулированная диффузия происходит под влиянием бомбардировки полупроводника легкими частицами (протонами, нейтронами) или ионами элементов, электрически неактивных в полупроводнике (He, Ar, Kr, N и другие). В зависимости от энергии ионов глубина слоя с радиационными дефектами может достигать несколько микрометров (при облучении ионами с энергией 10 – 100 кэВ) или составлять всего несколько моноатомных слоев (при облучении низкоэнергетическими частицами).

Принцип радиационного стимулирования процесса диффузии состоит в генерации избыточных вакансий в решетке полупроводника с последующим обменом местами между ними и примесными атомами, перемещающимися по кристаллу. В исходном состоянии примесь находится в тонком приповерхностном слое полупроводника и вводится либо методом ионной имплантации, либо методом «мелкой» диффузии. Обязательным условием радиационно-стимулированной диффузии является низкая температура процесса, так как с ростом температуры возрастает интенсивность рекомбинации радиационных дефектов, что приводит к снижению скорости диффузии. Относительное увеличение коэффициента диффузии за счет избыточных вакансий в кремнии может достигать от 3 до 5 порядков.

Радиационно-стимулированная диффузия представляет собой весьма гибкий метод легирования, позволяющий регулировать в широких пределах профиль распределения примеси за счет изменения глубины генерируемых дефектов (глубина зависит от энергии ионов). Процесс легирования может быть легко локализован с помощью стандартных методов маскирования, применяе-

мых при ионном легировании примесей. Необходимо лишь учитывать возможное различие проникающих способностей ионов примеси и ионов, используемых в качестве стимуляторов.

3.8. Литографические процессы в технологии электронных средств

Фотолитография

Под фотолитографией понимают процесс образования на поверхности подложки с помощью светочувствительного химически стойкого материала маскирующего покрытия, топологический рисунок которого отображает элементы прибора или схемы, и последующего переноса рисунка на подложку. Фотолитография является основным технологическим процессом при производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Сущность процесса фотолитографии заключается в следующем. На поверхность специально обработанной подложки (например, полупроводниковой пластины) наносится слой специального материала – фоторезиста, представляющего собой сложные полимерно-мономерные светочувствительные системы, изменяющие под воздействием ультрафиолета свои свойства, в первую очередь растворимость в определенных травителях. После высыхания фоторезиста (удаления из него растворителя) на исходной подложке образуется прочная пленка. Облучение этой фоторезистивной пленки ультрафиолетом через фотошаблон с определенным рисунком приводит к избирательной засветке отдельных участков поверхности подложки. Вследствие фотохимических реакций в фоторезисте растворимость облученных участков либо повышается (для позитивных фоторезистов) или снижается (для негативных фоторезистов). После проявления в определенных реактивах получается маскирующее покрытие из химически стойкого фоторезистивного слоя.

Образующиеся в слое фоторезиста «окна» позволяют проводить ряд важнейших технологических операций: локальное травление подложки с целью удаления слоя полупроводникового материала, удаление защитных диэлектрических слоев SiO_2 и Si_3N_4 с целью вскрытия «окон» под диффузию, а также вытравливание металлических пленок с целью создания омических контактов и токоведущих дорожек.

Основные технологические операции фотолитографии включают в себя обработку поверхности подложки, нанесение слоя фоторезиста, сушку, экспонирование через фотошаблон, проявление фоторезиста, задубливание с целью повышения кислотостойкости фоторезиста, перенос рисунка на подложку, удаление фоторезиста.

Целью обработки поверхности подложки (кремниевой пластины) является обеспечение максимальной адгезии фоторезиста к подложке. На адгезию сильно влияет наличие на поверхности пыли, жировых пятен, адсорбированных газов, посторонних примесей, микротрещин и других дефектов. Обработка поверхности включает в себя промывку в различных органических растворителях,

кипячение в кислотах, очистку в парах растворителя, кипячение в деионизованной воде и так далее.

Нанесение фоторезиста осуществляют центрифугированием, пульверизацией, поливом, окунанием в раствор фоторезиста, накаткой и так далее. Первые два способа являются наиболее распространенными. При центрифугировании небольшое количество жидкого фоторезиста под воздействием центробежных сил растекается по поверхности пластины, образуя равномерный по толщине тонкий слой. Регулировка толщины слоя осуществляется путем изменения вязкости фоторезиста и угловой скорости вращения центрифуги.

Основной целью сушки нанесенного слоя фоторезиста является удаление растворителя. При этом в фоторезисте происходят сложные релаксационные процессы, уплотняющие молекулярную структуру слоя, уменьшающие внутренние напряжения и повышающие адгезию слоя к подложке. Неполное удаление растворителя из фоторезиста снижает его кислотостойкость: при экспонировании молекулы растворителя экранируют нижележащий слой и после проявления, например, позитивного фоторезиста возникают дефекты в виде нерастворенных микрообластей.

Существует несколько способов сушки фоторезиста. Конвективную сушку осуществляют в обычных термошкафах. При инфракрасной сушке удаление молекул растворителя происходит в результате разогрева фоторезистивного слоя инфракрасным излучением. Данный способ позволяет получать более гладкую поверхность фоторезистивного слоя. Вместо инфракрасного излучения часто используют СВЧ-излучение.

После сушки фоторезиста проводят его экспонирование. Здесь следует отметить, что, начиная со второй операции фотолитографии (со второго фотошаблона), необходимо строго определенным образом совмещать рисунок фотошаблона с рисунком на подложке, полученным в результате предыдущей операции фотолитографии. Это делается с помощью специальных реперных знаков, имеющих на фотошаблоне. После каждой операции фотолитографии реперные знаки переносятся на пластину. При каждой последующей операции реперные знаки, имеющиеся на используемом в данный момент фотошаблоне, совмещаются с реперными знаками на пластине. В настоящее время используют визуальный (с помощью микроскопа) и автоматизированный фотоэлектрический способы совмещения.

Операцию экспонирования проводят для того, чтобы в фоторезисте произошли фотохимические реакции, которые изменяют исходные свойства фоторезиста. В качестве источника ультрафиолетового излучения обычно используют ртутные лампы. Очень важно обеспечить параллельность светового пучка, для чего используют конденсорные линзы.

Различают контактный и бесконтактный (проекторный) способы фотолитографии. При контактном способе фотошаблон и пластина с нанесенным фоторезистом соприкасаются. Реальная поверхность пластины не является абсолютно ровной, поэтому между ней и фотошаблоном существуют микрозазоры, толщина которых по поверхности изменяется случайным образом. Наличие

зазора приводит к тому, что размеры и форма элементов искажаются из-за расходимости светового пучка. Этому же способствует дифракция света на краях элементов, рассеяние света в толще фоторезиста и многократное отражение от контактирующих поверхностей, приводящее к тому, что свет заходит в область геометрической тени. К искажению рисунка слоя приводят механические и температурные деформации пластины, вызывающие смещение рисунков различных топологических слоев.

При проекционном способе фотолитографии контакта фотошаблона с подложкой нет, что исключает возможные его повреждения. Кроме этого, проекционный метод упрощает процесс совмещения фотошаблона и позволяет осуществить совмещение точнее, чем при использовании контактного метода. Проекционную фотолитографию можно осуществить одновременной передачей всех элементов топологического слоя на пластину, поэлементным (шаговым) проецированием отдельных фрагментов или модулей на пластину, вычерчиванием рисунка в слое фоторезиста подложки сфокусированных до определенных размеров световым лучом, управляемым от компьютера.

После экспонирования производится проявление фоторезиста в специальных растворах с целью удаления с поверхности подложки определенных участков слоя фоторезиста: облученных – для позитивных и необлученных – для негативных фоторезистов. Обычно для негативных фоторезистов в качестве проявителей используют органические растворители: толуол, хлорбензол, трихлорэтилен и другие. При проявлении позитивных фоторезистов используют сильно разбавленные растворы КОН и NaOH. Кроме химических методов, используют также плазмохимическую обработку поверхности кислородной плазмой.

После проявления производится вторая сушка фоторезиста с целью удаления остатков проявителя и дополнительной тепловой полимеризации фоторезиста, улучшающей его защитные свойства. Тем не менее кислотостойкость фоторезиста обычно бывает недостаточно высокой и последующая обработка открытых участков (например, травление слоя SiO_2) может привести к разрушению маски из фоторезиста. Поэтому проводят операцию задубливания фоторезиста, сопровождающуюся полной полимеризацией маски. Задубливание можно проводить путем облучения маски ультрафиолетом или путем термической обработки. Чаще применяют второй способ, совмещая его со второй сушкой.

Следующая операция – обработка участков поверхности подложки, не закрытых резистивным слоем, и перенос рисунка топологического слоя на подложку. Обычно обработка связана с травлением поверхности кремниевой пластины или сформированного на ней слоя из оксида кремния, нитрида кремния, металла. При травлении подложек используют как жидкостные, так и «сухие» методы травления, представляющие собой обработку поверхности ионным пучком.

Завершающей операцией является удаление фоторезиста с поверхности подложки. Для этого используют различные способы, в частности, обработку

в органических растворителях с последующим механическим удалением слоя, кипячение в кислотах, ионно-плазменную и плазмохимическую обработку поверхности.

Фоторезист представляет собой многокомпонентное светочувствительное вещество, изменяющее свои свойства под воздействием актиничного (то есть вызывающего протекание фотохимических реакций) света. Фоторезист состоит из трех основных компонентов: полимерной основы, светочувствительного компонента и растворителя, обеспечивающего фоторезисту заданную вязкость. Помимо этого в состав фоторезиста могут быть введены специальные добавки, в частности, сенсibilизаторы для изменения спектральной характеристики светочувствительности, адгезивы для улучшения сцепления фоторезистивного слоя с подложкой, а также добавки, повышающие кислотостойкость, и так далее.

Фотохимические реакции, происходящие в фоторезистах при облучении их актиничным светом, отличаются сложностью и многообразием. Существуют несколько типов фотохимических реакций: фотораспад, фотоперегруппировка, фотоприсоединение и ряд других. Фотораспад представляет собой разложение возбужденной светом молекулы на активные части (ионы или нейтральные частицы – свободные радикалы). Фотоперегруппировка сопровождается поворотом одной группы атомов относительно другой или перемещением группы атомов из одной части скелета молекулы в другую. Фотоприсоединение представляет собой присоединение к возбужденной молекуле другой молекулы. В частном случае такой процесс может приводить к образованию новых связей в структуре молекулы.

В зависимости от характера протекающих в фоторезистах фотохимических реакций, их подразделяют на две группы: позитивные и негативные фоторезисты. В негативных фоторезистах под воздействием света происходит фотополимеризация мономерных молекул в полимерную пленку, в результате чего растворимость облученных участков уменьшается и после проявления они остаются на поверхности подложки. В позитивных фоторезистах в результате реакции фотораспада происходит разрыв поперечных связей в полимерной основе, и у облученных участков растворимость увеличивается. После проявления позитивных фоторезистов облученные участки будут стравливаться, а не облученные останутся на подложке.

Основными критериями, которые необходимо принимать во внимание при использовании фоторезистов в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, являются светочувствительность, разрешающая способность и кислотостойкость. Светочувствительность – это величина, обратная экспозиции, требуемой для перевода фоторезиста в растворимое (позитивный фоторезист) или в нерастворимое (негативный фоторезист) состояние:

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{E \cdot t},$$

где H – экспозиция (доза облучения); E – освещенность; t – время экспонирования. Зная светочувствительность фоторезиста и освещенность в месте нахождения подложки, можно определить примерное время экспонирования для данного типа фоторезиста.

Разрешающая способность фоторезиста определяется числом линий равной толщины, которые могут быть получены без слияния на 1 мм поверхности подложки в результате проведения процесса фотолитографии. Предельное значение разрешающей способности определяется размерами полимерных молекул фоторезиста. На разрешающую способность оказывают существенное влияние как процессы экспонирования и связанные с ними оптические явления в системе «фотошаблон – фоторезист – подложка», так и процессы проявления и сушки. К оптическим явлениям, оказывающим влияние на разрешающую способность фоторезистов, следует отнести дифракцию света на границе фотошаблон – фоторезист, отражение света от поверхности подложки и рассеяние света в слое фоторезиста.

Стабильность геометрических размеров элементов рельефа рисунка в слое фоторезиста в сильной степени зависит от проведения процессов проявления и сушки. Перепроявление приводит к увеличению размеров элементов (особенно для позитивных фоторезистов), а неоптимальные режимы сушки могут приводить к короблению слоя фоторезиста и его отслаиванию.

Под кислотостойкостью фоторезистов понимают способность фоторезистивного слоя после экспонирования, проявления и сушки селективно защищать поверхность подложки от воздействия кислотных и щелочных травителей. Критерием кислотостойкости является время, в течение которого травитель воздействует на фоторезистивный слой до начала его разрушения или отслаивания, а также качество полученных структур в подложке после травления. Кислотостойкость фоторезистов часто характеризуют плотностью дефектов (количеством дефектов на единице поверхности), передающихся на подложку при травлении ее поверхности, покрытой маской из фоторезиста.

Рентгенолитография

На разрешающую способность фоторезистов оказывают влияние различные факторы, а именно, дифракция света на рисунке фотошаблона, рассеяние света в фоторезисте, расходимость светового пучка, многократное отражение света от поверхности подложки и фотошаблона, набухание фоторезиста при проявлении и его последующая усадка при сушке, неточность совмещения реперных знаков фотошаблона и подложки и так далее. Влияние большинства из этих факторов можно свести к минимуму. Но есть один принципиально не устранимый фактор – это дифракция света. Дифракция света ограничивает получение минимальных размеров элементов величиной, примерно равной половине длины используемого ультрафиолетового излучения. Оценки показывают, что при использовании ультрафиолетового излучения с длиной волны 0,4 мкм минимальные размеры элементов имеют значение приблизительно 0,25 мкм.

Для повышения разрешающей способности необходимо использовать более коротковолновое излучение. В настоящее время используют источники ультрафиолетового излучения с $\lambda = 193$ нм, что позволяет получать элементы с размерами около 90 нм. Это, в свою очередь, привело к необходимости изготавливать фотошаблоны не на обычном стекле, а на кварцевом, что резко повысило стоимость фотошаблонов и всего технологического процесса в целом. Альтернативой этому является использование вместо ультрафиолета рентгеновского излучения (рентгенолитография), электронных лучей (электронолитография) или пучков ионов (ионно-лучевая литография).

В принципе рентгенолитографии ничем не отличается от фотолитографии. Резистивный слой облучают через специальный шаблон мягким рентгеновским излучением с длиной волны около 1 нм. После экспонирования производят обычные операции: проявление, сушку, задубливание и так далее. Однако использование рентгеновского излучения создает ряд проблем, отсутствующих в фотолитографии.

Во-первых, для рентгеновского диапазона не существует линз или зеркал, которые позволили бы сформировать пучок параллельных лучей. Следовательно, источник рентгеновских лучей должен находиться на максимальном расстоянии от фотошаблона с тем, чтобы расходимость пучка была как можно меньше. Минимальные размеры элементов Δ можно в этом случае оценить по формуле

$$\Delta = s \frac{d}{D},$$

где s – величина зазора между шаблоном и подложкой с резистом; d – диаметр источника излучения; D – расстояние от источника до шаблона. Однако увеличение D имеет и негативную сторону, а именно, значительно снижается плотность потока излучения, падающего на резистивный слой, и увеличивается время его экспонирования.

Во-вторых, обычные фотошаблоны на стеклянной основе не могут быть использованы, поскольку рентгеновские лучи в них будут практически полностью поглощаться. Уменьшить толщину до уровня несколько десятков микрометров невозможно из-за недостаточной механической прочности. Рассмотрим возможные решения этих проблем подробнее.

Рентгеновское излучение очень широко используется в науке и технике. Обычно в качестве источников рентгеновских лучей используют специальные рентгеновские трубки (рис. 3.15 а), принцип действия которых заключается в следующем. Электроны, испускаемые катодом К, ускоряются электрическим полем и бомбардируют анод А. В результате торможения возникает электромагнитное излучение рентгеновского диапазона (тормозное рентгеновское излучение), имеющее непрерывный спектр. Если энергия электронов достаточна для того, чтобы выбить электроны из внутренних оболочек атомов материала анода, то вместе с тормозным излучением испускается так называемое характеристическое излучение, имеющее дискретный спектр.

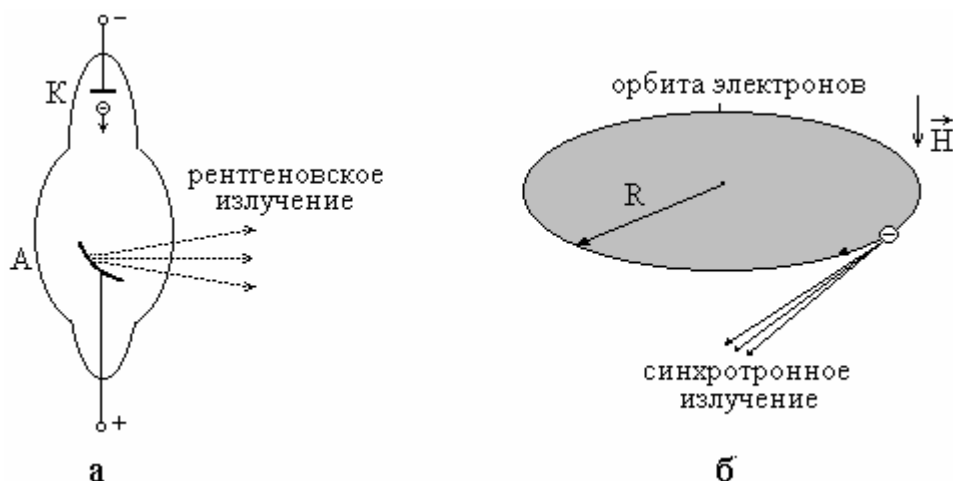


Рис. 3.15. Формирование рентгеновского излучения с помощью рентгеновской трубки (а) и синхротрона (б)

Получение рентгеновских лучей путем электронной бомбардировки анода – малоэффективный процесс, так как большая часть энергии электронов идет на нагревание анода (поэтому трубки имеют водяное охлаждение). Лишь незначительная часть всей энергии, подводимой к трубке от источника питания, испускается в виде рентгеновских квантов. При этом испускание квантов осуществляется в пределах телесного угла 2π . Именно поэтому удаление подложки от рентгеновской трубки резко снижает плотность потока, падающего на резистивный слой.

Значительно более эффективно использование для рентгенолитографии синхротронного излучения (рис. 3.15 б), которое генерируется в специальных накопительных кольцах релятивистскими электронами, движущимися под воздействием магнитного поля по окружности. Известно, что движущиеся с ускорением заряженные частицы испускают электромагнитные кванты, энергия которых тем выше, чем больше ускорение. Ускорение электрона, движущегося по окружности, определяется его скоростью и радиусом траектории R . Так например, при энергии электронов 3,5 ГэВ и радиусе траектории около 13 м полная мощность излучения составляет величину свыше 100 кВт, что в десятки и сотни тысяч раз превышает аналогичный показатель для обычных рентгеновских трубок.

Отличительной особенностью синхротронного излучения является также малая расходимость пучка, составляющая величину несколько миллирадиан. Малая расходимость пучка и высокая плотность потока в пучке дают возможность размещать подложку на расстоянии в несколько метров от источника и, тем самым, формировать практически параллельный пучок рентгеновских квантов.

Другой проблемой рентгенолитографии является проблема изготовления шаблонов, которые обеспечивают необходимую контрастность изображения топологического рисунка на резистивном слое. Это означает, что шаблон дол-

жен хорошо пропускать рентгеновские лучи через прозрачные участки (не покрытые металлической пленкой) и максимально полно поглощать в тех участках, на которых имеется непрозрачный слой металлизации. Кроме этого, шаблон должен обладать достаточной механической прочностью.

Существуют различные варианты изготовления шаблонов для рентгенолитографии. В качестве основы используют кремний, оксид или нитрид кремния, полиамид и так далее. Для примера рассмотрим процесс изготовления шаблона из кремниевой пластины. В слаболегированную кремниевую пластину с кристаллографической ориентацией (100) с помощью диффузии вводят в большом количестве бор на глубину примерно 3 – 5 мкм (рис. 3.16а). На этой же стороне формируют рисунок соответствующего топологического слоя из золота с подслоем хрома (рис. 3.16 б). Золото хорошо поглощает рентгеновские лучи, а подслой хрома обеспечивает нужную адгезию золота к кремнию.

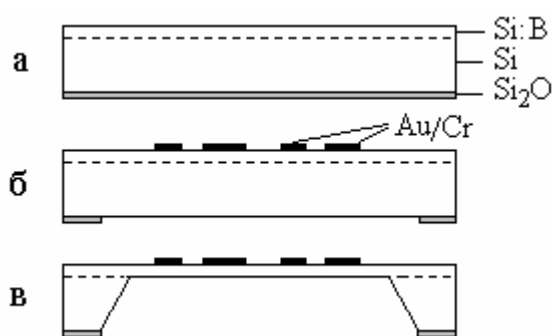


Рис. 3.16. Процесс изготовления рентгеновского шаблона

На противоположной стороне пластины с помощью фотолитографии формируют маску из SiO₂. После этого проводят травление пластины в специальном травителе (этилендиамин-пирокатехин), у которого скорость травления нелегированного кремния значительно выше, чем кремния, легированного бором. Это позволяет создавать по центру пластины тонкую мембрану с нанесенным на ней рисунком из Au/Cr (рис. 3.16 в). Толстая периферийная часть пластины обеспечивает шаблону необходимую жесткость. Вместо тонкого слоя кремния, легированного бором, могут быть использованы пленки из SiO₂, Si₃N₄ или их комбинации.

Электронолитография

В основе электронолитографии лежит избирательное экспонирование слоя электронорезиста остросфокусированным потоком электронов. При достаточной энергии электроны способны разрывать межатомные связи в электронорезисте и создавать условия для перестройки структуры. В процессе проявления селективно удаляются экспонированные (для позитивных резистов) или неэкспонированные (для негативных резистов) участки резистивного слоя. Сформированный из резиста рельеф (топологический рисунок) и является маской для различных технологических воздействий.

Основное достоинство электронолитографии – возможность избирательно экспонировать резистивный слой без использования шаблона при достижении высокого разрешения. Высокое разрешение обусловлено тем, что длина волны электронов, ускоренных напряжением порядка 10 – 20 кэВ, менее 0,1 нм. Поэтому дифракционные эффекты, ограничивающие разрешающую возмож-

ность фотолитографии, в данном методе не имеют сколько-нибудь существенного значения.

Другим важным преимуществом электролитографии является большая глубина резкости передаваемого изображения. Поэтому практически не происходит искажение рисунка микросхемы при увеличении глубины рельефа многослойных структур и неплоскостности поверхности подложки.

Существуют три основные области применения электролитографии: изготовление эталонных фотошаблонов с размерами элементов более 2 мкм; изготовление микросхем большой степени интеграции с размерами элементов менее 1 мкм путем непосредственной микрогравировки; изготовление высокоточных фотошаблонов для рентгено- и фотолитографии глубокого ультрафиолета.

В зависимости от способа обработки слоя электронорезиста существуют две разновидности электролитографии: сканирующая и проекционная. В первом случае электронный луч, управляемый компьютером, перемещается заданным образом по поверхности подложки с нанесенным на ней слоем резиста. Во втором случае экспонирование резистивного слоя осуществляется через маску.

В сканирующей электролитографии обработка поверхности осуществляется остросфокусированным лучом. Обеспечить одинаково хорошую фокусировку луча для всей поверхности пластины большого диаметра практически невозможно. Поэтому применяют пошаговое экспонирование, когда электронный луч по очереди вычерчивает рисунки отдельных схем на пластине. После экспонирования очередного участка (кадра) рабочий стол с пластиной перемещается, производится автоматическое совмещение начального положения луча с пластиной и экспонируется очередной кадр. Совмещение осуществляется с точностью на уровне 0,1 мкм путем регистрации вторичных электронов, испускаемых металлическими метками совмещения на пластине при попадании на них электронного луча.

Сканирование луча может быть растровым или векторным. При растровом сканировании луч перемещается по поверхности строчка за строчкой, включаясь и выключаясь в нужные моменты времени. При векторном сканировании электронный луч прорисовывает элемент за элементом, выключаясь лишь при переходе от одного элемента к другому.

Разрешающая способность находится на уровне 0,1 – 0,2 мкм. Она ограничена диаметром электронного луча и эффектами, обусловленными рассеянием электронов в слое резиста. Уменьшению диаметра электронного луча мешает кулоновское взаимодействие электронов в пучке. Малый диаметр может быть получен лишь при малом токе, а это увеличивает время экспонирования и снижает производительность. Например, при диаметре пластины 100 мм время ее экспонирования составляет более 500 мин.

Эффекты рассеяния электронов в слое резиста также являются серьезной проблемой в электролитографии. Падающий электронный луч претерпевает

некоторое рассеяние в слое резиста и попадает в кремний, создавая поток вторичных электронов. Вторичные электроны входят в слой резиста с нижней стороны и попадают в участки, прилегающие к экспонируемым. Все это приводит к «размытию» рисунка, который вычерчивается электронным лучом.

Эффективным способом уменьшить негативное влияние эффектов рассеяния является увеличение энергии падающих на резистивный слой электронов. Кроме этого, используют метод формирования многослойного резиста, при котором на слой резиста, контактирующего с поверхностью подложки, наносится тонкий промежуточный слой, препятствующий рассеянию электронов, а на него – слой рабочего электронорезиста.

В проекционной электронолитографии используют шаблоны из тонких мембран, которые прозрачны для электронов и служат основой для формирования на них соответствующих масок. Материал мембраны должен обеспечивать прохождение электронов с минимальным рассеянием и обладать необходимой механической прочностью. В качестве мембран для масок используют в основном кремний и его соединения, а в качестве маскирующих покрытий – золото, платину и некоторые другие металлы.

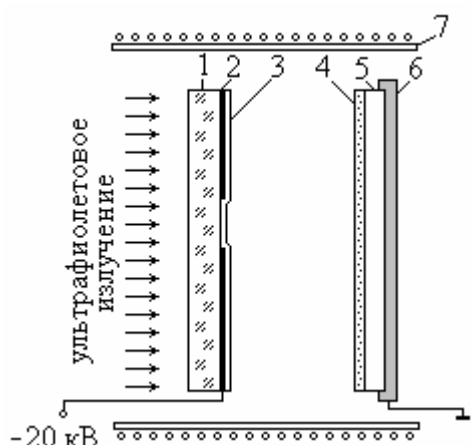


Рис. 3.17. Схема установки для проекционной электронолитографии

Шаблон для проекционной электронолитографии можно сформировать непосредственно на фотокатод, эмитирующем поток электронов под воздействием облучения его ультрафиолетом. На рис. 3.17 изображена упрощенная схема установки для проекционной электронолитографии. На рисунке обозначены: 1 – кварцевое стекло; 2 – металлическая маска, непрозрачная для ультрафиолета; 3 – фоточувствительный слой; 4 – слой электронорезиста; 5 – подложка; 6 – подложкодержатель; 7 – соленоид.

Воздействие ультрафиолета на фоточувствительный слой вызывает эмиссию электронов с участков шаблона, не покрытых маской. Электроны ускоряются электрическим полем и экспонируют резистивный слой, нанесенный на поверхность подложки, в качестве которой обычно используют кремниевую пластину. Так осуществляется перенос рисунка маски на резистивный слой. Чтобы исключить расходимость электронного пучка, вызывающую искажение рисунка, шаблон с подложкой помещают в соленоид, создающий продольное магнитное поле.

Ионно-лучевая литография

В основе ионно-лучевой литографии лежат эффекты, возникающие при взаимодействии пучка ускоренных ионов с поверхностью подложки, в качестве которой могут выступать пластина кремния, слои оксида или нитри-

да кремния, а также тонкие металлические пленки (Ni, Mo, Al, Au). Если при фотолитографии и рентгенолитографии необходим как шаблон, так и резист, а при электролитографии можно обойтись без шаблона, то ионно-лучевая литография позволяет получать изображение топологического слоя на поверхности подложки как без шаблона, так и без резистивного слоя. В этом случае изображение формируется непосредственной микрогравировкой, то есть вычерчиванием ионным лучом рисунка на поверхности подложки.

Так, например, воздействие пучка ионов водорода (протонов) на слой SiO_2 приводит к возникновению радиационных дефектов, способствующих ускоренному жидкостному травлению облученных участков в определенных травителях. Зависимость увеличения скорости травления K от дозы ионного пучка Q представлена на рис. 3.18. Данная зависимость имеет пороговое значение дозы пучка ионов, ниже которого эффект увеличения скорости травления не проявляется. При дозах, превышающих примерно $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, увеличение скорости травления принимает постоянное значение (около 5). Данный эффект может быть использован для формирования маски из оксидного слоя на поверхности кремниевой пластины. Последовательность операций формирования маски изображена на рис. 3.19а.

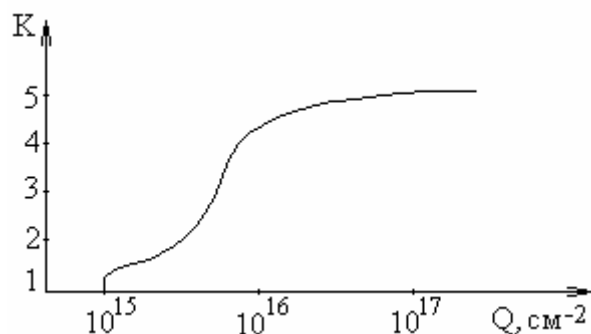


Рис. 3.18. Зависимость увеличения скорости травления от дозы ионов

имеет пороговое значение дозы пучка ионов, ниже которого эффект увеличения скорости травления не проявляется. При дозах, превышающих примерно $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, увеличение скорости травления принимает постоянное значение (около 5). Данный эффект может быть использован для формирования маски из оксидного слоя на поверхности кремниевой пластины. Последовательность операций формирования маски изображена на рис. 3.19а.

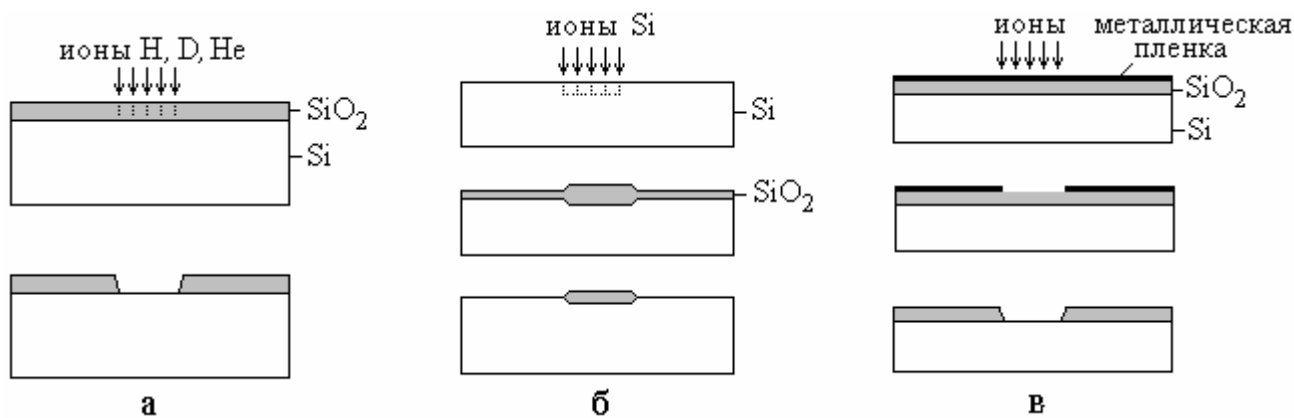


Рис.3.19. Процессы формирования масок с помощью ионно-лучевой литографии в слое SiO_2 (а), кремнии (б) и металлической пленке (в)

Вначале пучком легких ионов водорода, дейтерия или гелия избирательно облучаются участки оксидного слоя кремния, после чего производится травление поверхности подложки. В результате облученные участки стравливаются, а необлученные остаются на поверхности, тем самым образуется маска, которая может быть использована для последующей обработки поверхности подложки.

Если поверхность кремниевой пластины обработать пучком ионов кремния (рис. 3.19б), то облученные участки будут иметь повышенную скорость

термического окисления. Проведя окисление и удалив затем слой оксида путем травления, можно получить маску, соответствующую негативному изображению рисунка топологического слоя. Если вместо ионов кремния использовать ионы азота, то возникнет обратный эффект. Облученная ионами азота поверхность кремния будет иметь пониженную скорость термического окисления. Это дает возможность формировать позитивный рисунок топологического слоя.

Воздействие пучка ионов на металлические пленки из Ni или Mo (рис. 3.19 в) повышает скорость травления облученных участков. Таким способом можно сформировать маску из металлической пленки и перенести ее на нижележащий слой (например, оксид кремния). Следует отметить, что разрешающая способность ионно-лучевой литографии по своей природе очень высока, поскольку вторичные электроны, выбиваемые ионным пучком в подложке, имеют малую энергию и, соответственно, малый пробег.

Кроме сканирования ионного пучка по поверхности подложки заданным образом под управлением компьютера, возможно экспонирование поверхности подложки через шаблон. Серьезной проблемой такого проекционного метода ионно-лучевой литографии является изготовление шаблона, так как проникающая способность ионов очень мала. Шаблон может быть изготовлен на основе тонких мембран из кремния. Схема установки для проекционной ионно-лучевой литографии представлена на рис. 3.20.

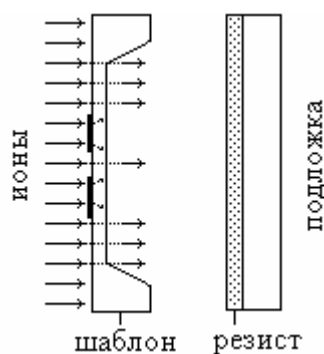


Рис. 3.20. Схема проекционной ионно-лучевой литографии

На поверхности кремниевой пластины с ориентацией (110) формируется рисунок из тонкой пленки золота с адгезионным подслоем из хрома. Травлением обратной стороны пластины формируется тонкая мембрана толщиной 3 – 6 мкм. Если пучок ионов совпадает с кристаллографическим направлением (110), то за счет эффекта каналирования ионы способны пройти через мембрану и экспонировать резистивный слой, нанесенный на подложку. Однако часть ионов, падающих на тонкую пленку золота, испытывают рассеяние и входят в кремниевую мембрану под углом, исключая эффект каналирования. Таким образом,

через участки мембраны, покрытые золотой пленкой, ионы не пройдут. Тем самым осуществляется избирательность экспонирования резистивного слоя на подложке.

Голографическая литография

Суть метода голографической литографии заключается в том, что на поверхности подложки с нанесенным на ней слоем фоторезиста формируется интерференционная картина, образующаяся в результате наложения двух когерентных волн оптического или рентгеновского диапазона. После экспонирования, проявления и последующей обработки резистивной маски на поверхно-

сти подложки получается рисунок топологического слоя, имеющий периодическую или квазипериодическую структуру.

Пусть на поверхность подложки, покрытую слоем фоторезиста, падают две встречные плоские световые волны E_1 и E_2 , излучаемые парой когерентных источников, например, двумя лазерами (рис. 3.21). Углы падения обеих волн, отсчитываемые от нормали к поверхности одинаковы и равны φ . Будем считать, что амплитуды и начальные фазы обеих волн одинаковы.

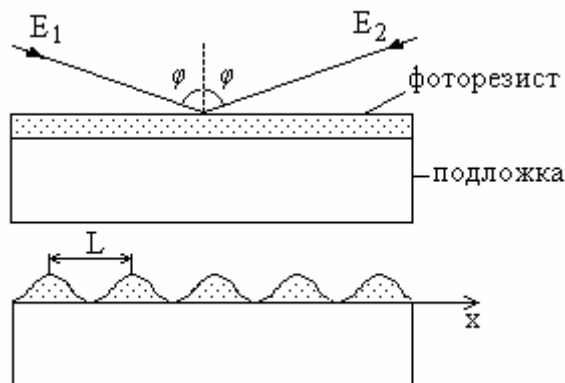


Рис.3.21. Формирование маски в голографической литографии

В результате интерференции двух волн распределение интенсивности $I(x)$ по поверхности подложки в направлении оси x будет определяться выражением

$$I(x) = 2A^2(1 + \cos(2kx \cdot \sin\varphi)), \quad (3.27)$$

где A – амплитуда волны; k – волновое число, определяемое соотношением

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

где λ – длина волны.

Из выражения (3.27) видно, что распределение интенсивности света по поверхности подложки имеет периодический характер. Максимумы интенсивности определяются из условия

$$2kx \cdot \sin\varphi = 2\pi m \quad (m = 0, 1, 2, \dots).$$

Расстояние между соседними максимумами L определяется выражением

$$L = \frac{2\pi}{2k \cdot \sin\varphi} = \frac{\pi}{\frac{2\pi}{\lambda} \sin\varphi} = \frac{\lambda}{2\sin\varphi}. \quad (3.28)$$

При $\varphi \rightarrow 90^\circ$ величина L стремится к $\lambda/2$. Учитывая, что показатель преломления фоторезиста отличен от единицы ($n \approx 1,6$), правую часть выражения (3.28) необходимо разделить на n .

Таким образом, голографическая литография позволяет получать периодические структуры с периодом около $\lambda/2$. При использовании видимого света было получено разрешение на уровне 10^3 линий/мм. Если для получения интерференционной картины используется синхротронное рентгеновское излучение от разных сегментов орбиты электронов, то можно получить разрешение на уровне $1,5 \cdot 10^5$ линий/мм. Полученные таким способом решетки находят применение в качестве дифракционных или фокусирующих элементов для

электромагнитного излучения рентгеновского диапазона. Кроме этого, они могут быть использованы для изготовления элементов приборов нанoeлектроники. Главное ограничение метода – возможность получения структур только простой геометрической формы.

3.9. Травление

Травление представляет собой процесс удаления поверхностного слоя объекта немеханическим способом. Данная технологическая операция применяется для получения максимально ровной бездефектной поверхности полупроводниковых пластин (химической полировки); удаления с поверхности пластин различных пленок (например, слоя SiO_2 или металлизации); локального удаления исходного материала с отдельных участков поверхности подложки; выявления структурных дефектов на поверхности монокристаллических пластин; формирования на поверхности подложек маскирующих покрытий.

При всем многообразии методов травления их можно разделить на две большие группы: жидкостное (химическое) травление и сухое (ионно-плазменное) травление. В основе жидкостного травления обычно лежит химическая реакция жидкого травителя и твердого тела, в результате которой образуется растворимое соединение. Сухое травление проводят в специальных газоразрядных камерах, в которых подложка обрабатывается ионами или химически активными частицами плазмы.

Жидкостные (химические) методы травления

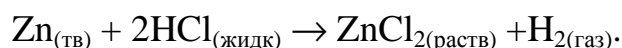
По характеру взаимодействия растворителя с веществом химическое травление (растворение) бывает трех типов: молекулярное, ионное и реактивное.

Молекулярное растворение. Отличительной чертой этого типа растворения является полная идентичность химической формулы вещества в исходном состоянии и в растворе. После удаления (например, испарения) растворителя растворенное вещество может быть получено в химически неизменном виде, хотя с ним могут произойти морфологические изменения. Примером такого типа реакций может служить растворение сахара в воде, полистирола в бензоле и так далее. Частным случаем молекулярного растворения является образование коллоидных растворов, когда вещество в растворе находится не в виде отдельных молекул, а группируется в крупные полимолекулярные образования, так называемые коллоидные частицы.

Ионное растворение. В этом случае исходное состояние вещества и состояние в растворе не идентичны. В растворе происходит разделение ионного кристалла на катионы и анионы, которые окружены сольватационными оболочками (в водных растворах образованными полярными молекулами воды), которые обеспечивают устойчивость таких растворов. Тем не менее, как и в случае молекулярных растворов, после удаления растворителя растворенное

вещество может быть выделено в химически неизменном виде. Примером такого типа реакций является растворение NaCl в воде.

Реактивное растворение. Процесс растворения сопровождается химическим взаимодействием между растворенным веществом и растворителем, которое происходит со значительным тепловым эффектом, существенно превышающим тепловой эффект при молекулярном или ионном растворении. При этом в растворе будут присутствовать продукты, химически отличные от исходного состояния системы. Удаление растворителя не позволяет получить растворенное вещество в исходном виде. Примером такого типа растворения является реакция:



В основном процесс травления можно представить в виде пяти стадий.

1. Перенос молекул или ионов травителя из объема раствора к поверхности полупроводника. В начальный момент после погружения пластины полупроводника в раствор вблизи ее поверхности за счет интенсивной реакции образуется слой δ , обедненный молекулами травителя (рис. 3.22), что приводит к возникновению градиента концентрации молекул травителя и формированию диффузионного потока этих молекул к поверхности полупроводника. Плотность потока j_x на основании первого закона Фика можно оценить по формуле

$$j_x = D \frac{N_0 - N_s}{\delta}, \quad (3.29)$$

где D – коэффициент диффузии молекул травителя; N_0 и N_s – концентраций молекул травителя в объеме раствора и у поверхности пластины.

2. Адсорбция молекул травителя на поверхности полупроводника. На этой стадии молекулы травителя вступают в контакт с поверхностью. Этот контакт может быть либо химической адсорбцией (хемосорбцией), либо физической адсорбцией. В первом случае между молекулами травителя и поверхностными атомами полупроводника возникают ионные или ковалентные связи. Во втором случае молекулы травителя удерживаются на поверхности слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Соответственно энергия активации адсорбции при хемосорбции оказывается существенно больше, чем при физической адсорбции.

3. Кинетическая стадия процесса. На этой стадии в результате химических реакций молекул травителя с поверхностными атомами происходит разрыв химических связей последних и переход их в раствор. Механизмы этих реакций зависят от материала пластины, состава травителя и условий травления. Они отличаются большим многообразием и часто бывают довольно сложны.

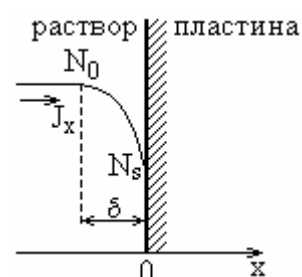


Рис. 3.22. Схема диффузии молекул травителя к поверхности пластины

4. Десорбция продуктов реакции. В результате протекания химических реакций на поверхности полупроводника накапливаются продукты реакции, которые могут быть физически или химически связаны с поверхностью. Для того чтобы перевести их в раствор, необходимо разорвать эти связи, что и происходит на данной стадии.

5. Удаление продуктов реакции от поверхности полупроводника в объем раствора. В результате перехода растворенного материала в жидкую фазу вблизи поверхности полупроводника на расстоянии δ накапливаются продукты реакции, концентрация которых N_s существенно превышает их концентрацию N_0 в объеме раствора (рис. 3.23). В результате возникает диффузионный поток j_x молекул вещества, пропорциональный градиенту концентрации.

Таким образом, весь процесс травления состоит из двух диффузионных, двух сорбционных и одной кинетической стадий. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Как правило, сорбционные стадии редко ограничивают скорость травления. В большинстве случаев скорость травления ограничивается либо диффузией компонентов травителя или продуктов реакции в растворе, либо скоростью химической реакции на поверхности пластины.

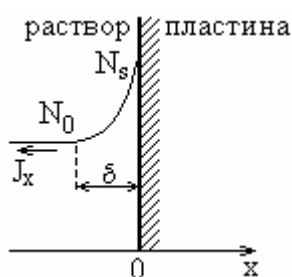


Рис. 3.23. Схема диффузии продуктов реакции от поверхности пластины

В зависимости от того, какая из этих стадий является лимитирующей, результаты травления оказываются различными.

Пусть, например, лимитирующей стадией является диффузия молекул травителя (первая стадия) или молекул растворенного вещества (пятая стадия). В этом случае общая скорость процесса травления будет определяться плотностью потока j_x молекул (см. формулу 3.29), которая зависит от температуры, вязкости травителя, механических воздействий, способствующих перемешиванию травителя. От свойств самой поверхности (кристаллической ориентации, наличия поверхностных дефектов и так далее) скорость травления не зависит. Следовательно, травление в этом случае должно происходить изотропно, и в результате травления поверхность должна становиться гладкой, то есть травление носит полирующий характер. Травители, для которых лимитирующей стадией является диффузия, называются *полирующими*, а сам процесс травления – *интегральным*. Полирующие свойства травителей можно усилить, если уменьшить скорость протекания диффузионных процессов. Это можно сделать с помощью специальных добавок, увеличивающих вязкость травителя, или за счет уменьшения температуры процесса. Интенсивное перемешивание травителя, напротив, разрушает диффузионный слой δ , что снимает диффузионное ограничение и ухудшает, таким образом, полирующие свойства травителя.

Если лимитирующей стадией является кинетическая стадия, то общая скорость процесса травления $V_{тр}$ будет примерно равна скорости химической реакции на поверхности:

$$V_{\text{тр}} = A_{\text{тр}} N_s e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.30)$$

где $A_{\text{тр}}$ – константа скорости химической реакции на поверхности объекта; N_s – концентрация молекул травителя на поверхности; ΔE – энергия активации химической реакции (избыточная энергия, которой должна обладать молекула в момент столкновения с другой молекулой, чтобы быть способной к химическому взаимодействию).

Энергия активации ΔE зависит от неоднородности поверхности пластины, кристаллографической ориентации, наличия на поверхности структурных дефектов. Если, например, на поверхности имеются выходы дислокаций, то в этих местах энергия активации меньше, чем на участках поверхности без дефектов. Поэтому в «дефектных» участках скорость травления будет выше, и на поверхности образуются ямки травления, форма которых зависит от кристаллографической ориентацией поверхности пластины.

Травители, у которых лимитирующей стадией является химическая реакция, называются *селективными*, а процесс травления – *дифференциальным*. Как следует из выражения (3.30), характер селективного травления определяется не только свойствами поверхности, способными повлиять на значение энергии активации химической реакции ΔE , но и в значительной степени температурой. С ростом температуры селективность травителя оказывается выраженной меньше. Поэтому для выявления поверхностных дефектов желательно проводить травление при низких температурах. Однако при снижении температуры уменьшается вязкость травителя, и на скорость всего процесса начинают влиять диффузионные стадии, снижающие селективность травителя.

Ионно-плазменные методы травления

Повышение степени миниатюризации микросхем привело к необходимости формирования на поверхности полупроводниковых пластин элементов с субмикронными размерами. Методы жидкостного травления не обеспечивают требуемого для этих целей разрешения. Это послужило стимулом к развитию различных ионно-плазменных методов. Под термином «ионно-плазменное травление» принято понимать процесс контролируемого удаления материала с поверхности обрабатываемой пластины под воздействием ионов низкотемпературной плазмы в среде инертных газов или в среде, содержащей активные газы.

Подробно вопросы, связанные с образованием газоразрядной плазмы и взаимодействием образующихся при этом ионов с поверхностью распыляемой пластины, рассмотрены в п. 4.2. Здесь отметим лишь, что плазма создается в специальной газоразрядной камере с двумя (или более) электродами, между которыми прикладывается напряжение порядка несколько сотен или тысяч вольт. В камере предварительно создается вакуум, а затем в нее напускается

специальный газ. При определенном давлении возникает газовый разряд, в результате которого образуются ионы или нейтральные химически активные частицы, которые, взаимодействуя с поверхностью, удаляют часть материала.

Все многообразие ионно-плазменных методов разделяют на три группы: ионное, плазмохимическое и ионно-химическое травление. При *ионном травлении* для удаления поверхностного слоя материала используется кинетическая энергия бомбардирующих поверхность ионов инертных газов. Иногда этот процесс называют физическим распылением поверхности. Ионы, бомбардирующие поверхность мишени (полупроводниковой пластины), передают поверхностным атомам свою кинетическую энергию, в результате чего поверхностные атомы выбиваются с поверхности. Скорость распыления при этом обычно невысока (0,1 – 1 нм/с) и зависит от массы ионов газа (обычно используют Ar), энергии ионов, рода распыляемого материала, давления газа в газоразрядной камере и других технологических параметров.

Данный способ отличается высокой анизотропией: травление идет преимущественно в том направлении, в котором ионы бомбардируют поверхность пластины. Если травление осуществляется через маску, то размеры вытравленных областей практически совпадают с размерами окон в маске. Это существенное преимущество перед жидкостным травлением, в котором заметную роль играет боковое подтравливание. Однако ионное травление практически не обладает избирательностью. Поэтому использовать его для локального травления (травление через маску) весьма затруднительно, поскольку наряду с пластиной будет распыляться и маска, сформированная на поверхности методом фотолитографии. Поэтому ионное травление применяется в основном для очистки поверхности от загрязнений.

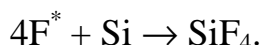
Более универсальным является *плазмохимическое травление*. В данном методе газовый разряд возбуждается в химически активных газах, что приводит к образованию химически активных частиц (ионов и радикалов). Химически активные частицы, взаимодействуя с поверхностью, образуют летучие соединения, которые с помощью системы откачки удаляются из зоны реакции. В отличие от ионного травления данный метод отличается высокой избирательностью (селективностью) травления. Его можно применять для масок толщиной 0,1 – 0,3 мкм, так как эффект физического распыления практически отсутствует (энергия ионов не превышает 100 эВ). Однако анизотропия травления значительно хуже, чем при ионном травлении. Скорость травления примерно равна 2 – 10 нм/с.

Номенклатура используемых газов для плазмохимического травления довольно широка. Например, для травления кремния используют смеси фторсодержащих или хлорсодержащих газов с кислородом, водородом или азотом. Такие активные газы, как F₂, Cl₂ или Br₂, использовать нельзя, так как они разрушают практически все конструкционные материалы в промышленных установках для плазмохимического травления. Рассмотрим в качестве примера плазмохимическое травление кремния четырехфтористым углеродом.

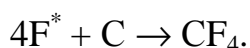
При столкновениях ускоренных электронов с нейтральными молекулами CF_4 возникает газовый разряд и образуются химически активные частицы F^* и CF_3^* , а также ионы F^- и CF_3^+ в соответствии с реакциями:



Экспериментально установлено, что преобладающей из всех трех реакций является реакция (3.31a). Химически активные частицы F^* и CF_3^* осаждаются на поверхность кремния, причем частицы CF_3^* могут диссоциировать с образованием F^* и углерода, а могут и не диссоциировать. Образование углерода на поверхности является нежелательным побочным явлением, поскольку это приводит к загрязнению поверхности кремниевой пластины. Химически активные частицы F^* взаимодействуют с кремнием:



Образующиеся в результате этих реакций соединения SiF_4 десорбируются и удаляются системой откачки. Параллельно с этим идет реакция



Продукт реакции CF_4 также десорбируется и удаляется.

Существенную роль играет добавление в четырехфтористый углерод кислорода, молекулы которого в камере ионизируются и вступают во взаимодействие с поверхностью кремниевой пластины, окисляя ее. Как отмечалось выше, часть химически активных частиц CF_3^* не диссоциирует на частицы F^* и углерод. При воздействии CF_3^* на окисленную поверхность кремния присутствие кислорода препятствует образованию свободного углерода на поверхности за счет образования летучих соединений CO и CO_2 . Наличие молекул кислорода в газовой фазе при плазмохимическом травлении кремния еще в большей степени способствует очистке поверхности от следов углерода, увеличивая тем самым скорость травления.

Наиболее широкие возможности открывает *метод ионно-химического травления*, называемый также реактивным ионным травлением. В нем для удаления поверхностного слоя материала используется как кинетическая энергия ионов химически активных газов, так и энергия их химических реакций с атомами или молекулами объекта травления. Обработка поверхности объекта в этом случае ведется ионами химически активных газов с энергией до 500 эВ, а также химически активными нейтральными атомами и радикалами. Скорость травления примерно равна 0,3 – 3 нм/с.

При возникновении газового разряда в химически активном газе наряду с химически активными частицами образуются также ионы газа. Как уже отмечалось выше, при анализе реакций (3.31) в газоразрядной плазме преобладают химически активные частицы. Их доля обычно составляет десятки процентов, а доля ионов не превышает единиц процентов. Поэтому основную роль при ион-

но-химическом травлении играют нейтральные химически активные частицы, физическое распыление материала ионами играет второстепенную роль. При этом эффекты физического распыления и химического взаимодействия не аддитивны: физическое распыление активизирует химические реакции, а химические реакции, ослабляя связи поверхностных атомов, способствуют физическому распылению.

Метод ионно-химического травления отличается высокой анизотропией, что позволяет обеспечивать высокое разрешение при осуществлении фотолитографии, и удовлетворительной селективностью, существенно превышающей аналогичный показатель для чисто ионного травления.

В заключение проведем сравнительный анализ основных характеристик жидкостных и ионно-плазменных методов травления. Сравнить будем по скорости травления, анизотропии (отношение скоростей травления по нормали к поверхности и в тангенциальном направлении), а также селективности травления (отношение скоростей травления данного материала и материала фотомаски). Значения указанных характеристик приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Характеристики различных методов травления

Метод травления	$V_{\text{тр}}, \text{нм/с}$	Анизотропия	Селективность
Жидкостное травление		~ 1	10...100
Ионное травление	0,1...1	~ 100	1...10
Плазмохимическое травление	2...10	2...5	10...50
Ионно-химическое травление	0,3...3	20...100	5...20

В таблице не представлены значения скорости жидкостного травления, поскольку они могут изменяться в очень широком интервале в зависимости от используемого травителя, материала объекта травления, технологических режимов и так далее. Из таблицы 3.1 видно, что жидкостное травление обладает минимальными свойствами анизотропии, то есть материал травится примерно с одинаковой скоростью во всех направлениях (если не учитывать зависимость скорости травления от кристаллографического направления). Максимальная анизотропия (а значит, и максимально возможная разрешающая способность) присуща ионному травлению, однако оно обладает слабой избирательностью (селективностью). По совокупности свойств наиболее предпочтительными являются методы плазмохимического и ионно-химического травления.

Контрольные вопросы

1. Что такое гомоэпитаксия, гетероэпитаксия и хемоэпитаксия?
2. Какие задачи решает эпитаксия?
3. В чем суть методов парофазной, жидкофазной и твердофазной эпитаксии?

4. В чем суть метода газофазной эпитаксии кремния?
5. Как формируются эпитаксиальные слои кремния хлоридным и силановым методом?
6. В чем суть молекулярно-лучевой эпитаксии?
7. Что такое структура КНС? Как она формируется и в чем ее отличительные особенности?
8. В чем суть метода термического окисления кремния?
9. Объясните модель Дила-Гроува.
10. Как влияют на скорость роста слоя SiO_2 температура и давление газа-окислителя, кристаллографическая ориентация кремниевой пластины и концентрация примесей?
11. В чем суть метода химического осаждения оксида кремния?
12. Как получают пленки из нитрида кремния и оксида алюминия?
13. Что такое диффузия по вакансиям и по междоузлиям? В каком случае скорость диффузии выше и почему?
14. Объясните модель, описывающую процесс диффузии примесных атомов в кристалле.
15. Объясните основные закономерности процессов диффузии.
16. Что такое диффузия из ограниченного и неограниченного источников?
17. Как рассчитать глубину залегания p - n -перехода при известных режимах технологического процесса?
18. Какие технологические факторы оказывают влияние на скорость диффузии примесей и в чем проявляется это влияние?
19. В чем суть метода ионной имплантации примесей?
20. Сформулируйте основные положения теории Линдхарда-Шарфа-Шютта.
21. Что такое эффект каналирования и как он влияет на профиль распределения имплантированных примесей в подложке?
22. В чем суть метода ядерного легирования кремния?
23. Объясните физику явлений в кремниевых структурах, происходящих под воздействием лазерного излучения.
24. Объясните физику явлений в кремниевых структурах, стимулированных образованием в них радиационных дефектов.
25. Что такое фотолитография, какие операции она в себя включает и для решения каких задач используется?
26. Что такое позитивный и негативный фоторезисты? В чем причина их различной реакции на воздействие ультрафиолетового излучения?
27. Объясните суть методов рентгенолитографии, электролитографии и ионно-лучевой литографии.
28. Что такое голографическая литография и для решения каких задач она применяется?
29. В чем суть жидкостных методов травления?
30. Что такое ионное, плазмохимическое и ионно-химическое травление?

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ГИБРИДНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

Тонкие пленки широко используются в полупроводниковых и гибридных интегральных микросхемах для создания проводящих дорожек и контактных площадок, резисторов, конденсаторов и так далее. При формировании пленок на поверхности подложек очень важно обеспечить воспроизводимость их параметров. Важно также, чтобы пленки обладали хорошей адгезией к поверхности подложки и имели бы с ней согласованный температурный коэффициент линейного расширения.

Хорошую воспроизводимость параметров тонких пленок дает метод термовакuumного испарения и группа методов ионно-плазменного распыления. Термовакuumный метод получения тонких пленок основан на нагреве в вакууме вещества до его активного испарения и конденсации испаренных атомов на поверхности подложки. Все разновидности ионно-плазменных методов основаны на создании в газоразрядной камере ионов, ускорении их электрическим полем и бомбардировке мишени из нужного материала. Распыленные атомы мишени, осаждаясь на поверхности подложки, образуют пленку. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Рассмотрим более подробно первый метод.

4.1. Термовакuumное напыление тонких пленок

Сущность метода термовакuumного напыления

Сущность метода термовакuumного напыления можно пояснить с помощью упрощенной схемы установки, представленной на рис. 4.1. Вещество, подлежащее напылению, помещают в устройство нагрева (испаритель) 1, где оно при достаточно высокой температуре интенсивно испаряется. В вакууме, который создается внутри камеры специальными насосами, молекулы испаренного вещества свободно и быстро распространяются в окружающее пространство, достигая, в частности, поверхности подложки 2. Если температура подложки не превышает критического значения, происходит конденсация вещества на подложке, то есть рост пленки. На начальном этапе испарения во избежание загрязнения пленки за счет примесей, адсорбированных поверхностью испаряемого вещества, а также для вывода испарителя на рабочую температуру используется заслонка 4, временно перекрывающая поток вещества на подложку. В зависимости от функционального назначения пленки в процессе осаждения контролируется время напыления, толщина, элек-

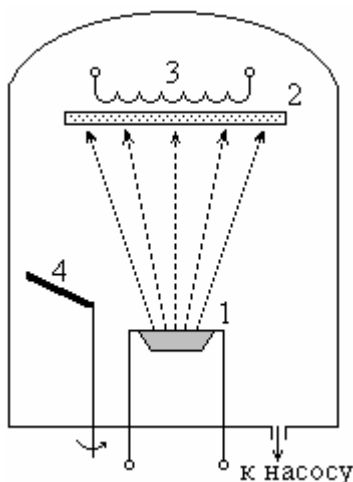


Рис. 4.1. Схема установки термовакuumного напыления

тронность, коэффициент расширения и другие параметры. В зависимости от функционального назначения пленки в процессе осаждения контролируется время напыления, толщина, элек-

трическое сопротивление или какой-либо другой параметр. По достижении заданного значения параметра заслонка вновь перекрывает поток вещества и процесс роста пленки прекращается. Нагрев подложки с помощью нагревателя 3 перед напылением способствует десорбции адсорбированных на ее поверхности атомов, а в процессе осаждения создает условия для улучшения структуры растущей пленки. Непрерывно работающая система откачки поддерживает вакуум порядка 10^{-4} Па.

Разогрев испаряемого вещества до температур, при которых оно интенсивно испаряется, осуществляют электронным или лазерным лучом, СВЧ-излучением, с помощью резистивных подогревателей (путем непосредственного пропускания электрического тока через образец из нужного вещества или теплопередачей от нагретой спирали). В целом метод отличается большим разнообразием как по способам разогрева испаряемого вещества, так и по конструкциям испарителей.

Если требуется получить пленку из многокомпонентного вещества, то используют несколько испарителей. Поскольку скорости испарения у различных компонентов разные, то обеспечить воспроизводимость химического состава получаемых многокомпонентных пленок довольно сложно. Поэтому метод термовакuumного напыления используют в основном для чистых металлов.

Термодинамика и кинетика процессов испарения

Весь процесс термовакuumного напыления можно разбить на три стадии: испарение атомов вещества, перенос их к подложке и конденсация. Испарение вещества с поверхности имеет место, вообще говоря, при любой температуре, отличной от абсолютного нуля. Если допустить, что процесс испарения молекул (атомов) вещества протекает в камере, стенки которой достаточно сильно нагреты и не конденсируют пар (отражают молекулы), то процесс испарения становится равновесным, то есть число молекул, покидающих поверхность вещества, равно числу молекул, возвращающихся в вещество. Давление пара, соответствующее равновесному состоянию системы, называется *давлением насыщенного пара*, или его *упругостью*.

Скорость испарения молекул $V_{\text{и}}$ определяется их количеством, покидающим единицу поверхности вещества в единицу времени. Для вакуума она определяется уравнением Герца-Кнудсена

$$V_{\text{и}} = \frac{\alpha(p_{\text{и}} - p_{\text{к}})}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (4.1)$$

где $p_{\text{и}}$ и $p_{\text{к}}$ – давления насыщенного пара при температуре испарения и конденсации соответственно; m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана; T – температура испарения; α – коэффициент испарения (для многих веществ он не сильно отличается от единицы).

Обычно температура испарителя значительно превышает температуру подложки и стенок камеры, поэтому $p_{\text{и}} \gg p_{\text{к}}$. С учетом этого формулу (4.1) можно привести к виду

$$V_{\text{и}} = 2,63 \cdot 10^{24} \frac{\alpha p_{\text{и}}}{\sqrt{MT}},$$

где M – молярная масса вещества. Полученное выражение представляет собой уравнение Ленгмюра.

Практика показывает, что процесс осаждения пленок на подложку происходит с приемлемой для производства скоростью, если давление насыщенного пара примерно равно 1,3 Па. Температура вещества, при которой $p_{\text{и}} = 1,3$ Па, называют *условной температурой* $T_{\text{усл}}$. Для некоторых веществ условная температура выше температуры плавления $T_{\text{пл}}$, для некоторых – ниже. Если $T_{\text{усл}} < T_{\text{пл}}$, то это вещество можно интенсивно испарять из твердой фазы (возгонкой). В противном случае испарение осуществляют из жидкой фазы.

Для однокомпонентной двухфазной равновесной системы, например системы «твердое вещество – пар» или «жидкость – пар», в соответствии с правилом фаз Гиббса существует только один независимый параметр – температура вещества в испарителе T , от которой зависит давление насыщенного пара $p_{\text{и}}$. Эта зависимость выражается уравнением Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{dp_{\text{и}}}{dT} = \frac{\Delta Q}{T(V_{\text{м.н}} - V_{\text{м.ж}})}, \quad (4.2)$$

где ΔQ – молярная теплота парообразования; $V_{\text{м.н}}$, $V_{\text{м.ж}}$ – молярные объемы вещества в парообразной и жидкой фазах соответственно. Так как при испарении $V_{\text{м.н}} \gg V_{\text{м.ж}}$, то молярным объемом жидкой фазы в уравнении (4.2) можно пренебречь. Тогда

$$\frac{dp_{\text{и}}}{dT} = \frac{\Delta Q}{TV_{\text{м.н}}}. \quad (4.3)$$

Предполагая, что пар можно считать идеальным газом, запишем уравнение Менделеева-Клапейрона для одного моля пара:

$$p_{\text{и}} V_{\text{м.н}} = RT,$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Выразим из него $V_{\text{м.н}}$, подставим в выражение (4.3) и разделим переменные. В результате получим

$$\frac{dp_{\text{и}}}{p_{\text{и}}} = \frac{\Delta Q}{RT^2} dT. \quad (4.4)$$

Интегрируя уравнение (4.4), получим

$$\ln p_{\text{и}} = -\frac{\Delta Q}{RT} + \text{const},$$

где const – постоянная интегрирования.

Из полученного выражения следует, что давление насыщенного пара $p_{\text{и}}$ увеличивается с ростом температуры по экспоненциальному закону. Реальная зависимость $\ln p_{\text{и}} = f(T)$ является более сложной. Ее можно описать формулой

$$\ln p_{\text{и}} = \frac{A}{T} + B + C \ln T + DT + \frac{E}{T^2},$$

где A, B, C, D и E – эмпирические коэффициенты.

Зависимости давления насыщенного пара от температуры для всех веществ, используемых для напыления тонких пленок, представлены в различных справочниках в форме подробных таблиц или графиков.

Кинетика процесса переноса испаренных атомов к подложке

Вторая стадия процесса напыления тонких пленок – перенос молекул вещества от испарителя к подложке. Если обеспечить прямолинейное и направленное движение молекул к подложке, то можно получить высокий коэффициент использования материала, что особенно важно при осаждении дорогостоящих материалов. При прочих равных условиях это повышает также и скорость роста пленки на подложке.

Произведем оценку давления остаточного газа в камере, необходимого для того, чтобы молекулы испаряемого вещества переносились к подложке без столкновения с молекулами остаточного газа. Вывод точных соотношений, описывающих поведение одиночной молекулы вещества в среде разреженного газа, достаточно затруднен. Поэтому произведем оценку с учетом ряда допущений.

Будем считать, что эффективный диаметр молекулы испаряемого вещества и ее тепловая скорость имеют один порядок величины с аналогичными параметрами для молекул остаточного газа. Тогда вероятность w для молекул вещества преодолеть расстояние s от испарителя до подложки без столкновений определяется экспоненциальным соотношением

$$w = \exp\left(-\frac{s}{\lambda_{\text{ср}}}\right), \quad (4.5)$$

где $\lambda_{\text{ср}}$ – средняя длина свободного пробега молекул остаточного газа.

Если, например, задать вероятность $w = 0,95$, то это соответствует длине свободного пробега $\lambda_{\text{ср}} = 20$ s. На самом деле эта оценка содержит в себе некоторую погрешность, так как средняя длина свободного пробега для молекул остаточного газа определяется в основном температурой стенок камеры (не силь-

но отличающейся от комнатной температуры), а для молекул испаряемого вещества $\lambda_{\text{ср}}$ определяется температурой испарителя.

Согласно молекулярно-кинетической теории вещества длина свободного пробега определяется соотношением

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}, \quad (4.6)$$

где d – эффективный диаметр молекулы. Если принять, что $d \approx 3,7 \cdot 10^{-8}$ см (эффективный диаметр молекул воздуха), а $T = 300$ К (комнатная температура), то $\lambda_{\text{ср}}$ будет равна

$$\lambda_{\text{ср}} = \frac{0,68}{p} \text{ (см)}. \quad (4.7)$$

Реальные расстояния между испарителем и подложкой в производственных установках для термовакuumного напыления не превышают 30 см. Поэтому для того, чтобы с вероятностью $w = 0,95$ молекула смогла долететь до подложки без столкновений, длина ее свободного пробега должна быть примерно равна 600 см. Из (4.7) следует, что такое значение $\lambda_{\text{ср}}$ обеспечивается при давлении остаточного газа $p \approx 10^{-3}$ Па. Рабочее давление в реальных установках для напыления обычно на порядок ниже. Так что можно считать, что молекулы испаряемого вещества переносятся к подложке практически без столкновений с молекулами остаточного газа.

Форма молекулярного пучка (диаграмма направленности испарителя) влияет не только на коэффициент использования материала, но и на равномерность толщины пленки по поверхности подложки. Последнее означает, что плотность потока вещества в плоскости подложки должна быть одинаковой по всей поверхности. Диаграмма направленности реальных испарителей зависит от формы, размеров и равномерности нагрева излучающей поверхности конкретного испарителя. Практически оценить диаграмму направленности и связанную с ней степень равномерности толщины осаждаемой пленки можно лишь для простых геометрических систем. В этих случаях используют аналогию между переносом молекул (прямолинейные траектории) и распространением света, что дает возможность для оценки скорости осаждения пленки использовать законы геометрической оптики.

Согласно этим законам (законам Ламберта-Кнудсена) скорость осаждения пленки в случае «точечного» источника испарения зависит от взаимной ориентации источника и подложки, а также обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними

$$V_{\text{осажд}} \sim \frac{\cos\varphi \cdot \cos\Theta}{r^2},$$

где φ – угол между нормалью к поверхности «точечного» испарителя и радиус-вектором, проведенным от испарителя к подложке; θ – угол между нормалью к подложке и направлением распространения молекул испаренного вещества. На рис. 4.2 показано взаимное расположение «точечного» испарителя и подложки. Цифрами 1, 2 и 3 обозначены тигель с испаряемым веществом, кожух испарителя и подложка.

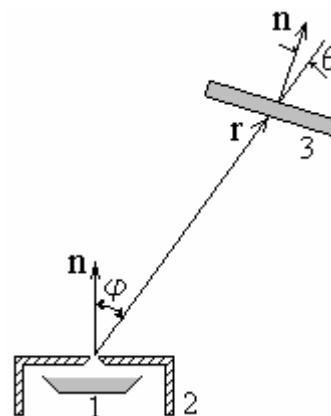


Рис. 4.2. Схема расположения «точечного» испарителя и подложки

Примером «точечного» испарителя может служить капля расплава, образующаяся в результате воздействия сфокусированного электронного луча на распыляемой мишени. Другой пример – испарение из тигля через круглую диафрагму малых размеров в крышке испарителя (ячейка Кнудсена).

По мере испарения вещества интенсивность потока и диаграмма направленности для большинства типов испарителей постепенно меняются. В этих условиях последовательная обработка неподвижных подложек приводит к разбросу в значениях параметров пленки в пределах партии, обработанной за один вакуумный цикл. Для повышения воспроизводимости подложки устанавливаются на вращающийся диск-карусель. При вращении карусели подложки поочередно и многократно проходят над испарителем, за счет чего нивелируются условия осаждения для каждой подложки и устраняется влияние временной нестабильности испарителя.

Влияние плотности потока и температуры подложки на структуру и свойства осаждаемых пленок

Третьей стадией процесса напыления тонких пленок является стадия конденсации атомов и молекул вещества на поверхности подложки. Эту стадию условно можно разбить на два этапа: начальный этап – от момента адсорбции первых атомов (молекул) на подложку до момента образования сплошного покрытия, и завершающий этап, на котором происходит гомогенный рост пленки до заданной толщины.

Условия, в которых протекает начальный этап, имеют определяющее значение для структуры полученной пленки, прочности ее сцепления с подложкой, времени формирования пленки. Поэтому изучение явлений, происходящих на подложке в начальный период, имеет большое практическое значение. Поскольку математическое описание явлений, сопровождающих начальный этап формирования пленки, носит приближенный и неполный характер, рассмотрим лишь качественную картину этих явлений.

Атомы испаренного вещества подлетают к подложке с довольно большой скоростью порядка сотен и тысяч метров в секунду. При столкновении

с подложкой атом передает ей часть энергии, причем доля этой энергии тем меньше, чем выше температура подложки. Обладая некоторым избытком энергии, атом вещества некоторое время мигрирует по поверхности подложки, теряя постепенно энергию и стремясь к тепловому равновесию с подложкой, то есть переходит в адсорбированное состояние.

При отсутствии химического взаимодействия атомов вещества с материалом подложки (физическая адсорбция) энергия связи определяется силами Ван-дер-Ваальса и имеет значение порядка 0,01 – 0,1 эВ. В зависимости от потенциального рельефа, образованного поверхностными атомами подложки, адсорбированный атом может, потеряв значительную часть избыточной энергии, закрепиться на подложке (сконденсироваться). Однако вероятность такого процесса для одиночного атома очень невелика. Значительный избыток энергии адсорбированного атома и длительная миграция по подложке приводят к тому, что он с большой вероятностью десорбируется (реиспарится), то есть покинет поверхность подложки. Если подложка нагрета, а плотность атомного потока небольшая, практически исключая взаимодействие атомов вещества на подложке, то наступает равновесное состояние, при котором поток падающих на поверхность атомов равен потоку десорбированных атомов. Конденсации вещества на подложке при этом практически не происходит.

Конденсация вещества может начаться при пересыщении пара на подложке. Если плотность потока высока или температура подложки низка, то вероятность вторичного испарения уменьшается, а вероятность встречи атомов друг с другом на подложке увеличивается. При этом образуются атомные группы, более устойчивые к повторному испарению, так как кинетическая энергия адсорбированных атомов частично переходит в потенциальную энергию их взаимодействия. Такая группа может стать зародышем пленки, если ее размер превышает некоторый критический, при котором вероятность конденсации (окончательного закрепления на подложке) превышает вероятность распада группы на отдельные атомы. Схематически этот процесс показан на рис. 4.3.

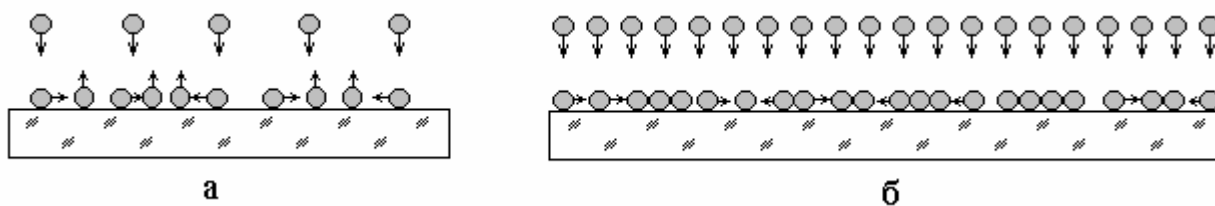


Рис. 4.3. Схема процесса начального образования пленки на подложке:
а) при низкой плотности потока атомов; б) при высокой плотности потока

Дальнейший рост зародышей происходит за счет присоединения к ним вновь адсорбированных атомов, а также за счет непосредственного осаждения атомов на поверхность зародыша. Разрастаясь, отдельные островки-зародыши сливаются, постепенно образуя сплошную пленку. На завершающем этапе, когда сформирована сплошная пленка, ее рост носит гомогенный характер. Влия-

ние подложки при этом отсутствует, а характер связи (металлическая, ковалентная) падающих на поверхность атомов определяется веществом пленки.

Таким образом, структура полученной пленки определяется размерами зародышей, образовавшихся на начальном этапе конденсации. При высоких температурах подложки размеры критических зародышей больше и пленка получается крупнозернистой. При низких температурах подложки пленка получается мелкозернистой. На структуру пленки также влияет и плотность потока атомов. При увеличении плотности потока размеры критических зародышей уменьшаются, количество центров зародышеобразования увеличивается, в результате пленка получается мелкозернистой. Уменьшение плотности потока приводит к увеличению зернистости пленки. При фиксированной плотности потока существует критическая температура подложки, выше которой пленка на поверхности подложки не образуется. И, наоборот, при фиксированной температуре подложки существует критическая плотность потока атомов, ниже которой пленка не образуется.

Какая из структур (крупнозернистая или мелкозернистая) лучше – определяется конкретным назначением пленки. Если, например, она предназначена для формирования пленочных резисторов, то лучше крупнозернистая структура, поскольку она более стабильна при колебаниях температуры в процессе эксплуатации данных резисторов. Мелкозернистая структура при повышенных температурах эксплуатации резисторов подвержена влиянию процессов рекристаллизации, приводящих к изменению электрофизических свойств пленки. Если, например, требуется получить высококачественные зеркала, то в этом случае желательно формировать мелкозернистую пленку.

4.2. Ионно-плазменные методы получения тонких пленок

Ионно-плазменные методы получили широкое распространение в технологии электронных средств благодаря своей универсальности и ряду преимуществ по сравнению с другими технологическими методами. Универсальность определяется тем, что с их помощью можно осуществлять различные технологические операции: формировать тонкие пленки на поверхности подложки, травить поверхность подложки с целью создания на ней заданного рисунка интегральной микросхемы, осуществлять очистку поверхности. К преимуществу ионно-плазменных методов относится высокая управляемость процессом; возможность получения пленок тугоплавких материалов, а также химических соединений и сплавов заданного состава; лучшая адгезия пленок к поверхности и так далее.

Суть методов ионно-плазменного напыления тонких пленок заключается в обработке поверхности мишени из нужного вещества ионами и выбивании атомов (молекул) из мишени. Энергия ионов при этом составляет величину порядка сотен и тысяч электрон-вольт. Образующийся атомный поток направляется на подложку, где происходит конденсация вещества и формируется пленка. Различают ионно-лучевое распыление, осуществляемое бомбардировкой

мишени пучком ускоренных ионов, сформированным в автономном ионном источнике, и собственно ионно-плазменное распыление, при котором мишень является одним из электродов в газоразрядной камере и ее бомбардировка осуществляется ионами, образующимися в результате газового разряда.

Для распыления мишени используются ионы инертных газов (обычно аргон высокой чистоты). Источником ионов служит либо самостоятельный тлеющий разряд, либо плазма несамостоятельного разряда (дугового или высокочастотного). В настоящее время в производстве применяют различные процессы распыления, отличающиеся:

- характером питающего напряжения (постоянное, переменное, высокочастотное);
- способом возбуждения и поддержания разряда (автоэлектронная эмиссия, термоэмиссия, магнитное поле, электрическое высокочастотное поле);
- количеством электродов в газоразрядной камере (двухэлектродные, трехэлектродные и многоэлектродные системы).

Рассмотрим наиболее широко используемые ионно-плазменные методы получения тонких пленок.

Катодное распыление

Конструкция установки для катодного распыления, изображенной на рис. 4.4, состоит из газоразрядной камеры 1, в которую вводится рабочий газ (обычно аргон) под давлением 1 – 10 Па; катода 2, выполняющего функцию распыляемой мишени; анода 3 и закрепленной на ней подложки 4. Между анодом и катодом подается постоянное напряжение величиной несколько киловольт, обеспечивающее создание в межэлектродном пространстве электрического поля напряженностью порядка 0,5 кВ/см. Анод заземлен, а отрицательное напряжение к катоду подается через изолятор 5. Чтобы исключить загрязнение стеклянного колпака камеры, вблизи катода закрепляют экран 6.

Электрическое поле, существующее между катодом и анодом, ускоряет электроны, образующиеся в межэлектродном пространстве в результате фотоэмиссии из катода, автоэлектронной (полевой) эмиссии, воздействия космического излучения или других причин. Если энергия электронов превышает энергию ионизации молекул рабочего газа, то в результате столкновения электронов с молекулами газа возникает газовый разряд, то есть образуется газоразрядная плазма. Для того чтобы электрон мог набрать необходимую для ионизации газа энергию, ему требуется обеспечить минимально необходимую длину свободного пробега. Только при этом условии электрон, двигаясь без столкновений, способен увеличить свою энергию до нужной величины.

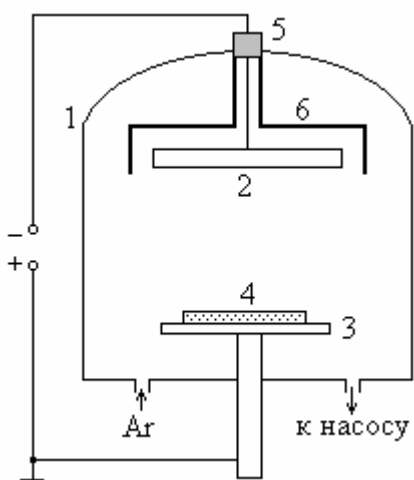


Рис.4.4. Схема установки для катодного распыления

Однако, если длина свободного пробега электронов становится сравнимой с расстоянием между катодом и анодом, то основная часть электронов будет пролетать межэлектродное пространство без столкновений с молекулами рабочего газа. Газоразрядная плазма погаснет. Эти два фактора и определяют нижний и верхний пределы давлений газа в камере.

Образуемая в результате газового разряда плазма состоит из электронов, ионов и нейтральных молекул рабочего газа. Ионы под воздействием электрического поля ускоряются и бомбардируют катод-мишень. Если энергия ионов превышает энергию связи атомов мишени, то происходит ее распыление. Кроме выбивания атомов с поверхности мишени, ионы способны выбить из нее вторичные электроны (вторичная электронная эмиссия). Эти вторичные электроны ускоряются и ионизируют молекулы рабочего газа; образующиеся при этом ионы бомбардируют мишень, вызывая вторичную электронную эмиссию, и процесс повторяется. Таким образом, газовый разряд поддерживает сам себя и поэтому называется *самостоятельным тлеющим разрядом*.

С повышением тока, протекающего через газоразрядную плазму, увеличивается плотность ионного потока и интенсивность распыления мишени. При некоторой плотности потока, зависящей от условий охлаждения мишени, начинает проявляться термоэлектронная эмиссия. Ток в разряде возрастает, а сам разряд становится несамостоятельным, приобретая характер дугового разряда. Для предотвращения перехода самостоятельного тлеющего разряда в дуговой высоковольтный источник питания должен иметь ограничения по мощности, а мишень интенсивно охлаждаться.

Для описания процессов катодного распыления мишени используют модели, основанные на двух механизмах. Согласно первому механизму распыленные атомы возникают в результате сильного локального разогрева поверхности мишени самим падающим ионом (модель «горячего пятна») или быстрой вторичной частицей (модель «теплового клина»). Второй механизм состоит в передаче импульса падающего иона атомам решетки материала мишени, которые, в свою очередь, могут передать импульс другим атомам решетки, вызвав тем самым каскад столкновений (модель столкновений).

Основной характеристикой эффективности процесса распыления является коэффициент распыления K_p , определяемый отношением количества выбитых атомов $N_{ат}$ к количеству бомбардирующих мишень ионов $N_{ион}$:

$$K_p = \frac{N_{ат}}{N_{ион}}.$$

По существу коэффициент распыления представляет собой среднее число атомов мишени, выбитых одним ионом. Коэффициент распыления зависит от энергии ионов $E_{и}$, его массы (рода рабочего газа), материала мишени и в некоторой степени от ее температуры и состояния поверхности, угла бомбар-

дировки, давления газа (при условии, что давление не выходит за пределы, при которых газоразрядная плазма гаснет).

Зависимость коэффициента распыления от энергии ионов, изображенная на рис. 4.5, носит немонотонный характер. Вначале при относительно небольших энергиях (менее 100 кэВ) с ростом энергии ионов K_p увеличивается, причем зависимость эта практически линейная. Затем рост K_p замедляется, кривая $K_p = f(E_{и})$ достигает насыщения, и для некоторых материалов наблюдается даже уменьшение коэффициента распыления.

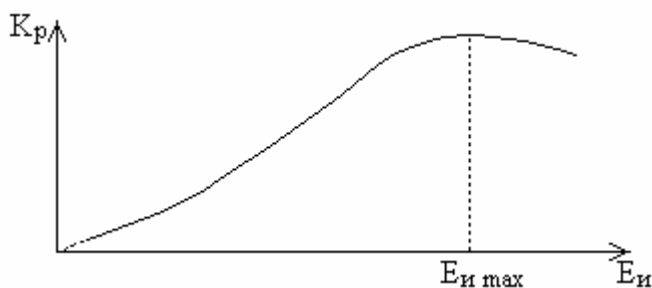


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента распыления K_p от энергии ионов $E_{и}$

Качественно характер такой зависимости можно объяснить следующим образом. При небольших энергиях эффективность процесса распыления, характеризующаяся коэффициентом распыления, увеличивается с ростом энергии ионов, поскольку это приводит к увеличению импульса, передаваемого ионом атому мишени, а значит, и к увеличению вероятности выбивания его из своего узла.

Если энергия иона превышает некоторое значение $E_{и max}$, то более вероятным становится процесс ионной имплантации. Это означает, что ускоренные до больших энергий ионы быстро проникают в приповерхностный слой мишени, теряя свою энергию за счет выбивания атомов мишени из своих узлов. Однако процесс выбивания атомов происходит уже на некоторой глубине от поверхности мишени, поэтому значительная часть выбитых атомов не может перейти из мишени в паровую фазу. В результате коэффициент распыления падает с ростом энергии ионов (или остается постоянным).

Зависимость $K_p = f(E_{и})$, изображенная на рис. 4.5, достаточно хорошо описывается выражением

$$K_p = \frac{K_0 N_2 \pi a^2}{F E_s} \cdot \frac{\sqrt{\frac{E_{и}}{E_{и max}}}}{1 + \frac{E_{и}}{E_{и max}}}, \quad (4.8)$$

где коэффициент K_0 зависит от зарядов ядер бомбардирующего иона Z_1 и атома мишени Z_2 и периодически изменяется с изменением Z_2 ; N_2 – концентрация атомов мишени; E_s – энергия сублимации материала мишени. Нормировочный коэффициент F определяется значением $E_{и max}$:

$$F = \frac{0,3}{E_{и max}}.$$

Величина a в формуле (4.8) представляет собой радиус экранирования заряда ядра электронами атомной оболочки:

$$a = \frac{4,7 \cdot 10^{-9}}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}} \text{ (см).}$$

Зависимость коэффициента распыления от массы ионов рабочего газа m_1 и атомов мишени m_2 описывается выражением

$$K_p = k \frac{m_1 m_2}{\lambda(m_1 + m_2)} E_{и},$$

где k – коэффициент, характеризующий физическое состояние мишени и определяемый экспериментально; λ – длина свободного пробега ионов в мишени, зависящая от концентрации атомов мишени.

Увеличение давления рабочего газа в камере повышает вероятность столкновения распыленных атомов с молекулами рабочего газа, в результате чего часть атомов рассеивается в объеме или, отразившись от молекул рабочего газа, возвращается обратно на мишень. Поэтому увеличение давления приводит к уменьшению коэффициента распыления. Обратное рассеяние особенно существенно влияет на величину K_p , если масса распыленных атомов меньше массы молекул рабочего газа. На рис. 4.6 показана зависимость коэффициента распыления мишени из никеля от давления аргона в газоразрядной камере. Видно, что при небольших давлениях (на уровне 1 – 2 Па) коэффициент распыления изменяется слабо. Однако, начиная с давлений примерно равных 6 – 8 Па, коэффициент распыления с увеличением давления начинает резко падать.

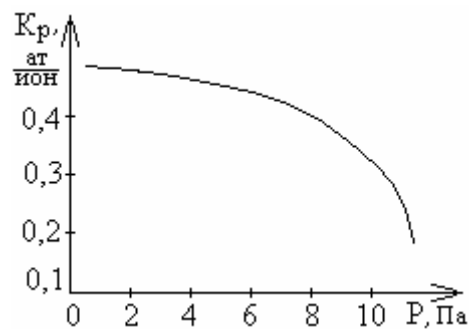


Рис.4.6. Зависимость K_p от давления аргона в камере

Зависимость коэффициента распыления от температуры, как правило, невелика и носит сложный характер. Она определяется процессами, изменяющими структуру мишени при ее нагреве. Если при нагреве мишени происходит термический отжиг дефектов, восстанавливающий структуру кристаллической решетки, то коэффициент распыления незначительно уменьшается. Коэффициент распыления может заметно измениться, если нагрев мишени сопровождается фазовыми превращениями (например, α -Fe с объемноцентрированной кубической решеткой при температурах выше 910 °С переходит в γ -Fe, имеющее гранецентрированную кубическую решетку). Если структурных или фазовых изменений не происходит, то коэффициент распыления остается постоянным или может незначительно увеличиваться при повышении температуры.

Зависимость коэффициента распыления от угла падения носит немонотонный характер с максимумом в диапазоне углов от 30° до 60°. На рис. 4.7 а в качестве примера приведена зависимость $K_p(\alpha)$ для мишени из алюминия, рас-

пыляемая ионами аргона с энергией 105 кэВ (коэффициент распыления выражен в относительных единицах). При нормальном падении K_p пропорционален энергии, рассеиваемой ионом в приповерхностном слое вещества, в пределах которого упругие столкновения с атомами приводят к распылению. При этом необходимо учитывать тот факт, что часть атомов мишени, выбитых из своих узлов на достаточно большом расстоянии от поверхности, покидать мишень не будет. С увеличением угла падения число смещенных атомов, достигающих поверхности и могущих покинуть кристалл, увеличивается, так как область смещений располагается под малым углом к поверхности (рис. 4.7б). Количество атомов мишени, выбитых из своих узлов, но остающихся в мишени, при этом уменьшается. Из геометрических расчетов следует, что число распыленных атомов возрастает в $1/\cos\alpha$ раз. Увеличение угла от 60° до 90° приводит к падению коэффициента распыления практически до нуля, поскольку в этом случае преобладающим становится отражение ионов от поверхности мишени.

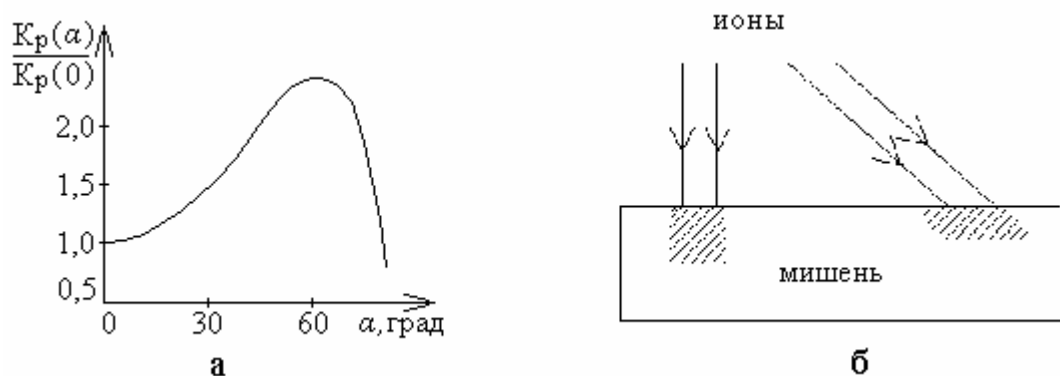


Рис. 4.7. Зависимость коэффициента распыления от угла падения ионов (а) и модель, объясняющая эту зависимость (б)

Важной особенностью катодного распыления является то, что в случае слабопроводящих подложек или при плохом контакте подложки с анодом на ее поверхности может образовываться распределенный отрицательный заряд электронов. Потенциал подложки относительно заземленного анода может достигать величины -100 В. Под влиянием электрического поля, созданного этим зарядом, возникает поток ионов остаточного газа, загрязняющий растущую на подложке пленку, а также поток ионов рабочего газа, способствующий десорбции атомов и молекул с подложки.

Трехэлектродная система распыления

Для повышения чистоты получаемой на подложке пленки процесс ионно-плазменного распыления необходимо проводить при как можно меньшем давлении рабочего газа. Однако, как уже отмечалось ранее, понижение давления приводит к тому, что при большой длине свободного пробега электронов вероятность их столкновения с атомами рабочего газа становится ничтожно малой, и газовый разряд гаснет. Поэтому для поддержания разряда в камере

и обеспечения распыления мишени при низких давлениях необходимы специальные меры.

Одним из вариантов решения проблемы является применение трехэлектродной системы распыления, изображенной на рис. 4.8. Цифрами на рисунке обозначены: 1 – термокатод; 2 – анод; 3 – мишень; 4 – подложка; 5 – подложкодержатель. Таким образом, в данной системе имеются три независимо управляемых электрода: термокатод, анод и распыляемая мишень, потенциал которой относительно термокатада составляет несколько киловольт.

По достижении в камере вакуума порядка 10^{-4} Па термокатод разогревают и в камеру через натекатель подают инертный газ при давлении 0,05 – 1 Па. В результате термоэлектронной эмиссии с катода будут интенсивно испускаться электроны, ускоряющиеся вертикальным электрическим полем. При напряжении между термокатодом и анодом порядка 100 В возникает несамостоятельный газовый разряд, при этом разрядный ток достигает нескольких ампер. Мишень, имеющая отрицательный потенциал относительно катода, оттягивает на себя значительную часть ионов, образующихся в газовом разряде, и ускоряет их. В результате бомбардировки мишени ионами происходит ее распыление, и распыленные атомы осаждаются на подложке, формируя тонкую пленку.

Такие трехэлектродные системы, в которых электрические цепи разряда и распыления разделены и управляются независимо друг от друга, обеспечивают гибкость управления процессом. Скорость осаждения составляет единицы нанометров в секунду, что в несколько раз превышает аналогичный показатель для двухэлектродной схемы катодного распыления.

Дальнейшее развитие трехэлектродных систем распыления привело к использованию автономных ионных источников. Ионный источник представляет собой газоразрядную камеру с термокатодом, в которую подается рабочий газ под давлением $\sim 0,5$ Па, что обеспечивает высокую концентрацию ионов. Газоразрядная камера отделена от камеры осаждения калиброванными отверстиями, благодаря чему обеспечивается перепад давлений, и давление в камере осаждения, где расположены мишень и подложка, составляет $\sim 0,015$ Па. Часть ионов поступает через отверстия в камеру осаждения, ускоряется и распыляет мишень. Такая конструкция позволяет увеличить скорость распыления мишени и повысить чистоту осаждаемых на подложке пленок.

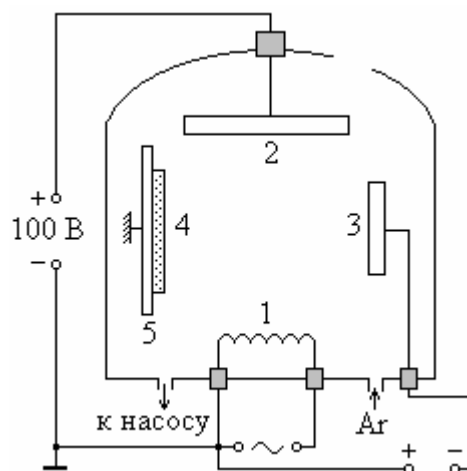


Рис. 4.8. Трехэлектродная система распыления

Высокочастотное распыление

Рассмотренные выше методы получения тонких пленок используют постоянные напряжения, прикладываемые к электродам системы распыления

мишени. Это позволяет распылять мишени только из электропроводящих или полупроводниковых материалов. Если мишень выполнена из диэлектрика, то при ее бомбардировке положительно заряженными ионами на ней очень быстро будет накапливаться положительный заряд. Этот заряд создаст электрическое поле, которое будет тормозить бомбардирующие мишень ионы. Распыление мишени очень быстро прекратится.

Для распыления диэлектрической мишени необходимо между анодом и катодом-мишенью подавать переменное напряжение. В этом случае мишень поочередно будет обрабатываться потоками электронов и положительно заряженных ионов. При отрицательном потенциале на мишени будет происходить ее распыление ионами, а при положительном потенциале –нейтрализация заряда потоком электронов. Это в принципе позволяет распылять мишени из диэлектрических материалов, однако эффективность такого метода распыления будет невысокой.

Эффективность распыления можно значительно повысить, если между анодом и катодом-мишенью подать переменное напряжение частотой порядка 10 МГц (обычно используют частоту 13,56 МГц, разрешенную для технологических установок, работающих в этом частотном диапазоне). Повышение эффективности при высокочастотном распылении объясняется следующим образом. Масса электронов значительно меньше массы ионов. Поэтому, обладая значительно большей подвижностью, электроны успевают следовать за быстроменяющимся полем, переходя с одного электрода на другой. Ионы, будучи гораздо менее подвижными, не успевают заметно перемещаться в межэлектродном пространстве, в результате чего там образуется объемный положительный заряд ионов. Кроме того, количество электронов, поступающих на мишень за полпериода, значительно превышает то количество, которое необходимо для нейтрализации заряда ионов на мишени. В результате на диэлектрической мишени скапливается отрицательный заряд электронов. Все это приводит к появлению в межэлектродном пространстве дополнительного электрического поля, которое способно ускорить часть ионов до больших энергий, что и увеличивает эффективность распыления мишени.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. В условиях высокочастотного разряда заряженные частицы (электроны и ионы) совершают колебательное движение с амплитудой A , равной

$$A = \frac{\mu E_0}{\omega},$$

где μ – подвижность частицы, зависящая от давления газа; E_0 – амплитуда напряженности переменного электрического поля; ω – циклическая частота питающего напряжения.

Если расстояние между электродами превышает амплитуду A , то на электроды поступают только те частицы, которые находятся от электрода на расстоянии, не превышающем A . При этом существенно, что в средней части

разряда электроны совершают осциллирующие движения, эффективно ионизируя газ, поэтому высокочастотный разряд может существовать при более низких давлениях, и надобность в сложной трехэлектродной системы отпадает. Благодаря пониженному давлению в газоразрядной камере, высокочастотные системы с успехом используют для распыления не только диэлектрических мишеней, но и мишеней из металлов и полупроводников.

Реактивное распыление

При реактивном распылении в газоразрядную камеру наряду с рабочим газом (обычно аргоном) добавляется небольшое количество реакционного активного газа (кислорода, азота и др.), в результате чего на подложке образуется пленка из химического соединения, образованного атомами мишени и активного газа. Если, например, мишень изготовлена из алюминия, а в качестве активного газа используется кислород, то на подложке получается пленка из оксида алюминия, если же в камеру добавляется азот, то получится пленка из нитрида алюминия.

Кроме оксидных и нитридных пленок, данным способом можно получать карбидные и сульфидные пленки, добавляя в камеру соответственно метан CH_4 или пары серы. Для получения химического соединения необходимо строго определенное парциальное давление активного газа, зависящее от материала мишени. Поэтому чаще получаются не химические соединения, а твердые растворы. На основе одной мишени из какого-либо металла и различных активных газов можно получать широкую гамму свойств осаждаемых пленок – от проводящих и низкоомных резистивных до высокоомных резистивных и диэлектрических.

Использовать реактивное распыление взамен непосредственного распыления мишени из химического соединения целесообразно тогда, когда коэффициент распыления данного химического соединения (оксида, нитрида и так далее) низкий, либо тогда, когда технологически трудно изготовить массивную мишень из этого соединения. Кроме того, реактивное распыление создает условия для гибкого управления свойствами пленок при создании многослойных структур (например, пленочных конденсаторов).

В общем случае процесс осаждения пленок при реактивном распылении обусловлен тремя механизмами, действующими параллельно:

- образование химического соединения на поверхности мишени и его распыление;
- образование химического соединения в пролетном пространстве «мишень – подложка» и осаждение его на подложку;
- взаимодействие осажденных на подложке атомов мишени с атомами активного газа.

В условиях невысокого давления газа в камере вероятность второго механизма весьма мала и его вклад в общий процесс формирования пленки на подложке незначителен. Что касается соотношения вкладов первого

и второго механизмов, то это зависит от условий распыления, а именно, от рода материала мишени и от рода активного газа, от общего давления газовой смеси в камере и от парциального давления активного газа; от расстояния между мишенью и подложкой. На практике часто уменьшение давления парциального газа при прочих равных условиях увеличивает вероятность образования соединения непосредственно на подложке. В большинстве случаев необходимые реакции полностью протекают при содержании активного газа в газовой смеси (аргон + активный газ) порядка единиц процентов.

Магнетронное распыление

Стремление снизить давление рабочего газа в камере и увеличить скорость распыления мишеней привело к созданию метода магнетронного распыления. Один из возможных вариантов схем магнетронного распылителя представлен на рис. 4.9. Цифрами обозначены: 1 – мишень, одновременно являющаяся катодом распылительной системы; 2 – постоянный магнит, создающий магнитное поле, силовые линии которого параллельны поверхности мишени; 3 – кольцевой анод. Выше анода располагается подложка (на рисунке не показана), на которой формируется пленка из материала мишени.

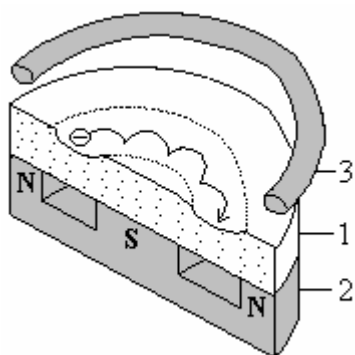


Рис. 4.9. Схема установки для магнетронного распыления

Отличительной особенностью магнетронного распылителя является наличие двух скрещенных полей – электрического и магнитного. Если из мишени-катода будет испускаться электрон (за счет вторичной электронной эмиссии), то траектория его движения будет определяться действием на него этих полей. Под воздействием электрического поля электрон начнет двигаться к аноду. Действие магнитного поля на движущийся заряд приведет к возникновению силы Лоренца, направленной перпендикулярно скорости. Суммарное действие этих сил приведет к тому, что в

результате электрон будет двигаться параллельно поверхности мишени по сложной замкнутой траектории, близкой к циклоиде.

Важным здесь является то, что траектория движения замкнутая. Электрон будет двигаться по ней до тех пор, пока не произойдет несколько столкновений его с атомами рабочего газа, в результате которых произойдет их ионизация, а сам электрон, потеряв скорость, переместится за счет диффузии к аноду. Таким образом, замкнутый характер траектории движения электрона резко увеличивает вероятность его столкновения с атомами рабочего газа. Это означает, что газоразрядная плазма может образовываться при значительно более низких давлениях, чем в методе катодного распыления. Значит и пленки, полученные методом магнетронного распыления, будут более чистыми.

Другое важное преимущество магнетронных систем обусловлено тем, что ионизация газа происходит непосредственно вблизи поверхности мишени. Га-

зоразрядная плазма локализована вблизи мишени, а не «размазана» в межэлектродном пространстве, как в методе катодного распыления. В результате резко возрастает интенсивность бомбардировки мишени ионами рабочего газа, тем самым увеличивается скорость распыления мишени и, как следствие, скорость роста пленки на подложке (скорость достигает несколько десятков нм/с).

Наличие магнитного поля не дает электронам, обладающим высокой скоростью, долететь до подложки, не столкнувшись с атомами рабочего газа. Поэтому подложка не нагревается вследствие бомбардировки ее вторичными электронами. Основным источником нагрева подложки является энергия, выделяемая при торможении и конденсации осаждаемых атомов вещества мишени, в результате чего температура подложки не превышает 100 – 200 °С. Это дает возможность напылять пленки на подложки из материалов с малой термостойкостью (пластики, полимеры, оргстекло и так далее).

4.3. Технология толстопленочных ГИС

Сущность технологического процесса

Технология производства толстопленочных гибридных интегральных микросхем базируется на формировании на поверхности диэлектрической подложки «толстых» (толщиной более десяти микрон) слоев различных материалов, которые выполняют функции проводящих дорожек, контактных площадок, резисторов, конденсаторов и так далее. Слои наносятся в виде паст различного состава через специальные трафареты. После нанесения слоев производится термическая обработка (сушка и вжигание) для придания им заданных электрофизических и механических свойств. Обычно на подложке требуется формировать различные элементы ГИС (проводники, резисторы, конденсаторы), поэтому совокупность операций, включающая в себя нанесение слоя через трафарет и его термическую обработку, многократно повторяется. При этом для каждого топологического слоя требуется свой трафарет и своя паста.

Поскольку температура вжигания для электропроводящих, резистивных и диэлектрических паст различна, то последовательность нанесения слоев должна быть вполне определенной. Сначала наносится электропроводящая паста, образующая проводники, контактные площадки и нижние обкладки конденсаторов, затем паста для диэлектриков конденсаторов и изоляции возможных пересечений проводников. Третьим слоем наносятся верхние обкладки конденсаторов и пересекающиеся проводники. Наконец, наносятся резистивные пасты, причем вначале наносятся пасты, имеющие наибольшую температуру вжигания, а в конце – пасты с наименьшей температурой вжигания. Разумеется, последовательность операций может быть и иной, но важно, чтобы термическая обработка каждого последующего слоя не влияла на свойства уже нанесенных на подложку слоев.

Качество толсто пленочных элементов ГИС в основном хуже, чем у тонко пленочных элементов, полученных термовакуумным испарением или ионно-плазменными методами. Это касается, в первую очередь, величины ТКС резисторов и ТКЕ конденсаторов, временной стабильности и технологического разброса параметров. Однако у толсто пленочной технологии есть существенное преимущество перед тонко пленочной технологией – она намного проще и экономичнее.

Подложки для толсто пленочных ГИС должны соответствовать определенным требованиям. Материал подложки должен иметь высокое объемное и поверхностное удельное сопротивление, низкие диэлектрические потери и высокую теплопроводность. Подложки должны быть механически прочными и хорошо обрабатываться. Они должны быть достаточно термостойкими и должны обеспечивать хорошую адгезию наносимых на них паст. Наибольшее распространение получили подложки из керамики на основе оксида алюминия.

Состав паст

Пасты включают в себя три составляющие: функциональная составляющая; конструкционная составляющая (постоянное связующее) и технологическая составляющая (временное связующее). Функциональная составляющая представляет собой мелкодисперсные частицы неорганических веществ (металлов, оксидов металлов и солей), которые определяют основные свойства элементов ГИС (проводников, резисторов, конденсаторов и так далее).

Конструкционная составляющая – это мелкодисперсные частицы стекла (стеклянная фритта), температура плавления которого ниже температуры вжигания. В частности, широко используются свинцовоборосиликатные стекла с температурой плавления менее 600 °С. В процессе вжигания расплавленное стекло смачивает частицы функциональной фазы, образуя суспензию, а после охлаждения и затвердевания образуется механически прочное покрытие с квазиравномерным распределением частиц функциональной фазы.

Технологическая составляющая играет роль временной технологической связки, придающей пасте определенную вязкость и пластичность. Эта составляющая содержит органические вещества (ланолин, канифоль и другие), в которые добавляется растворитель. Растворитель впоследствии испаряется в процессе сушки, а органическое вещество разлагается или сгорает при вжигании и полностью удаляется.

В зависимости от назначения все пасты делятся на проводниковые, резистивные и диэлектрические. Функциональной фазой проводниковых паст является мелкодисперсный порошок (размер частиц порядка единиц микрометров) благородных металлов (Ag, Pd, Au), обладающих высокой проводимостью, химической стойкостью и особыми технологическими свойствами, например способностью к сварке и пайке. Обычно соотношение функциональной составляющей и стеклянной фритты примерно равно 9:1. При таком соотношении компонентов возможен массовый взаимный контакт металлических частиц.

Сопротивление таких паст относительно невелико и из них можно формировать проводящие дорожки гибридной микросхемы. С целью снижения стоимости предпринимаются попытки использовать другие более дешевые компоненты функциональной фазы (Cu, Al, Ni), однако свойства получаемых элементов значительно хуже, а технологический процесс (в первую очередь операция вжигания) существенно сложнее.

Резистивные пасты включают в себя в качестве функциональной фазы мелкодисперсные частицы металла (Pd, Ag, W) и оксидов металлов. Частицы оксидов металлов, обладающие изолирующими и полупроводниковыми свойствами, разобщают частицы металла, в результате чего образуются проводящие цепочки, сопротивление которых зависит от соотношения частиц металла и оксида металла. Варьируя соотношение компонент функциональной фазы и стеклянной фритты, можно получить требуемое удельное сопротивление резистивного слоя. Широкое применение находят серебряно-палладиевые резистивные пасты, функциональной основой которых является палладий и оксид серебра. К недостаткам серебряно-палладиевых резистивных паст следует отнести высокую чувствительность к режимам термообработки и относительно низкую стабильность параметров получаемых резисторов. Для получения прецизионных резисторов используют пасты на основе оксида рутения RuO_2 с добавками оксидов других металлов. Ограниченное применение находят пасты на основе оксида индия, отличающиеся невысокой стабильностью параметров.

Диэлектрические пасты бывают двух видов: для диэлектриков в конденсаторных структурах и для межслойной изоляции. Для конденсаторов обычно используют пасты, функциональной составляющей в которых служит порошок из сегнетоэлектриков (например, титанат бария BaTiO_3), имеющих высокие значения диэлектрической проницаемости. Для межслойной изоляции используют пасты на основе различных стекол.

Основные технологические операции

Как уже отмечалось, основными технологическими операциями изготовления толстопленочных гибридных микросхем являются: нанесение паст на подложку методом трафаретной печати; сушка паст; вжигание по определенному температурному профилю; подгонка параметров полученных элементов.

Схема установки для трафаретной печати элементов толстопленочных ГИС представлена на рис. 4.10. Цифрами обозначены: 1 – диэлектрическая подложка; 2 – трафарет; 3 – «отпечаток» пасты; 4 – паста; 5 – ракель, с помощью которой паста продавливается через отверстия в трафарете (ракель обычно делают из резины или полиуретана).



Рис. 4.10. Схема установки для нанесения паст на подложку

После нанесения паст их следует выдержать несколько минут для выравнивания. Затем производится сушка при температуре 120 – 400 °С в течение 20 – 80 мин, в процессе которой испаряется растворитель технологической связки. Для получения качественной адгезии процесс сушки тщательно контролируется. Чрезмерно быстрая сушка (или сушка при слишком высокой температуре) может вызвать появление микротрещин, пузырьков, вспучиваний и так далее, снижающих временную стабильность элементов. Хорошие результаты дает сушка инфракрасным излучением, поскольку испарение растворителя в этом случае начинается из областей на границе раздела паста – подложка, а не с поверхности пасты (как при обычной сушке в термошкафах).

Следующей операцией является вжигание паст в многозонных печах конвейерного типа в воздушной атмосфере. Печи обеспечивают нужный температурный профиль, который можно условно разбить на четыре участка (рис. 4.11). На первом участке (до 300 – 400 °С) скорость подъема температуры невысокая (около 20 °С/мин). На этом участке происходит выгорание остатков технологической связки. Этот процесс должен

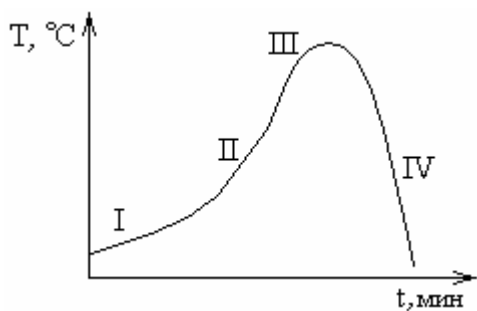


Рис. 4.11. Температурный профиль вжигания пасты

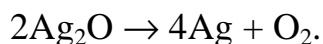
идти с умеренной скоростью: не слишком быстро и не слишком медленно. При быстром протекании процесса выгорание сопровождается разрушением пленки, возникают пузырения, отслаивание пленки от подложки и так далее. При медленном выгорании в пленке может остаться углерод, входящий в состав органического связующего. Если пленка с остатками углерода попадет во вторую температурную зону, где начинает плавиться стекло, то могут возникнуть неконтролируемые реакции, ухудшающие качество элементов ГИС.

На втором участке происходит плавление стеклянной фритты и обволакивание расплавленной стеклянной массой частиц функциональной фазы. Скорость подъема температуры здесь достигает 50 – 60 °С/мин. На третьем участке происходят сложные физико-химические процессы, определяющие основные параметры элементов ГИС. Скорость изменения температуры на этом участке должна выдерживаться с точностью ± 2 °С/мин, а максимальная температура – с точностью ± 1 °С. Четвертый участок температурного профиля соответствует охлаждению подложки до комнатной температуры. Скорость снижения температуры должна быть достаточно медленной, чтобы исключить растрескивание пленки вследствие различия температурных коэффициентов расширения пленки и подложки.

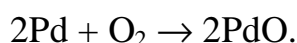
Электрофизические параметры толстопленочных элементов (сопротивление, температурный коэффициент сопротивления, временная стабильность и так далее) в значительной степени зависят от качества подложки, вязкости паст, размеров входящих в состав паст частиц, режимов сушки и вжигания, режимов подгонки и многих других факторов. Основную роль здесь играют физико-

химические процессы, происходящие в пасте при термическом вжигании. Рассмотрим эти процессы на примере серебряно-палладиевых резистивных паст, в состав которых входят оксид серебра Ag_2O , палладий Pd, стеклянная фритта и растворитель.

На начальной стадии термообработки (при $T < 330\text{ }^\circ\text{C}$) происходит испарение остатков органической связки и диссоциация Ag_2O в соответствии с реакцией



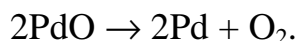
С повышением температуры (примерно от $330\text{ }^\circ\text{C}$ до $520\text{ }^\circ\text{C}$) начинается окисление палладия:



При дальнейшем повышении температуры (приблизительно до $700\text{ }^\circ\text{C}$) происходит образование сплава Pd-Ag в соответствии с реакцией



При температурах, превышающих $700\text{ }^\circ\text{C}$ начинается разложение оксида палладия:



Таким образом, полученный в результате описанных выше процессов резистор состоит из композиции стекла, Pd, PdO и сплава Pd-Ag. Процентное содержание этих компонентов и определяет параметры полученных резисторов, в частности, сопротивление и температурный коэффициент сопротивления. Палладий и сплав палладия с серебром являются проводниками, их ТКС положителен. Оксид палладия, напротив, является полупроводником p -типа. Величина и знак ТКС оксида палладия зависят от температуры и степени легирования. Обычно ТКС у PdO отрицателен.

На окисление и восстановление палладия катализирующее воздействие оказывает серебро, снижая, в частности, температуру восстановления палладия до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Поэтому при вжигании при температурах в пределах $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ эта система склонна к неконтролируемым окислительно-восстановительным реакциям. Кроме этого, невысока и точность воспроизведения геометрических размеров элементов при трафаретной печати. Как следствие, все это приводит к большому разбросу параметров получаемых резисторов, который может достигать величины порядка 30%. Необходима индивидуальная подгонка резисторов (и конденсаторов).

Методы подгонки параметров элементов толстопленочных ГИС

Для изменения параметров элементов ГИС используются различные методы, основанные либо на физическом удалении части материала пленки (изменения геометрических размеров резисторов и конденсаторов), либо на изменении ее физико-химических свойств. Среди них можно выделить ме-

тод лазерной подгонки, метод высоковольтного импульсного разряда, химический и электрохимический методы.

Самым распространенным методом является лазерная подгонка, суть которой заключается в следующем. Поверхность резистора обрабатывается кратковременными импульсами, излучаемыми лазером, что приводит к испарению части материала резистивного слоя и образованию так называемых «резов» (поперечных, продольных или комбинированных), изображенных на рис. 4.12. Поскольку образование «реза» приводит к уменьшению поперечного сечения резистора, то лазерная подгонка позволяет корректировать сопротивление только в сторону увеличения. В процессе подгонки необходимо постоянно контролировать сопротивление резистора, что осуществляется с помощью специальных зондов, напряжение с которых поступает в управляющий компьютер. Как только сопротивление достигнет номинального значения, воздействие лазера на резистор прекращается. Считается, что поперечный «рез» позволяет осуществлять грубую подгонку, а продольный «рез» – тонкую. Обычно формируют комбинированный «рез», то есть начинают с поперечного «реза», а заканчивают продольным. Аналогичным образом осуществляется подгонка конденсаторов, только в этом случае удаление части поверхности верхней обкладки конденсатора приводит к уменьшению его емкости.

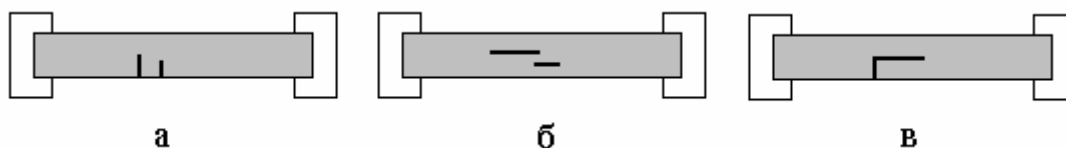


Рис. 4.12. Форма «резов» при лазерной подгонке резисторов: поперечный (а); продольный (б); комбинированный (в)

Поскольку процесс подгонки резисторов и конденсаторов односторонний, то для того, чтобы исключить брак, технологический процесс формирования толсто пленочных элементов настраивают таким образом, чтобы резисторы имели заведомо заниженные значения сопротивлений (примерно на 20 – 40 %), а конденсаторы – завышенные значения емкости. Возможность корректировать параметры элементов только в одном направлении является серьезным недостатком данного метода подгонки.

Подгонку резисторов как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения можно осуществить методом высоковольтного разряда, суть которого заключается в ледующем. Импульсное напряжение порядка нескольких киловольт прикладывается к пленке резистора. Подача таких импульсов длительностью 0,1 – 3 с вызывает изменения в структуре пленки. Например, в резисторах на основе $\text{RuO}_2 - \text{Ag}$ первоначальные импульсы увеличивают содержание серебра, что приводит к уменьшению сопротивления. Последующие импульсы вызывают разрыв пленки с образованием микроскопических кратеров, что способствует увеличению сопротивления. Детально механизм уменьшения сопротивления еще окончательно не исследован. Некоторые авторы считают, что это

связано со спеканием частиц функциональной фазы, другие полагают, что это вызвано пробоем стеклофазы. Метод позволяет изменять сопротивление резисторов в пределах 2 – 3 %, что недостаточно для его широкого промышленного применения.

Химический метод подгонки основан на восстановительных или окислительных реакциях, происходящих в материале резистора под воздействием горячей струи кислорода или водорода. Данный метод позволяет корректировать сопротивление резисторов как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, поскольку восстановительные реакции приводят к увеличению содержания электропроводящего компонента, а окислительные способствуют его уменьшению.

Использование аналогичных реакций лежит в основе электрохимического метода подгонки. Суть его состоит в том, что на резистор, подгоняемый до номинала, наносится капля электролита, один из электродов вводят в электролит, другой подводят к резистору. В зависимости от полярности прикладываемого к электродам напряжения к резистору направляются либо ионы водорода, либо ионы кислорода. Однако в силу недостаточно хорошей воспроизводимости результатов оба последних метода пока не нашли широкого применения.

Контрольные вопросы

1. В чем суть метода термовакuumного напыления тонких пленок?
2. Объясните термодинамику и кинетику процесса испарения вещества. Как зависит скорость испарения от температуры испарителя?
3. Как влияют температура и плотность потока атомов на структуру пленки при ее осаждении на подложке?
4. В чем суть метода катодного распыления?
5. Как образуется газоразрядная плазма и какие условия необходимы для ее образования?
6. Что такое коэффициент распыления и от каких технологических факторов он зависит?
7. В чем суть методов высокочастотного, реактивного и магнетронного распыления?
8. В чем суть толстопленочной технологии ИС? Перечислите основные технологические операции и объясните их назначение.
9. Какие физико-химические процессы протекают при вжигании резистивных серебряно-палладиевых паст?
10. Как осуществляется подгонка параметров толстопленочных резисторов?

5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКАХ И КОНТАКТАХ

5.1. Металлы и сплавы, применяемые в технологии электронных средств

После формирования множества идентичных структур электронного устройства, реализованных по интегральной технологии в приповерхностном слое полупроводниковой пластины, пластину разделяют на отдельные кристаллы (чипы). Затем эти кристаллы необходимо присоединить к основанию корпуса, соединить контактные площадки с выводами микросхемы и произвести герметизацию корпуса. В случае гибридной технологии дополнительной операцией является соединение активных элементов с контактными площадками, имеющимися на подложке ГИС. Затем корпуса микросхем вместе с резисторами, конденсаторами и так далее монтируются на печатной плате, а их выводы припаиваются к контактными площадкам печатной платы. Все перечисленные выше операции обычно реализуются методами сварки или пайки с помощью различных металлов и сплавов.

Кроме этого, металлические пленки используются для соединения элементов в интегральной схеме между собой. В этом случае обычно металлизацию осуществляют на поверхности слоя из оксида кремния, в котором имеются окна, изготовленные с помощью фотолитографии и дающие возможность сформировать контакты металлической пленки к элементам микросхемы. Материал пленки должен обеспечивать омический (невыпрямляющий) контакт с кремнием, иметь низкое удельное сопротивление, хорошую адгезию к кремнию и SiO_2 , без разрушения выдерживать высокую плотность тока. Он также должен быть механически прочным, не отслаиваться вследствие различия температурного коэффициента расширения пленки и оксида кремния, а также не подвергаться коррозии и не образовывать химических соединений с кремнием, снижающих механическую прочность контактов и электропроводность.

Требования эти во многом противоречивы, поэтому подобрать материал, удовлетворяющий всем перечисленным выше требованиям, невозможно. В наибольшей степени им отвечает алюминий. Он имеет низкое удельное сопротивление и высокую пластичность. К контактными площадкам из алюминия легко привариваются проволочные проводники из Al или Au. При окислении поверхности алюминиевой пленки образуется тонкий ($\sim 0,005$ мкм) и плотный оксид, препятствующий изменению ее проводимости. Проводники из Al выдерживают плотности тока порядка 10^5 А/см² при температуре 150 °С.

После нанесения Al на поверхность слоя SiO_2 и вжигания контактов при температуре 550 °С в течение 5 – 10 мин образуется прочное сцепление металлической пленки с оксидным слоем кремния в результате протекания реакции восстановления кремния



После нанесения Al на поверхность Si в зависимости от типа проводимости кремния и концентрации примесных атомов, а также от состояния поверхности и режимов термообработки можно получить либо невыпрямляющий (омический), либо выпрямляющий контакты. Алюминий является акцептором, поэтому контакт Al к поверхности кремния *p*-типа проводимости всегда омический. Для получения омического контакта к области *n*-типа концентрация доноров в области контакта должна быть достаточно высока, иначе из-за растворения части атомов Al в кремнии может произойти его перекомпенсация. Поэтому при формировании биполярного транзистора ИМС область под контактом к коллектору дополнительно легируется донорами (рис. 5.1). Концентрация примеси при этом приблизительно равна 10^{20} см^{-3} , а сам процесс легирования осуществляется одновременно с формированием области эмиттера.

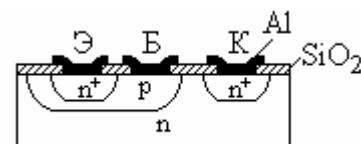


Рис. 5.1. Контакт Al с кремнием n^+ -типа

В полупроводниковых микросхемах широко применяются диоды со структурой металл – полупроводник (диоды Шоттки), при создании которых ставится обратная задача: получить выпрямляющий (но не инжектирующий) контакт. На рис. 5.2 а представлена схема биполярного транзистора с диодом Шоттки, включенного между коллектором и базой транзистора. Наличие диода не позволяет транзистору переходить в режим насыщения и, тем самым, существенно повышает его быстродействие. Структура транзистора с диодом Шоттки в интегральном исполнении представлена на рис. 5.2 б. Алюминиевый электрод к базе транзистора контактирует также с областью коллектора. Контакт Al с кремнием *p*-типа проводимости, как отмечалось выше, всегда омический. В области контакта Al с кремнием *n*-типа проводимости может образовываться *p-n*-переход из-за диффузии атомов алюминия в кремний. Чтобы получить барьер Шоттки, между алюминиевым электродом и кремнием *n*-типа проводимости формируют барьерный слой из силицида платины (на рис. 5.2 б этот слой отмечен стрелкой). Для этого через окна в SiO_2 на поверхность кремния напыляют слой платины, а затем производят отжиг, в результате которого и образуется силицид платины Pt_5Si_2 .

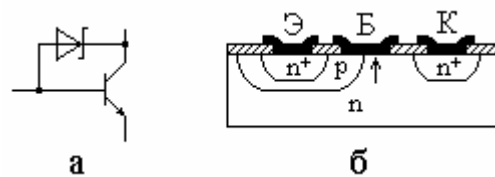


Рис. 5.2. Схема транзистора с диодом Шоттки (а) и его структура (б)

Использование алюминия в качестве проводящего слоя имеет и свои недостатки. При нагреве через границу раздела Al – Si происходит взаимная диффузия атомов алюминия и кремния, причем кремний диффундирует в большей степени, достигая концентрации $\sim 1,5 \%$. Следствием этого является эрозия поверхности кремния (образование «ямок травления») и ухудшение контакта с алюминием. Во избежание этого в напыляемый алюминий предварительно вводят около 2% Si, вследствие чего растворимость кремния в алюминии значительно уменьшается.

Другим недостатком алюминия является то, что при высокой плотности тока, обусловленной малым сечением алюминиевых проводников, возникает эффект электромиграции – переноса атомов Al вдоль проводника. Это нарушает однородность проводника и может вызвать его разрыв. Более подробно этот вопрос рассмотрен в п. 5.2.

Реакция восстановления кремния, происходящая на границе раздела Al – SiO₂ и описываемая выражением (5.1), рассматривалась как положительная, поскольку она приводила к улучшению адгезии алюминиевой пленки к оксидному слою. В то же время эта реакция может оказывать и негативное влияние на работу некоторых элементов полупроводниковых интегральных микросхем. Особенно это касается использования Al в качестве затворов в МДП-структурах (рис. 5.3). Если изготовить затвор из алюминия, то в результате реакции (5.1) может произойти замыкание тонкого подзатворного слоя диэлектрика. Поэтому часто затвор изготавливают из сильно легированного поликристаллического кремния.

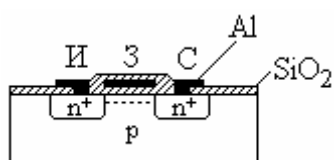


Рис. 5.3. Структура МДП-транзистора

Недостатком таких затворов является их высокое удельное сопротивление. Альтернативным вариантом является формирование затворов из тугоплавких металлов (Ta, W, Mo) или их силицидов, хотя и их электропроводность для быстродействующих микросхем недостаточно высока.

Хорошие результаты дает использование многослойных структур. Нижний тонкий слой должен обеспечивать высокую адгезию к Si и SiO₂, а также хороший омический контакт. Этим требования удовлетворяют W и Mo, а также Cr и Ti. Для формирования верхнего слоя, выполняющего функцию основного токонесущего слоя, а также обеспечивающего антикоррозионные свойства и высокое качество сварки на периферийных контактах микросхемы, в наибольшей степени подходит золото. Важно, чтобы из-за взаимной диффузии металлов обоих слоев между ними не образовывались интерметаллические соединения, способные разрушить такую двухслойную пленку. Поэтому часто между верхним и нижним слоями такой структуры формируют еще один разделительный слой, препятствующий взаимной диффузии металлов. Примерами таких структур служат системы Ti – Pt – Au и Cr – Ag – Au.

Кроме создания межэлементных соединений и периферийных контактных площадок, металлы и их сплавы широко используются при креплении кристаллов микросхем к основанию корпуса, при герметизации корпуса, а также при монтаже радиоэлементов на печатную плату. Для решения этих задач широко используются такие сплавы, как оловянно-свинцовые и серебряные припои, сплавы золото-кремний и золото-олово и так далее. Свойства некоторых сплавов на основе анализа их фазовых диаграмм будут рассмотрены ниже (см. п. 5.3).

5.2. Электромиграция ионов в металлических проводниках

В процессе эксплуатации микросхем и других полупроводниковых приборов происходит деградация физико-химических свойств металлических проводников, что может привести к параметрическим (постепенным) или катастрофическим (внезапным) отказам. Отказы, связанные с процессами, протекающими в металлических проводниках, являются основными для интегральных микросхем в случае их использования при повышенных нагрузках (около 25 % всех отказов). Причина отказов может состоять в разрыве проводников на ступеньках окисла, в коррозии металла, во взаимодействии окисла с металлом при локальных увеличениях температуры, разрыве проводников и нарушении контакта с кремнием вследствие электромиграции ионов металла проводника.

Особую роль играет электромиграция – процесс переноса вещества проводника при высоких плотностях тока (более $5 \cdot 10^4$ А/см² при температурах выше 150 °С). Электромиграция возникает вследствие взаимодействия электронов, движущихся в проводнике, с ионами металла, передаче им импульса, в результате чего ион перемещается в направлении движения электронов (увлекается «электронным ветром»). Поскольку характер движения ионов в металле представляет собой последовательность перескоков в соседние вакантные узлы, то механизм этого процесса аналогичен механизму диффузии атомов в твердой фазе, поэтому данный процесс часто называют *электродиффузией*.

В металлическом проводнике на термически возбужденный междоузельный ион действуют две противоположно направленные силы: сила F_z со стороны электрического поля в проводнике и сила F_e , обусловленная увлечением иона «электронным ветром». Результирующая сила F_i будет равна

$$F_i = (q_i - enl\sigma)E,$$

где q_i – заряд иона; e – заряд электрона; n – концентрация электронов; l – длина свободного пробега электронов; σ – сечение рассеяния электронов на междоузельных ионах; E – напряженность поля в проводнике.

В результате экранирующего влияния электронов проводимости действие электрического поля на ионы металла незначительно. Поэтому при повышенных температурах и больших плотностях тока преобладает сила F_e , под воздействием которой междоузельные ионы увлекаются «электронным ветром» и перемещаются в соседнюю вакансию преимущественно в направлении движения электронов. Ионы скапливаются у конца проводника с высоким потенциалом, образуя вдоль проводника кристаллиты в виде «бугорков», «усов» и так далее, способные закоротить близко расположенные проводники. Вакансии движутся в направлении конца проводника с низким потенциалом, в результате чего в отдельных участках образуются пустоты, и, как следствие, разрывы металлизации.

Скорость электромиграции ионов v_i в проводнике определяется выражением

$$v_i = \frac{D}{kT} (q_i - enl\sigma) j = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}{kT} (q_i - enl\sigma) j,$$

где ρ – удельное сопротивление проводника; j – плотность тока; D – коэффициент диффузии; E_a – энергия активации диффузии.

Электромиграция ионов в проводнике осуществляется в основном по границам зерен, поскольку в этих местах энергия активации E_a ниже, чем в самом зерне. Пустоты чаще всего возникают в местах пересечения зерен, в так называемых «тройных точках». Поэтому в мелкозернистых структурах электромиграция проявляется сильнее, и мелкозернистые пленки (при прочих равных условиях) деградируют быстрее, чем крупнозернистые. На отказы, вызванные электромиграцией, также влияют градиенты температур и структурная неоднородность металлической пленки.

Экспериментально установлено, что проводники из алюминия особенно сильно подвержены влиянию электромиграции. Их стабильность можно повысить, формируя пленки с крупнозернистой структурой. Благоприятно сказывается введение в алюминий различных добавок, например, 0,5–5 массовых процентов меди. Устойчивы к электромиграции сплавы Al-Cu-Mg и Al-Cu-Ni-Mg, но при этом заметно увеличивается удельное сопротивление. Считается, что выпадение на границах зерен второй фазы, например Al_2Cu , блокирует миграцию ионов по границам зерен и, тем самым, повышает стабильность алюминиевых проводников.

Уменьшить влияние электромиграции можно также с помощью формирования на поверхности металлической пленки защитного покрытия из диэлектрического материала. Защитное покрытие ограничивает подвижность ионов вдоль поверхности металлической пленки вследствие заполнения разрушенных электронных связей. В качестве покрытия используют фосфоро- или алюмосиликатные стекла, представляющие собой аморфные смеси $SiO_2 \cdot P_2O_5$ и $SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Экспериментально установлено, что такие диэлектрические покрытия эффективны для ограничения электромиграции в тонких металлических пленках, толщина которых не превышает 500 нм.

5.3. Диаграммы состояния бинарных сплавов

Диаграммы состояния широко используются при исследовании свойств материалов, представляющих собой многокомпонентную систему, например, сплав из двух компонент (бинарный сплав). Они позволяют определять поведение многокомпонентной системы при изменениях температуры или химического состава, а также количество фаз и их процентное содержание при кристаллизации расплава и так далее.

Диаграммой состояния или фазовой диаграммой называют графическое изображение соотношений между параметрами состояния однокомпонентной

или многокомпонентной системы. Каждая точка на диаграмме определяет числовое значение параметров, характеризующих данное состояние системы. Диаграмма состояния показывает, сколько и какие конкретно фазы образуют систему при данных значениях параметров состояния. Для бинарных систем принято строить диаграмму состояния в координатах «температура – химический состав». Давление обычно полагается равным нормальному атмосферному. Если рассматривается только жидкая и твердая фазы, изменением объема системы пренебрегают. На рис. 5.4 представлена типичная диаграмма состояния системы из двух компонент А и В. По оси ординат откладывается температура системы, по оси абсцисс – весовое или атомное процентное соотношение компонентов.

Буквой α обозначена твердая фаза вещества А с растворенным в нем веществом В, буквой β – фаза вещества В с растворенным в нем веществом А, буквой L – жидкая фаза. Комбинацией букв $\alpha + \beta$, $\alpha + L$ и $\beta + L$ обозначены смесь фаз или совокупность твердой фазы и жидкой фазы (расплава).

Линия ликвидуса на диаграмме состояния определяет области начала кристаллизации сплавов данных составов при охлаждении. Линия солидуса определяет области начала плавления сплавов данных составов при нагреве. Линия сольвус определяет область параметров, при которых одновременно существуют фазы α и $\alpha + \beta$ или β и $\alpha + \beta$. Точка на диаграмме, соответствующая минимальной температуре плавления, называется *эвтектикой* (на рисунке эта точка отмечена стрелкой), а соответствующий состав сплава называется *эвтектическим*. Для изображенной на рис. 5.4 диаграммы состояния эвтектический состав соответствует приблизительно 60 % компонента А и 40 % компонента В.

Рассмотрим процессы, происходящие при кристаллизации расплава, то есть при переходе системы из жидкого состояния в твердое. Будем считать, что содержание обоих компонентов в сплаве одинаково и равно соответственно 50 %, а сам он находится в жидком состоянии (точка 0 на диаграмме). Если охлаждать расплав, то есть перемещаться по диаграмме состояния из начальной точки вертикально вниз, то при достижении линии ликвидуса (точка 1 на диаграмме) в расплаве будут образовываться кристаллы фазы β . Состав этой фазы можно определить, проведя горизонтальную линию до пересечения с кривой солидуса, разделяющей области β и $\beta + L$ (точка 2 на диаграмме). Поскольку расплав при этом обедняется компонентом В, то его новый состав будет определяться точкой на кривой ликвидуса, смещенной вправо от точки 1 (точка 3 на диаграмме). Соответственно этому будет изменяться и состав кри-

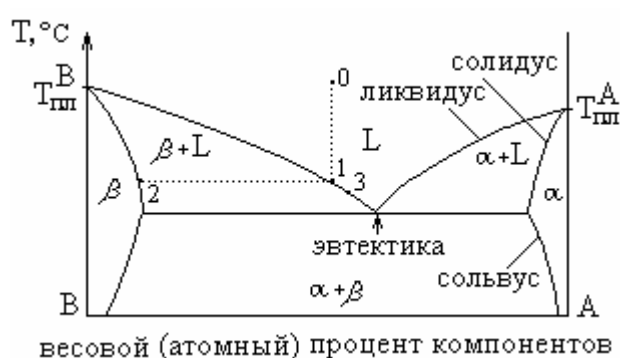


Рис. 5.4. Типичная диаграмма состояния двухкомпонентной системы

сталлов фазы β , образующихся в расплаве в процессе охлаждения. Охлаждение предполагается достаточно медленным, чтобы состояние системы в любой момент времени было равновесным. Это важно, поскольку диаграмма состояния описывает именно равновесные состояния системы.

В конечном итоге при достижении точки эвтектики весь сплав перейдет в твердое состояние, представляющее собой смесь частиц фаз α и β . При дальнейшем охлаждении сплава состав этих фаз будет изменяться в соответствии с кривой сольвуса.

Рассмотрим примеры диаграмм состояния конкретных бинарных сплавов. Начнем с простейшего случая бинарных систем с неограниченной растворимостью, когда атомы одного вещества в любом количестве могут замещать в кристаллической решетке атомы другого вещества. Неограниченной растворимостью обладают бинарные системы, для которых выполняются правила Юма-Розери, а именно, оба вещества должны иметь одинаковый тип кристаллической решетки, атомы должны иметь одинаковую валентность, а их размеры не должны отличаться более чем на 15 %. Примерами таких систем являются Cu – Ni, Au – Pt, Ag – Pd, Si – Ge.

Диаграмма состояния системы Si – Ge приведена на рис. 5.5. На оси ординат отмечены температуры плавления Ge и Si (равные соответственно 973 и 1412 °C). При произвольном соотношении компонентов плавление сплава происходит в некотором температурном диапазоне при одновременном существовании жидкой фазы и кристаллов твердого раствора фазы α , представляющей собой кремний, в решетке которого содержится произвольное число атомов



Рис. 5.5. Диаграмма состояния Ge -Si

германия, зависящее от температуры и исходного состава системы. Эвтектической точки диаграмма состояния не имеет. Анализ процесса кристаллизации данной бинарной системы с произвольным соотношением компонентов осуществляется аналогично тому, как это было сделано выше при рассмотрении системы с эвтектикой, которая изображена на рис. 5.4.

Рассмотрим диаграмму состояния сплава олово – свинец, который широко используется в качестве припоя при пайке. Система Pb – Sn является хорошим примером простой бинарной системы со значительной, хотя и ограниченной растворимостью. Диаграмма состояния этой системы приведена на рис. 5.6.

Точка эвтектики (точка E на диаграмме) соответствует содержанию олова около 62 %. Температура плавления эвтектики равна 183 °C. Из диаграммы видно, что изменение состава сплава меняет его температуру плавления. Когда требуется провести несколько последовательных паяк, то для каждой следую-

шей пайки применяются припой с более низкой температурой плавления. Это делается для того, чтобы «не потекли» пайки, сделанные ранее.

Точка пересечения солидуса и сольвуса называется *граничной (предельной) растворимостью*. Значения граничной растворимости как олова в свинце (фаза β), так и свинца в олове (фаза α) довольно большие (около 19 и 2,5 весовых процентов соответственно).

После полной кристаллизации сплава (при температуре 183 °С) и дальнейшем его охлаждении до комнатной температуры, предельная растворимость обеих фаз уменьшается. Для фазы β , например, равновесное содержание олова в свинце уменьшается с 19 % до примерно 2 %. Если охлаждение происходит достаточно быстро, то это сопровождается перенасыщением фазы β оловом. Такая система далека от термодинамического равновесия. Постепенно это приведет к изменению структуры сплава, сопровождающемуся выпадением частиц олова, и к изменению его механических и электрических свойств. Заметные изменения могут произойти примерно через год. Для того чтобы предотвратить эти негативные явления, оловянно-свинцовые припои легируют специальными добавками, в качестве которых обычно используют сурьму в количестве несколько десятых долей процента.

Практический интерес представляет бинарная система золото – кремний, диаграмма состояния которой представлена на рис. 5.7. Растворимости золота в кремнии и кремния в золоте настолько малы, что отобразить это на диаграмме состояния в выбранном масштабе практически невозможно. Эвтектика соответствует содержанию кремния в золоте примерно 6 % . Особенностью данной системы является то, что температура плавления эвтектики намного ниже, чем у чистых компонентов (золота и кремния). Это позволяет использовать эвтектический сплав для крепления кремниевых кристаллов к основанию корпуса (пайка эвтектикой).

Разновидностью пайки эвтектическим сплавом Au – Si является соединение кремниевого кристалла с золоченой поверхностью основания корпуса или подложки за счет контактного плавления без введения припоя. Схема процесса показана на рис. 5.8. Кристалл кремния 1 под давлением устанавливается на

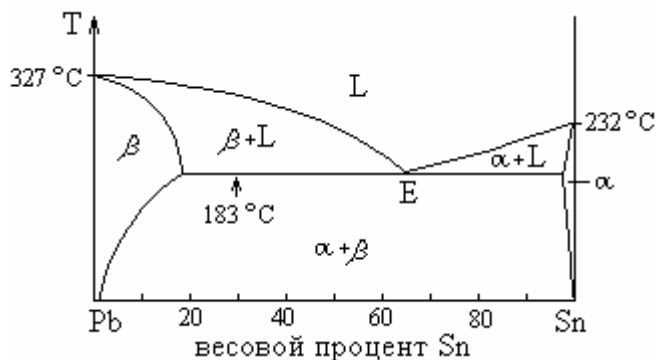


Рис. 5.6. Диаграмма состояния Pb -Sn

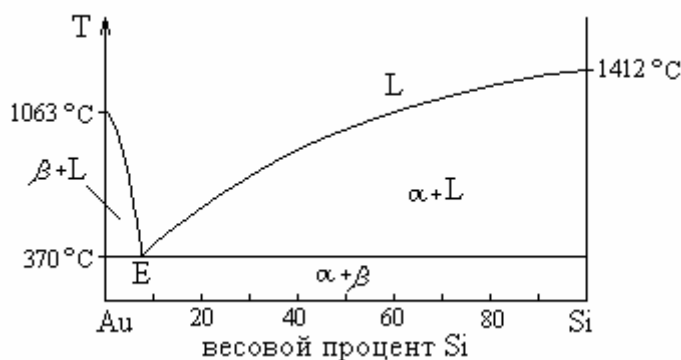


Рис. 5.7. Диаграмма состояния Au -Si

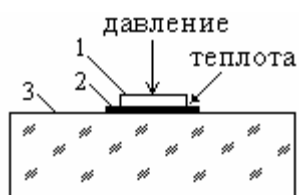


Рис. 5.8. Схема процесса соединения кристалла из Si к основанию корпуса

контактную площадку 2 из золота, нанесенного на основание корпуса или подложки 3. Толщина золотого покрытия должна быть не менее 6 мкм. Соответствующие покрытия на ситалловых или поликоробых подложках могут быть получены вакуумным осаждением золота. Золотые площадки на основании металлического корпуса целесообразно формировать локальным гальваническим золочением. При нагреве зоны контакта до температур 390 – 420 °С происходит

взаимная диффузия (растворение в твердой фазе) золота и кремния. Вследствие плавного изменения концентрации компонентов по нормали к соединяемым поверхностям возникает слой, состав которого близок к эвтектическому. При указанных температурах в зоне контакта этот слой переходит в жидкую фазу. С момента возникновения жидкой фазы процессы диффузии и растворения ускоряются, а расплавленный слой быстро расширяется.

После отключения источника нагрева и снятия давления, образуется прочное соединение кремниевого кристалла к основанию корпуса. При охлаждении места соединения кристалла вследствие явления сегрегации компонентов может произойти расслоение сплава, что отрицательно скажется на механической прочности соединения. Во избежание этого в процессе соединения на инструмент-прижим оказывается ультразвуковое воздействие, способствующее перемешиванию образующегося расплава. Длительность процесса пайки составляет 3 – 5 с.

Диаграммы состояния, представленные на рис. 5.4 – 5.7, соответствуют бинарным сплавам, не образующих между собой химических соединений. Для некоторых систем при определенных (стехиометрических) соотношениях компонентов могут образовываться так называемые интерметаллические соединения. Примером может служить бинарная система золото – алюминий, в которой могут образовываться интерметаллиды $AuAl_2$, $AuAl$, Au_2Al , Au_3Al_2 и Au_4Al . При соединении золотых проводников с алюминиевым слоем методом термокомпрессионной или ультразвуковой сварки в зоне контакта могут образовываться все из перечисленных выше интерметаллидов. Эти интерметаллиды могут возникнуть и позже, в процессе эксплуатации приборов, в которых имеются соединения проводников из Au к контактными площадкам из Al. Качество контакта золотых проводников к алюминиевым слоям заметно ухудшается и, в конечном итоге, возникновение интерметаллидов может привести к разрушению контакта. Этот эффект известен в литературе как «пурпурная чума» – по цвету одного из интерметаллидов.

Контрольные вопросы

1. Каким требованиям должны удовлетворять металлы, используемые для формирования проводников и контактных площадок полупроводниковых ИМС?
2. Нарисуйте структуру эпитаксиально-планарного транзистора с диодом Шоттки и объясните его работу.
3. В чем суть явления электромиграции ионов в проводниках?
4. Как влияет явление электромиграции на свойства металлических проводников? Какие существуют методы, снижающие негативное влияние этого явления?
5. Объясните диаграмму состояния бинарного сплава с эвтектикой.
6. Что такое бинарные сплавы с неограниченной растворимостью?
7. Объясните поведение систем Pb–Sn и Au–Si при их кристаллизации на основе анализа диаграмм состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние исследования в области проектирования и технологии электронных средств показывают, что в отличие от традиционной микроэлектроники, потенциальные возможности которой в ближайшее десятилетие, по видимому, будут исчерпаны, дальнейшее развитие электроники возможно только на базе принципиально новых физических и технологических идей. На протяжении ряда десятилетий повышение функциональной сложности и быстродействия микроэлектронных приборов достигалось увеличением плотности размещения и уменьшением размеров элементов, принцип действия которых не зависел от их масштаба. При переходе к размерам элементов порядка десятков или единиц нанометров возникает качественно новая ситуация, состоящая в том, что квантовые эффекты (туннелирование, размерное квантование, интерференционные эффекты) оказывают определяющее влияние на физические процессы в наноструктурах и функционирование приборов на их основе.

Создание таких наноструктур с принципиально новыми свойствами требует и новых технологий, которые получили название *нанотехнологий*. Нанотехнологии стали активно развиваться в последние 10 – 15 лет и к настоящему времени ученым удалось добиться немалых успехов. Развитие нанотехнологий идет по нескольким направлениям: изготовление электронных схем (в том числе и объемных) с активными элементами, размеры которых сравнимыми с размерами молекул и атомов; разработка и изготовление микро- и наномашин, то есть механизмов и роботов, размеры которых порядка нескольких молекул (микросистемотехника); модификация поверхности твердотельных объектов посредством манипуляции отдельными атомами и сборка из них наноструктур. Реализация всех этих направлений уже началась. Почти десять лет назад были получены первые результаты по перемещению единичных атомов и сборки из них определенных конструкций, разработаны и изготовлены первые нанoeлектронные элементы. По оценкам специалистов, уже в ближайшее десятилетие начнется производство нанoeлектронных чипов, например, микросхем памяти емкостью в десятки гигабайт.

Технологическое решение всех этих задач возможно на основе двух подходов. В первом из них используют групповые технологии создания объектов нанометровых размеров с помощью традиционных методов осаждения тонких пленок и литографии. Групповые технологии осаждения пленок характеризуются особенностями, существенно ограничивающими возможности создания структур нанометровых размеров. Из-за одновременного осаждения пленки на различные участки поверхности подложки возникают зерна, дислокации и другие структурные дефекты. Применение методов эпитаксии позволяет преодолеть данные недостатки, однако из-за высокой температуры эпитаксиальных процессов (необходимой для повышения поверхностной миграции атомов) практически исключается возможность получения структур нанометровых размеров.

Другой подход реализации нанотехнологических процессов основан на проведении локальных атомно-молекулярных взаимодействий с помощью сканирующего туннельного микроскопа, а также атомно-силового или ближне-польного оптического микроскопов. Сканирующий туннельный микроскоп, созданный в 1981 г. немецкими учеными Биннигом и Рорером как инструмент для исследования поверхности на атомарном уровне, позволяет осуществлять перемещение и установку зонда в любую точку вблизи поверхности объекта, причем положение зонда относительно поверхности подложки может быть установлено с высокой точностью. Основным узлом таких нанотехнологических установок является нанореактор, формируемый между вершиной зонда и обрабатываемой поверхностью. В процессе локального воздействия на поверхность объекта электрического и магнитного полей направленным образом трансформируются межатомные и межмолекулярные связи вещества подложки и технологической среды. В результате образуются новые структурные композиции вещества: кластеры молекул, локальные образования нового вещества, композиции органических веществ с неорганическими и так далее. Так формируются нужные объекты с нанометровыми размерами. Кроме этого, сканирующая туннельная микроскопия позволяет обеспечить захват отдельных атомов, перенос их в новую позицию на поверхности подложки, атомарную сборку проводников шириной в один атом, локальные химические реакции и так далее.

Осуществление атомных манипуляций в массовом масштабе, пригодном для производства, требует преодоления многих сложностей: необходимости использования криогенных температур и сверхвысокого вакуума, низкой производительности, надежности и воспроизводимости результатов. Гораздо больших успехов зондовые методы достигли в нанолитографии – «рисовании» на поверхности различных наноструктур с характерными размерами в десятки нанометров. Ближе всего к практическим приложениям подошли процессы трех типов: химического окисления поверхности, индуцируемого движущимся зондом; осаждения наноостровков металла на поверхность за счет скачка напряжения на зонде; контролируемого формирования острием зонда на поверхности нанопирамид. Минимальные размеры элементов, создаваемых этими способами, составляют около 10 нм, что позволяет в принципе осуществлять очень плотную запись, но производительность и надежность оставляют желать лучшего. Решение проблемы возможно с помощью специальных зондовых матриц.

Кроме нанoeлектроники, на основе нанотехнологий активно развиваются и другие направления: микро- и наноробототехника, позволяющая создать миниатюрные исполнительные механизмы с быстродействием в миллионы раз выше существующих и более сложные робототехнические системы с распределенными механическими устройствами; интегральная нанооптоэлектроника, позволяющая создать солнечные элементы с очень высоким КПД, светодиоды и лазеры с перестраиваемым спектром излучения от инфракрасного до ультрафиолетового, а также другие функциональные оптические приборы.

Многообещающим является также создание наноструктур, в которых роль функциональных элементов выполняют отдельные молекулы. В перспективе это позволит использовать принципы приема и переработки информации, реализуемые в биологических объектах (молекулярная электроника). Природа создала за миллионы лет эволюции самые разнообразные молекулы, выполняющие все необходимые для сложного организма функции: сенсорные, логически-аналитические, запоминающие, двигательные. Зачем разрабатывать и производить искусственные структуры из отдельных атомов при наличии готовых строительных «блоков»? Тем более, что они имеют оптимальную конфигурацию, структуру и нанометровые размеры. Молекулярная электроника входит составной частью в более крупную отрасль – *нанобиотехнологию*, занимающуюся биообъектами и биопроцессами на молекулярном и клеточном уровнях и держащую ключи к решению многих проблем экологии, медицины, здравоохранения, сельского хозяйства, национальной обороны и безопасности.

Внимание к развитию нанотехнологий в настоящее время во всем мире очень велико. Так, в США действует программа «Национальная нанотехнологическая инициатива». Евросоюз принял рамочную программу развития науки, в которой нанотехнологии занимают главенствующие позиции. Серьезные успехи достигнуты в Японии, где работы в области нанотехнологий ведутся очень давно. В России существует несколько программ по нанотехнологиям («Низко-размерные квантовые структуры», «Наноматериалы и супермолекулярные системы», «Ультрадисперсные наноматериалы и нанотехнологии»). Ряд важных исследований осуществляется в рамках Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база». Согласно оценкам специалистов в области стратегического планирования, сложившаяся сейчас ситуация во многом аналогична той, что предшествовала тотальной компьютерной революции, однако последствия нанотехнологической революции будут еще обширнее и глубже. По многим прогнозам именно развитие нанотехнологий определит облик XXI века, подобно тому, как открытие атомной энергии, изобретение лазера и транзистора определили облик XX столетия.

Разумеется, это не означает, что изложенные в данном учебном пособии технологические методы потеряют свою актуальность, а производство интегральных микросхем и микропроцессоров резко сократится. Еще долго традиционная технология будет существовать совместно с нанотехнологией, хотя и не исключено, что наноэлектронные приборы смогут в будущем значительно «потеснить» существующие микроэлектронные устройства, как в свое время полупроводниковые транзисторы и диоды повсеместно вытеснили из большинства радиоэлектронных приборов и систем электронные лампы.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автолегирование	21	Ликвидус	101
Анизотропия травления	70	Магнитный сепаратор	40
В жигание паст	92	Металлизация	11, 96
Г азовый разряд	81	Метод бестигельной плавки	15
Гетероэпитаксия	16, 23	– силановый	22
Глубина залегания <i>p-n</i> -перехода	38, 43	– хлоридный	21
Голографическая литография	63	– Чохральского	13
Гомоэпитаксия	16	Механизмы диффузии	32
Графоэпитаксия	47	Микросхема интегральная	6
Давление насыщенного пара	73	– гибридная толстопленочная	7, 89
Дефекты радиационные	39, 48	– гибридная тонкопленочная	7
Диаграмма состояния	101	– пленочная	7
– системы Au – Si	103	– полупроводниковая	6
– системы Pb – Sn	103	– совмещенная	7
– системы Si – Ge	102	Модель Дила-Гроува	25
Диффузия	32	– процесса диффузии	32
– внедрения	33	Напыление термовакуумное	72
– замещения	32	Нитрид кремния	30
– из неограниченного источника	36	Окисление термическое	25
– из ограниченного источника	37	Оксид алюминия	31
– лазерно-стимулированная	47	Отжиг лазерный	46
– радиационно-стимулированная	50	– термический	46
Длина пробега ионов	41	Пасты	90
Доза легирования	37, 43	– диэлектрические	91
Законы Фика	26, 34	– проводниковые	91
Зародыша критический размер	19, 78	– резистивные	91
Излучение рентгеновское	57	Пиролиз тетраэтоксилана	30
– синхротронное	57	Подгонка параметров элементов	94
Интерметаллид	104	Правила Юма-Розери	102
Ионная имплантация	39	Предельная растворимость	103
Ионно-лучевая литография	61	Примесей загонка	36
Кислотостойкость фоторезистов	55	– разгонка	37
Конденсация вещества	78	Профиль распределения примесей	36, 38
Контакт омический	97	Пурпурная чума	104
Коэффициент диффузии	34	Распыление высокочастотное	86
– распыления	81	– катодное	80
– сегрегации примеси	14	– магнетронное	88
Кремний	12	– реактивное	87
– монокристаллический	13	Рентгенолитография	56
– поликристаллический	12, 98	Рентгеношаблон	58
– технический	12	Сапфир	24, 48
Легирование кремния ядерное	44	Свободная энергия	18
		Селективность травления	70

Скорость диффузии	38	Фотолитография	51
– испарения молекул	73	Фоторезист	51
– окисления кремния	28	– негативный	54
– роста эпитаксиального слоя	21	– позитивный	54
– травления	66, 70	Фоторезиста задубливание	53
Слой скрытый	8	– кислотостойкость	55
Солидус	101	– нанесение на подложку	52
Сольвус	101	– проявление	53
Структура КНД	17	– разрешающая способность	55
– КНС	17, 24	– светочувствительность	55
– МДП-транзистора	6	– сушка	52
– эпитаксиально-планарного транзистора	9	– экспонирование	52
		Фотохимические реакции	54
Теория Линдхарда-Шарфа-Шютта	41	Хемозпитаксия	16
Технология гибридная	7, 89	Химическое осаждение SiO ₂	30
– полупроводниковая	6	Эвтектика	101
Тормозная способность	42	Электромиграция ионов	98
– электронная	42	Электронолитография	58
– ядерная	42	– проекционная	60
Травители полирующие	66	– сканирующая	59
– селективные	67	Электроэпитаксия	20
Травление	64	Энергия активации диффузии	32
– жидкостное	64	– химической реакции	67
– ионное	68	Эпитаксия	16
– ионно-химическое	69	– газофазная	20
– плазмо-химическое	68	– жидкофазная	20
Транзистор биполярный	6	– молекулярно-лучевая	22
– полевой	98	– парофазная	18
– с диодом Шоттки	97	– твердофазная	20
– эпитаксиально-планарный	9	Эффект каналирования	44
Трехэлектродная система	88	Явление сегрегации примесей	13
Уравнение Герца-Кнудсена	73		
– Ленгмюра	74		
– Клаузиуса-Клапейрона	74		

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аваев, Н. А. Основы микроэлектроники / Н. А. Аваев, Ю. Е. Наумов, В. Т. Фролкин. – М.: Радио и связь, 1991. – 288 с.
2. Броудай, И. Физические основы микротехнологии / И. Броудай, Дж. Мерей. – М.: Мир, 1985. – 496 с.
3. Готра, З. Ю. Технология микроэлектронных устройств: Справочник / З. Ю. Готра. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.
4. Ефимов, И. Е. Микроэлектроника: физические и технологические основы, надежность / И. Е. Ефимов, Ю. И. Горбунов, И. Я. Козырь. – М.: Высш. шк., 1986. – 463 с.
5. Иванов – Есипович, Н. К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры / Н. К. Иванов – Есипович. – М.: Высш. шк., 1979. – 328 с.
6. Курносов, А. И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. И. Курносов, В. В. Юдин. – М.: Высш. шк., 1986. – 368 с.
7. Парфенов, О. Д. Технология микросхем / О. Д. Парфенов. – М.: Высш. шк., 1986. – 320 с.
8. Пичугин, И. Г. Технология полупроводниковых приборов / И. Г. Пичугин, Ю. М. Таиров. – М.: Высш. шк., 1984. – 288 с.
9. Сугано, Т. Введение в микроэлектронику / Т. Сугано, Т. Икома, Е. Такэиси. – М.: Мир, 1988. – 320 с.
10. Таруи, Я. Основы технологии СБИС / Я. Таруи. – М.: Радио и связь, 1985. – 480 с.
11. Тилл, У. Интегральные схемы: материалы, приборы, изготовление / У. Тилл, Дж. Лаксон. – М.: Мир, 1985. – 501 с.
12. Черняев, В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В. Н. Черняев. – М.: Радио и связь, 1987. – 463 с.
13. Черняев, В. Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА / В. Н. Черняев. – М.: Высш. шк., 1987. – 376 с.

Учебное издание

СМИРНОВ Виталий Иванович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ
СРЕДСТВ**

Учебное пособие

Корректор

Подписано в печать

Формат 60×84/16. Бумага писчая. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 6,3. Уч. изд. л. 6,0. Тираж 150 экз. Заказ

Ульяновский государственный технический университет
432027, Ульяновск, Северный Венец, 32.

Типография УлГТУ, 432027, Ульяновск, Северный Венец, 32.