

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ульяновский государственный университет»

А. М. Орлов, Б. М. Костишко, А. А. Скворцов

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

Допущено УМС по физике УМО университетов России в качестве
учебного пособия для студентов и инженерно-технических работников,
специализирующихся в области микроэлектроники и физики
полупроводников

Второе издание,
переработанное и дополненное

Ульяновск 2014

УДК 537.311.322+539.219.3

ББК 22.379.2

О-66

Рецензенты:

заведующий лабораторией Центра исследований по оптоэлектронике
Технологического университета г. Тампере (Финляндия), профессор
О. Охотников;

профессор кафедры физики полупроводников Саратовского
государственного университета им. Н. Г. Чернышевского,
доктор физико-математических наук *А. Г. Роках*

Орлов, А. М.

**О-66 Физические основы технологии полупроводниковых
приборов и интегральных микросхем** : учебное пособие /
А. М. Орлов, Б. М. Костишко, А. А. Скворцов. – 2-е изд., перераб. и
доп. – Ульяновск : УлГУ, 2014. – 423 с.

ISBN 978-5-88866-530-5

Учебное пособие «Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем» охватывает разделы: рост кристаллов и подготовка подложек, окисление, диффузия, эпитаксия, литография, рост тонких пленок, общие закономерности технологии интегральных микросхем, сборка и контроль качества полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Пособие разработано на основе курса лекций, читаемых в течение ряда лет на инженерно-физическом факультете высоких технологий.

Рекомендуется для студентов и инженерно-технических работников, специализирующихся в области микроэлектроники и физики полупроводников.

УДК 537.311.322+539.219.3

ББК 22.379.2

ISBN 978-5-88866-530-5

© Орлов А. М., Костишко Б. М., Скворцов А. А., 2001

© Орлов А. М., Костишко Б. М., Скворцов А. А., переизд., 2014

© Ульяновский государственный университет, 2014

Оглавление

Список сокращений	8
Предисловие.....	9
Глава 1. Рост кристаллов и подготовка подложек.....	15
1.1. Выращивание монокристаллов. Роль кислорода.....	15
1.2. Роль диффузионных процессов при направленной кристаллизации. Распределение примеси в расплаве	20
1.3. Распределение примеси в кристаллах.....	26
1.3.1. <i>Направленная кристаллизация</i>	26
1.3.2. <i>Зонная плавка</i>	29
1.4. Подложки для дискретных полупроводниковых приборов и ИМС. Технология их обработки	32
1.4.1. <i>Механическая обработка</i>	32
1.4.2. <i>Ориентация слитков</i>	33
1.4.3. <i>Базовые срезы</i>	35
1.4.4. <i>Изготовление пластин</i>	37
1.5. Газовое и ионно-плазменное травление	46
1.5.1. <i>Газовое травление</i>	46
1.5.2. <i>Ионно-плазменное травление</i>	49
Глава 2. Диэлектрические пленки. Термическое окисление кремния.....	52
2.1. Кинетика окисления кремния	53
2.1.1. <i>Диффузионный контроль</i>	57
2.1.2. <i>Кинетический контроль</i>	61
2.2. Влияние ориентации на скорость окисления.....	61
2.3. Точечные дефекты в Si и SiO ₂ , генерируемые процессом окисления	64
2.4. Напряжения в окисле.....	67
2.5. Заряд в окисле.....	69
2.6. Перенос заряженных частиц окислителя	74

2.7. Управление скоростью окисления (окисление при высоком давлении).....	79
2.8. Влияние примесей на скорость окисления кремния.....	81
2.8.1. <i>Примесь в Si</i>	81
2.8.2. <i>Примесь в SiO₂</i>	84
2.8.3. <i>Примесь газовой фазы</i>	85
2.9. Практическая реализация процесса окисления	86
2.10. Свойства диэлектрических слоев.....	89
2.10.1. <i>Маскирующие (пассивирующие) слои</i>	91
2.10.2. <i>Оксинитрид кремния</i>	95
2.10.3. <i>Изолирующие слои</i>	98
Глава 3. Введение примесей и диффузия.....	101
3.1. Механизмы диффузии в твердом теле	105
3.1.1. <i>Кольцевой (обменный) механизм диффузии</i>	108
3.1.2. <i>Междоузельный механизм диффузии</i>	109
3.1.3. <i>Механизм вытеснения и краудинный механизм</i>	110
3.1.4. <i>Вакансионный механизм</i>	113
3.2. Самодиффузия	115
3.3. Уравнения диффузии.....	122
3.3.1. <i>Первый закон Фика</i>	122
3.3.2. <i>Второй закон Фика</i>	125
3.3.3. <i>Постоянные коэффициенты диффузии</i>	126
3.3.4. <i>Диффузия из постоянного (бесконечного) источника</i> ..	127
3.3.5. <i>Диффузия из переменного (ограниченного) источника</i> ..	129
3.4. Методы определения глубины залегания р–n-переходов.....	132
3.5. Решение уравнения диффузии для переменного значения коэффициента диффузии и экспериментальные методы его определения	135
3.6. Диффузия в поле градиента концентрации	144
3.6.1. <i>Эффект Киркендала</i>	145
3.6.2. <i>Анализ Даркена</i>	146
3.7. Диффузия, сопровождающаяся фазовыми превращениями ...	149
3.8. Дефекты кристалла и диффузионная проницаемость	154
3.9. Диффузия по границам зерен	158
3.10. Диффузия в поле напряжений.....	168
3.10.1. <i>Решение для очень малых времен</i>	170
3.10.2. <i>Решение для средних (промежуточных) времен</i>	175

3.11. Влияние электрического поля на диффузионные процессы в кристаллах	176
3.12. Радиационно-стимулированная диффузия	180
Глава 4. Эпитаксия	186
4.1. Эпитаксия из газовой фазы. Химическая кинетика	188
4.2. Кинетика процесса водородного восстановления. Лимитирующие стадии процесса	199
4.3. Легирование при получении эпитаксиальных слоев и полупроводниковых кристаллов водородным восстановлением из галогенидов	207
4.4. Автолегирование в процессе эпитаксиального роста	210
4.5. Подготовка пластин перед эпитаксией	212
4.6. Скрытые слои. Их влияние на эпитаксию	213
4.7. Эпитаксиальные дефекты	217
4.8. Анализ механизма эпитаксиального роста	219
4.9. Выбор оптимальной технологии	221
4.10. Технологическое оборудование	224
4.11. Технологические особенности эпитаксии полупроводниковых соединений A^3B^5	227
4.12. Получение эпитаксиальных слоев методом химических транспортных реакций	230
4.12.1. Проточные системы	231
4.12.2. Замкнутые системы	235
4.13. Жидкостная эпитаксия	236
4.14. Молекулярно-лучевая эпитаксия	237
4.15. Получение монокристаллических пленок кремния на изолирующих подложках	245
4.15.1. Кремний на сапфире (KHC)	245
4.15.2. Кремний на аморфной подложке	251
Глава 5. Литография	254
5.1. Роль литографических процессов в микроэлектронике	254
5.2. Резисты	257
5.3. Основные параметры фоторезистов	266
5.3.1. Разрешающая способность фоторезистов	266
5.3.2. Светочувствительность фоторезистов	270

5.3.3. Устойчивость фоторезистов к химическим воздействиям.....	271
5.3.4. Адгезия фоторезистов к подложке.....	274
5.4. Основные операции фотолитографического процесса	275
5.4.1. Формирование резистивного слоя на подложках	277
5.4.2. Предэкспозиционная сушка.....	280
5.4.3. Методы переноса изображений с фотошаблона на пластину.....	285
5.5. Технология изготовления литографических шаблонов	295
5.5.1. Контроль параметров фотошаблонов, основные виды дефектов и корректировка топологии фотошаблонов...	300
5.5.2. Технология формирования топологического рисунка на фотошаблоне	302
5.6. Элионные методы литографии.....	306
5.6.1. Электронно-лучевая литография.....	307
5.6.2. Рентгеновская и ионно-лучевая литография.....	313
Глава 6. Физические основы формирования тонких поликристаллических пленок.....	318
6.1. Теория гомогенного образования зародышей	319
6.2. Гетерогенное зародышеобразование	323
6.3. Влияние технологических параметров на структуру пленок	327
6.4. Методы нанесения тонких пленок в вакууме.....	329
Глава 7. Общие закономерности технологии интегральных микросхем.....	336
7.1. Технология биполярных ИМС	337
7.1.1. Формирование активных и пассивных компонентов ИС	338
7.1.2. Пример технологического процесса производства биполярных ИМС.....	341
7.1.3. Формирование коллектора	342
7.1.4. Формирование базы	347
7.1.5. Формирование эмиттера	351
7.1.6. Подготовка контактных площадок.....	353
7.1.7. Токи утечки между коллектором и эмиттером	355
7.1.8. Основные варианты электрической изоляции в технологии ИМС	358
7.1.8.1. Изоляция обратносмещенным р-п-переходом	358

7.1.8.2. Изоляция ИМС диэлектрическим слоем	363
7.1.8.3. Комбинированная изоляция.....	366
7.2. Технологические особенности формирования МДП-структур и ИМС на их основе.....	367
7.2.1. Физика работы МДП-транзисторов	368
7.2.2. Базовый технологический процесс формирования МДП-ИМС.....	369
7.2.3. Толстооксидные МОП-ИМС	373
7.2.4. Технология МОП-ИМС с кремниевым затвором.....	374
7.2.5. Особенности МДП-технологии с многослойным подзатворным диэлектриком	377
7.3. Изопланарная технология.....	379
Глава 8. Сборка и контроль качества полупроводниковых приборов и ИМС	383
8.1. Разделение пластин и подложек	383
8.2. Методы сборки.....	386
8.2.1. Пайка.....	386
8.2.2. Сварка.....	390
8.2.3. Склеивание	391
8.3. Монтаж кристаллов и плат	391
8.4. Присоединение электродных выводов.....	392
8.5. Герметизация полупроводниковых приборов и ИМС в корпусах	397
8.6. Контроль качества сборки	399
8.6.1. Контроль качества сварных и паяных соединений.....	399
8.6.2. Контроль герметичности корпусов	401
8.7. Контроль качества полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники	402
8.7.1. Производственный контроль качества	402
8.7.2. Контроль качества готовых изделий.....	404
Глава 9. Новые перспективные технологии	406
Рекомендуемая литература	410
Приложение	415

Список сокращений

ад-атомы (ад-атомы) – адсорбированные атомы
БИС – схема большого уровня интеграции
г.ц.к. – гранецентрированный кубический
ДОБЭ – дифракция отраженных быстрых электронов
ИМС – интегральные микросхемы
ИС – интегральные схемы
КИД – коллекторная изолирующая диффузия
КМОП – комплементарный металлооксидный полупроводник
КНИ – кремний на изоляторе
КНС – кремний на сапфире
МАОП – металл-алюминий-оксид-полупроводник
МДП – металл-диэлектрик-полупроводник
МИС – схема малого уровня интеграции
МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия
МНОП – металл-нитрид-оксид-полупроводник
МОП – металл-оксид-полупроводник
МРС – магнетронная распылительная система
о.ц.к. – объемноцентрированный кубический
ОДУ – окислительные дефекты упаковки
ОПЗ – область пространственного заряда
ПГС – парогазовая смесь
ПФО – первичный фотооригинал
РСД – радиационно-стимулированная диффузия
СБИС – схема сверхбольшого уровня интеграции
ТПИ – твердые планарные источники
УСБИС – схема ультрасверхбольшого уровня интеграции
ФЛ – фотолитография
ФР – фоторезист
ФШ – фотошаблон
ЭЛЛ – электронно-лучевая литография
ЭОС – электронная оже-спектроскопия
ЭПИК-процесс – EPIC-process – технология ИС с эпитаксиально-планарной изоляцией
ЭФШ – эмульсионный фотошаблон

Предисловие

Полупроводниковая электроника относится к одной из самых молодых, быстро развивающихся отраслей науки и техники. Вот уже многие десятилетия (рис. 1) микроэлектроника развивается по близкому к экспоненциальному закону и достигла такого уровня, которого другие области науки добиваются столетиями.

Между тем отсчет основных этапов развития полупроводниковой электроники можно начинать с 23 декабря 1947 года, когда сотрудниками лаборатории «Белл Телефон» (США) Джоном Бардиным и Уолтом Браттейном, работавшими в группе Уильяма Шокли, впервые был создан германиевый транзистор с точечными переходами. И этот кусочек полупроводника с двумя приваренными золотыми проволочками был способен генерировать и усиливать электрические сигналы. Изобретение транзисторов явилось знаменательной вехой в истории развития электроники. Не случайно его авторы: Джон Бардин, Уолтер Браттейн и Уильям Шокли – в 1956 году были удостоены Нобелевской премии по физике.

Однако нестабильность свойств первых транзисторов побуждала исследователей искать другие способы изготовления полупроводниковых приборов, и в 1950 году был изготовлен первый плоскостной германиевый транзистор с выращенной по Чохральскому р–n–р-структурой. Подобные транзисторы на кремниевой основе из-за больших сложностей роста монокристаллов были получены лишь четыре года спустя (1954 г.).

Очередной этап повышения производительности и улучшения параметров дискретных приборов был связан со сплавной технологией, позволившей в 1953 году изготовить первые германиевые сплавные транзисторы с относительно тонкой (около 5 мкм) базой.

Но неудовлетворенность контролем технологических операций и здесь преследовала исследователей. И уже в 1958 году по диффузионной технологии была получена первая партия кремниевых транзисторов с мезаструктурой, названной так потому, что поперечное сечение мезаструктуры напоминает плоскогорье (от испанского слова *mesa* – плато). Метод диффузии выгодно отличался от сплавления и выращивания тем, что позволял на порядок увеличить точность задания нужной толщины базовой области и перейти к групповому способу производства биполярных транзисторов.

Завершающим этапом формирования современного транзистора и предвестником интегральных микросхем (ИМС) явилось создание в 1959 году планарной технологии (от англ. *planar* – плоский). Своим возникновением эта технология прежде всего обязана изолирующему слою SiO_2 , который научились выращивать на поверхности кремниевой пластины, и использованию фотолитографического процесса для формирования топологического рисунка заданной конфигурации. Теперь с помощью вскрываемых в диоксидной пленке окон представилась возможность одновременного формирования на пластине большого количества полупроводниковых приборов (в том числе функционально отличающихся) с прецизионным контролем элементов структуры. Проведённые на этом этапе изыскательские работы позволили разделить транзисторы на униполярные, или полевые, где использовались носители одного знака, и биполярные (разнополярные носители: электроны и дырки). Результатом всего этого явилось то,

что современный транзистор по всем параметрам так же мало походит на свою первую модель, как современный авиалайнер на «этакжерку» братьев Райт.

Новейшими достижениями в области физики полупроводников и соответствующих технологий была подготовлена почва для конструктивного объединения дискретных приборов в единый функциональный блок. В результате в 1959 году на смену единичному прибору пришёл миниатюрный блок активных (диоды, транзисторы) и пассивных (резисторы, конденсаторы) элементов, способный выполнять определенные схемные функции. Идея монолитной микросхемы, предложенная и запатентованная в 1960 году Робертом Нойсом, стала переломной в развитии полупроводниковой электроники. Именно она заложила фундамент развития ИМС сначала на биполярных, а затем на полевых транзисторах и их комбинациях.

Настоящую революцию вызвала эпитаксиальная технология, начавшая свое развитие с 1960 года. Эпитаксиальное наращивание слоев полупроводника позволило создавать не только многоярусные ИМС, но и транзисторы с тонкой базой и низким (за счет скрытых слоев) сопротивлением коллектора, рассчитанные на высокие частоты и большие рассеиваемые мощности. Началась гонка за повышением степени интеграции. Ведь только большая компактность элементов интегральных схем (ИС) может привести к снижению их стоимости в расчете на один логический элемент, повышению быстродействия приборов и, следовательно, к увеличению скорости передачи информации.

С этого момента технология изготовления интегральных схем непрерывно совершенствовалась от схем малого (МИС) и среднего (СИС) уровней интеграции до схем большого (БИС), сверхбольшого

(СБИС) и ультрасверхбольшого (УСБИС) уровней интеграции (рис. 1). В настоящее время наиболее высокие уровни интеграции реально выпускаемых пятислойных СБИС типа Pentium достигают 3,5 миллиона транзисторов на площади кристалла 400 мм^2 . Такой рост интеграционных процессов может протекать лишь в условиях циклического обновления практически всего технологического оборудования.

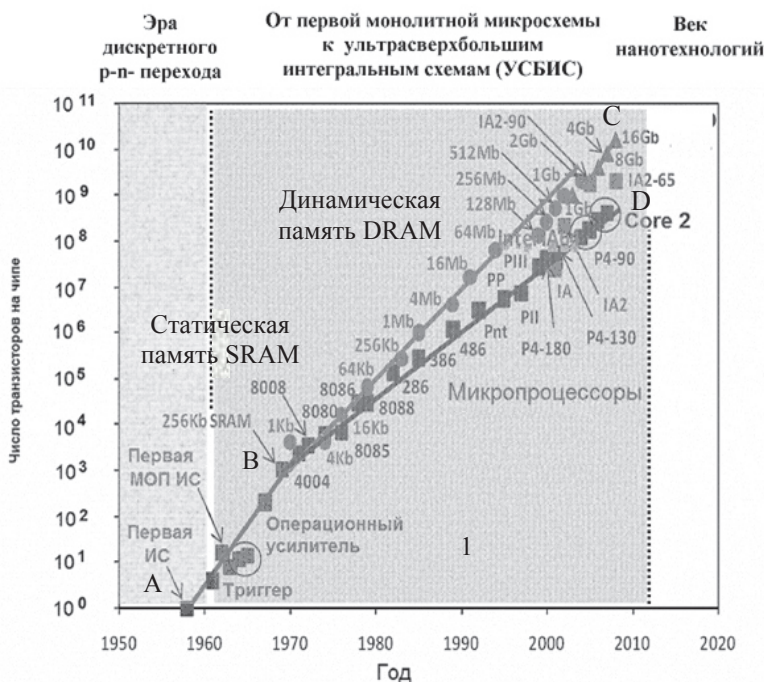


Рис. 1. Динамика развития технологии изготовления полупроводниковых структур: участок АВ соответствует развитию первых интегральных схем вплоть до микросхем статической оперативной памяти с произвольным доступом (SRAM); ВС характеризует совершенствование технологии производства модулей динамической памяти с произвольным доступом (DRAM); BD – развитие микропроцессорной техники

Замедление роста степени интеграции, отмеченное переломом прямой на рис. 1 в окрестности 1970 года, связано с резко возросшей сложностью разрабатываемой аппаратуры и изготовления самих кристаллов СБИС. Кроме того, возникли и фундаментальные физические ограничения. Если для активных транзисторных структур эти ограничения преодолеваются разработкой приборов на новых физических принципах (например, МОП-транзисторов), то для межсоединений пока ничего существенного предложить не удалось.

Задача межсоединений с современной точки зрения представляет собой практически непреодолимую проблему на пути дальнейшего повышения степени интеграции, поскольку с увеличением числа дискретных элементов ИС возрастает и доля площади, занимаемой межсоединениями. Увеличение числа уровней разводки (например, до 10...12) является крайне сложной технической задачей. Кроме того, такие технические решения приведут к резкому снижению быстродействия из-за паразитной емкости токоведущих дорожек и надежности за счет большого числа межуровневых переходов, трещин на перегибах, заполнения отверстий, уменьшения сечений, электропереноса («тирания межсоединений»). Поэтому основу современного конструирования ИМС составляют двух-, трёх-, реже пятиуровневые разводки.

Развитие современной электроники, идущей по пути уменьшения размеров устройств, подошло к своему естественному экономическому и технологическому барьеру, когда размер устройства уменьшается незначительно, зато экономические затраты возрастают экспоненциально. Нанотехнология – следующий логический шаг развития электроники и других наукоёмких производств.

Нанoeлектроника базируется на результатах фундаментальных исследований атомных процессов в полупроводниковых структурах пониженной размерности. Весьма перспективным может оказаться переход к молекулярной электронике, то есть использованию отдельных молекул в качестве усилителей, преобразователей или ячеек хранения информации. Такой подход даст возможность, во-первых, значительно увеличить быстродействие приборов, во-вторых, уменьшить их размеры до десятков ангстрем.

Рассматриваемые технологии позволят значительно уменьшить габариты устройств наблюдения и регистрации, энергопотребление, использовать преимущества массового производства в микро- и нанoeлектронике ближайшего будущего.

Изготовление дискретных полупроводниковых приборов и ИМС требует выполнения большого числа отдельных сложных, взаимосвязанных и последовательных операций формирования их структуры. При этом используется несколько основных этапов, повторяющихся практически без логических изменений во всех процессах, независимо от типа структурной технологической схемы. Это:

- получение исходных монокристаллов и подложек;
- выращивание эпитаксиальных, диэлектрических и металлических пленок;
- формирование диффузионных профилей и р–n-переходов;
- формирование рисунков, обеспечивающих воспроизведение топологии ИМС на поверхности пластин;
- сборка и монтаж ИМС.

Физические основы технологии этих процессов изложены в соответствующих разделах настоящего пособия.

Глава 1

Рост кристаллов и подготовка подложек

1.1. Выращивание монокристаллов. Роль кислорода

Кристаллизация из расплавов (под которой будем понимать кристаллизацию из расплава, незначительно отличающегося по составу от кристаллизующейся фазы) – один из основных методов повышения чистоты веществ, выращивания монокристаллов и их легирования. Из монокристаллов получают подложки и пластины для создания структур и изготовления приборов и ИС. Качество монокристаллов в значительной степени определяет свойства изготовленных на их основе полупроводниковых устройств. Поэтому разработка технологии получения монокристаллов с заданными свойствами – чрезвычайно важная задача. Одновременно с этим решается проблема получения монокристаллов больших диаметров с заданными свойствами для снижения стоимости интегральных схем.

В настоящее время наибольшее применение находят монокристаллы элементарных полупроводников (Si, Ge и т. д.). Вместе с тем существует потребность в монокристаллах полупроводниковых соединений и твердых растворах на их основе, используемых при изготовлении многих разновидностей приборов, выпускаемых иногда в небольшом количестве. Подавляющее большинство дискретных по-

полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов, резисторов, тиристоров, стабилитронов и многих других) и ИМС создаются на базе кремниевых, а в последнее время – и арсенид-галлиевых пластин.

Выращивание монокристаллов из поликристаллического материала высокой степени чистоты представляет собой первую важную стадию получения совершенного полупроводникового материала. В настоящее время технология выращивания монокристаллов с очень низкой плотностью дефектов хорошо отработана в промышленном масштабе.

Среди разнообразных способов получения монокристаллов наиболее признанным из-за практической целесообразности оказались метод Чохральского (или тигельный метод) и метод плавающей зоны (бестигельный метод). Кроме того, разработаны более совершенные методы выращивания кристаллов контролируемой формы, в частности в виде лент.

При выращивании по Чохральскому, например, монокристаллического Si, куски поликристаллического кремния помещают в кварцевый тигель (рис. 2а), который, в свою очередь, помещается в графитовый нагреватель. Для расплавления Si и поддержания заданного температурного режима используется резистивный или высокочастотный резистивный нагрев. В плавильной камере поддерживается контролируемая атмосфера (обычно аргон), инертная по отношению к кремнию и другим контактирующим материалам.

В расплав погружают монокристаллическую затравку требуемой ориентации, которую затем вытягивают с контролируемой скоростью. Затравка и тигель обычно вращаются в противоположные стороны, что обеспечивает радиальную однородность температурного поля, а также способствует однородности растущего кристалла.

В монокристаллах Si, выращенных этим методом, содержится большое количество кислорода, попадающего в кристалл вследствие медленного растворения тигля из двуокиси кремния, в котором находится расплавленный кремний.

В методе бестигельной зонной плавки (рис. 2b) превращение поликристаллического стержня в монокристалл обеспечивается перемещением расплавленной зоны от одного конца стержня к другому. При этом первоначальная расплавленная зона формируется в контакте с монокристаллической затравкой.

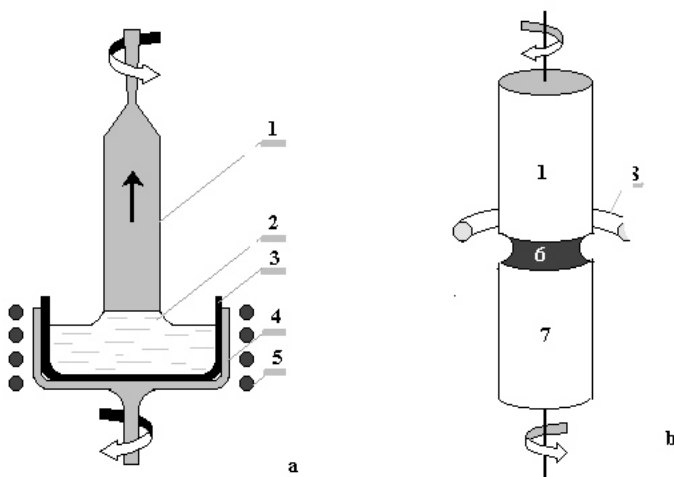


Рис. 2. Схемы выращивания кристалла методами Чохральского (а) и бестигельной зонной плавки (б): 1 – монокристалл; 2 – расплав; 3 – контейнер; 4 – подставка; 5 – нагреватель; 6 – расплавленная зона, перемещающаяся сверху вниз; 7 – кристалл, подлежащий переработке; 8 – высокочастотный индуктор

Расплавленная зона образуется и поддерживается за счет индукционного нагрева. Катушка индуктора охватывает поликристаллический стержень, а перемещение расплавленной зоны вдоль стержня

(вверх или вниз) обеспечивается либо движением индуктора относительно стержня, либо движением стержня вместе с затравкой относительно индуктора.

Кристаллы, полученные бестигельной зонной плавкой, отличаются от выращенных по Чохральскому кристаллов более низким содержанием кислорода. Причина этого ясна: нет непосредственного контакта расплавленного кремния с кварцевым стеклом. По этой же причине исключается загрязнение растущего кристалла примесями из материала контейнера.

Удельное сопротивление кристаллов, выращенных по методу Чохральского, редко превышает величину 25 Ом·см вследствие загрязнения кислородом и другими примесями из материала тигля. Удельное сопротивление кристаллов, выращенных по методу бестигельной зонной плавки, может изменяться в широких пределах, достигая величины $3 \cdot 10^4$ Ом·см при выращивании в вакууме.

Причина столь разительного отличия заключается в том, что кислород, являясь технологической примесью, приводит к:

- формированию донорных уровней в запрещенной зоне Si;
- появлению дефектов за счет образования кислородных преципитатов (распад пересыщенных твердых растворов Si–O).

Причем преципитация наблюдается только в том случае, если концентрация кислорода превышает предел растворимости, оцениваемый значением $6,4 \cdot 10^{17} \dots 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при температуре затвердевания (рис. 3).

Несмотря на это, кислород не дает существенного вклада в результирующую концентрацию легирующих примесей в умеренно легированных пластинах, используемых для кремниевых ИС, поскольку электрическую активность проявляют только 1...5 % атомов кислоро-

да в Si. Основное же количество атомов (95...99 %) является электрически нейтральным и расположено в междоузлиях.

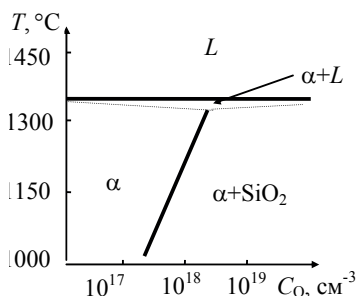


Рис. 3. Солидус в кремниевом угле системы кремний-кислород

Столь высокая суммарная концентрация кислорода с успехом может быть использована для нейтрализации других неконтролируемых электрически активных примесей. Действительно, при температурах, сопутствующих процессу изготовления ИС, кислород может выпадать из твердого раствора,

образуя места активного стока для других примесей (эффект геттерирования). Если места выпадения кислорода из твердого раствора находятся в активной части прибора, то его характеристики могут ухудшаться. С другой стороны, если места стока удалены от активных участков, они могут действовать как геттерирующие центры для нежелательных примесей, собирая их из электрически активных областей и тем самым улучшая свойства прибора.

Мы отметили, что в выращенных по Чохральскому кристаллах около 95...99% атомов кислорода находится в межузельном положении. В этом состоянии концентрация кислорода может быть определена по линии поглощения в инфракрасной области спектра на длине волны, соответствующей 1106 см^{-1} . Остаток кислорода (1...5%, что соответствует приблизительно $10^{14} \text{ атом/см}^3$) объединяется в комплексы, подобные SiO_4 . Такая конфигурация атомов действует как донор, изменяя удельное сопротивление кристалла за счет интенсивного легирования. Эти комплексы нестабильны при $t > 500 \text{ }^\circ\text{C}$, но

очень быстро формируются в диапазоне температур 400...500 °С. Причем скорость их образования пропорциональна четвертой степени концентрации кислорода.

Кислород может объединяться и с акцепторными примесями, создавая второй тип донорных комплексов. При 700 °С этот тип доноров образуется очень медленно ($2 \cdot 10^{14}$ донор/(ч·см³)). Поэтому в балансе донорной примеси преобладает процесс растворения низкотемпературных доноров, что позволяет в итоге снизить концентрацию кислородных комплексов. Все это указывает на то, что в технологическом процессе формирования приборов очень важно избегать длительной термической обработки при 400...500 °С.

1.2. Роль диффузионных процессов при направленной кристаллизации. Распределение примеси в расплаве

Современная промышленная микроэлектроника является основным потребителем полупроводниковых пластин с широчайшим диапазоном электрических свойств. Это предопределяет необходимость получения легированных монокристаллов. Рассмотренные выше методы направленной кристаллизации широко используются в технологии полупроводников для очистки кристаллических веществ, выращивания и легирования монокристаллов. Несмотря на малую производительность, они обеспечивают глубокую очистку от следов примесей. Сущность этого метода заключается в неодинаковой растворимости легирующего вещества в твердой и жидкой фазах. На рис. 4 показаны фрагменты равновесных диаграмм состояния вблизи чистого полупроводникового вещества.

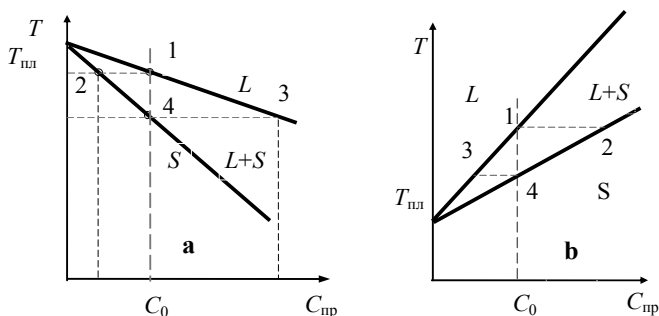


Рис. 4. Фрагмент диаграммы состояния полупроводник – примесь вблизи чистого полупроводникового вещества при значениях равновесного коэффициента распределения $K_0 < 1$ (а) и $K_0 > 1$ (б). Цифрами обозначены составы равновесных фаз в начале (1 и 2) и в конце (3 и 4) кристаллизации

В небольшом интервале температур и концентраций линии ликвидуса и солидуса могут быть приняты прямолинейными. Тогда возможны два случая влияния примесей на температуру плавления $T_{пл}$ чистого вещества: они либо понижают (наиболее общий случай), либо повышают $T_{пл}$. В этом случае отношение равновесных концентраций примеси в твердой C_S и жидкой C_L фазах при любых температурах будет величиной постоянной:

$$K_0 = C_S / C_L = \text{const.} \quad (1.1)$$

Эта величина получила название *равновесного коэффициента распределения*. Равновесным он называется потому, что отражает состав фаз на равновесной диаграмме состояния, то есть при скорости кристаллизации, стремящейся к нулю.

Из приведенного рисунка следует, что при $K_0 < 1$ выпадающая твердая фаза содержит меньше примеси, чем исходный расплав, из которого идет кристаллизация (сравните точки 1 и 2 или 3 и 4). Именно в этом и заключается сущность кристаллизационных методов очистки.

Если $K_0 < 1$, то избыток примеси, выделяющейся на движущемся фронте кристаллизации, накапливается перед ним из-за недостаточной диффузионной подвижности примесных атомов в жидкой фазе или недостаточного перемешивания расплава. Толщина расплавленного слоя, в пределах которого происходит накопление примеси и ее диффузионный отвод в перемешиваемый объем расплава, называется толщиной диффузионного слоя и обычно обозначается буквой δ . При $K > 1$ происходит обеднение диффузионного слоя примесью, поток которой направлен в противоположность первому случаю к поверхности кристалла.

Необходимо выделить и другое важное следствие, связанное с ограниченностью диффузионных процессов в расплаве – это формирование области концентрационного переохлаждения перед фронтом кристаллизации. На рис. 5с приведена схема возникновения концентрационного переохлаждения. Она построена по соответствующим точкам рис. 5 а,b. Определим область концентрационного переохлаждения. Пусть реальный концентрационный профиль при $K_0 < 1$ соответствует рис. 5b. Тогда по соответствующим точкам этого рисунка мы можем найти на реальной диаграмме состояния равновесные температуры в соответствующих точках диффузионной области расплава. Результат этого поиска представим в виде графика $T = f(X_L)$ (рис. 5с). Однако реальная температура изменяется в пределах диффузионной зоны не по параболическому, а по линейному закону с температурным градиентом $G = dT / dX_L$. Так что пространственные области, расположенные между равновесными и реальными температурными кривыми, и представляют собой области концентрационного переохлаждения.

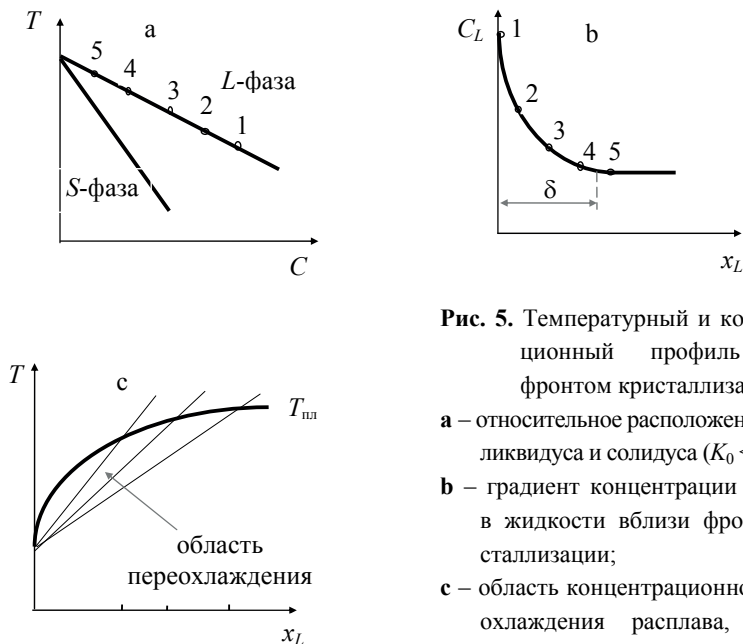


Рис. 5. Температурный и концентрационный профиль перед фронтом кристаллизации:

- a** – относительное расположение линий ликвидуса и солидуса ($K_0 < 1$);
- b** – градиент концентрации примеси в жидкости вблизи фронта кристаллизации;
- c** – область концентрационного переохлаждения расплава, ограниченная линиями ликвидуса $T_{пл}$ и градиента температуры в расплаве dT/dx

Видно, что протяженность переохлажденного слоя сильно зависит от температурного градиента расплава G вблизи фронта кристаллизации: чем меньше G , тем протяженнее эта область.

Повышенную склонность к концентрационному переохлаждению проявляют сильно легированные расплавы. Для его подавления, наряду с разумным повышением G , создают благоприятные условия для более интенсивного отвода примеси из диффузионной зоны путем интенсивного перемешивания расплава и снижения скорости роста кристалла.

Концентрационное переохлаждение служит основной причиной невозможности получения качественных монокристаллов при повы-

шенных скоростях роста. Оно несет ответственность за бездиффузионную кристаллизацию и дендритный механизм роста, снижает эффективность очистки, приводит к искривлению фронта кристаллизации, ячеистой структуре («соты»), зарождению избыточных центров кристаллизации, механическому захвату примесей и неоднородности их распределения.

С другой стороны, большие температурные градиенты на фронте кристаллизации могут полностью прекратить процесс роста кристалла и даже привести к подплавлению последнего, так как большие температурные градиенты нуждаются в интенсивном теплоотводе к расплаву и теплоотводе через затравку от кристалла, что не способствует стабилизации фронта кристаллизации. Оптимальный режим обычно подбирается экспериментальным путем.

Равновесный коэффициент распределения, базирующийся на фазовой диаграмме состояния, определен нами соотношением вида C_S / C_L и относится к системам с бесконечно малой скоростью кристаллизации. В условиях реального процесса концентрация легирующей примеси на фронте кристаллизации отличается от объемной (за пределами диффузионного слоя), и это отличие тем сильнее, чем больше скорость кристаллизации V и меньше интенсивность перемешивания расплава. Следовательно, в реальных условиях роста, при $K_0 < 1$, осаждение твердой фазы идет из более насыщенной примесью диффузионной области расплава, непосредственно примыкающей к фронту кристаллизации.

В этих условиях реальный коэффициент распределения $K'_{эф}$, называемый обычно эффективным, должен отличаться от равновесного и лежать в пределах $K_0 < K'_{эф} < 1$. Связь между ними выражается уравнением Бартона–Прима–Слихтера:

$$K_{\text{эф}} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp\left(-\frac{\delta V}{D}\right)}, \quad (1.2)$$

где V – скорость кристаллизации, соответствующая скорости роста монокристаллического слитка, см/с; δ – толщина диффузионного слоя, см; D – коэффициент диффузии примеси в расплаве, см²/с.

Анализ этого уравнения показывает, что коэффициент распределения изменяется непрерывно от $K_{\text{эф}} = K_0$ при малых скоростях роста кристаллов ($V \rightarrow 0$), до $K_{\text{эф}} = 1$ при больших скоростях роста ($V \rightarrow \infty$).

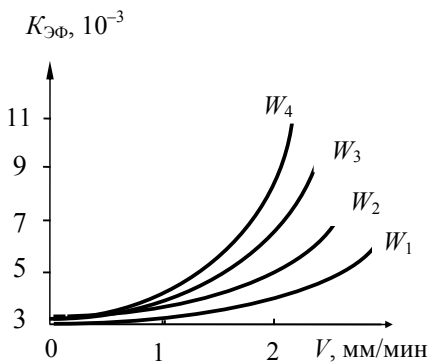


Рис. 6. Зависимость $K_{\text{эф}}$ от скорости кристаллизации V .

Скорость вращения кристалла $W_1 > W_2 > W_3 > W_4$, об/мин

На практике обычно предпочтение отдают не уравнению (1.2), а семейству кривых (рис. 6), построенных в координатах $K_{\text{эф}}$ от V для различных условий перемешивания расплава (обычно оцениваемых по скорости вращения кристалла W , об/мин).

Связь между $K_{\text{эф}}$ и K_0 широко используется на практике для получения равномерно легированных кристаллов, о чем более подробно будет сказано в следующем разделе.

1.3. Распределение примеси в кристаллах

1.3.1. Направленная кристаллизация

Идеализируем нашу систему, введя некоторые допущения, впервые сформулированные Пфаном:

1. Процессами диффузионного перераспределения компонентов в твердой фазе можно пренебречь, то есть коэффициент диффузии компонентов в твердой фазе $D_S = 0$.

2. Выравнивание состава в жидкой фазе происходит мгновенно, то есть эффективный коэффициент диффузии D_L в жидкой фазе стремится к бесконечности. Это условие обычно называют условием полного перемешивания жидкой фазы.

3. Коэффициент распределения $K = \text{const}$, что справедливо в области малых концентраций и малых скоростей кристаллизации.

4. При плавлении и кристаллизации объем материала не изменяется, то есть предполагается, что плотности жидкой и твердой фаз равны.

5. Отсутствует взаимодействие расплава с газовой фазой и материалом контейнера, то есть система изолирована и в ней нет летучих и диссоциирующих компонентов.

С учетом этих пфановских приближений и проведем анализ процесса направленной кристаллизации. Рассмотрим любую произвольную двухкомпонентную систему полупроводник-примесь, обладающую взаимной растворимостью в жидком и твердом состояниях.

Пусть:

C_L – концентрация примеси в жидком состоянии, % по массе;

C_S – концентрация примеси в кристалле на фронте кристаллизации;

M – количество кристаллизующейся жидкости.

Тогда если масса жидкости в фиксируемый момент времени соответствует m , то количество примесного вещества, сосредоточенного в этом расплаве, легко находится из уравнения

$$m_{\text{пр}} = C_L m. \quad (1.3)$$

При бесконечно малом понижении температуры концентрация легирующего вещества в расплаве изменится на dC_L и станет равной $(C_L - dC_L)$, а масса расплава понизится до значения $(m - dm)$. Учитывая, что уменьшение массы жидкости на dm сопровождается эквивалентным увеличением массы твердого вещества, нетрудно составить уравнение материального баланса:

$$(C_L - dC_L)(m - dm) + C_S dm = C_L m, \quad (1.4)$$

учитывающего, что вся примесь $(C_L m)$ исходной жидкой системы в процессе понижения температуры перераспределяется между твердой $(C_S dm)$ и жидкой $(C_L - dC_L)(m - dm)$ фазами.

Отсюда, пренебрегая бесконечно малой второго порядка, получим

$$\frac{dm}{m} = \frac{dC_L}{C_S - C_L},$$

или, с учетом $K = C_S / C_L$,

$$\frac{dm}{m} = \frac{dC_L}{(K - 1)C_L}. \quad (1.5)$$

После интегрирования в пределах от начальных значений ($m = m_0$) и $(C_L = C_0)$ до конечных значений m и C_L и последующих простых преобразований с учетом $C_L = C_S / K$, получим

$$C_S = K C_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{K-1}. \quad (1.6)$$

Если к тому же учесть, что вся исходная масса расплава m_0 перераспределена между жидкой m и твердой m_s частями системы ($m = m_0 - m_s$), то

$$C_s = K C_0 (1 - g)^{K-1}, \quad (1.7)$$

где доля закристаллизовавшейся массы $g = m_s / m_0$.

Мы получили обобщенное уравнение, справедливое для любых значений K . Графическая иллюстрация этого уравнения показана на рис. 7. Видно, что при $K < 1$ примесь отесняется к хвостовой части кристалла, при $K > 1$ – к затравке.

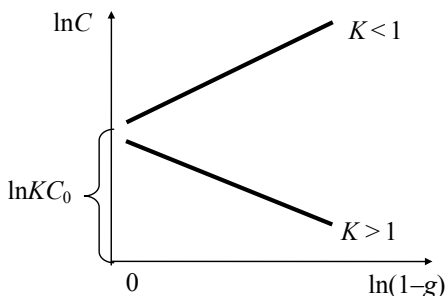


Рис. 7. Распределение примеси в кристалле при его выращивании по Чохральскому

Описывая характер распределения примеси при направленной кристаллизации, найденное уравнение позволяет по углу наклона прямой, построенной в координатах $(\ln C_s; \ln(1-g))$, численно определить коэффициент распределения K , а по отсекаемому от оси ординат отрезку – концентра-

цию примеси в исходном расплаве C_0 либо продублировать K . При этом следует иметь в виду, что при реальных скоростях кристаллизации под K следует понимать $K_{эф}$.

Если коэффициент распределения отличен от единицы, то стандартным способом невозможно добиться равномерного распределения примеси вдоль оси монокристалла: при $K < 1$ концентрация примесного вещества увеличивается от затравки к хвостовой части кристалла, при $K > 1$ – в обратном направлении.

Между тем, если монокристалл предназначен для создания подложек *n*- или *p*-типов, то возникает острая необходимость в равномерном их легировании по всему объему. Существует несколько способов выравнивания концентрации вдоль слитка. Одни из них предполагают однократное или многократное прохождение расплавленной зоны на установках бестигельной зонной плавки (зонное выравнивание), другие – подпитку расплава более чистым ($K < 1$) или более легированным ($K > 1$) полупроводниковым материалом. Широкое распространение получил и способ выращивания монокристалла с переменной скоростью, которая контролируется ЭВМ. Сущность этого метода заключается в том, что $K_{\text{Эф}}$ зависит от скорости роста кристалла V . Так что, постепенно уменьшая V в процессе роста, уменьшают эффективный коэффициент распределения, сглаживая тем самым тенденцию роста C_S в слитке при $K < 1$.

1.3.2. Зонная плавка

Рассмотрим распределение примеси в кристалле после однократного прохождения расплавленной зоны через равномерно легированный до концентрации C_0 слиток длиной L с постоянной площадью сечения s (рис. 8). При этом, как и ранее, будем полагать, что диффузия в твердой фазе практически отсутствует, а в расплавленной зоне происходит полное перемешивание.

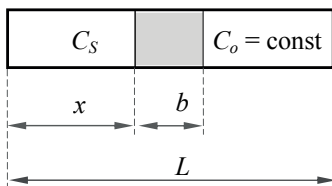


Рис. 8. Схема процесса зонной плавки

Пусть расплавленная зона шириной b , начало которой находится на расстоянии x от левого торца слитка, переместится на бесконечно малое расстояние dx вправо. Если в

процессе перемещения ширина зоны остается постоянной, то баланс примесного вещества определится его поступлением в зону с расплавленным объемом sdx в количестве sC_0dx (правая граница), удалением из расплава в виде такого же объема закристаллизовавшегося твердого раствора в количестве sC_Sdx и накоплением примесного вещества в расплавленной зоне в количестве

$$sbdC_L = sC_0dx - sC_Sdx, \quad (1.8)$$

где dC_L – изменение концентрации примесного вещества в расплаве в результате перемещения зоны на расстояние dx .

Проведем простейшие преобразования уравнения (1.8), помня, что $C_S = KC_L$:

$$bdC_L = (C_0 - KC_L)dx. \quad (1.9)$$

Интегрирование в пределах от 0 до x и от C_0 до C_L дает:

$$-\frac{Kx}{b} = \ln \frac{C_0 - KC_L}{C_0(1-K)}, \quad (1.10)$$

откуда

$$KC_L = C_0 - C_0(1-K)e^{-\frac{Kx}{b}}, \quad \text{или} \quad C_S = C_0 \left[1 - (1-K)e^{-\frac{Kx}{b}} \right]. \quad (1.11)$$

Представленное уравнение является обобщенным, справедливым для любых значений K . Но оно оказывается оправданным лишь на участке кристалла от $x = 0$ до $x = L - b$, где L – длина кристалла.

Действительно, когда граница кристаллизации находится в точке $x = L - b$, через границу плавления прекращается всякое поступление материала, и дальнейшее движение зоны сопровождается сокращением объема расплава. Так что, начиная с этой точки, кристаллизация расплава происходит по схеме нормальной направленной кристаллизации, и соответствующее распределение примеси на послед-

нем участке описывается зависимостью (1.7), где в качестве C_0 должна быть взята величина $C_L(L - b)$, определяемая по уравнению (1.11). Обычно это уравнение не используют для определения K , так как b , в отличие от остальных параметров, не может быть строго зафиксированным.

Рассмотрим другой широко используемый на практике вариант зонной плавки, когда отсутствующая в исходном кристалле примесь вводится в расчетном количестве в расплавленную зону. Ее концентрация вдоль монокристаллического слитка при однократном варианте изменяется в соответствии с уравнением

$$C_S = KC_i e^{\frac{Kx}{b}}, \quad (1.12)$$

где C_i – концентрация введенной в расплавленную зону примеси на старте перемещения.

Справедливость (1.12) не должна вызывать сомнения, поскольку в исходном уравнении (1.8) концентрация рассматриваемой примеси C_0 в кристалле равна нулю, и выражение (1.9), представленное в виде

$$\int_0^x \frac{dx}{b} = - \int_{C_i}^{C_L} \frac{d(C_0 - KC_L)}{C_0 - KC_L}, \quad (1.13)$$

после интегрирования приводит к известному (1.12) результату.

Мы познакомились с важнейшими методами очистки, роста и легирования полупроводниковых материалов. При этом указали, что для повышения выхода материала с равномерным распределением примеси по длине используют различные варианты воздействия на систему (зонное выравнивание, подпитка расплава твердой, жидкой или паровой фазой).

Иногда при получении легированных монокристаллов в расплав одновременно вводят примесь донора и акцептора, которые электрически компенсируются, снижая время жизни носителей заряда.

1.4. Подложки для дискретных полупроводниковых приборов и ИМС. Технология их обработки

1.4.1. Механическая обработка

Механическая обработка монокристаллических слитков является обязательной операцией, предшествующей разделению слитков на пластины. Вначале отрезаются затравочная, хвостовая и те части слитка, удельное сопротивление которых выходит за рамки существующих допусков.

На следующем этапе производится калибровка (обдирка) боковой поверхности слитков до требуемого стандартного размера. Это связано с тем, что диаметр выращенных слитков всегда немного превышает стандартный, так как его автоматический контроль в процессе роста не может обеспечить допуск требуемой величины. Кроме того, невозможно вырастить слитки идеально круглой формы. На практике их обдирка до необходимого диаметра осуществляется на специальных токарных станках с помощью перемещающихся алмазных резцов. При этом вращается как обрабатываемый кристалл, так и охлаждаемый (водой или специальным раствором) резец.

Пластины точного диаметра необходимы для многих видов технологического оборудования, что служит основой для конструирования различных типов технологических оснасток.

1.4.2. Ориентация слитков

Перед резкой слитка на пластины необходимо произвести его ориентацию, то есть установить величину и направление отклонения его торца от заданной кристаллографической плоскости. Ориентация может быть осуществлена двумя методами:

- рентгеновским (дифрактометрическим и Лауэ);
- оптическим, называемым еще методом световых фигур.

Рентгеновский метод ориентации основан на особенности рассеяния рентгеновских лучей атомами кристаллической решетки. При падении пучка параллельных монохроматических лучей с длиной волны λ под углом скольжения θ к поверхности торца слитка, пучок отражается под тем же углом только в том случае, если свободная поверхность совпадает с соответствующей кристаллографической плоскостью с межплоскостным расстоянием d . Здесь кристалл рассматривается как совокупность параллельных атомных плоскостей. Математическое выражение этих требований может быть представлено уравнением Вульфа–Бреггов

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.14)$$

в котором n -порядок отражения, равный целому положительному числу ($n = 1, 2, 3, \dots$), обычно принимают равным 1.

Практически ориентация слитка осуществляется следующим образом (рис. 9). Кристалл жестко закрепляется на приборном столике с гониометрической головкой. На торец слитка под углом θ направляется монохроматический рентгеновский луч, и в плоскости отражения с помощью счетчика Гейгера определяется интенсивность отраженных лучей. Она должна быть максимальной, если плоскость торца слитка в точности совпадает с искомой кристаллографической

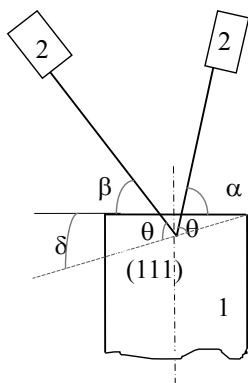


Рис. 9. К определению кристаллографической ориентации слитков рентгеновским дифрактометрическим методом: 1 – слиток; 2 – счетчик Гейгера; 3 – рентгеновская трубка

плоскостью, например (111). Поскольку подобного совпадения при грубой предварительной резке слитка (удаление хвостовой части кристалла) достичь не удастся, слиток покачивают в плоскости отражения, добиваясь максимальной интенсивности отраженных лучей. Все необходимые перемещения слитка обеспечиваются специальной приставкой в рентгеновской установке.

Закрепив кристалл в положении наибольшей интенсивности, начинают поворачивать слиток вокруг его оси, отыскивая положение максимальной интенсивности и фиксируя его. В этом положении падающий и отраженный лучи лежат в одной плоскости с направлением [111]. Угол отклонения δ от заданной плоскости вычисляют по формуле

$$\delta = \frac{\alpha - \beta}{2}. \quad (1.15)$$

После ориентации на торце слитка твердосплавным инструментом наносят стрелку, направление которой показывает, в какую сторону от торца слитка отклонена искомая плоскость. Значение угла δ указывают в сопроводительном паспорте слитка.

Оптический метод ориентации, более простой и приемлемый в производственных условиях, основан на практическом использовании

фигур травления, имеющих разную геометрическую форму на различных кристаллографических плоскостях (рис. 10).

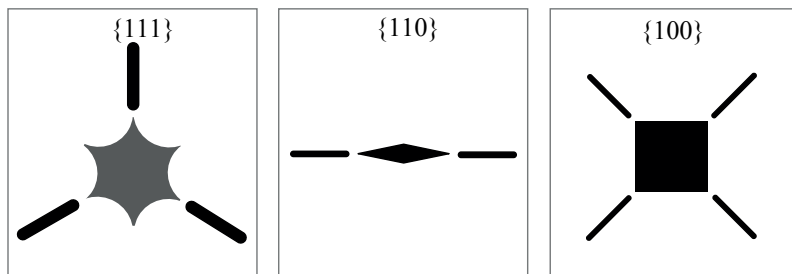


Рис. 10. Фигуры, полученные на экране при отражении светового пучка от различных кристаллографических плоскостей

Если поверхность имеет отклонение от соответствующей кристаллографической плоскости, полученные фигуры будут несимметричны. Изменяя положение слитка по отношению к световому пучку, можно добиться симметричного расположения фигур. Выполнив ориентацию, на торец слитка наносят соответствующую стрелку.

1.4.3. Базовые срезы

Необходимость ориентации слитков вызвана целым рядом причин, к числу которых прежде всего следует отнести:


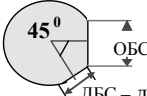
– чувствительность структурных свойств эпитаксиально растущих пленок к ориентации подложек: при выращивании эпитаксиальных слоев на подложках с точной ориентацией (111) на поверхности слоя образуются шипы (мелкая сыпь или бугорки), что требует разориентации поверхности от этой плоскости на 2–5 градусов к ближайшему направлению $\langle 110 \rangle$ или точной ориентации пластин в плоскости (100);

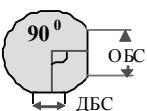
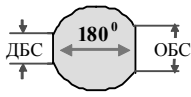
– необходимость маркировки кремниевых подложек с помощью базовых срезов, задающих ориентацию изготавливаемых схем (кристаллов) вдоль определенных кристаллографических направлений. Стороны кристаллов ориентируются по направлениям естественных сколов, что играет исключительно важную роль при скрайбировании.

Формирование базовых срезов осуществляется методом шлифовки. Самый большой базовый срез называется основным и располагается обычно перпендикулярно направлению естественного раскалывания. В большинстве случаев первичный срез создается вдоль направления $[110]$. Малые базовые срезы называются дополнительными. Они предназначены для распознавания ориентации и типа проводимости подложек (табл. 1). Дополнительные базовые срезы обеспечивают быструю сортировку и идентификацию подложек при их случайном перемешивании.

Таблица 1

Расположение основных и дополнительных базовых срезов на пластине

Кристаллографическая ориентация	Тип проводимости	Ориентация дополнительного среза относительно основного	Вид пластин с планарной стороны
$\{111\}$	p-Si	Дополнительного базового среза нет	
$\{111\}$	n-Si	45°	

Кристалло- графическая ориентация	Тип про- води- мости	Ориентация дополнительного среза относительно основного	Вид пластин с планарной стороны
{100}	p-Si	90°	
{100}	n-Si	180°	

После формирования базовых срезов монокристаллический слиток подготовлен к разрезанию на пластины.

1.4.4. Изготовление пластин

Чтобы подготовленные вышеописанным способом монокристаллические слитки можно было использовать для изготовления дискретных полупроводниковых приборов и ИМС, их разрезают на пластины толщиной 300...625 мкм с последующим выполнением ряда последовательных операций: вначале механической шлифовки и полировки (иногда после механической шлифовки, особенно двусторонней, для удаления поврежденного слоя используется химическое травление в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот или в растворе щелочей), затем химико-механической полировки пластины с целью удаления возникающих при резке остаточных механических повреждений и получения плоскопараллельных пластин с отклонением от плоскостности 2...5 мкм (после шлифовки достигается наилучшая плоскопараллельность, <0,5 мкм).

Резка. Резка слитка на пластины – очень важный этап в подготовке подложек, поскольку она обуславливает четыре основных параметра подложек:

- ориентацию поверхности;
- толщину пластины;
- ее плоскопараллельность;
- прогиб пластины.

Дополнительный контроль ориентации пластин обязательно проводится в процессе резки после отрезания нескольких подложек от слитка. Положение слитка относительно пилы корректируется до тех пор, пока не будет достигнута точная ориентация. Напомним, что подложки для эпитаксиальной технологии с ориентацией $\{111\}$ чаще всего отрезают разориентированными на $2...5^\circ$ к ближайшему направлению $\langle 110 \rangle$. При этом на разориентацию подложек устанавливается приемлемая величина допуска, обусловленная возможностями режущих устройств.

На рис. 11 показано взаимное расположение некоторых плоскостей в выращенном в направлении $[111]$ монокристалле. При этом угол между соответствующими индексами направлений и плоскостей легко может быть найден по уравнениям

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + h_1^2 + h_1^2} \sqrt{h_2^2 + h_2^2 + h_2^2}}, \\ \sin \alpha &= \frac{uh + vk + wl}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где u, v, w и h, k, l – индексы кристаллографических направлений и плоскостей соответственно. Подставляемые индексы относятся к пересекающимся плоскостям.

Хотя окончательная толщина зависит от последующих операций подготовки подложек, ее начальная величина строго фиксируется на операции резки.

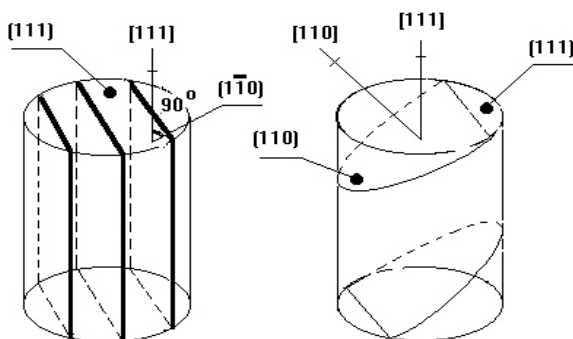


Рис. 11. Взаимное расположение плоскостей в монокристалле. Определение угла между отдельными кристаллографическими плоскостями и направлениями

Основной задачей процесса резки является создание подложек с высокой степенью плоскопараллельности по всей их поверхности при минимальных потерях полупроводникового материала. Для этого были разработаны несколько методов резки, среди которых наибольшее распространение получили резка слитков:

- дисками с наружной алмазной режущей кромкой;
- дисками с внутренней алмазной режущей кромкой;
- стальными полотнами и проволокой с применением образива.

Среди этих методов наиболее часто используется метод резки диском с внутренней режущей кромкой, характеризующийся большей производительностью, меньшей потерей материала, большей плоскопараллельностью. Эти диски образуют пропил не более 0,25...0,30 мм при толщине основы 0,10...0,15 мм. Это означает, что приблизительно

но треть кристалла (30%) теряется в виде измельченного порошка кремния.

Необходимая при резке жесткость диска обеспечивается особым способом его крепления во вращающемся с высокой скоростью (2000 об/мин) барабане. Скорость резки обычно составляет 30...40 мм/мин. Если учесть, что пластины отрезают последовательно, одна за другой, то становятся понятными длительность и низкая производительность этого процесса.

Резка слитков больших диаметров образивной суспензией обычно осуществляется с помощью стальных полотен или проволоки, совершающих возвратно-поступательное движение. Одновременно используется до 100 полотен толщиной 0,15 мм, закрепленных с фиксированными зазорами. На полотнах образуется слой образивной суспензии толщиной около 50 мкм, работающий как режущий инструмент. Полотна и проволока, в отличие от алмазных дисков (из-за биений), позволяют резать слитки практически любого диаметра.

Резка слитков большого диаметра (≥ 100 мм) связана с рядом особенностей. При установке дисков, полотен или проволоки необходима особая тщательность. Так, из-за больших размеров диска, вращающегося с обычной скоростью ~ 2000 об/мин, возникают биения, приводящие к браку. Поэтому в данном случае лучше применять режущие полотна и проволоку. Однако в последние годы при резке слитков больших диаметров вновь стали применяться диски с внутренней режущей кромкой, жесткость которых обеспечивается повышенными скоростями вращения, значительно превышающими 2000 об/мин.

При резке слитков большого диаметра толщина отрезаемых пластин обычно составляет 500...600 мкм. При меньших толщинах пла-

стины имеют больший прогиб вследствие уменьшения их жесткости. Более толстые подложки лучше выдерживают упругие напряжения, возникающие при проведении высокотемпературных процессов эпитаксии, окисления и диффузии. Следовательно, они меньше подвергаются короблению.

Шлифовка. Несмотря на прецизионность оборудования для резки слитков на пластины, отрезанные пластины имеют разброс толщины, прогиб, нарушенный слой и т.д. Поэтому нельзя быть уверенным в качестве последующих операций, связанных с изготовлением полупроводниковых приборов и особенно СБИС.

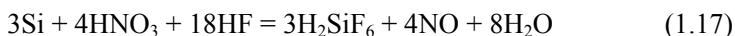
В связи с этим необходимо проводить двустороннюю шлифовку отрезанных пластин. Шлифованные пластины имеют высокую степень плоскопараллельности и малый разброс геометрических параметров: по толщине пластины разброс не должен превышать 1 мкм, а по плоскопараллельности – 0,5 мкм. В ходе шлифования с каждой стороны пластины удаляется около 20 мкм материала.

Заключительный этап формообразующей обработки подложек связан со снятием фаски с боковой поверхности пластин, что снижает вероятность образования сколов на краях пластин в ходе последующих технологических операций и предотвращает образование утолщений фоторезиста на краях подложек при его нанесении центрифугированием. Сколы увеличивают дефектность пластин, являясь местом образования дислокаций в ходе последующих высокотемпературных процессов.

Химическое травление. После рассмотренных операций механической обработки всегда остается нарушенный и загрязненный слой, распространяющийся на глубину, зависящую от применяемого оборудования и размера абразивных частиц. Обычно после двусто-

ронного шлифования глубина поврежденного слоя составляет 10 мкм и может быть удалена химическим травлением. Традиционно травление проводят в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот, хотя в последнее время для этой цели все чаще используют растворы щелочей (KOH, NaOH). Для того чтобы заведомо удалить все повреждения, вызванные абразивной обработкой, подложки обычно перетравливают. Глубина травления каждой стороны подложки составляет приблизительно 20 мкм. Время травления – несколько минут.

Реакция травления кремния в смеси кислот имеет электрохимическую природу и представляет собой окислительно-восстановительный процесс с последующим растворением продуктов окисления. Реакция окисления выглядит следующим образом:



Азотная кислота представляет собой окислитель, а плавиковая растворяет продукты окисления. Уксусная кислота в травящей смеси служит растворителем и буферным раствором, ограничивающим скорость протекания реакции. Окисел убирается плавиковой кислотой (HF) очень быстро, и с окисляющим реагентом HNO_3 контактирует практически чистая поверхность Si.

В растворах с большим содержанием плавиковой кислоты контролирующей стадией процесса растворения является реакция окисления, которая очень чувствительна к уровню легирования, ориентации и дефектам кристаллической структуры (селективное, то есть анизотропное, травление).

В растворах с большим содержанием HNO_3 процесс травления является изотропным, так как скорость реакции определяется стадией растворения, находящейся под диффузионным контролем.

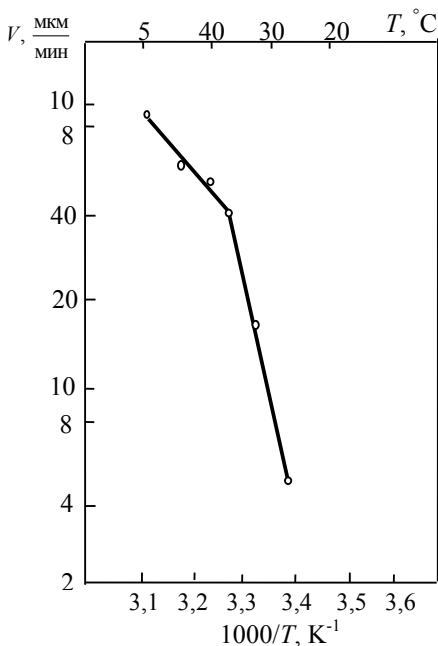


Рис. 12. Зависимость скорости травления подложек Si от температуры для смеси: 45 % HNO_3 + 20 % HF + 35 % CH_3COOH

Представленная на рис. 12 информация показывает, что для растворов с большим содержанием азотной кислоты реализуется режим как диффузионного контроля ($t > 30^\circ\text{C}$), так и кинетического контроля с селективным травлением. Поэтому для удаления приповерхностных дефектов предпочтительны именно растворы с большим содержанием азотной кислоты. Вращение пластин в процессе травления в диффузионном режиме стабилизирует толщину диффузионного слоя, что благо-

приятно сказывается на воспроизводимости процесса.

Изотропный характер травления приводит к образованию гладкой, полированной поверхности. Рекомендуемый состав травителя – 4 : 1 : 3 с использованием 70%-й азотной, 49%-й плавиковой и ледяной уксусной кислот.

Травление – групповой процесс обработки, когда одновременно обрабатывается несколько десятков пластин. В лучших образцах оборудования для достижения однородности травления предусмотрено устройство для вращения подложек во время травления.

К сожалению, однородность геометрических параметров и высокую плоскопараллельность пластин, достигнутых на этапе шлифования, невозможно сохранить при травлении пластин большого диаметра (более 75 мм) на том уровне, который еще может быть исправлен на следующем этапе обработки пластин – полировании.

Гидродинамика вращения пластин большого диаметра в травящих растворах не обеспечивает одинаковой толщины граничного диффузионного слоя, что приводит к возникновению неплоскостности поверхностей подложки. В этом плане значительно лучшие результаты могут быть достигнуты при использовании щелочных травителей, что удовлетворяет жестким требованиям проекционной фотолитографии на плоскостность поверхности.

Щелочное травление по своей природе анизотропно, то есть сильно зависит от кристаллографической ориентации. Лимитирующей стадией этого процесса является сама реакция, а не диффузия реагентов. Поэтому нет необходимости вращать подложки в растворе. Обработка в щелочных растворах позволяет получать превосходную однородность травления. Наиболее часто используют 45%-й раствор КОН в воде. Травление проводят при температуре 90 °С. Скорость травления подложек с ориентацией {100} составляет 25 мкм/мин.

При недостаточной глубине травления на поверхности подложки могут остаться повреждения, несущие ответственность за появление дислокаций при последующей высокотемпературной обработке.

Полирование. Полирование – завершающий этап формирования подложек для производства дискретных полупроводниковых приборов и ИС. Целью полирования является получение зеркально гладкой поверхности, на которой с помощью фотолитографии можно воспро-

изводить топологические рисунки полупроводниковых структур. Поверхность подложек должна иметь минимальную волнистость, чтобы удовлетворять требованиям оптической проекционной фотолитографии. Кроме того, поверхность должна быть свободной от повреждений и загрязнений.

В зависимости от типа используемого оборудования полированию могут подвергаться как отдельные подложки, так и группы подложек. Групповая обработка более выгодна в экономическом отношении, однако подложки большого диаметра чаще всего полируются по отдельности, поскольку индивидуальная полировка обеспечивает лучшую плоскостность. И при групповой, и при индивидуальной обработке основным узлом оборудования для полирования является мягкий полировальный из искусственного материала (замша, полиуритан). Подложки жестко прикрепляются к оправке, под высоким контролируемым давлением прижимаются к полирующему материалу и приводятся во вращение относительно полировального.

Полировка может быть механической (полировка алмазными пастами), химической и химико-механической.

Рассмотрим пример типичной химико-механической полировки. Смесь полирующей суспензии с водой (коллоидный раствор частиц SiO_2 размером порядка 10 нм) постоянно капает на полировальный. Под воздействием теплоты, выделяемой при трении, происходит окисление материала подложки ионами гидроксида OH^- . В этом и заключается химическая часть процесса полирования. Механическая часть процесса связана с удалением коллоидными частицами SiO_2 (механическим путем) окисленного кремния в раствор. Финишная очистка поверхности подложек обычно проводится в горячих окислительных аммиачно- и кислотнo-перекисных смесях. Эффективными

для финишной очистки являются сухие газовые, ионно-плазменные и плазмохимические процессы.

1.5. Газовое и ионно-плазменное травление

Газовое и ионно-плазменное травления относятся к сухим видам и оказывают исключительно важное влияние на качество и надежность полупроводниковых приборов, поскольку полностью исключают контакт полупроводниковых пластин с конденсированными химическими реагентами.

1.5.1. Газовое травление

В основе газового (термохимического) процесса обработки пластин лежит образование летучих продуктов реакции кремния или другого полупроводника с газообразными веществами F_2 , Cl_2 , Br_2 , их соединений с водородом HF , HCl , HBr , а также HJ , H_2S , SF_6 , парами воды. Эти вещества добавляют в небольших количествах (< 5 мол%) к потоку газообразного водорода и вводят в кварцевый реактор. Обработка проводится при температурах от 700 до 1300 °С.

Процесс термохимического травления обычно трактуется как обратный эпитаксиальному наращиванию, всегда предшествует ему и описывается теми же реакциями и законами, что и эпитаксия.

Наряду с освежением поверхности, газовое травление может применяться и для формирования локальных углублений в пластине. При этом маскирующим покрытием служит слой диоксида, в котором с помощью фотолитографии создаются окна требуемой конфигурации. Наилучшие результаты травления достигаются при использовании в качестве травителя SF_6 (диффузионный контроль), обеспечивающего, в отличие от HCl (кинетический контроль), формирование

углублений с плоским дном. Однако из-за повышенной токсичности и опасности загрязнения серой, являющейся донором в кремнии, в производстве ИМС наиболее широко применяется травление кремния хлористым водородом, иногда с добавлением воды.

Газовое травление обычно стремятся осуществлять под диффузионным контролем, где скорость процесса определяется скоростью доставки наиболее медленно диффундирующего компонента. Например, при травлении в HCl в режиме диффузионного контроля идет реакция $\text{Si} + 4\text{HCl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2$. Коэффициент диффузии молекул SiCl_4 в три раза меньше, чем молекул HCl . Поэтому процесс травления определяет медленно протекающий диффузионный отвод SiCl_4 от поверхности Si .

Следует отметить, что при эпитаксиальном росте под диффузионным контролем обычно пренебрегают отводом продуктов реакции в газовый поток, так как коэффициент диффузии подводящих компонентов (SiCl_4) обычно меньше переходящих в газовый поток (в рассматриваемом варианте – HCl). При термохимическом травлении, напротив, эта стадия является определяющей.

Термохимическое травление обычно оценивается по скорости процесса и качеству получаемой поверхности и косвенно – по параметрам эпитаксиальных слоев, выращенных на термохимически протравленных подложках.

В эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках, обработанных газовым травлением, всегда наблюдается низкая плотность дефектов упаковки, не превышающая $10 \dots 50 \text{ см}^{-2}$, в то время как при механической полировке подложек плотность дефектов упаковки на эпитаксиально выращенных слоях всегда выше 10^3 см^{-2} .

О влиянии термохимического травления на качество эпитаксиальных слоев судят по количеству р–п-переходов, созданных на границе подложки с эпитаксиальным слоем, обладающих большим пробивным напряжением. Так, пробивное напряжение 100 В и более имели:

- 54 % р–п-переходов подложек, обработанных в HCl;
- 75 % р–п-переходов подложек, обработанных в парах воды;
- 85 % р–п-переходов подложек, протравленных в смеси HCl + H₂O.

Эти данные позволяют судить об эффективности методов термохимического травления. Термохимическое травление замечательно тем, что обеспечивает максимально достижимую чистоту поверхности, не доступную в традиционных методах химического травления. Кроме того, этот метод совместим с такими термическими операциями, как эпитаксия, окисление, диффузия. Высокая чистота обработки достигается за счет того, что Si и практически любые загрязнения на поверхности переводятся в газовую фазу и легко удаляются, а вероятность дополнительного загрязнения при использовании чистых газов сведена к минимуму.

К недостаткам термохимического травления следует отнести высокие температуры обработки, довольно сложное оборудование и необходимость применять особо чистые газы.

А теперь рассмотрим отличительные особенности сухого травления в электрическом поле. От газового травления их отличает относительно низкая температура обработки пластин, достигающая при некоторых видах обработок в электрическом поле 100...300 °С. Другие отличия связаны с особенностями каждого из ниже рассмотренных методов.

1.5.2. Ионно-плазменное травление

Ионная очистка заключается в бомбардировке подложек ионами инертных газов, что вызывает распыление поверхностных слоев вместе с остаточными загрязнениями. Ее используют для очистки полупроводниковых подложек при получении эпитаксиальных пленок методами вакуумной и молекулярно-лучевой эпитаксии. Этот метод сочетается с термообработкой в сверхвысоком вакууме ($8,0 \cdot 10^{-7} \dots 1,3 \cdot 10^{-9}$ Па). Для кремния обычно $T_{\text{Si}} = 730 \dots 1100$ °С, для германия $T_{\text{Ge}} = 460 \dots 750$ °С, для арсенида галлия $T_{\text{GaAs}} = 460 \dots 550$ °С.

Очистка в тлеющем разряде заключается в бомбардировке заряженными частицами подложки в плазме тлеющего разряда. Эффективность такой очистки ниже, чем ионной. Для очистки от органических загрязнений эффективно применять плазму, содержащую кислород.

Ионно-плазменное травление – процесс контролируемого удаления материала с поверхности твердого тела под действием ионов низкотемпературной плазмы в среде инертных газов или в среде, содержащей активные газы. При этом энергия положительно заряженных ионов инертного газа должна превышать энергию межатомных связей обрабатываемого вещества (например, 60 эВ для SiO_2).

Обычно применяемый здесь диапазон ускоряющих напряжений не превышает 1,5 кВ. Приобретаемая при этом энергия бомбардирующих ионов значительно превышает энергию межатомных связей практически всех веществ. Поэтому скорости ионного травления самых различных веществ мало отличаются друг от друга. Так, скорости травления алюминия и вольфрама различаются всего в два раза.

В табл. 2 приведены скорости травления различных веществ.

Таблица 2

**Значения скоростей травления $V_{тр}$ некоторых материалов
ионами Ag в диодных ВЧ-системах**

Материал	Скорость травления $V_{тр}$, нм/с	Плотность мощности ионного тока на мишени $W_{и}$, Вт/см ²
Al	0,20...0,27	1,6
Au	0,30...0,15	1,6
Cu	0,3...0,6	1,6
W	0,11	1,6
Pt	1,50	2,0
Ni	0,83	2,0
Ti	0,08	2,0
SiO ₂	0,20	1,6
Si ₃ N ₄	0,10	1,6
Al ₂ O ₃	0,03...0,08	1,6

Для бомбардировки ионы инертных газов доставляются электрическим или электромагнитным полем из области тлеющего разряда. Плазма зажигается между анодом и катодом при давлении инертного газа 0,133...6,670 Па. Наличие специального анода необязательно, поскольку его роль могут играть заземленные части установки. Катодом служит обрабатываемое вещество; на катоде располагается до десятка пластин.

Ионы поступают перпендикулярно поверхности катода, в результате чего отсутствует боковое подтравливание – в этом уникальность ионного травления.

К побочным эффектам бомбардировки следует отнести радиационные нарушения. Однако в применяемом диапазоне ускоряющих напряжений их роль малозаметна.

Прикладываемое к электродам напряжение может быть постоянным или переменным. Используя переменное ускоряющее напряжение с частотой 10...20 МГц, можно травить любые материалы – от фоторезиста до вольфрама. Применяя для защиты толстые слои фоторезиста, можно локально травить металлические пленки.

Скоростью ионно-плазменного процесса травления можно управлять изменением подводимой ВЧ-мощности. Для малых плотностей мощности, порядка 0,5...1,0 Вт/см², характерна линейная зависимость скорости травления от мощности. Ионное травление обеспечивает послойное удаление вещества с точностью ± 30 нм.

Сильное влияние на скорость травления оказывает присутствие небольших количеств активных газов – кислорода и водорода. Так, при добавлении к инертному газу 10% любого из них, скорость травления органических веществ (например, фоторезиста) возрастает, а неорганических – падает. Так что селективность обработки возрастает.

Таким образом, основное достоинство ионно-плазменного травления заключается в универсальности метода, позволяющего обрабатывать практически любые материалы при невысокой (100...200 °C) температуре.

Рассматриваемый способ травления обеспечивает высокую точность снимаемых слоев и отсутствие бокового подтравливания при создании локальных углублений.

К недостаткам процесса следует отнести низкую селективность. Например, в результате травливания слоя SiO₂ вместе с ним может быть удален и поверхностный слой Si.

Глава 2

Диэлектрические пленки. Термическое окисление кремния

Современные промышленные технологии кремниевых интегральных микросхем основаны на возможности формирования на поверхности кремния диэлектрических пленок, обладающих прекрасными маскирующими и защитными свойствами. При этом наиболее распространенным и качественным диэлектриком был и остается диоксид кремния.

В технологии формирования ИС двуокись кремния используется для нескольких целей. Она служит в качестве маски при ионной имплантации или диффузии легирующей примеси в кремний, для пассивирования поверхности структур, для изоляции приборов друг от друга (диэлектрическая изоляция, в отличие от изоляции приборов р–n-переходами), выступает в роли одного из основных компонентов в МОП-структурах и обеспечивает электрическую изоляцию в системах многослойной металлизации.

В настоящее время для формирования окисных слоев разработано несколько методов, которые включают в себя термическое окисление, анодирование в растворах электролитов, пиролитическое осаждение (осаждение из газовой фазы) и плазменное анодирование (окисление).

Среди всех перечисленных методов термически выращенный окисел обычно имеет более высокое качество. Поэтому наиболее широко применяемый способ формирования пленок SiO_2 связан с окислением кремния при высоких температурах и называется термическим окислением.

2.1. Кинетика окисления кремния

Пленки SiO_2 толщиной 0,5...1 нм всегда образуются на кремнии даже при комнатной температуре как при хранении на воздухе, так и при обработке в различных растворителях, используемых для очистки или травления поверхности.

Процесс термического окисления кремния в кислороде или парах воды обычно описывается результирующими химическими реакциями вида



Рост диоксида может протекать по двум механизмам. Первый из них предполагает диффузию окислителя через поверхностный слой SiO_2 к кремнию и реакцию на этой поверхности с образованием нового моноатомного слоя SiO_2 . Второй механизм предусматривает диффузию кремния через толщу диоксида и его взаимодействие на поверхности с кислородом. Установлено, что второй механизм не играет существенной роли в процессе окисления, так как скорость диффузии кремния в диоксидах на несколько порядков меньше скорости диффузии молекулярного кислорода. Так что окисляющее вещество должно продиффундировать через образовавшийся до этого окисел и лишь затем прореагировать с Si на межфазной границе. При этом граница

раздела Si–SiO₂ движется вглубь кремниевой подложки, а рост окисной пленки толщиной d происходит за счет слоя кремния толщиной $0,44d$ (плотность SiO₂ меньше плотности Si).

Таким образом, механизм окисления Si включает в себя несколько последовательных стадий:

- реакцию окисления кремния по уравнению (2.1) или (2.2) и образование первого слоя SiO₂;
- диффузию окислителя из ядра газового потока к поверхности кремниевой пластины и его адсорбцию из газовой атмосферы на поверхности кремниевой пластины;
- диффузию окислителя через образовавшийся слой диоксида к поверхности Si;
- окисление Si на межфазной границе Si–SiO₂ по реакции (2.1) или (2.2).

При этом процесс окисления может быть описан тремя потоками (рис. 13), представляющими собой число молекул окислителя, пересекающих поверхность единичной площади за единицу времени:

- поток f_1 , учитывающий транспорт кислорода или другого окислителя из объема газовой фазы на границу раздела газ-окисел;
- поток f_2 , учитывающий транспорт O₂ или H₂O через толщу окисла в направлении кремния;
- поток f_3 , определяющий скорость протекания реакции (2.1) или (2.2) на границе раздела фаз Si–SiO₂.

Для потока f_1 в газовой фазе можно применить линейную аппроксимацию первого закона Фика, предположив, что поток окислителя из объема газовой фазы к границе раздела газ-окисел пропорционален разности концентрации окислителя в объеме газовой фазы C_{Γ} и его концентрации C_{Π} вблизи поверхности:

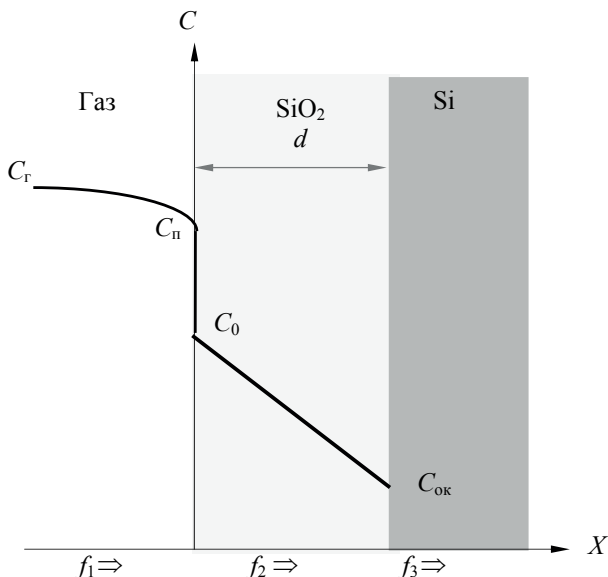


Рис. 13. Модель термического окисления кремния

$$f_1 = h \cdot (C_r - C_n), \quad (2.3)$$

где $h = D_r/\delta$ – коэффициент массопереноса в газовой фазе, зависящий от коэффициента диффузии окислителя в газе D_r и толщины диффузионного слоя δ .

В реальных условиях роста окисной пленки процесс контролируется одной из самых замедленных стадий, чаще всего связанной с транспортной доставкой окислителя через образовавшийся слой SiO_2 к поверхности Si или с кинетическими затруднениями, определяющими поток f_3 . Поэтому можно считать, что для потока f_1 из-за больших значений h реализуется квазиравновесный режим, при котором концентрация окислителя на поверхности C_n со стороны газовой фазы незначительно отличается от C_r .

Поток окислителя в слое SiO_2 , согласно первому закону Фика, описывается соотношением

$$f_2 = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{C_{\text{ок}} - C_0}{x - 0} = D \frac{C_0 - C_{\text{ок}}}{x}, \quad (2.4)$$

где D – коэффициент диффузии окислителя в слое диоксида; x – толщина слоя диоксида (глубина диффузионной зоны); $C_{\text{ок}}$ – концентрация окислителя в SiO_2 на его границе с кремнием; C_0 – концентрация окислителя на поверхности диоксида со стороны газовой фазы.

Третий поток связан со скоростью химической реакции на поверхности раздела $\text{SiO}_2\text{--Si}$ и пропорционален концентрации $C_{\text{ок}}$:

$$f_3 = \beta \cdot C_{\text{ок}}, \quad (2.5)$$

где β – скорости реакции окисления кремния, см/с.

Для стационарного процесса скорости потоков кислорода во всех стадиях должны быть равны: $f_1 = f_2 = f_3 = f$. Основываясь на условии их равенства, нетрудно выявить и закон роста толстых слоев диоксида кремния. Действительно, из совместного решения (2.4) и (2.5):

$$\beta \cdot C_{\text{ок}} = D \frac{C_0 - C_{\text{ок}}}{x}$$

найдем

$$C_{\text{ок}} = \frac{D \cdot C_0}{D + \beta x} = \frac{C_0}{1 + \frac{\beta x}{D}},$$

подстановка которого в (2.5) позволяет связать результирующий поток $f = f_3 = \beta \cdot C_{\text{ок}}$ с диффузионным x/D и кинетическим (поверхностным) $1/\beta$ сопротивлениями:

$$f = \frac{\beta \cdot C_0}{\left(1 + \frac{\beta}{D} \cdot x\right)} = \frac{C_0}{\left(\frac{1}{\beta} + \frac{1}{D} \cdot x\right)}, \quad (2.6)$$

а также со скоростью роста окисла очевидным соотношением

$$f = N \cdot V = N \cdot \frac{dx}{dt}, \quad (2.7)$$

в котором $V = dx/dt$ – скорость роста диоксида; N – число молекул окислителя, необходимого для образования единицы объема SiO_2 .

Рассмотрим два крайних случая, ограниченных диффузионным или кинетическим контролем.

2.1.1. Диффузионный контроль

Если диффузионное сопротивление много больше кинетического ($x/D \gg 1/\beta$), то реализуется диффузионный контроль, и первым слагаемым в знаменателе (2.6) можно пренебречь:

$$f = C_0 \cdot \frac{D}{x}. \quad (2.8)$$

Это соотношение с учетом (2.7) может быть представлено в виде

$$N \frac{dx}{dt} = C_0 \frac{D}{x}. \quad (2.9)$$

Решим дифференциальное уравнение (2.9), предположив, что вследствие предварительных этапов окисления на поверхности кремния присутствует окисел, то есть при $t = 0$, $x = x_0$. Тогда интегрирование

$$x dx = \frac{DC_0}{N} dt \quad (2.10)$$

мы можем провести в пределах от 0 до x и от 0 до $t + t_0$. Величина t_0 соответствует сдвигу по временной оси, учитывающему наличие первоначального окисного слоя толщиной $x_0 < 30$ нм, предположительно

выросшего по этому же механизму роста, хотя это не отражает действительности, поскольку аномально высокие скорости окисления на этапе формирования естественного окисла существенно превышают результаты рассматриваемой теоретической модели. С учётом этого приближения результат решения (2.10) представляет собой параболический закон роста:

$$x^2 = \frac{2DC_0}{N} \cdot (t + t_0) = B \cdot (t + t_0), \quad (2.11)$$

где $B = 2DC_0/N$ – параболическая константа скорости окисления, легко оцениваемая по углу наклона прямой в координатах $x = f(\sqrt{t})$.

Параболическая константа скорости окисления отчётливо реагирует на природу окислителя и температурный режим. Так, наращивание окисной плёнки во влажном кислороде (в парах H_2O) всегда происходит быстрее, чем в сухом O_2 . Это различие сохраняется во всём диапазоне реально используемых T и подтверждается (рис. 14) экспериментальными значениями $B(T)$, полученными при окислении кремния в сухом (2) и влажном (1) кислороде.

Изменение параболической постоянной B в зависимости от T качественно согласуется с температурной зависимостью коэффициента диффузии D окислителя в SiO_2 , хорошо подчиняющейся закону

Аррениуса $D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}$:

$$D_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-4} e^{-\frac{2,14}{kT}} \quad \text{и} \quad D_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{0,79}{kT}},$$

где D_0 – константа диффузии (частотный фактор), $см^2/с$; E – энергия активации, эВ; $k = 8,613 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана; T – температура, К.

Графическая иллюстрация этих уравнений представлена соответствующими зависимостями на рис. 15. Видно, что коэффициент

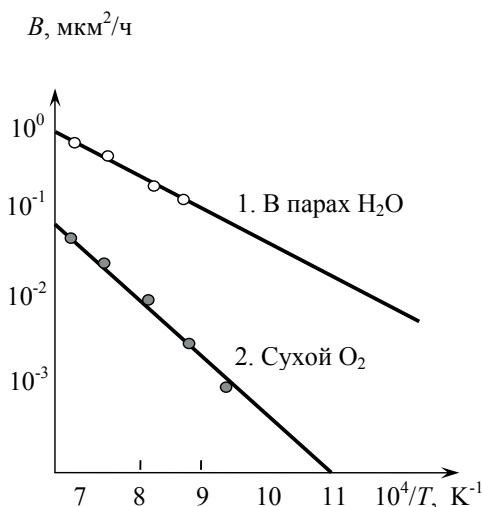


Рис. 14. Влияние температуры на параболы скорости роста B при окислении Si. Кристаллографическая ориентация кремния (111):
 1 – $P = 85 \cdot 10^3$ Па (H_2O при 95°C); 2 – $P = 1 \cdot 10^5$ Па

диффузии кислорода (рис. 15, 1) в диоксиде кремния значительно выше коэффициента диффузии молекул воды (рис. 15, 2), что должно способствовать более высокой скорости наращивания окисной плёнки в атмосфере сухого кислорода. Но, как отмечалось выше, скорость окисления Si в сухом кислороде всегда остаётся ниже, нежели в парах воды.

Основная причина подобного несоответствия связана с концентрацией окислителя C_0 на поверхности, которая легко может быть рассчитана по (2.11) с учетом данных, представленных на рис. 15. Результаты этих расчетов при $T = 1000^\circ\text{C}$ дают $C_0 = 5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для кислорода и $C_0 = 3,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для воды. Эти значения близки к предельным растворимостям кислорода и молекул воды в аморфной пленке SiO_2 .

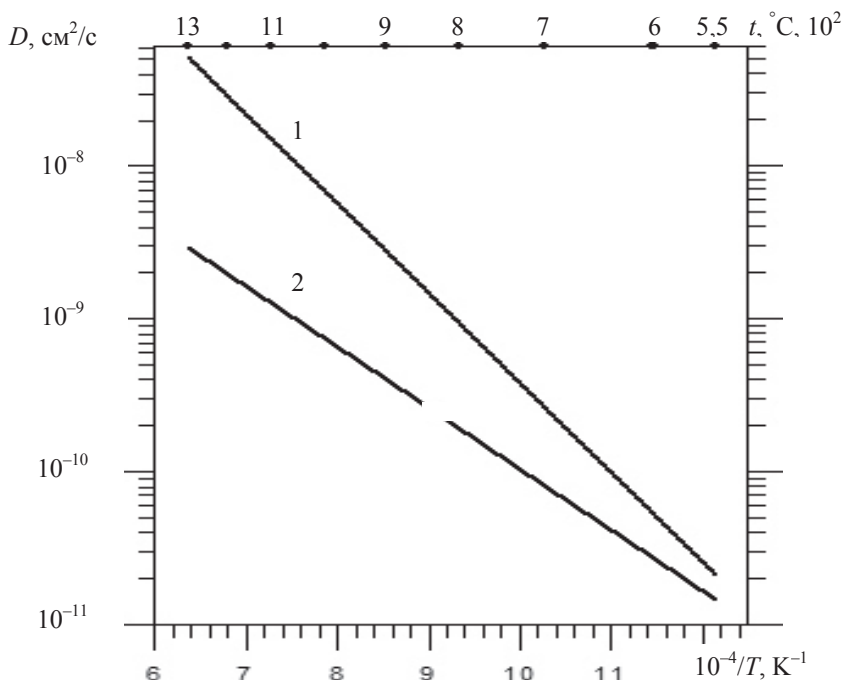


Рис. 15. Температурная зависимость эффективных коэффициентов диффузии O_2 (1) и молекул H_2O (2) в диоксиде кремния

При проведении подобных расчетов необходимо учитывать, что окисел содержит $2,2 \cdot 10^{22}$ молекул SiO_2 в 1 кубическом сантиметре, и на создание одной молекулы диоксида SiO_2 требуется одна молекула O_2 (2.1) или две молекулы H_2O (2.2). Следовательно, $N = 2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для окисления в сухом кислороде и $4,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ для окисления в парах воды (2.7).

Характерно, что энергии активации окисления очень близки к энергиям активации для диффузии кислорода и паров воды через аморфную пленку SiO_2 .

2.1.2. Кинетический контроль

Другой предельный случай имеет место, когда поверхностное сопротивление является преобладающим: $1/\beta \gg x/D$. Это позволяет пренебречь вторым слагаемым в уравнении (2.6) и представить его, с учетом (2.7), в виде

$$dx = \frac{\beta C_0}{N} \cdot dt, \quad \text{или} \quad x = \frac{\beta C_0}{N} \cdot (t + t_0) = \frac{B}{A} (t + t_0), \quad (2.12)$$

где B/A – линейная константа скорости роста (окисления), легко оцениваемая по углу наклона прямой, построенной в координатах $x = f(t)$; t_0 , как и ранее (2.1), учитывает наличие естественного окисла.

Этот коэффициент пропорциональности непосредственно связан с энергией межатомного взаимодействия Si–Si на границе раздела Si–SiO₂ и поэтому зависит от кристаллографической ориентации.

Рассматриваемая модель термического окисления Si обеспечивает превосходное совпадение теоретических результатов с экспериментальными данными для окисления как во влажном, так и в сухом кислороде. Единственным исключением являются тонкие пленки SiO₂ толщиной менее 30 нм, подчиняющиеся иным законам роста с аномально высокими скоростями окисления.

2.2. Влияние ориентации на скорость окисления

Согласно экспериментальным данным (рис. 16), на кинетику окисления оказывает влияние кристаллографическая ориентация поверхности кремния. Такое влияние определяется ориентационной зависимостью константы скорости реакции окисления β в уравнении $f_3 = \beta C_{\text{ок}}$ и проявляется в ориентационной зависимости линейной константы скорости роста B/A . Эта константа связана с кинетикой проте-

кания реакции на границе раздела фаз и зависит от скорости, с которой атомы Si переходят в окисел. Этот процесс определяется поверхностной концентрацией (ретикулярной плотностью) атомов Si, зависящей, естественно, от кристаллографической ориентации.

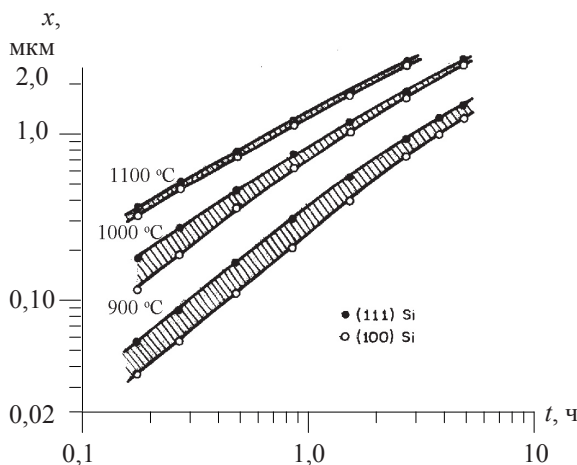


Рис. 16. Зависимость толщины окисла x от времени окисления t во влажном кислороде при парциальном давлении паров воды $85,0 \cdot 10^3$ Па

В настоящее время данная зависимость находит следующее объяснение. Поверхностные атомы Si на межфазной границе с окислом связаны как с атомами кремния, расположенными ниже границы, так и с атомами кислорода выше ее. Концентрация реакционных мест на окисляющейся поверхности кремния зависит от концентрации межатомных связей Si–Si, доступных для протекания реакции в данный момент времени. Доступность же оборванной связи Si определяется координационным углом, который она составляет относительно планарной поверхности, и её положением относительно соседних атомов.

Кроме того, при взаимодействии многоатомных молекул окислителя (H_2O) с оборванными кремниевыми связями, расположенными

под некоторым углом, происходит экранирование соседних связей громоздкими молекулами окислителя. Эти и другие геометрические факторы, называемые *пространственными препятствиями*, определяют зависимость линейной скорости окисления кремниевых пластин от их кристаллографической ориентации.

Эффект экранирования тем больше, чем меньше угол между свободной кремниевой связью и поверхностью пластины. Этим и объясняется ориентационная зависимость скорости окисления при кинетическом контроле роста окисной пленки. Данные о количественном соотношении скоростей окисления различно ориентированных плоскостей противоречивы¹. Так, во влажном кислороде, по данным одних авторов, наблюдалась минимальная скорость окисления Si с ориентацией (111):

$$V_{(110)} > V_{(311)} > V_{(111)},$$

в то время как при более высокой температуре, по данным других авторов, скорость окисления в этой же плоскости Si оказалась максимальной:

$$V_{(111)} > V_{(110)} > V_{(311)} > V_{(100)}.$$

Однако и эта последовательность нарушается при окислении кремния в сухом кислороде:

$$V_{(110)} \geq V_{(111)} > V_{(100)},$$

что может быть связано и с другим пространственным расположением связей в более простой молекуле окислителя (O_2).

Обратим внимание на то, что все ориентационно зависимые коэффициенты, рассмотренные выше, базировались на линейной кон-

¹ См.: Технология СБИС : пер. с англ. / К. Пирс [и др.] ; под ред. С. Зи. М. : Мир, 1986. Кн. 1. 404 с.

станте скорости роста. Что касается параболической константы, то ориентация пластины не оказывает на нее никакого влияния, поскольку процесс в этом случае находится под диффузионным контролем.

2.3. Точечные дефекты в Si и SiO₂, генерируемые процессом окисления

Наблюдаемое совпадение теории с экспериментом свидетельствует об отсутствии явлений диссоциации на границе SiO₂ с газовой фазой и указывает на то, что диффундирующие через окисел частицы являются молекулами при окислении как в сухом, так и во влажном кислороде. Однако на межфазной границе кремния с диоксидом все выглядит значительно сложнее.

Важную роль в протекании гетерогенной реакции окисления Si играют процессы генерации точечных дефектов в поверхностном слое кремния и в окисле. Они повышают скорость окисления, ускоряют диффузионные процессы в обеих фазах, влияют на свойства окисных пленок, например поверхностный и постоянный заряды.

Изобразим схематично некоторые наиболее возможные типы реакций, протекающих на границе Si–SiO₂ с участием молекулярного кислорода O₂ и таких точечных дефектов, как вакансии V_{Si} и межузельные атомы кремния Si_i в подложке Si.

Верхняя реакция (рис. 17) указывает на непосредственное превращение кремния в диоксид кремния. Поскольку здесь не предусматривается участие вакансий, то из-за большого различия удельных объемов окисла и кремния рассматриваемый процесс должен сопровождаться появлением напряжений в этой области.

Две нижние схемы демонстрируют ход альтернативных реакций при наличии точечных дефектов: вакансий и межузельных атомов. Исходя из подобных реакций, можно считать, что взаимодействие кислорода с поверхностью Si может осуществляться либо заполнением уже существующих вакансий, доставляемых к межфазной границе из объема кремния (рис. 17, второй пакет реакций), либо вытеснением кремния кислородом из узла кристаллической решетки, что сопровождается появлением межузельных атомов Si_i , распространяющихся по диффузионному механизму в обеих фазах (рис. 17, третий пакет с одной реакцией). Согласно литературным данным, такое неполное окисление с образованием межузельных атомов происходит для одного из каждой тысячи атомов кремния. Несмотря на это, даже небольшой поток межузельных атомов Si, проникающих внутрь решетки, оказывает большое влияние на формирование дефектов или диффузию.

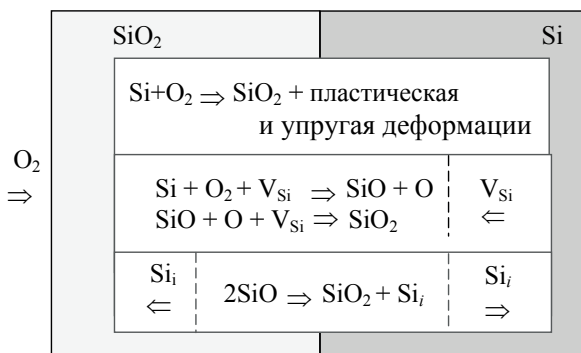


Рис. 17. Модель реакции окисления Si с участием точечных дефектов. SiO соответствуют комплексам (Si–O), образующимся на межфазной границе, где и протекают все реакции

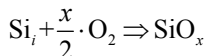
Отсюда следует, что скорость роста окисной пленки должна зависеть от концентрации или темпа генерации вакансий, доставляемых к межфазной границе, и межузельных атомов, отводимых от этой

границы. В частности, именно влиянием вакансий объясняется увеличение скорости окисления высоколегированных подложек, например, p^+ -типа проводимости по сравнению с подложками собственной проводимости. Известно, что равновесная концентрация вакансий в Si повышается с увеличением степени легирования. Так что, при повышенных концентрациях примесного вещества в кристалле, доминирующим механизмом окисления пластин становятся реакции с участием вакансий, которые преимущественно влияют на величину константы линейной скорости окисления B/A .

Роль межузельных атомов кремния в процессе взаимодействия кислорода с поверхностью пластин повышается для полупроводников собственной проводимости. Считается, что на скорость окисления Si влияют только те межузельные атомы, которые возникают на межфазной границе и диффундируют вглубь полупроводника.

Однако межузельные атомы Si, возникающие на межфазной границе, способны диффундировать не только в подложку, но и в окисную пленку. Более того, перенос их в окисел энергетически более выгоден, поскольку связан с уменьшением химического потенциала. Из-за малой скорости диффузии Si в SiO_2 этот процесс реализуется только при сквозной дефектности окисла, способствующей улетучиванию избыточных атомов кремния в виде молекул монооксида SiO через микропоры в атмосферу. В противном случае на межфазной границе Si– SiO_2 создается высокий потенциальный барьер, препятствующий их выходу из подложки. Высоту этого барьера можно снизить применением влажной или хлорсодержащей атмосфер, при использовании которых образуются пленки с развитой сквозной субмикропористостью. Характерно, что дефекты упаковки в данном случае практически полностью исчезают.

В силу дефектности границы раздела, независимо от вида применяемой атмосферы окисления, часть межузельных атомов Si захватывается растущей пленкой. Они могут частично окисляться по реакции



и встраиваться в структуру пленки или же захватываться субмикроструктурами растущего окисла. В последнем случае они способны служить источником неподвижного заряда.

Таким образом, в последнее время обсуждаются две основные модели термического окисления, проявляющиеся одновременно. Первая из них базируется на участии точечных дефектов (V_{Si} и Si_i). Вторая связывается с влиянием напряжений, возникающих в зоне окисления.

2.4. Напряжения в окисле

Роль термических напряжений на границе кремний-окисел очень велика, поскольку высокие упругие напряжения могут привести к короблению подложки, образованию трещин в пленке и возникновению дефектов в расположенных под пленкой слоях кремния.

Основной причиной возникновения упругих напряжений является разница коэффициентов термического расширения между Si и SiO_2 . Вязкое течение термически выращенных пленок окисла наблюдается лишь при температурах, превышающих 960 °C. Так что наличие окон, несимметричное расположение пленки на обеих сторонах пластины или ее присутствие только на одной стороне приводят к сложному распределению упругих напряжений на краях окисной пленки. Эти напряжения при $T > 960$ °C легко релаксируют за счет

пластической деформации SiO_2 . Следовательно, рост окисных пленок в этих условиях происходит без упругих напряжений.

При $750 < T < 960^\circ\text{C}$, когда напряжения в окисной пленке не могут быть сняты вязким ее течением, они должны релаксировать за счет пластической деформации кремния и других механизмов, связанных, например, с декарпированием структурных дефектов в кремнии, что отрицательно сказывается на токах утечки р-п-переходов и других свойствах полупроводниковых приборов.

Приведенный здесь нижний температурный интервал определен как $0,6 \cdot T_{\text{пл}} = 750^\circ\text{C}$ для Si, при котором кристаллы кубической структуры становятся пластичными.

Приведем в качестве доказательства несколько цифр. Так, при остывании кремниевых пластин до комнатной температуры в окисле возникают напряжения сжатия порядка $3 \cdot 10^4 \text{ Н/см}^2$, в то время как величина упругих напряжений при температуре роста более чем вдвое выше. Это указывает на частичную релаксацию упругих напряжений в ходе охлаждения, проявляемую, в частности, при образовании дислокаций в кремнии и декарпировании дефектов.

Возможность введения структурных дефектов в кремний в интервале $750 \dots 960^\circ\text{C}$ весьма реальна. Действительно, критические сдвиговые напряжения пластического течения в Si почти в 100 раз меньше возникающих в окисле напряжений сжатия. Все это делает возможным протекание пластической деформации в кремнии, осуществляемой обычно вдоль плоскостей скольжения.

При $T < 750^\circ\text{C}$ основная доля энергии, очевидно, аккумулируется в виде упругих напряжений, отчетливо проявляемых в изгибании пластин при снятии окисной пленки с одной из сторон кремниевой подложки.

2.5. Заряд в окисле

Важной особенностью окисной пленки, нанесенной на Si, является ее способность оказывать влияние на электрические свойства находящегося под ней кремния. Независимо от типа проводимости Si, его поверхностные слои, экранированные термически выращенной окисной плёнкой, всегда в большей степени насыщены электронами по отношению к объёму полупроводника. Даже в поверхностном слое сильно легированного p^+-Si под окисной плёнкой образуется инверсионный слой n -типа тем большей толщины, чем меньше концентрация акцепторной примеси. В результате инверсионный слой оказывается отделён от объёмного $p-Si$ изолирующей областью пространственного заряда (ОПЗ). Что касается экранированного окислом n^+-Si , то проводимость поверхностного слоя сильно легированного полупроводника выражена более сильно, чем в объёме.

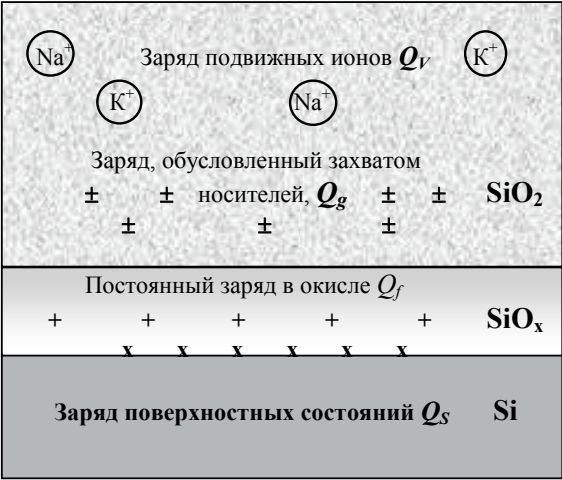


Рис. 18. Заряды, присутствующие в термически окисленном кремнии

Появление индуцированного отрицательного заряда в поверхностных слоях кремния свидетельствует о наличии постоянно присутствующего положительного заряда в контактной зоне окисной плёнки. Рассмотрим это подробнее.

На рис. 18 показаны основные виды зарядов, связанных с окислом. Плотность этих зарядов N (см⁻²), отнесенных к единице площади межфазной границы Si–SiO_x, оценивается по результирующему (суммарному) эффективному заряду Q (Кл), отнесенному к единице площади S :

$$N = \frac{Q}{q \cdot S}. \quad (2.13)$$

Для определения N , включая дифференциальную оценку всех состояний, обычно используют методы, основанные на обработке вольт-фарадных характеристик и зависимостей проводимости от напряжения.

Рассмотрение начнем с границы раздела Si–SiO_x, представляющей собой переходную область между кристаллическим кремнием и аморфным кварцевым стеклом и отличающейся от объемных слоев окисла как положением атомов, так и стехиометрией ($x < 2$).

Расположенный на границе раздела фаз Si–SiO_x заряд Q_s представляет собой заряд поверхностных состояний. Он вносит энергетические уровни в запрещенную зону Si и может электрически взаимодействовать с расположенным под ним кремнием. Как предполагается, возникновение этого, в основном положительного, заряда вызвано несколькими причинами. Основными из них можно назвать металлические примеси и связанные с окислением структурные дефекты, характерной особенностью которых является наличие разорванных химических кремний-кислородных связей и, наконец, присутствие оста-

точных (не связанных кислородом) разорванных связей поверхностных атомов Si, число которых определяется ретикулярной плотностью атомов Si и возможной экранизацией свободных координационных связей окислителем. Знак Q_s определяется доминированием того или иного вида заряда, а его плотность обычно определяется числом частиц, отнесенных к единице площади и единице энергии в запрещенной зоне кремния ($1/(\text{эВ}\cdot\text{см}^2)$), то есть при численной оценке Q_s необходимо найденное в этой области число зарядов разделить на соответствующую площадь и ширину запрещенной зоны кремния.

Отжиг в водороде при низкой температуре (450 °C) приводит к эффективной нейтрализации заряда поверхностных состояний. Для заряда поверхностных состояний наблюдались значения $Q_s = 10^{10} 1/(\text{эВ}\cdot\text{см}^2)$ и ниже. В непосредственной близости от границы раздела фаз Si–SiO_x на расстоянии около 3 нм находится еще одна область – область распространения постоянного по величине и положительного по знаку заряда плотностью $Q_f = 10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Его возникновение непосредственно связано с процессом окисления (температурой и окисляющей атмосферой).

Действительно, из кинетики роста можно заключить, что слой окисла, непосредственно прилегающий к границе раздела с кремнием, сильно обогащен положительно заряженными ионами кремния, так как рост пленки предусматривает недостаток концентрации отрицательно заряженных кислородных ионов на границе окисел-кремний. В прилегающей к границе области окисной пленке создается дефицит кислорода (SiO_x) и, соответственно, избыток ионов кремния, который и несет ответственность за появление области распространения постоянного по величине и положительного по знаку заряда.

Этот заряд зависит от режима окисления, условий отжига и ориентации подложки. В атмосфере кислорода величина этого заряда определяется самой последней высокотемпературной термообработкой. Быстрое охлаждение кремниевых пластин от высокой температуры, как и отжиг в инертной атмосфере, снижает значения Q_f .

Ввиду своей близости к межфазной границе, Q_f может рассматриваться как поверхностный заряд границы раздела Si-SiO_x. Величина этого заряда может быть определена с помощью вольт-фарадных характеристик и уравнения

$$Q_f = (A - V) \cdot C = (A - V) \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{d}, \quad (2.14)$$

где A – разность работ выхода электрона между металлом и кремнием; V – напряжение плоских зон; C – емкость окисла единичной площади; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника; d – толщина окисла.

Поверхностный заряд Q_f обычно меньше у подложек кремния, ориентированных по плоскости (100), чем у подложек, ориентированных по плоскости (111). Это и понятно, поскольку число связей на единице площади у Si с ориентацией (111) больше.

Другие виды зарядов могут быть беспорядочно распределены в любом месте окисла. Так заряд Q_g , обусловленный захватом носителей ловушками окисла, может быть и отрицательным, и положительным в зависимости от того, какие носители (электроны или дырки) попадают на ловушки в объеме окисла. Этот заряд вызван наличием дефектов в SiO₂ и может появляться в результате воздействия ионизирующего излучения, лавинной инжекции носителей заряда или больших токов в окисле. Этот вид заряда может быть отождествлен в ходе

низкотемпературной термообработки, хотя нейтральные ловушки могут при этом и сохраняться. Типичные значения плотности этого вида заряда могут лежать в пределах от 10^9 (и менее) до 10^{13} см⁻².

Заряд подвижных ионов Q_v – это последний вид зарядов, локализуемых в окисле. Он связан с присутствием в окисле как положительно заряженных ионов щелочных (Na, K, Li) и тяжелых металлов, так и отрицательно заряженных ионов, например кислорода. Все эти примеси создают в окисле объемный заряд.

При наличии электрического поля ионы щелочных металлов обладают достаточно большой подвижностью даже при комнатной температуре. Тяжелые элементы, вследствие большего ионного радиуса, малоподвижны и вносят значительно меньший вклад в дрейф этого заряда в электрическом поле.

Величину этого вида заряда можно установить путем снятия все тех же вольт-фарадных характеристик (пока происходит изменение поверхностного потенциала Si) либо с помощью измерения тока в окисле, связанного с движением ионов. Но при этом нужно быть уверенным, что ни заряд поверхностных состояний, ни заряд, обусловленный захватом носителей в окисле, не вносит своего вклада в измеряемый заряд подвижных ионов. Это достигается предварительным отжигом окисленных кремниевых пластин.

Поскольку ионы щелочных металлов могут располагаться в разных местах окисла, МОП-конденсаторы подвергаются специальным тестовым испытаниям при повышенной температуре и приложенном электрическом напряжении. При этом результаты измерений сравниваются со стандартными C – V -характеристиками, а заряд подвижных ионов рассчитывается по величине сдвига напряжения плоских зон одной кривой относительно другой.

Заряд подвижных ионов находится в пределах $10^{10} \dots 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и выше, а его источником являются материалы, используемые в технологическом процессе. Это прежде всего химические реактивы, контактирующие с подложкой предметы, окружающая среда.

Традиционные методы, направленные на уменьшение этого заряда, заключаются в очистке поверхности реакционной трубы хлористым водородом, гетерировании ионов фосфорно-силикатным стеклом и использовании таких маскирующих слоев, как нитрид кремния.

2.6. Перенос заряженных частиц окислителя

Для объяснения высоких начальных скоростей роста пленок диоксида кремния был предложен ряд электрохимических моделей, связывающих линейную кинетику перемещения заряженных частиц с существующим в окисле электрическим полем.

С точки зрения одной из распространённых моделей, растущая окисная пленка представлена двумя слоями. В первом из них (основная толща окисла) отсутствует электрическое поле. Во втором, протяженностью $\ell < 20 \text{ нм}$ и находящемся вблизи границы раздела Si-SiO_2 , поле существует (рис. 19а). Его создает присутствующий в окисле неподвижный (фиксированный) заряд, представленный зарядами Q_s и Q_f . В слое окисной пленки с электрическим полем вблизи границы раздела молекулярный кислород разделяется на молекулярный ион O_2^- и положительно заряженную дырку p^+ , обладающую в диоксиде очень высокой подвижностью.

Дырка, имея большую подвижность, чем ион, быстрее достигает границы раздела и вносит дополнительный вклад в величину электрического поля. Это поле ускоряет диффузию ионов O_2^- тем сильнее, чем больше E .

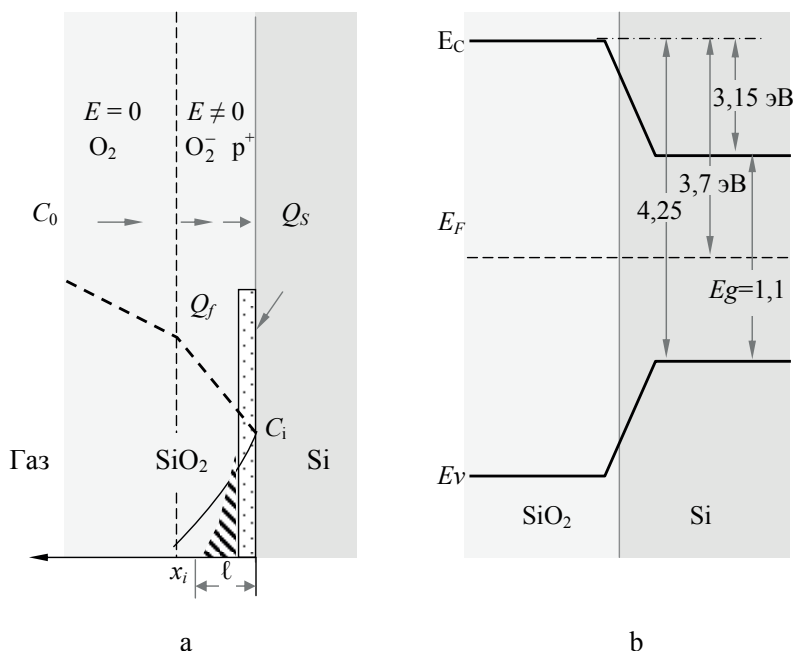


Рис. 19. а – электрохимическая модель окисления Si с пространственным распределением фиксированного заряда. Q_s – заряд поверхностных состояний; Q_f – постоянный заряд в окисле; O_2 , O_2^- и p^+ – потоки молекулярного кислорода, однократно заряженных молекул O_2 и дырок в окисле соответственно; б – энергетическая диаграмма системы Si–SiO₂

Математически этот эффект может быть описан с помощью уравнения переноса

$$J = -D \cdot \frac{dC(x)}{dx} + D \frac{qC(x)}{kT} \cdot E(x), \quad (2.15)$$

где второе слагаемое в правой части называется дрейфовой составляющей и описывает поток заряженных частиц в электрическом поле; q – элементарный заряд; $C(x)$ – зависящая от координаты x концентрация окислителя.

Это уравнение было решено в предположении экспоненциального распределения заряда по сечению окисной пленки:

$$Q = Q_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right); \quad Q = q \cdot C(x). \quad (2.16)$$

где ℓ – расстояние, на котором концентрация окислителя спадает в e раз.

Оказалось, что для толстых пленок, когда $x \gg \ell$ и, соответственно, $Q(x) = 0$, константы линейной и параболической скоростей роста принимали постоянные значения, что и следует из рассмотренной ранее теории окисления. При $x < \ell$ вклад параболической составляющей в результирующую скорость роста SiO_2 уменьшался, а поток J усиливался за счет увлечения ионов $\hat{1}_2^-$ электрическим полем фиксированного заряда Q_s и Q_f .

Ряд экспериментов подтверждали эту теорию: скорость окисления Si в атмосфере кислорода реагировала на полярность наложенного электрического поля. Однако более поздние исследования поставили под сомнение эти результаты: вначале был доказан диффузионный массоперенос нейтральными частицами окислителя в плёнках, толщина которых превышала 30 нм, а затем был установлен длиннопробежный перенос нейтральных молекул кислорода и в более тонких плёнках (≥ 6 нм).

Более заслуживающим внимания является образование и перенос ионизированных частиц окислителя на начальной стадии роста окисла, когда толщина плёнок ещё не достигла 6 нм. Поводом для создания модели термоэлектронной эмиссии на начальной стадии окисления послужили эксперименты, показавшие значительное увеличение скорости окисления кремниевых пластин при воздействии оптического излучения высокой интенсивности с энергией фотонов 5 эВ. Причина такого воздействия может быть связана лишь с контролирующей ролью электронов, поскольку, высвобожденные в

результате оптического облучения, они ускорили процесс. Поток же кислорода на начальной стадии окисления не испытывает диффузионных затруднений в процессе роста эпитаксирующей плёнки.

Необходимые для окислительной реакции свободные электроны могут поставляться двумя путями: диффузионным транспортом из объёма подложки к границе раздела Si–SiO₂ и термоэлектронной эмиссией с поверхностных слоёв кремния.

Первый из них (поток J_{e1}) легко определяется по значениям коэффициента диффузии электронов D_e , их объёмной концентрации в подложке n_e и глубины стока L :

$$J_{e1} = \frac{n_e D_e}{L}. \quad (2.17)$$

Простые расчеты показывают, что электронный сток к межфазной границе не может тормозить реакцию окисления, поскольку его величина примерно в 10^6 раз превышает необходимое для этого значение. Следовательно, электроны этого маршрута не востребованы для окислительного процесса.

Второй путь (поток J_{e2}) доставки электронов в зону реакции связан авторами рассматриваемой модели с термоэлектронной эмиссией разогретой поверхности Si. Этот поток определяется уравнением Ричардсона

$$j = J_{e2} = B_0 T^2 e^{-\frac{A}{kT}}, \quad (2.18)$$

где j – плотность электронного тока, эмитированного кремнием;
 J – поток эмитированных электронов; B_0 – постоянная Ричардсона;
 A – работа выхода электрона, соответствующая высоте барьера границы Si–SiO₂.

Высота энергетического барьера A рассматриваемой границы определена из экспериментальных кинетических кривых. На началь-

ных стадиях окисления она оказалась равной $3,15 \pm 0,20$ эВ. Сопоставляя этот результат с соответствующими данными зонной диаграммы Si–SiO₂, представленной на рис. 19b, можно заключить, что найденное значение соответствует энергии перехода электрона со дна зоны проводимости кремния в зону проводимости диоксида кремния. Сопоставление других вариантов эмиссии электронов не даёт согласующийся с экспериментом результат: эмиссия из валентной зоны Si в зону проводимости SiO₂ должна обходиться в 4,25 эВ, а с уровня Ферми – 3,7 эВ, что лежит за пределами экспериментально найденного активационного барьера A .

Таким образом, согласно рассматриваемой модели рост окисла контролируется доставкой термоэмиссионных электронов от Si к SiO₂ и сопряжён последовательностью нижеследующих этапов:

- термоэмиссия электронов: $\text{Si} \Rightarrow \text{Si}^+ + e$;
- переход электрона через барьер границы Si–SiO₂: $e_{\text{Si}} \Rightarrow e_{\text{SiO}_2}$;
- диссоциация свободной молекулы кислорода в объёме SiO₂: $\text{O}_2 + e \Rightarrow \text{O}^- + \text{O}$;
- окисление поверхностного атома на межфазной границе:
 $\text{Si} + \text{O}^- + \text{O} \Rightarrow \text{SiO}_2$.

Представленная здесь модель успешно объясняет механизм начального роста окисной плёнки на кремнии. Так, для образования слоя SiO₂ толщиной 1 нм на площади 1 см² требуется около $2 \cdot 10^{15}$ электронов, что эквивалентно плотности поверхностных состояний на ювенильной (свежеобразованной) поверхности подложки. Высота энергетического барьера межфазной границы до достижения плёнкой этой толщины незначительна, что способствует быстрому росту окисла. Однако, из-за возрастающих транспортных затруднений в доставке кислорода через возрастающую толщину окисла, скорость окисления замедляется.

2.7. Управление скоростью окисления (окисление при высоком давлении)

Выращивание толстой пленки окисла занимает много времени, так как толщина окисла возрастает пропорционально корню квадратному из времени. Слишком большая диффузионная зона, в пределах которой перемещаются атомы окислителя, заставляет искать исследователей другие пути формирования окисла, характеризующиеся значительно большими скоростями окисления. Это может быть осуществлено, если проводить окисление под высоким давлением.

Согласно уравнениям (2.11) и (2.12), эффективно влиять на скорость окисления можно лишь изменением концентрации C_0 в SiO_2 , которая связана через коэффициент перехода ($K_{\text{пер}} = C_0/C_r$, где $C_r \approx C_n$) с парциальным давлением окислителя в ядре газового потока $P_r = C_r \cdot RT$ очевидными уравнениями

$$\begin{aligned} x^2 &= \underbrace{\frac{2D}{N} \cdot \frac{P_r}{kT} K_{\text{пер}}}_B (t + t_0), \\ x &= \underbrace{\frac{\beta}{N} \cdot \frac{P_r}{kT} K_{\text{пер}}}_{B/A} (t + t_0). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Видно, что линейная зависимость от давления проявляется не только для параболической константы роста B , но и для линейной B/A . При этом в первом случае увеличение давления в 9...25 раз увеличивает в 3...5 раз толщину окисного слоя за тот же интервал времени (рис. 20), в то время как кинетический контроль способствует значительно большей скорости роста – в 9...25 раз.

Таким образом, процессы окисления при высоком давлении описываются теми же уравнениями, что и окисление в нормальных (1 атм) условиях, но с иными значениями коэффициентов A и B .

Окисление при высоком давлении позволяет формировать окисел желаемой толщины при той же самой температуре, но за более короткое время по отношению к процессам, протекающим при атмосферном давлении (рис. 20).

К другим преимуществам этого метода следует отнести возможность выращивать слои термического окисла при относительно

низких температурах, при сравнимых с обычными условиями затратах времени. Это позволяет свести к минимуму перераспределение концентрационных профилей предварительно введенных в подложку примесей и свести к минимуму продольную диффузию, что представляется исключительно важным при современной тенденции снижения размеров формируемых приборов. К дополнительным преимуществам низкотемпературного окисления следует отнести уменьшение числа дефектов кристаллической структуры, вносимых в процессе термического окисления.

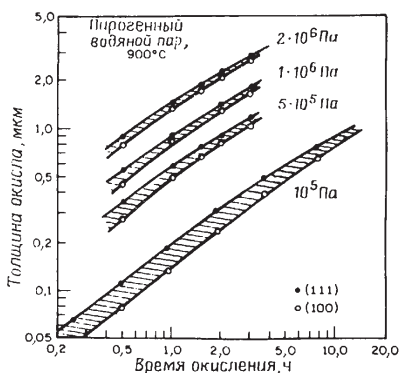


Рис. 20. Зависимость толщины окисла x от времени окисления t подложек Si с ориентацией поверхности (100) и (111) для пирогенного водяного пара при температуре 900 °C и давлении до 2 МПа

2.8. Влияние примесей на скорость окисления кремния

2.8.1. Примесь в Si

Изучение термического окисления чистого Si и кремния, легированного донорными и акцепторными примесями, показало, что наличие примесей влияет на скорость окисления. Это влияние обусловлено либо изменением коэффициента диффузии окислителя в слое диоксида, либо изменением скорости реакции окисления на границе раздела Si–SiO₂. Из-за диффузионных ограничений и различной растворимости в контактирующих фазах SiO₂ и Si происходит активное перераспределение легирующих примесей с концентрационным возмущением на межфазной границе. Легирующая примесь, первоначально располагавшаяся в кремнии, перераспределяется на границе раздела фаз между Si и SiO₂ до тех пор, пока ее химический потенциал не станет одинаковым по обеим сторонам границы раздела. Такое перераспределение может привести к резкому изменению концентрации примеси при переходе через границу раздела.

Отношение равновесной концентрации легирующей примеси в Si к ее равновесной концентрации в SiO₂ на границе раздела фаз называется равновесным коэффициентом сегрегации (перехода, распределения) и обозначается символом K :

$$K = \frac{C_{\text{Si}}}{C_{\text{SiO}_2}}.$$

Коэффициенты перехода, устанавливаемые экспериментальным путем, могут отличаться от равновесного значения. Эти различия, прежде всего, связаны с кинетикой перераспределения примесей на границе раздела фаз. Экспериментально оцениваемый коэффициент перехода называют эффективным коэффициентом, определяемым ре-

альными концентрациями на границе окисла с кремнием. На рис. 21 приведены четыре различных варианта сегрегации примеси.

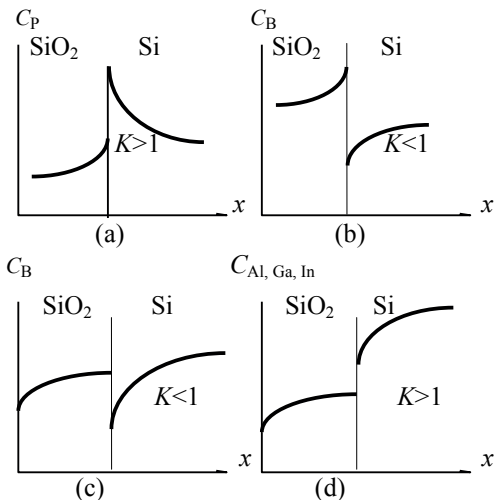


Рис. 21. Сегрегация примеси на границе раздела фаз Si–SiO₂ при термическом окислении:

- a – медленная диффузия в окисле (фосфор);
- b – медленная диффузия в окисле (бор);
- c – быстрая диффузия в окисле (бор в атмосфере водорода);
- d – быстрая диффузия в окисле (Al, Ga, In и др.)

Фосфор, которым может быть легирован кремний, не переходит в слой диоксида. Его накопление в Si перед фронтом окисления приводит к увеличению уровня легирования поверхностного слоя кремния (рис. 21a) и возникновению диффузионного потока фосфора вглубь кристалла. В экстремальных случаях это может привести к инверсии типа проводимости приповерхностных слоев кремния.

Диффузия окислителя в таком слое не отличается от диффузии в слое, растущем на чистом кремнии. Однако присутствие фосфора в Si увеличивает скорость химической реакции на поверхности кремния, вследствие чего сильно легированный фосфором кремний при темпе-

ратурах ниже 1100 °С окисляется быстрее, чем чистый Si (так как при низких температурах скорость окисления определяется реакцией на поверхности кремния).

Особенно резко это различие проявляется при 700...800 °С. При температурах выше 1100 °С увеличение скорости роста диоксида на кремнии, легированном фосфором, практически незаметно. Иллюстрацией этого могут служить данные, представленные на рис. 22а, отражающие влияние концентрации примеси в n-Si на толщину нарастающего окисла.

Бор. Если легирующая примесь сегрегируется в окисле и остается там, как это происходит в случае бора, то химические связи в SiO₂ ослабляются (бор ослабляет межатомную связь в SiO₂, фосфор – нет). Такое ослабление структуры связей усиливает поток и увеличивает коэффициент диффузии окисляющих агентов через окисел (рис. 21 b, c и 22b). В результате скорость окисления при диффузионном контроле повышается. С другой стороны, бор, как и фосфор, увеличивает скорость химической реакции окисления. Именно поэтому сильно легированный бором кремний окисляется быстрее высокоомного (чистого) Si как при высоких температурах, где справедлив параболический закон роста диоксида, так и при более низких температурах, где выполняется линейный закон (рис. 22b).

Другие примеси, которые сегрегируются в окисле, но затем быстро диффундируют через него (это Al, Ga, In и др.), не изменяют кинетику окисления (рис. 21d).

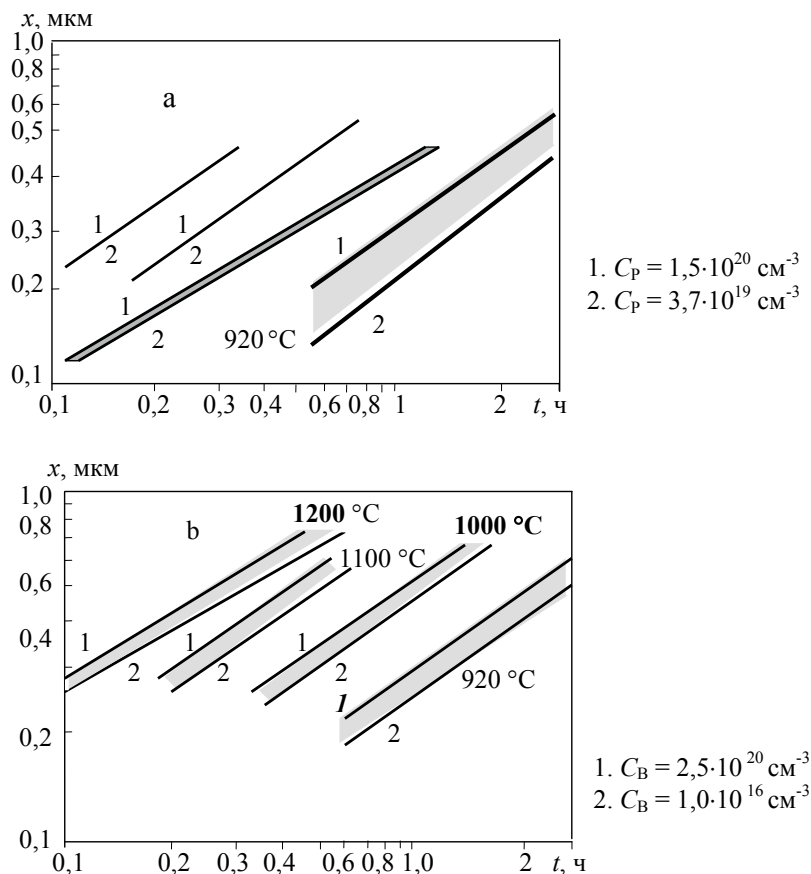


Рис. 22. Окисление легированного фосфором (а) и бором (б) кремния во влажном кислороде в зависимости от температуры окисления и концентрации Р и В. Барботирование H_2O осуществлялось при 95 °C

2.8.2. Примесь в SiO_2

На скорость термического окисления влияют не только примеси, содержащиеся в кремниевой подложке, но и примеси в растущем слое диоксида, в первую очередь примеси ионов гидроксила и Na.

Ионы гидроксила, образующиеся в многоступенчатой реакции Si с парами воды, увеличивают лишь константу скорости окисления β в уравнении $f_3 = \beta \cdot C_{\text{ок}}$ и не влияют на энергию связи в SiO_2 , следовательно, на транспортный поток окислителя в диоксиде кремния.

Что касается натрия, то наличие его на границе раздела между диоксидом и кремнием приводит к каталитическому действию на реакцию окисления, которое сильнее сказывается в присутствии ионов гидроксила, то есть при окислении в парах воды или влажном кислороде. Высокая концентрация Na оказывает влияние на скорость окисления за счет изменения структуры связей в окисле, тем самым ускоряя диффузию и увеличивая концентрацию молекул кислорода в окисле.

2.8.3. Примесь газовой фазы

Некоторые соединения галогенов специально вводят в окисляющую среду для улучшения свойств как окисла, так и самого Si. Улучшение свойств диоксида происходит за счет уменьшения степени загрязнения его ионами натрия, увеличения диэлектрической прочности и уменьшения плотности поверхностных состояний (уменьшается плотность окислительных дефектов упаковки).

Что касается Si, то улучшение его свойств происходит за счет эффекта геттерирования, проявляющегося в переводе некоторых примесей поверхностного слоя кремния в летучие хлориды.

В атмосферу сухого кислорода хлор обычно вводят в виде газообразного Cl_2 , хлористого водорода HCl или органических соединений, например трихлорэтилена. Типичные добавки лежат в диапазоне 1...5%. Добавление хлорсодержащего вещества в окислитель увеличивает на 10...20% скорость окисления кремния. Высокая концентра-

ция галогенов, особенно при высоких температурах, приводит к подтравливанию поверхности Si с образованием небольших ямок.

Механизм, обуславливающий увеличение скорости роста окисла, выяснен пока не до конца. Тем не менее образование паров воды в результате химической реакции HCl с сухим кислородом не может полностью объяснить ускоренный рост окислительных процессов, поскольку аналогичное увеличение скорости наблюдается и при добавлении хлора, хотя в этом случае и не происходит образования паров воды.

При термическом окислении Si в парах воды добавление, например, 5 об.% HCl приводит к точно такому же 5%-му снижению скорости окисления, что, по-видимому, связано с понижением парциального давления паров воды.

На практике во влажный кислород обычно не вводят хлорсодержащие компоненты, хотя такое добавление оказалось бы полезным для удаления посторонних примесей из системы. Роль сдерживающего фактора здесь играет чрезмерная агрессивность хлоридов с парами воды по отношению к металлическим частям системы, включая средства откачки.

2.9. Практическая реализация процесса окисления

Выбор метода окисления определяется необходимой толщиной и свойствами формируемого окисла:

- относительно тонкие окисные пленки ($< 0,5$ мкм) и те окислы, для которых поставлено условие получения минимального заряда на границе раздела, обычно выращиваются в сухом кислороде;
- когда критичным параметром является содержание ионов натрия в пленках окисла, предпочтение отдается методу окисления

в системе $\text{HCl}-\text{O}_2$. Этот режим окисления выбирается и при минимизации концентрации свирлевых дефектов в Si за счет снижения концентрации межузельных атомов кремния, внедряемых при его окислении;

- при формировании толстых окисных пленок ($> 0,5$ мкм) используют окисление во влажном кислороде, как правило при $P = 1$ атм, либо при повышенном давлении вплоть до 70 МПа ($70 \cdot 10^6 \cdot 9,87 \cdot 10^{-6} = 690,9$ атм). Более высокое давление позволяет выращивать толстые окисные пленки при средних температурах и приемлемых затратах времени.

Подготовленные к окислению пластины после входного контроля предварительно подвергаются очистке, сушке и располагаются в вертикальном положении в пазах специальной подставки (лодочки), сделанной из кварца или кремния.

Наиболее распространенный метод окисления при атмосферном давлении реализуется в кварцевых или кремниевых диффузионных трубах высокотемпературной электрической печи.

Лодочки с пластинами автоматически вдвигаются в печь, нагретую до температуры 800...900 °С. Для предотвращения коробления подложек температура постепенно повышается до заданного значения. По окончании процесса окисления температура в печи плавно снижается, и подложки извлекаются наружу.

Типичные температуры окисления лежат в интервале 800...1200 °С и поддерживаются в процессе окисления с точностью ± 1 °С.

Для выращивания высококачественного окисла с воспроизводимыми свойствами стремятся предотвратить попадание пылевидных частиц в рабочую зону печи.

Обычно при вводе лодочки в печь и извлечении ее оттуда лодочка располагается непосредственно на поверхности трубы либо применяется другая конструкция подставки – с катками. В любом случае при трении происходит образование пылевидных частиц.

В настоящее время в новейших конструкциях используется консольное устройство, с помощью которого лодочка вводится в трубу без соприкосновения со стенками и лишь потом опускается на поверхность трубы. Извлечение лодочки выполняется в обратном порядке.

Окисление пластин происходит в атмосфере сухого кислорода или смеси кислорода с парами воды. При окислении в парах воды кислород пропускается через увлажнитель с деионизованной водой, а затем поступает в печь для окисления. Содержание влаги в потоке кислорода определяется температурой воды в увлажнителе и скоростью потока.

Лучшие свойства диоксида обеспечиваются при относительно низком давлении водяных паров (ниже 0,15 атмосферного), которое достигается при температуре ниже 60 °С. Обычно же газ-носитель пропускается через водяной барботер, вода в котором нагревается до 95 °С. Такая температура соответствует давлению водяных паров $85,0 \cdot 10^3$ Па.

Пленки SiO_2 , выращенные в парах воды и во влажном кислороде, обладают худшими электрическими и защитными свойствами, чем пленки, выращенные в сухом кислороде. В связи с этим в технологии ИМС термический диоксид формируется при комбинированных режимах, при которых чередуются этапы выращивания в сухом и влажном кислороде.

Наиболее целесообразным считается следующий режим окисления: окисление в сухом кислороде, длительное окисление во влажном и окончательное окисление в сухом O_2 .

Первая операция обеспечивает плотную пленку SiO_2 при очень малой толщине; термическая обработка в среде влажного кислорода – быстрый рост пленки и получение необходимой ее толщины. При последующей обработке в сухом кислороде рост SiO_2 незначителен, но улучшаются его электрические и защитные свойства за счет удаления воды, снижения объемного заряда, уплотнения (заращивания пустот и других объемных дефектов).

2.10. Свойства диэлектрических слоев

Уже давно стало ясно, что свойства поверхности имеют особое значение в технологии полупроводниковых приборов и ИМС. Поэтому не удивительно, что в полупроводниковой микроэлектронике всегда подчеркивается необходимость жесткого контроля атмосферы, окружающей кремний, и постоянно указывается на сильную зависимость поверхностного потенциала Si от химической обработки. Точно установлено, что поверхностный потенциал, следовательно, и электрические свойства приборов сильно отличаются между собой при обработке кремниевых пластин в различных травителях.

Однако еще в самом начале становления полупроводниковой микроэлектроники (1960-е гг.) было обнаружено, что защита свободной поверхности окислом практически полностью исключает зависимость электрических свойств поверхности от химической обработки. Но самое главное – электрические свойства защищенных окислом p–n-переходов остаются неизменными при воздействии окружающей атмосферы в условиях прямого смещения либо при отсутствии такого смещения. Постоянное обратное смещение обычно приводит к ухудшению электрических характеристик планарных p–n-переходов из-за токов утечки по поверхности окисла, вызванных транспортом адсор-

бированных ионов из газовой атмосферы и других поверхностных зарядов в электрическом поле. Это свидетельствует о наличии поверхностной составляющей обратного тока в рассматриваемых условиях.

Защита поверхности окислом не только стабилизирует ее свойства, но и уменьшает влияние поверхности на электрические характеристики приборов и ИМС.

Диэлектрические пленки в микросхемах выполняют различные функции. Они широко применяются в качестве подзатворных диэлектриков, межэлементной и межкомпонентной изоляции, пассивирующих слоев. Кроме того, пленка SiO_2 маскирует отдельные участки полупроводниковой пластины в различных высокотемпературных технологических процессах (диффузия, ионная имплантация). Поэтому используемые на практике диэлектрические слои, в зависимости от их предназначения, подразделяются на изолирующие и пассивирующие.

К числу других независимых свойств часто относят коэффициент преломления, скорость травления, плотность, электропроводность и т. д. Однако все они определяют пассивирующие или изолирующие свойства, и поэтому нет надобности их выделять в самостоятельные группы.

Значения различных параметров, отражающих свойства SiO_2 , обычно относятся к фиксированным экспериментальным условиям. Отклонение от этих условий может привести к значительным изменениям исследуемых свойств. Например, коэффициент преломления пленок окисла, выращенного в сухом кислороде, постепенно уменьшается с увеличением температуры, стремясь к постоянному значению 1,462 при $T > 1190^\circ\text{C}$. Отмечается влияние температуры окисления Si и на плотность диоксида кремния, следовательно, и на скорость его травления, например, при вскрытии окон в растворах плавиковой кислоты.

2.10.1. Маскирующие (пассивирующие) слои

Пассивирующие пленки препятствуют проникновению имплантированной примеси через сформированную маску или предотвращают газовое или жидкостное травление запассивированных участков.

В качестве материала пассивирующих слоев широко применяются пленки диоксида кремния, нитрида кремния Si_3N_4 или оксинитрида кремния, выращиваемые обычно низкотемпературными методами. Нитридные пленки, по сравнению с оксидными, обладают более высокими защитными свойствами.

Пассивирующие слои SiO_2 . Пассивирующие свойства SiO_2 оказались очень полезными для технологии формирования ИС. Загонка или осаждение легирующей примеси путем ионной имплантации, химической диффузии или методами центрифугирования обычно приводят к появлению источника легирующей примеси на поверхности окисной пленки или вблизи нее. Для того чтобы легирующая примесь не диффундировала через окисную пленку в маскированных областях и не достигала поверхности Si, необходимо, чтобы в ходе высокотемпературной разгонки диффузия этой примеси в SiO_2 была бы достаточно медленной по отношению к диффузии в Si. Эффект экранирования может быть усилен наращиванием толщины окисной пленки до оптимального значения, выбираемого с учетом температуры и продолжительности диффузионного отжига.

В процессе диффузии примесь взаимодействует с окислом, превращаясь в стеклообразную фазу, называемую примесно-силикатным стеклом.

Значения диффузионных констант для различных легирующих примесей в диоксиде зависят от концентрации примеси, а также свойств и структуры SiO_2 . Поэтому не удивительно, что приведенные

в литературе значения D существенно отличаются друг от друга. Наглядным подтверждением этому могут служить данные, приведенные в табл. 3 для основных, наиболее часто используемых, легирующих примесей.

Для создания в кремнии областей n-типа проводимости применяют P, As и Sb, а для формирования областей p-типа обычно используется В (бор). Эти примеси обладают малыми коэффициентами диффузии в окисле. Именно поэтому окисел применяется в качестве маски при диффузии этих примесей в кремний.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии примесей в SiO_2

Легирующая примесь	Коэффициенты диффузии при 1100 °С, $\text{см}^2/\text{с}$
В	$3,4 \cdot 10^{-17} \dots 2,0 \cdot 10^{-14}$
Ga	$5,3 \cdot 10^{-11}$
P	$2,9 \cdot 10^{-16} \dots 2,0 \cdot 10^{-13}$
As	$1,2 \cdot 10^{-16} \dots 3,5 \cdot 10^{-15}$
Sb	$9,9 \cdot 10^{-17}$

Что касается галлия и алюминия, то окисная пленка оказывается проницаемой для этих примесей, и ее здесь нельзя применять в качестве маски. Пленки окисла, используемые в качестве масок в стандартных технологических процессах, обычно имеют толщину 0,5...0,7 мкм.

Выращивание маскирующих слоев нитрида кремния. Возможность использования нитрида кремния в качестве эффективной маски при термическом выращивании толстых пленок диоксида кремния на локальных участках кремниевых пластин обусловлена его высокими барьерными свойствами для диффузии молекул воды, ки-

слорода, некоторых примесей (например, Na) и низкой скоростью окисления. Надежное маскирование поверхности достигается при толщинах пленки 150...180 нм и менее.

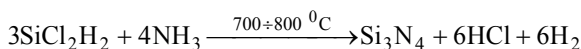
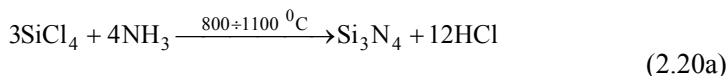
Нитрид кремния отличается высокой химической стойкостью и в отношении реактивов. Он практически не взаимодействует с хлором и соляной кислотой, очень медленно вступает в реакцию с горячей серной кислотой. Достаточно активно реагирует лишь с плавиковой и фосфорными кислотами.

Качественными считаются пленки Si_3N_4 при скорости их травления в концентрированной плавиковой кислоте $\leq 0,1$ нм/с и величине коэффициента преломления, равной 2,01. Инородные включения и кислород значительно увеличивают скорость травления. Избыток Si повышает коэффициент преломления, а наличие примеси кислорода снижает его.

Высокотемпературные пленки нитрида кремния характеризуются высокими значениями электросопротивления ($\rho = 10^{14} \dots 10^{16}$ Ом·см), диэлектрической прочности ($\sim 10^7$ В/см) и теплопроводности, а также термической стабильностью свойств.

Наиболее распространенным методом выращивания маскирующих слоев нитрида кремния является его высокотемпературное химическое осаждение, осуществляемое в потоке газа-носителя (водорода или аргона) в соответствии с нижеследующими реакциями.

Хлоридный процесс:



Силановый процесс:



Особенностью хлоридного процесса является многоступенчатый характер протекания химической реакции с образованием не указанных здесь промежуточных продуктов.

Силановый процесс, по сравнению с хлоридным, позволяет формировать пленки нитрида кремния с меньшей плотностью состояний, более воспроизводимыми параметрами и при более низких температурах. Это обусловлено меньшим количеством образуемых здесь промежуточных продуктов реакции. В парогазовой смеси концентрация силана обычно не превышает 1 % и аммиака – 4 %. Остальное добавляет газ-носитель.

Скорость роста (рис. 23) нитридной пленки определяется температурой подложки, концентрацией реагирующих веществ и скоростью газового потока. Характерно, что при реализации силанового процесса (рис. 22а) скорость осаждения с ростом температуры вначале повышается, а начиная с 1250 °С – падает. Это объясняется недостатком силана в рабочей камере вследствие его интенсивного разложения при повышенных температурах.

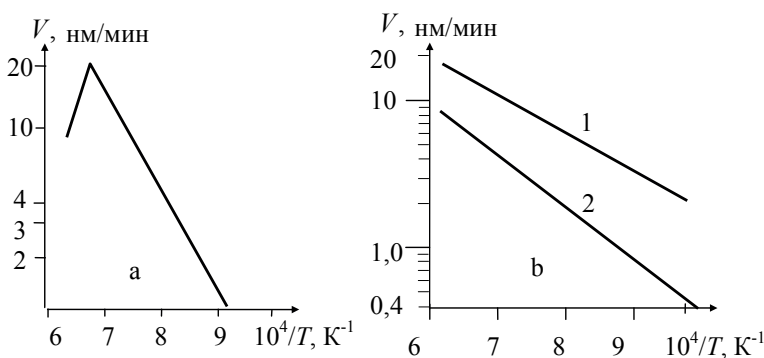


Рис. 23. Температурная зависимость скорости осаждения пленок Si_3N_4 : **а** – для смеси 0,05 % SiH_4 + 1 % NH_3 ; **б** – для смеси 0,02 % $SiCl_4$ + 4 % NH_3 (1) и 0,002 % $SiCl_4$ + 0,2 % NH_3 (2)

Одним из недостатков пленок нитрида кремния является присутствие очень высоких растягивающих напряжений, достигающих 100 ГПа, что приводит к их растрескиванию и генерации дефектов в кремниевых подложках. Снизить уровень напряжений удастся как регулированием скоростей выращивания и охлаждения пленок, так и совместным осаждением Si_3N_4 и SiO_2 . При осаждении нитридной пленки хорошие результаты дает осаждение промежуточного слоя диоксида кремния толщиной до 20...50 нм, который предотвращает взаимодействие Si_3N_4 с кремниевой подложкой.

2.10.2. Оксинитрид кремния

Первые работы по синтезу оксинитрида кремния относятся к 1968–1970 годам. Эти слои имеют промежуточный состав между двуокисью и нитридом кремния. Получаются они осаждением из газовой фазы при взаимодействии силанов с аммиаком в присутствии окисляющих агентов. В качестве последних используются O_2 , N_2O , NO и CO_2 . Осаждение проводится обычно при температурах 800–1000 °С. Слои оксинитрида можно получать и при низкой температуре методом реактивного распыления, которое проводится в кислородосодержащей атмосфере (N_2O , NO) при общем давлении 0,10...0,01 Па. Варьирование содержания кислородсодержащего компонента в газовой смеси позволяет получить слои практически во всем интервале составов от двуокиси до нитрида кремния. Более того, различие коэффициентов линейного расширения SiO_2 и Si_3N_4 позволяет получать их композиции с результирующими коэффициентами, в точности соответствующими коэффициенту линейного расширения кремния. Результаты структурных исследований указывают на то, что оксинитрид кремния ближе по структуре к Si_3N_4 , нежели к SiO_2 . Этому не противо-

речат данные рентгеновских спектров $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$, свидетельствующие о слабой гибридизации орбиталей, принадлежащих кислороду и азоту.

Скорость растворения пленок оксинитрида кремния, синтезированных при различном содержании окислителя в газовой фазе, может служить качественной характеристикой состава слоев. В табл. 4 сопоставляются скорости растворения пленок нитрида и оксинитрида кремния. Последний синтезировался при 1000 °С путем добавок NO в смесь $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$.

Таблица 4

Скорость растворения Si_3N_4 и $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ в 48%-й HF

Температура синтеза, °С	Содержание NO в газовой смеси, об.%	Скорость растворения, ° Å/мин
800	0,0	1000
900	0,0	750
950	0,0	330
1000	0,0	140
1100	0,0	140
1000	0,25	350
1000	0,75	670
1000	1,25	1500
1000	1,75	2800
1000	2,25	3000
1000	10	5000

Введение кислорода в состав нитридной пленки изменяет не только скорость растворения, но и оптические характеристики материала. Значение показателя преломления n плавно меняется с изменением процентного содержания кислорода в реакторе η (об.%):

$$n = 2,05 \cdot \eta^{0,07}. \quad (2.21)$$

Возможность варьирования показателя преломления и малые потери света (менее 0,4 дБ/см) позволяют использовать этот материал в элементной базе нового направления микроэлектроники – диэлектрической интегральной оптике.

Рассмотрим некоторые примеры практического использования оксинитридных пленок. Для этого проанализируем принципиальную схему интегрального оптического волновода, представленную на рис. 24а.

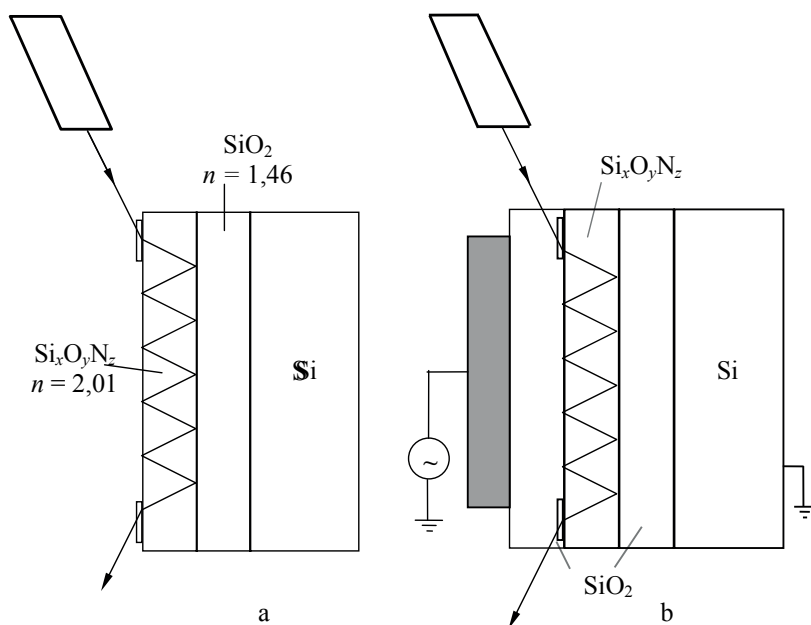


Рис. 24. Принципиальная схема оптического волновода (а) и электрооптического фазового модулятора (б) с использованием слоя оксинитрида кремния

Свет вводится и выводится из пленки оксинитрида с помощью дифракционных решеток, создаваемых методами планарной технологии.

Устройства с пленкой оксинитрида кремния используются и в качестве фазового модулятора света. Для этого формируется структура, аналогичная изображенной на рис. 24b. Свет от гелий-неонового лазера вводится под полевой электрод через призмы. В электрическом поле $\sim 10^6$ В/см можно получить модуляцию, сравнимую с электрооптическими стеклами.

Наряду с «оптическим» применением, оксинитрид кремния активно используется для пассивации поверхности, формирования многослойных диэлектрических покрытий, а также для улучшения радиационной стойкости приборов.

2.10.3. Изолирующие слои

Изоляция предназначена для электрического разделения между собой проводящих слоев и компонентов микросхем. Разделяют межслойную и межкомпонентную изоляцию.

Межслойная изоляция. В микросхемах с одноуровневой разводкой материалом межслойной изоляции служит, как правило, диоксид кремния, осаждаемый из парогазовой смеси (ПГС). Лучшие результаты при этом дает осаждение пленок при пониженном давлении рабочей атмосферы.

В схемах с многоуровневой разводкой рельеф поверхности диэлектрической пленки является многоступенчатым. Это отрицательно сказывается на надежности приборов из-за уменьшения сечения межсоединений в области ступенек.

Для повышения планарности поверхности диэлектрических слоев предпринимаются попытки изготавливать их из фосфоро-, боро- или боро-фосфоросиликатного стекол, позволяющих сглаживать резкий профиль ступенек за счет оплавления стекла.

Межкомпонентная изоляция. Нормальная работа ИМС возможна только при условии качественной электрической изоляции друг от друга отдельных компонентов или их групп. При этом размеры изолирующих областей должны быть минимальными для обеспечения максимальной степени упаковки компонентов на кристалле. В технологии биполярных микросхем используются три типа межкомпонентной изоляции:

- изоляция с помощью обратносмещенных р–n-переходов;
- полная диэлектрическая изоляция;
- комбинированная изоляция.

Наибольшее распространение получили последние два варианта, практические пути реализации которых будут рассмотрены в одном из следующих разделов.

Межкомпонентной изоляцией служат, как правило, пленки диоксида и нитрида кремния, получаемые соответственно термическим методом и химическим осаждением из газовой фазы при повышенной температуре.

Изолирующие функции диэлектрических слоев сильно зависят от химического состава. Так, приборы, изолированные двуокисью кремния, легированной пятиокисью фосфора (в результате диффузии Р в окислительной атмосфере), реагируют на изменение температуры и смещения слабее, чем приборы, защищенные SiO_2 без примеси фосфора. Это объясняется наличием пространственного заряда, связанного с подвижными вакансиями кислорода в чистом окисле, кото-

рые устраняются в присутствии обогащенного кислородом фосфоросиликатного стекла (в молекуле P_2O_5 – пять атомов кислорода). Изолирующие свойства окисных пленок определяются в первую очередь параметрами, характеризующими их диэлектрические свойства. Это:

- удельное электрическое сопротивление;
- диэлектрическая проницаемость;
- диэлектрическая прочность.

Диэлектрическая прочность зависит от количества дефектов в пленке, которые, в свою очередь, определяют ее плотность. Некоторые из основных свойств пленок SiO_2 , полученных в различных условиях, представлены в табл. 5.

Таблица 5

Основные изолирующие свойства пленок SiO_2

Условия окисления	Плотность, г/см ³	Удельное сопротивление, Ом·см	Диэлектрическая прочность, В/см
Сухой кислород	2,27	$10^{15} \dots 10^{16}$	$(5 \dots 10) \cdot 10^6$
$O_2 + H_2O$ (95 °C)	2,18	-	-
Водяной пар	2,07	-	-

Глава 3

Введение примесей и диффузия

Когда рассматриваем пластину, предназначенную для той или иной технологической операции, то мы не сомневаемся в том, что она является частью неживой природы. Однако за кажущимся холодным покоем кристалла скрывается активное движение атомов, многообразное и непрекращающееся.

Интенсивность движения, возрастающая с увеличением температуры, определяет очень многое в судьбе и свойствах кристалла. Так, неупорядоченное движение происходит лишь до тех пор, пока кристалл свободен от неоднородностей. О таком кристалле говорят, что он находится в состоянии равновесия с минимумом свободной энергии. Но при малейшем признаке неравновесности, проявляющемся, например, в наличии напряжений, царапин или концентрационной неоднородности, диффузионные потоки атомов становятся направленными и подчиняются определенной цели: избавить кристалл от неравновесности, залечить его раны, дать ему возможность выделить избыточную свободную энергию и перейти в такое состояние, когда во всем объеме кристалла движение становится хаотичным.

Собственно, диффузия и та форма теплового движения, о которой только что шла речь, — это одно и то же.

Направленный диффузионный поток атомов, происходящий самопроизвольно при отсутствии внешних силовых полей, определяется естественным стремлением системы к понижению свободной энергии. Эта тенденция может сопровождаться различными сопутствующими эффектами кинетического происхождения, в связи с чем достижение абсолютного минимума свободной энергии определяется конкурентным взаимодействием между процессами, определяющими изменение энергии системы и ее энтропии.

Наиболее простая ситуация складывается при диффузионном распространении в полупространство одноименных (собственных) атомов изотопа, когда единственным стимулом процесса является стремление к росту энтропии системы.

В технологии изготовления полупроводниковых приборов и ИМС диффузия имеет исключительно важное значение, поскольку широко используется не только при формировании базовых и эмиттерных областей, но и при создании резисторов, областей истока и стока в МОП-технологии, для легирования поликремния. При этом диапазон перекрываемых концентраций лежит в пределах $10^{11} \dots 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Требования к процессам диффузии весьма жесткие. Так, толщина диффузионного слоя должна выдерживаться в пределах долей микрона. С высокой точностью должна быть задана поверхностная концентрация примесей и профиль легирования. Для удовлетворения поставленных требований приходится очень точно регулировать температуру, продолжительность диффузионного процесса, концентрацию диффузанта в зоне источника.

Источники примеси подразделяются на внешние источники и примесные покрытия. В первом случае доставка легирующего компо-

нента осуществляется транспортировкой паров диффузанта к подложке, во втором – из твердых или жидких примесных покрытий, непосредственно контактирующих с пластинами. Примесные покрытия используются для изготовления пластин большого диаметра, где требуется точное управление диффузией.

Внешние источники подразделяются на газообразные (PH_3 , AsH_3 , B_2H_6 , BCl_3), жидкие (PCl_3 , POCl_3 , PBr_3 , BBr_3) и твердые (оксинитриды В, Ga, In, Р; нитрид фосфора и др.). В зависимости от фазового состояния диффузанта способы подвода его к подложке могут различаться.

Так, водородосодержащий газообразный источник представляет собой смесь, сильно разбавленную инертным газом; в качестве газаносителя при диффузии может использоваться азот в смеси с кислородом.

В случае жидкого источника газ-носитель продувается через жидкость – источник примеси – и переносит пары от источника к поверхности.

Твердые источники имеют вид порошка или дисков. Порошок обычно помещается в тигельки из кварца, алунда или платины и размещается со стороны поступления газа-носителя, перед лодочкой с пластинами кремния. При этом пластины вводятся в трубу с одного конца, а с другого подаются газы и примесь. Выходной конец трубы сообщается с атмосферой. Диски, представляющие собой *твердые планарные источники* (ТПИ), вырезаются из материала, содержащего примесь, как правило, в связанном виде, и устанавливаются в лодочку параллельно кремниевым пластинам.

Несколько обособлено обычно рассматривается диффузия из ионно-имплантированных слоев. Отжиг ионно-имплантированных

слоев проводится для активирования имплантированных атомов и уменьшения дефектов кристаллической структуры, образующихся при имплантации. Так как ионная имплантация обеспечивает более точный контроль общей дозы (дозы облучения) легирующей примеси в диапазоне $10^{11} \dots 10^{16} \text{ см}^2$, то ею стремятся заменить (где это возможно) другие источники легирующей примеси. Наибольшее распространение ионная имплантация получила для формирования СБИС. Несмотря на это, основное применение в технологии интегральных приборов находит метод диффузии из жидкого источника в потоке газа-носителя.

Наиболее подробно диффузионные процессы изучены на примере Ge и Si, и здесь получено неплохое согласие теории с экспериментом. К конечной же цели исследований диффузионных процессов в полупроводниках следует отнести практическую возможность определения расчетным путем электрических характеристик полупроводниковых приборов на основе технологических параметров процесса.

Теоретическое описание диффузионных процессов исторически проводится по двум основным направлениям, представленным:

а) теорией сплошных сред с использованием классических уравнений диффузии Фика. В этом случае при изучении кинетики диффузионных процессов рассматривают вещество как сплошной массив, пренебрегая его атомной структурой. Проблема при этом сводится к составлению и решению соответствующих диффузионных уравнений;

б) атомистической теорией, учитывающей взаимодействие между точечными дефектами (вакансиями и межузельными атомами) с одной стороны и примесными атомами – с другой.

Коэффициенты диффузии D легирующих элементов могут быть определены путем экспериментальных измерений поверхностной

концентрации, глубины залегания р–n-перехода, концентрационного профиля или из решения уравнения диффузии Фика.

При низком уровне легирования концентрационные профили, как правило, хорошо описываются уравнением диффузии Фика с постоянным значением D , не зависящим от концентрации. При высоких значениях концентрации примеси форма диффузионных профилей отклоняется от предсказаний, диктуемых простой диффузионной теорией, что прежде всего обусловлено влиянием межпримесного взаимодействия. Это, в свою очередь, предполагает концентрационную зависимость D в уравнениях Фика.

Аналитическое выражение концентрационной зависимости коэффициентов диффузии определяется методом Больцмана–Матано или другим аналитическим методом обработки экспериментальных диффузионных профилей. С ними мы познакомимся позднее.

Для объяснения экспериментальных результатов были предложены различные атомные модели диффузионных процессов, основанные на взаимодействии дефектов с примесными атомами. Рассмотрим эти модели.

3.1. Механизмы диффузии в твердом теле

Составляющие тело атомы (или молекулы) находятся в непрерывном движении, мерой которого служит его температура. Атомы твердого тела совершают колебания вокруг своего положения равновесия в узлах или междоузлиях решетки. Однако существует вероятность того, что в процессе колебательного движения атом приобретает кинетическую энергию, достаточную для разрыва связей с окружающими его атомами. При благоприятных условиях он переходит из

своего узла в одно из ближайших междоузлий или в вакантный узел, если такой оказывается в непосредственной близости.

Но каким образом могут перемещаться атомы? Ведь хорошо известно: нет пустоты, нет и перемещения.

Пустые места в решетке всегда есть. Под ними мы будем понимать как окта- и тетрапустоты, так и вакансии.

Гранецентрированная кубическая решетка представляет собой один из вариантов плотнейшей упаковки атомов одинакового размера, при котором каждый атом второго слоя (рис. 25) расположен над лунками первого слоя. Коэффициент компактности (заполнения) η такой упаковки, оцениваемый по отношению суммарного объема пространства $\sum_n V_{\text{AT}}$, занятого атомами элементарной ячейки, ко всему ее объему $V_{\text{ЭЛ}}$ (a – параметр кристаллической решетки), наибольший и составляет

$$\eta = \frac{\sum_n V_{\text{AT}}}{V_{\text{ЭЛ}}} = \frac{nV_{\text{AT}}}{V_{\text{ЭЛ}}} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a^3} = 0,7405. \quad (3.1)$$

Следовательно, немногим более 25% пространства, занятого кристаллом, приходится на пустоты между шарами. Для простейшей кубической решетки $a = 2r$ и коэффициент заполнения $\eta = 52\%$; для о.ц.к. – 68%; для плотноупакованной гексагональной решетки – 74%. Эти пустоты относятся к двум типам.

Одни пустоты расположены между четырьмя соприкасающимися атомами (шарами) и представляют собой лунку между тремя шарами одного слоя, прикрытую шаром следующего слоя. Центры этих четырех шаров (например, 1, 2, 3 и 7 на рис. 25а) образуют тетраэдр (рис. 25с), поэтому и пустота называется тетраэдрической. Одна из

трёх изображённых на этом рисунке пустот обозначена символом «Т». В тетраэдрическую пустоту можно вписать сферу радиусом $0,22r$, где r – радиус атомов в узлах решетки. Эти пустоты находятся на пространственных диагоналях куба на расстоянии $1/4$ диагонали от вершины элементарной ячейки.

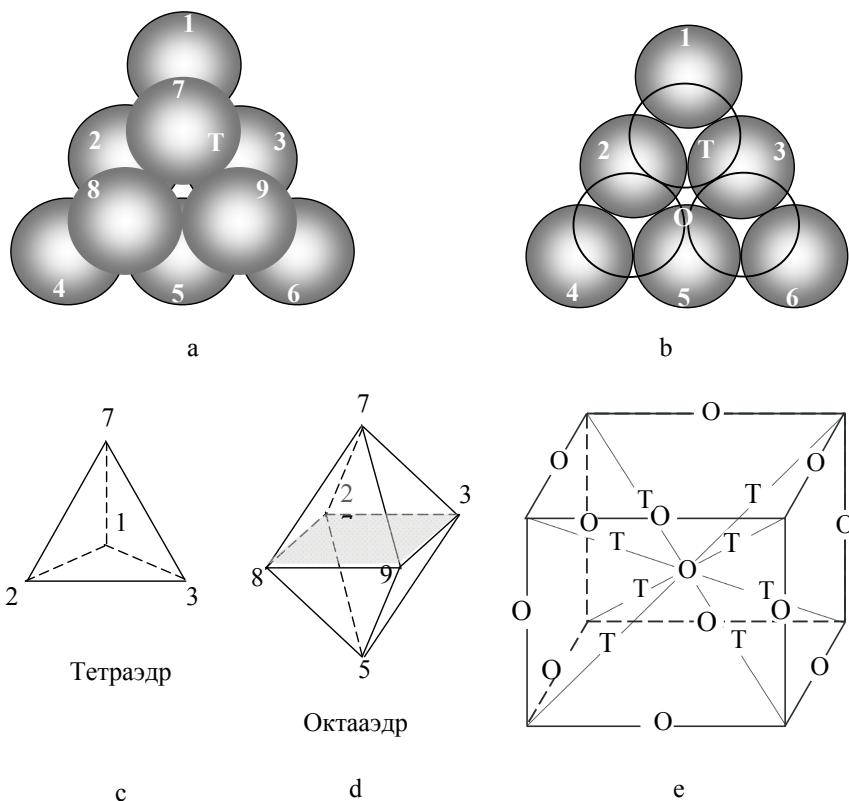


Рис. 25. Тетраэдрические (Т) и октаэдрические (О) пустоты в двухслойной плотнейшей упаковке: а – атомы 1, 2, ..., 6 представляют нижний слой, 7, 8, 9 – верхний слой; б – атомы верхнего слоя изображены в виде колец; в – тетраэдрические, д – октаэдрические конфигурации с локализованными в них пустотами. Вершины геометрических фигур соответствуют центрам подобающих атомов рис. е; е – места локализаций тетра- и октаэдрических пустот в г.ц.к.-решетке

Другие пустоты расположены между шестью соприкасающимися шарами: три шара (7, 8 и 9 рис. 25а) верхнего слоя находятся над тремя шарами (2, 3 и 5) нижнего слоя так, что совмещённые лунки двух слоев образуют одну большую пустоту, находящуюся в центре изображенной фигуры и обозначенную буквой О. Центры этих шаров расположены по вершинам октаэдра (рис. 25d), и поэтому пустота между ними называется октаэдрической. В октаэдрическую пустоту можно вписать сферу радиусом $0,41r$.

Так что небольшим по размерам атомам есть куда прятаться. При этом их перемещение может быть реализовано с помощью одного из ниже рассмотренных механизмов. Рассмотрим общепринятые механизмы диффузии в твердых телах.

3.1.1. Кольцевой (обменный) механизм диффузии

Раньше считали, что самодиффузия в металлах и сплавах является результатом простого обмена двух ближайших соседей. Однако этот механизм вызывает искажения, сравнимые с межузельным механизмом для атома-растворителя. Позднее была доказана энергетическая невыгодность обменов двух ближайших соседей, а открытие эффекта Киркендалла привело многих исследователей к отрицанию этого механизма вообще.

Однако в 50-х годах было показано, что искажения намного меньше, если вместо двух взаимодействующих атомов поворачиваются три или четыре как целое. Правдоподобность этого утверждения видна и без математических расчетов, если сравнить возможные возникающие искажения при перемещении атома в процессе двухатомного и трехатомного кольцевого обмена (рис. 26).

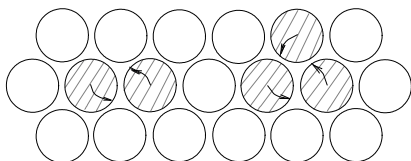


Рис. 26. К пояснению кольцевого механизма диффузии. Вращение двух атомов вызывает большие искажения, чем вращение трех атомов

В настоящее время нет убедительных доказательств существования этого механизма, но с его помощью можно объяснить некоторые кажущиеся аномалии коэффициента диффузии в о.ц.к.-металлах. Это, вероятно, связано со сравнительно неплотным расположением атомов в о.ц.к.-решетке.

3.1.2. Междоузельный механизм диффузии

Междоузельным механизмом, или механизмом прямого перемещения атомов по междоузлиям (рис. 27), называется такой механизм диффузии, при котором атом переходит из одного положения в другое, не попадая при этом в узлы кристаллической решетки. Необходимая для такого механизма диффузии пустота представлена в виде октаэдрических и тетраэдрических пустот. Реализация этого механизма наиболее вероятна в случае диффузии атомов малых размеров и особенно наглядно проявляется при формировании твердых растворов внедрения.

Вполне очевидно, что для перехода атома из одного междоузельного положения в другое необходимо хотя бы частично построить канал. Во всяком случае до скачка должно произойти заметное локальное расширение решетки, требующее определенных энергетических затрат. Тем самым как бы создается барьер, препятствующий перемещению места внедренным атомам. Раздвинуть атомы 1 и 2 на рис. 27 и

найти силы перескочить в соседнюю позицию – это и значит преодолеть барьер.

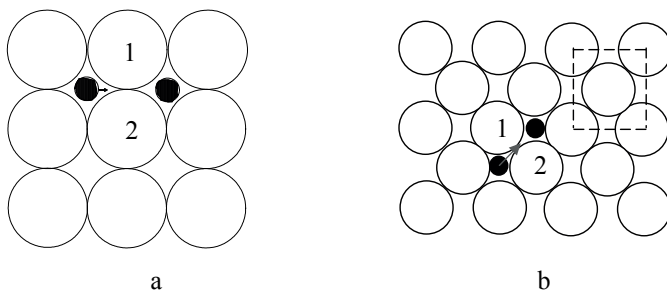


Рис. 27. Путь внедренного атома, диффундирующего по межузельному механизму диффузии в плоскости (100) простой кубической (a) и г.ц.к. (b) решетках

Этот механизм должен доминировать в любом твердом растворе, в котором внедренный атом при диффузии не слишком искажает решетку. Если же этот атом так же велик, как атомы в узлах основной решетки, то искажения становятся слишком большими, и начинает преобладать другой механизм диффузии.

Энергия активации, необходимая для диффузии межузельных атомов, соизмерима, а иногда и ниже энергии активации для диффузии атомов решетки по вакансионному механизму, к рассмотрению которого мы приступим немного позднее.

3.1.3. Механизм вытеснения и краудинный механизм

Часто эти два механизма рассматриваются независимо друг от друга, хотя они логически объединены последовательным вытеснением атомов из одной позиции в другую. Именно поэтому их удобно рассматривать в единой связке, как это сделал, например, П. Шьюмон

в своей книге “Diffusion in solids” («Диффузия в твердых телах»), русский перевод которой вышел еще в 1966 году.

Примесные атомы, образующие растворы внедрения, заметно меньше, чем атомы матрицы-растворителя. И такие атомы перемещаются своеобразным межузельным путем, который был рассмотрен выше. Но как двигаться относительно большому собственному или чужеродному атому, соизмеримому с атомами матрицы-растворителя, если он попадает в междоузлие? При межузельном механизме перескок такого атома вызывал бы очень большие искажения. Поэтому такие перескоки происходят крайне редко, и мы должны рассмотреть другой более энергетически выгодный механизм диффузии – механизм вытеснения по междоузлиям.

Рассмотрим внедренный атом (рис. 28а). Говорят, что этот атом диффундирует по механизму вытеснения, если он выталкивает узловой атом решетки, замещая его. Вытесненный атом в свою очередь становится межузельным. Поэтому не случайно этот механизм вытеснения иногда называют эстафетным. Искривление при таком перемещении весьма мало, поэтому оно может произойти относительно легко. Доказано, что это – основной механизм диффузии серебра в AgBr.

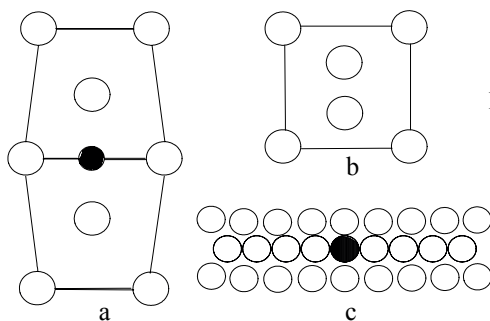


Рис. 28. Избыточные атомы г.ц.к.-решетки: а и б – в междоузлии плоскости (100), с – в плоскости (111)

Ион серебра меньше иона брома, и внедренный Ag^+ в этом случае не искажает решетку.

В случае внедрения в междоузлия г.ц.к. больших по размеру атомов, в том числе и собственных (рис. 28b), искажения решетки весьма велики. Так что лишнему атому энергетически не выгодно располагаться между двумя ближайшими узлами, как это наблюдалось в случае AgBr , и два атома размещаются в пределах одной грани (100) г.ц.к. Считается, что в г.ц.к.-решетках подобное расположение обладает меньшей энергией по сравнению с первым случаем. Причем диффузия может происходить при повороте пары узлового и межузельного атомов либо благодаря смещению или вытеснению одного из узловых атомов, так что пара появляется в одной из соседних ячеек.

Другой механизм вытеснения связывается с краудионным механизмом. Этот термин произошел от английского слова crowd – скопление, толпа. Краудионный механизм обслуживает диффузию в твердом растворе внедрения. При этом механизме в направлении плотной упаковки появляются лишние (межузельные) атомы, в результате чего ряд узловых атомов смещается из положения равновесия (рис. 28с).

Рассматриваемая конфигурация, как это видно из рисунка, может смещаться только в одном направлении, и энергия такого смещения весьма мала. Однако в кристаллах с плотноупакованной решеткой энергия, необходимая для внедрения атома в междоузлие, настолько велика, что концентрация таких атомов в отожженных образцах пренебрежимо мала. Но атомы могут возникать при облучении частицами высоких энергий или при холодной деформации металлов и полупроводников (область пластической деформации).

При анализе родственных механизмов диффузии, связанных с вытеснением межузельных атомов, мы рассматривали слишком уп-

рошенный вариант, конкретизируя места расположения этих атомов в межузельных ячейках. Фактическое же расположение атомов не ограничивается только тремя рассматриваемыми вариантами. Поэтому под используемым выше термином «межузельный атом» будем понимать лишь то, что число атомов в рассматриваемом локальном объеме на один больше, чем число мест.

3.1.4. Вакансионный механизм

Во всех кристаллах некоторые узлы решетки оказываются вакантными. Концентрация незанятых атомами узлов экспоненциально возрастает с температурой. Эти узлы обычно называются вакансиями или дырками. Если один из соседних атомов займет дырку, то говорят, что он диффундирует по вакансионному механизму.

Представим себе неискаженную решетку в виде плотноупакованных шаров диаметром d . Тогда расстояние между препятствующими переходу атомами 1 и 2 (рис. 29) составит $0,73d$. Энергетические затруднения, связанные с подобным перемещением, невелики.

Вполне естественно, что два сорта пустоты: вакансии и межузельные зазоры – принципиально отличаются друг от друга. Дело не только и не столько в объемах этих пустот, сколько в их концентрациях. Действительно, в непосредственной близости с атомом, желающим совершить элементарный диффузионный акт, вакансия оказывается очень редко, а межузельная ячейка для внедренного атома всегда рядом. Именно огромное различие в этих концентрациях и приводит к отличительным особенностям рассматриваемых механизмов, проявляющихся прежде всего в малом численном значении D при вакансионном механизме диффузии.

При повышенных температурах атомы, колеблющиеся в узлах решетки вблизи равновесного положения, время от времени приобретают энергию, достаточную для перехода в межузельное состояние. Последующее их удаление от закрепленных узлов решетки повышает стабильное существование как межузельных атомов, так и оставленных в решетке вакансий – дефекты по Френкелю, когда одновременно появляется пара дефектов (дефекты по Шоттки – одиночные точечные дефекты). Любая вакансия может быть занята любым соседним атомом, как примесным, так и собственным. При этом, если термически активируемое перемещение собственных атомов в чистом веществе или в растворе постоянного состава не меняет его химический состав, то процесс диффузии называют самодиффузией, а если меняет, например в результате перемещения примесных частиц, то реализуется вариант так называемой примесной (парциальной) диффузии. Рассмотрим вначале самодиффузию.

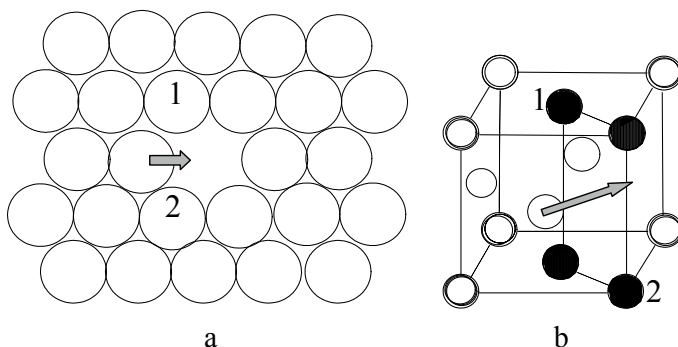


Рис. 29. Пояснение к вакансионному механизму диффузии в г.ц.к.-решетке:

a – плоская решетка из плотноупакованных шаров; b – четыре атома в элементарной ячейке, которые должны подвинуться, чтобы произошел перескок

3.2. Самодиффузия

Самодиффузия – частный случай диффузии в чистом веществе или растворе постоянного состава, при котором хаотично диффундируют атомы вещества. При самодиффузии частицы, участвующие в диффузионном движении, обладают одинаковыми химическими свойствами, но могут отличаться изотопным составом. За процессом самодиффузии можно наблюдать путем введения радиоактивных изотопов собственных атомов в анализируемое вещество или с помощью масс-спектрометрического анализа изотопного состава.

Но будет ли реализован процесс самодиффузии, если все имеющиеся узлы заняты и нет дефектов?

Представим себе коробочку, в которой плотно друг к другу в один слой уложены кубики. Если из коробочки удалить хотя бы один кубик, образуется пустота, которая даст возможность кубикам перемещаться. Это как в игре «пятнашки», где кубики могут перемещаться только потому, что место, предназначенное для 16-го, пустует. Этот пример весьма наивен, но он убедительно показывает, что без пустоты не может быть диффузии, в чем мы убедились, рассматривая различные механизмы диффузии. Установлено, что при самодиффузии вакансионный механизм перемещения является определяющим.

Теоретически доказывается, что смещение атома x в кристаллической решетке должно подчиняться простому уравнению

$$x = \sqrt{\frac{a^2}{t_0} t} \quad \text{или} \quad x = \sqrt{na^2}, \quad (3.2)$$

где a – величина элементарного скачка атома, соизмеримая с параметром кристаллической решетки; t – время протекания процесса

диффузии; t_0 – время «оседлой» жизни атома; $n = t / t_0$ показывает, какое число переходов (скачков) совершает атом за время t .

Обратим внимание на множитель a^2/t_0 . Поскольку t_0 для конкретного материала при фиксированной температуре является величиной постоянной, то и это отношение также должно быть постоянным. Этот множитель является фундаментальной характеристикой процесса диффузионного блуждания атомов в кристалле и, с учетом коэффициента пропорциональности $1/6$, называется коэффициентом самодиффузии:

$$D = \frac{1}{6} \cdot \frac{a^2}{t_0}. \quad (3.3)$$

Коэффициент пропорциональности, соответствующий для кубических кристаллов численному значению $1/6$, введен нами для отражения одного из шести возможных направлений перемещения атома (вперед и назад вдоль каждого из трех возможных направлений в пространстве, то есть $2 \cdot 3$ степени свободы).

Если внимательнее присмотримся к уравнению (3.3), то увидим, что с увеличением температуры должно возрастать D . Причем этот коэффициент будет увеличиваться в основном не за счет теплового расширения кристалла, следовательно, параметра a , а за счет уменьшения t_0 – времени оседлой жизни атома в узле кристаллической решетки.

Очевидно, что вакансионный механизм диффузии атомов D , который и определяет самодиффузию, каким-то образом должен быть связан с концентрацией вакансий C_V и коэффициентом диффузии самих вакансий D_V . Найдем эту связь, рассуждая следующим образом.

Если из общего числа атомов N в данный момент совершают скачок N_a атомов, то вероятность того, что выбранный нами атом находится в числе скачущих, будет равна

$$W_a = \frac{N_a}{N} \quad \text{или} \quad N_a = W_a \cdot N. \quad (3.4)$$

Подобно этому, вероятность перемещения выбранной нами вакансии W_v из общего числа скачущих вакансий n_v будет определяться аналогичным уравнением

$$W_v = \frac{n_v}{n} \quad \text{или} \quad n_v = n \cdot W_v, \quad (3.5)$$

где n – общее число вакансий в кристалле.

Очевидно, – и в этом и заключается существо вакансионного механизма диффузии – число скачущих атомов точно соответствует числу скачущих вакансий, то есть $N_a = n_v$. Так что подставляя в (3.4) вместо N_a найденное значение n_v , получим

$$W_a = W_v \cdot \frac{n}{N}, \quad \text{или} \quad W_a = C_v \cdot W_v. \quad (3.6)$$

Здесь учтено, что отношение общего числа вакансий n к общему числу атомов (узлов решетки) N определяет концентрацию вакансий C_v .

Видно, что вероятности блуждания атомов и вакансий различны. Это и понятно, поскольку малое число вакансий не может обслужить большое количество атомов, проявляющих склонность к перемещению. Поэтому каждому атому редко выпадает случай «воспользоваться» вакансией.

Но те же самые вероятностные характеристики W мы можем представить не только через соответствующие концентрации, но и через времена t :

$$W_a = \frac{t_{\text{пер}}}{t_a^o}, \quad W_v = \frac{t_{\text{пер}}}{t_v^o}, \quad (3.7)$$

где $t_{\text{пер}}$ – время, в течение которого осуществляется переход из одной «оседлой» позиции в другую. Оно одинаково и для атома, и для вакансии; t_a^o , t_v^o – время «оседлой жизни» атома и вакансии соответственно.

Определение вероятности через отношение двух времен основано на очень простых и ясных физических представлениях об элементарном акте смещения атома или вакансии. Действительно, находящийся в потенциальной яме атом может выпрыгнуть из нее и перейти в вакансию лишь после того, как получит для этого нужную энергию. Но это происходит не при каждом колебании атома, а лишь один раз в t_a^o секунд. Следовательно, отношение времени прыжка (то есть активной части времени атома) к времени «оседлой жизни» (пассивной части времени) и определит вероятность того, что данная попытка покинуть яму будет успешной.

Одинаковые значения $t_{\text{пер}}$ для атомов и вакансий позволяют представить уравнения (3.6) и (3.7) в несколько ином обобщённом виде:

$$\frac{1}{t_a^o} = \frac{C_v}{t_v^o} \quad \text{или} \quad \frac{1}{6} \cdot \frac{a^2}{t_a^o} = C_v \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{a^2}{t_v^o}.$$

Последнее соотношение получено путём умножения обеих частей левого уравнения на $(a^2/6)$. Это с учётом (3.3) позволяет связать между собой коэффициенты диффузии атомов и вакансий:

$$D_a = C_v \cdot D_v. \quad (3.8)$$

Мы получили очень важное уравнение, часто используемое для оценки D_v по известным значениям D_a и C_v .

Коэффициент самодиффузии атомов изменяется с температурой по экспоненциальному закону:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.9)$$

где E – энергия активации самодиффузии. Она представлена энергией образования вакансий E_V и энергией их перемещения E_S :

$$E = E_V + E_S.$$

Этот параметр является важнейшей характеристикой, поскольку определяет, как скоро с изменением температуры изменяется D .

Диффузионное перемещение атома может осуществиться только в том случае, если, следуя строго друг за другом, произойдут два случайных события:

1. Рядом с атомом образуется вакансия, для чего нужна энергия E_V .
2. Атом получает возможность перескакивать в эту вакансию, для чего необходима энергия E_S .

Определить E можно двумя путями. Первый из них наиболее простой и рассчитывается по углу наклона прямой, построенной в координатах $\ln D = f(1/T)$. Теоретически для этого нужно знать всего два значения D .

Второй путь более сложен, но он позволяет проверить теорию. Сущность его заключается в раздельном определении E_V и E_S (рис. 30).

Энергию образования вакансий E_V нетрудно найти из опытов по измерению электрического сопротивления закаленных проволочных образцов. Опыт протекает следующим образом: исследуемый образец погружают в воду, жидкий азот или гелий и пропускают через него ток. После некоторой выдержки при постоянной температуре ток отключается, и проволочка, находясь в охлаждающей среде, быстро ос-

тывает. Так как при высокой температуре в кристаллической решетке проволоки устанавливается определенная равновесная концентрация вакансий, то при быстром охлаждении эти вакансии не успевают уйти в стоки и «замораживаются» в решетке. Электрическое сопротивление такого образца оказывается больше исходного на величину dR .

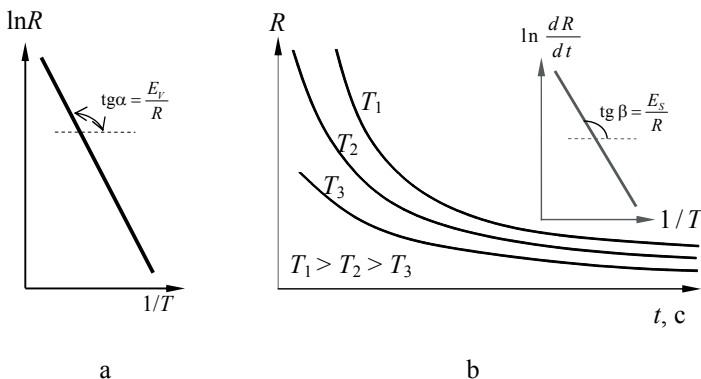


Рис. 30. К определению энергии образования E_V (а) и энергии перемещения E_S (б) вакансий при самодиффузии

Поскольку вакансии влияют на прирост сопротивления так же, как и примеси чужеродных атомов небольшой концентрации (именно на этом обстоятельстве и основана идея опытов), то можно считать, что R пропорционально C_V , то есть

$$R = A \cdot C_V(T) = R_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_V}{kT}\right), \quad (3.10)$$

где $R_0 = AC_0$; C_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении для $C_V(T)$.

Если определим R хотя бы при двух различных температурах, то избавимся от множителя R_0 , так как

$$\frac{R_1}{R_2} = \exp\left\{\frac{E_V}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\}. \quad (3.11)$$

Здесь все величины известны, кроме E_V . Аналогичный прием используется и для нахождения энергии перемещения вакансий E_S . Разница заключается лишь в том, что после закалки от высокой температуры проводят отжиг при таких нескольких промежуточных температурах (рис. 30b), при которых «замороженные» избыточные вакансии могут перемещаться к стокам и поглощаться ими. С уходом избыточных вакансий (оцениваемых во времени при каждой T) будет исчезать и добавочное электросопротивление проволочек. Скорость $V_R = dR/dt$ этого процесса определяется лишь величиной E_S , поскольку вся энергия затрачивается лишь на перемещение избыточных вакансий к стокам:

$$V_R = V_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_S}{kT}\right). \quad (3.12)$$

Именно в опытах по восстановлению электрического сопротивления закаленных проволок различных металлов и была найдена энергия активации перемещения. Эти исследования замечательны еще и тем, что баланс энергий $E = E_V + E_S$ полностью выполняется, что свидетельствует о правильности физических представлений.

Диффузионные перемещения частиц твёрдого тела могут приводить к изменению его формы и к другим явлениям, если на образец длительно действуют силы, например, поверхностного натяжения, тяжести, упругие, электрические. При этом может наблюдаться срачивание двух пришлифованных образцов одного и того же вещества, спекание порошков, растягивание тел под действием подвешенного к ним груза (диффузионная ползучесть материалов) и т. д. Изучение кинетики этих процессов позволяет определить коэффициент самодиффузии вещества.

И в заключение отметим, что в непосредственной близости от температуры плавления коэффициент самодиффузии $D_a = 10^{-8} \dots 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, в то время как при комнатных температурах он приблизительно равен

10^{-35} см²/с. Это значит, что за сутки смещение блуждающих в самодиффузионном процессе атомов будет равно 10^{-2} см в районе $T_{\text{пл}}$ и 10^{-15} см при комнатной температуре. Последняя величина лишена физического смысла, поскольку смещение почти в 10 миллионов раз меньше межатомных расстояний. Отсюда должна быть понятна низкотемпературная стойкость структурных, электрических, механических и других свойств различных твердых веществ вообще и полупроводниковых структур в частности.

3.3. Уравнения диффузии

Если в полупроводниковой системе существует концентрационная неоднородность, то при высокотемпературном отжиге должен возникнуть поток вещества, стремящийся уменьшить градиент концентрации. Естественно предположить, что поток через заданную плоскость должен быть пропорционален градиенту концентрации.

3.3.1. Первый закон Фика

Согласно диффузионной теории, предложенной еще в 1855 году Адольфом Фиком, процессы изотропной диффузии описываются с помощью коэффициента диффузии, определяемого уравнением

$$\vec{J} = -D\nabla C, \quad (3.13)$$

где D – коэффициент диффузии; J – плотность потока диффундирующих атомов; C – концентрация диффундирующих атомов; ∇ – оператор Гамильтона (набла), заменяющий символ градиента и называемый иногда оператором градиента.

В декартовой системе координат

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{k}, \quad (3.14)$$

где \vec{i}, \vec{j} и \vec{k} – единичные векторы.

Смысл уравнения (3.13), обычно называемого первым законом Фика, состоит в том, что для протекания диффузионного процесса необходимо наличие градиента концентрации. Знак “–” указывает на то, что диффузия происходит в направлении убывания концентрации.

В производстве дискретных полупроводниковых приборов и ИМС наиболее важными являются плоскопараллельные структуры. Поэтому при теоретическом анализе можно ограничиться простейшим одномерным случаем. Для одномерной диффузии уравнение (3.13) принимает вид

$$\vec{J} = -D \frac{dC}{dx} \cdot \vec{i}, \quad \text{или в скалярной форме} \quad J = -D \frac{dC}{dx}. \quad (3.15)$$

Опыт показывает, что D или, что то же самое, отношение плотности потока к градиенту концентрации не зависит от величины dC/dx . В этом отношении уравнение (3.15) похоже на закон Ома или уравнение теплопроводности $q = -\lambda(dT/dx)$, где электросопротивление (теплопроводность λ) не зависит от падения напряжения (градиента температуры).

Наибольшее распространение уравнение (3.15) получило при описании стационарных процессов, не зависящих от времени. Однако это уравнение остается справедливым и для нестационарных процессов, когда концентрация в каждой точке меняется во времени, хотя практическое его использование оказывается нерациональным.

Рассмотрим пример прямого практического использования первого закона Фика. Пусть через полый железный цилиндр, помещенный в печь с постоянной температурой, пропускается газ-карбю-

ризатор. Снаружи – декарбюризатор, удаляющий углерод с поверхности цилиндра.

В стационарных условиях количество углерода, проходящего в единицу времени через поверхность цилиндра ($S = 2\pi RL$), постоянно и концентрация углерода в каждой точке цилиндра перестает меняться во времени. Тогда для любого текущего значения $r_0 < r < R$, где r_0 и R – внутренний и наружный радиусы цилиндра соответственно, можем записать:

$$J = \frac{m}{S \cdot t} = \frac{m}{2\pi rL \cdot t}, \quad (3.16)$$

где m – количество вещества, прошедшее через площадь S за время t ; L – длина цилиндра.

Комбинируя (3.15) и (3.16), получим уравнение для полного количества вещества m , проходящего через цилиндр за время t :

$$-D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=r} = \frac{m}{2\pi rL t}, \text{ или } m = -2D\pi L t \cdot \left(r \frac{dC}{dr} \right) = -2D\pi L t \cdot \left(\frac{dC}{d \ln r} \right). \quad (3.17)$$

В данном опыте можно измерить m , L и t . Если определить концентрацию углерода $C = f(r)$, то можно рассчитать D по экспериментальным данным (рис. 31), представленным зависимостью $C = f(\ln r)$. Такой график должен быть прямым, если D не зависит от состава.

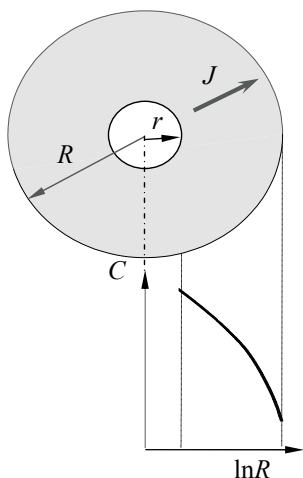


Рис. 31. К определению D по концентрационной зависимости $C = f(\ln r)$

3.3.2. Второй закон Фика

В реальных условиях формирования полупроводниковых структур диффузионный процесс не стационарен, и для его описания используется второй закон Фика, непосредственно вытекающий из первого закона. Действительно, изменение количества легирующих атомов во времени в узкой области шириной dx на некотором удалении x от поверхности (рис. 32) можно записать в виде разности двух потоков атомов: входящего $J_{(x)}$ и выходящего $J_{(x+dx)}$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cdot dx = J_{(x)} - J_{(x+dx)}. \quad (3.18)$$

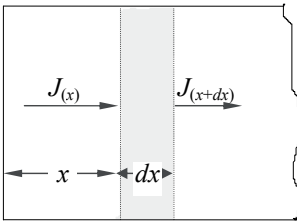


Рис. 32. Схема изменения концентрации легирующей примеси в области dx , оцениваемой по разности входящего и выходящего потоков

Первая часть уравнения (3.18), деленная на ширину слоя dx (при условии $dx \rightarrow 0$), по определению равняется $\partial J / \partial x$. С учетом этого получим связь между скоростью изменения концентрации и градиентом потока:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}.$$

Совместный учет этого уравнения и соотношения

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

полученного дифференцированием (3.15) по x , дает:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \text{ или для } D = \text{const} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.19)$$

Для объемной диффузии и постоянного D

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C) = D\nabla^2 C = D\Delta C, \quad (3.20)$$

где оператор Лапласа Δ (скаляр) и оператор Гамильтона ∇ связаны координатным выражением

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.21)$$

Уравнения (3.19) могут быть решены явным образом относительно $C(x, t)$. Но они имеют бесконечное множество решений, так как представляют собою дифференциальные уравнения в частных производных. Единственное решение для конкретной задачи может быть получено лишь путем удовлетворения известных граничных условий.

3.3.3. Постоянные коэффициенты диффузии

При низких концентрациях растворенного вещества коэффициент диффузии D можно считать величиной постоянной, не зависящей от C (3.19). При этом под численным значением «низких концентраций» понимается такая концентрация, которая не превышает концентрацию собственных носителей заряда n_i в полупроводнике при температуре диффузионного отжига. Диффузию примеси для формирования р–n-переходов легко можно осуществить при двух условиях:

1) при постоянной поверхностной концентрации, но переменной (накапливающейся) массе диффузанта в полупроводниковой пластине (диффузия из бесконечного или постоянного источника);

2) при постоянной массе, следовательно, и числе атомов легирующего вещества (диффузия из ограниченного или переменного источника). Именно эти методы диффузии чаще всего применяют в полупроводниковой технологии.

В первом случае примесные атомы диффундируют из источника (твердотельного, жидкостного или газообразного), который поддерживает постоянную поверхностную концентрацию в течение всего процесса диффузии. Это постоянство определяется равновесным коэффициентом перехода (распределения) между контактирующими фазами.

Во втором случае в поверхностные слои пластины предварительно вводится небольшое количество легирующего вещества (загонка примеси). Это условие может быть достигнуто за счет диффузии при низкой температуре или введения примеси методом ионной имплантации. Последующий диффузионный отжиг (разгонка) обеспечивает диффузию из ограниченного источника. Рассмотрим более подробно эти варианты.

3.3.4. Диффузия из постоянного (бесконечного) источника

Диффундирующие примеси поступают в полубесконечное тело через плоскость $x = 0$ так, что поверхностная концентрация C_s поддерживается постоянной. Тогда начальные условия ($t = 0$) могут быть определены как

$$C(x, 0) = 0, \quad (3.22)$$

а граничные как

$$C(0, t) = C_s; \quad C(\infty, t) = 0. \quad (3.23)$$

С учетом этого решением уравнения (3.19) для $D = \text{const}$ является выражение

$$C(x, t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = C_s \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (3.24)$$

где C_s – постоянная поверхностная концентрация, м^{-3} ; erfc – дополнительная функция ошибок; x – расстояние, м .

erf-функцию называют функцией ошибок (error function), реже – интегралом вероятности. Она представлена известным выражением

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-t^2} \cdot dt. \quad (3.25)$$

Интеграл (3.25) аналитически не решается. Но поскольку он часто встречается в задачах диффузии и теплопереноса, значения erf-функции табулированы и приведены в соответствующих математических справочниках. Применительно к нашей системе, как это следует из сравнения (3.24) и (3.25),

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (3.26)$$

Распределение примеси в соответствии с уравнением (3.24) показано на рис. 33а.

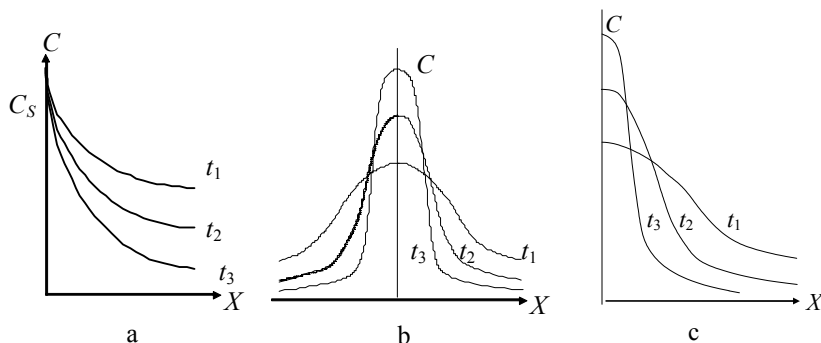


Рис. 33. Распределение примеси в образцах после изотермического отжига.

Диффузия из постоянного (а) и переменного (б, в) источников. $t_1 > t_2 > t_3$;
а – уравнение (3.24); б – (3.29); в – (3.31)

3.3.5. Диффузия из переменного (ограниченного) источника

Вторым типом граничных условий, важным в процессах диффузии, используемых в производстве интегральных микросхем, является случай с постоянной примесной массой (ограниченный по массе источник). В этом случае должен полностью отсутствовать обмен примесным веществом с окружающей средой при всех временах диффузионного отжига.

Для реализации граничных условий такого типа диффундирующий материал должен быть предварительно осажден на пластине либо введен в твердое тело до начала диффузии. Рассмотрим два типичных примера.

1. Предположим, что между стыкующимися поверхностями двух образцов нанесено в виде тонкой пленки некоторое количество диффузанта S_0 , см². Если в точке $x = 0$ слой пересекает ось x , то решение уравнения (3.20), с учетом постоянства D и выполнения условий

$$C(x, 0) = 0 \quad \text{при } |x| > 0, \quad (3.27)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(x, t) \cdot dx = S, \quad (3.28)$$

будет представлено уравнением

$$C(x, t) = \frac{S_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.29)$$

Графическая иллюстрация этого уравнения представлена рис. 33b.

2. В отличие от ранее рассмотренного случая, когда тонкая примесная пленка была расположена на стыке двух образцов, рассмотрим случай, когда в бесконечно тонкий поверхностный слой кремниевой подложки введено фиксированное количество атомов легирующего вещества, соответствующее исходной поверхностной concentra-

ции S_0 . Для случая абсолютно непроницаемой для диффузанта поверхности при всех временах диффузионного отжига должен полностью отсутствовать поток примеси через эту поверхность:

$$J(x, t)|_{x=0} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0} = 0.$$

Тогда результат решения отличается от приведенного выше уравнение (3.29) лишь множителем 2 перед $\sqrt{\pi Dt}$:

$$C(x, t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.30)$$

Оно аналогично распределению Гаусса

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3.31)$$

Распределение примесей в соответствии с уравнением (3.30) показано на рис. 34с. Очевидно, что количество растворенного вещества S_0 фиксированно, площадь под кривой постоянна и не зависит от времени диффузионного отжига.

На рис. 34а графически представлено уравнение (3.29) и дважды проведено его графическое дифференцирование

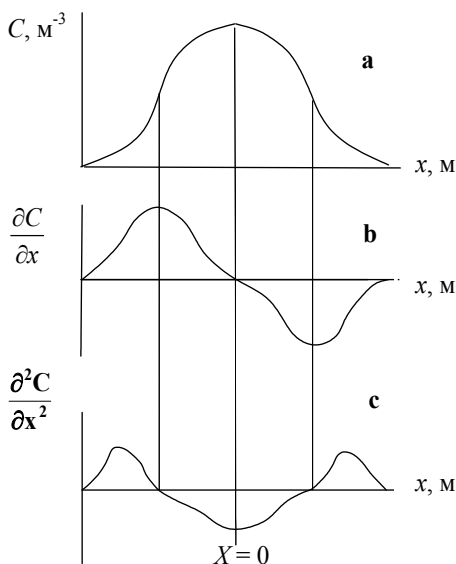


Рис. 34. Результат графического дифференцирования кривой **а**, построенной по уравнению (3.28)

(рис. 34 б, в). При этом первая производная $\partial C/\partial x$ отражает характер изменения потока J с координатой x , на что непосредственно указывает первый закон Фика, вторая производная $\partial^2 C/\partial x^2$ (в соответствии со вторым законом для $D = \text{const}$) характеризует скорость изменения концентрации $\partial C/\partial t$ с координатой x .

Большой практический интерес представляет изменение концентрации примесного вещества на поверхности исследуемого образца в процессе диффузионного отжига. Поскольку этому требованию удовлетворяет значение $C(0, t)$, то из уравнения (3.29) следует, что

$$C(0, t) = \frac{S_0}{2\sqrt{\pi D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (3.32)$$

Таким образом, значение максимума на кривой распределения концентрации при диффузии из ограниченного источника уменьшается обратно пропорционально \sqrt{t} . Учитывая это, уравнение (3.30) можно переписать в виде

$$C(x, t) = C(0, t) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3.33)$$

Подобная компактная запись получила распространение в микроэлектронике при оценке глубины залегания р–п-переходов.

При анализе диффузионных процессов часто приходится оперировать понятием протяженности диффузионной зоны, под которым понимают глубину проникновения диффузанта в матрицу. Попытка непосредственного отыскания этого параметра через уравнения (3.29) или (3.30) не может привести к однозначному результату, поскольку на любом расстоянии x от стартовой площадки всегда можно встретить какое-то отличное от нуля количество диффундирующих примесных атомов.

Для практического удобства введем понятие протяженности (длины) диффузионной зоны x_e , под которой будем понимать расстояние до той плоскости, в которой концентрация диффузанта $C(x, t)$ изменяется в e раз по отношению к $C(0, t)$. Это отношение с учетом (3.33) может быть представлено в виде

$$\frac{C(0, t)}{C(x, t)} = e = \exp\left(\frac{x_e^2}{4Dt}\right), \quad (3.34)$$

откуда

$$x_e = 2\sqrt{Dt}. \quad (3.35)$$

Таким образом, протяженность диффузионной зоны представляет собой лишь часть общей глубины распространения диффузионного слоя, ограниченную контролируемым снижением концентрации в e раз относительно $C(0, t)$. В пределах этой зоны сосредоточена основная масса переносимого диффузией вещества. Данное уравнение очень часто используется на практике при оценке толщины слоя, на которую может распространиться вещество за время t . Но при этом необходимо помнить, что концентрация примеси на этом расстоянии непостоянна и определяется $C(0, t)$ – ее меняющимся значением (3.32) на поверхности.

3.4. Методы определения глубины залегания р–п-переходов

Проведем оценку глубины залегания р–п-переходов, положив в качестве исходного материала кремниевую пластину с равномерно легированным п-эпитаксиальным слоем и концентрацией доноров C_d . При этом учтем, что донорным примесям обычно приписывается знак “+”, а акцепторным “–”.

Если в такой полупроводник ввести диффузией какую-нибудь акцепторную примесь с гауссовским, например, распределением, то суммарная концентрация электрически активных примесей будет описываться соотношением

$$\Delta C = C_d - C_a(0,t) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t_a}\right), \quad (3.36)$$

где индекс a относится к акцепторам. В точке М на рис. 35а концентрации акцепторных и донорных примесей становятся равными

$$C_d - C_a(0,t) \cdot \exp\left(-\frac{x_{pn}^2}{4D_a t_a}\right) = 0, \quad (3.37)$$

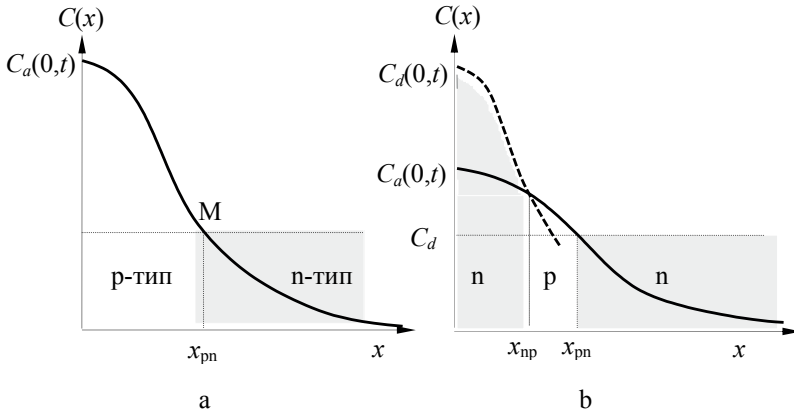


Рис. 35. Распределение примесей при образовании р–n-перехода в диодной (а) и транзисторной (б) структурах

и здесь образуется р–n-переход, глубина залегания которого определяется уравнением

$$x_{pn} = 2\sqrt{D_a t_a \cdot \ln \frac{C_a(0,t)}{C_d}}. \quad (3.38)$$

В технологии изготовления ИМС диффузия примесей используется до 6...7 раз. При этом граничные условия могут сохраняться, что

соответствует возрастанию лишь значения Dt . Например, для двукратной диффузии из постоянного источника распределение примеси

$$C(x,t) = C_s \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}}. \quad (3.39)$$

Расчет распределения концентраций для создания структур с несколькими р–п-переходами заметно усложняется. Пусть исходная концентрация в эпитаксиальном слое по-прежнему равна C_d . При формировании п–р–п-структуры будем полагать, что диффузия акцепторов ведется из ограниченного, а доноров – из постоянного источника. Тогда суммарное распределение примеси в полупроводнике

$$\Delta C = C_d - C_a(0,t) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4(D_{a1}t_{a1} + D_{a2}t_{a2})}\right) + C_{s,d} \cdot \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_d t_d}}. \quad (3.40)$$

Из этого уравнения следует, что только акцепторная примесь подвергается двойному диффузионному отжигу. Причем продолжительность второй диффузии определяется длительностью диффузионного отжига доноров ($t_{a2} = t_d$) при формировании эмиттера.

Характер распределения примесей в случае двойной односторонней диффузии показан на рис. 35b. Обычно значение концентрации $C_d(0, t)$ на несколько порядков больше C_d , но на несколько порядков меньше $C_{s,d}$. Положение р–п-перехода (x_{pn}) определяется так же, как и при решении уравнения (3.36), для чего уравнение (3.40) должно быть приравнено к нулю.

В технологии ИМС приведенные уравнения дают только приближенные результаты, поскольку не учитывают многие технологические тонкости процесса, конструктивные особенности приборов и технологических аппаратов, которые заметно изменяют рассмотренные теоретические распределения.

Только учет влияния всех этих параметров дает достаточно точное решение уравнения диффузии. Поэтому на практике после предварительной теоретической оценки пользуются экспериментальными зависимостями, полученными в условиях конкретного производства.

3.5. Решение уравнения диффузии для переменного значения коэффициента диффузии и экспериментальные методы его определения

Все рассмотренные до сих пор решения уравнения (3.19)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

справедливы только для постоянного D . В реальных случаях коэффициент диффузии непостоянен. Для конкретного состава он может меняться от времени t , если меняется температура T :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (3.41)$$

Рассмотрим перераспределение концентрации между двумя бесконечными образцами, один из которых имеет концентрацию примеси $C = C_0$, а второй $C = 0$. То есть рассматриваемый вариант относится к диффузии из постоянного источника.

Коэффициент диффузии может также зависеть от состава и, поскольку есть градиент концентрации, меняется от точки к точке в образце. В этом случае $D = D(x)$ и второй закон Фика принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.42)$$

В качестве примера мы рассмотрим решение для $D = D(C)$. Это наиболее часто встречающийся случай в твердых телах.

Для решения уравнения (3.42) введем новую переменную η , произвольно связав ее с x и t удобным для анализа соотношением

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (3.43)$$

Тогда $C(x, t)$ будет определяться только одной новой переменной $C = C(\eta)$.

При дальнейшем анализе нам потребуются частные производные η'_t и η'_x , которые легко могут быть найдены:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{1}{2} x \cdot t^{-0,5-1} = -\frac{1}{2} \eta t^{0,5-1,5} = -\frac{\eta}{2t}. \quad (3.44)$$

Так что

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t}, \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (3.46)$$

Перейдем к новой переменной, используя определение η и вспоминая, что в общем случае

$$\frac{\partial x}{\partial y} = \frac{dx}{d\xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial y}. \quad (3.47)$$

Для чего представим частные производные $\partial C/\partial t$, $\partial D/\partial x$, $\partial C/\partial x$ и $\partial^2 C/\partial x^2$ уравнения (3.42) следующем виде:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\eta}{2t} \cdot \frac{dC}{d\eta}, \quad (3.48) \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{dC}{d\eta}, \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{dD}{d\eta} \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{dD}{d\eta}, \quad (3.49) \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{t} \cdot \frac{d^2 C}{d\eta^2}. \quad (3.51)$$

В справедливости уравнения (3.51) не приходится сомневаться, поскольку

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\eta} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dC}{d\eta} \right). \quad (3.52)$$

Дальнейшие его преобразования позволяют раскрыть смысл частной производной отношения $dC/d\eta$ по x . По определению (3.47) представим интересующую нас часть уравнения (3.52) в виде

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dC}{d\eta} \right) = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{dC}{d\eta} \right) \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{d^2 C}{d\eta^2}. \quad (3.53)$$

Так что, учитывая в (3.52) значение $1/\sqrt{t}$, подтверждаем справедливость (3.51).

Перейдем к уравнениям (3.48)–(3.51), подставив значения частных производных в исходное выражение (3.44):

$$-\frac{\eta}{2t} \cdot \frac{dC}{d\eta} = \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dD}{d\eta} \right) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\eta} \right) + D \left(\frac{1}{t} \cdot \frac{d^2 C}{d\eta^2} \right). \quad (3.54)$$

Умножим обе части уравнения (3.54) на t и свернем его по аналогии с (3.44), представив тем самым результат в более компактном виде:

$$-\frac{\eta}{2} \cdot \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right). \quad (3.55)$$

Так как приведенное уравнение для переменной η содержит только полные дифференциалы, то мы можем произвести сокращение на $1/d\eta$, представив это соотношение в виде, удобном для последующего интегрирования:

$$-\frac{\eta}{2} dC = d \left(D \frac{dC}{d\eta} \right). \quad (3.56)$$

Переход от (3.44) к (3.56) впервые был сделан Больцманом еще в 1894 году. А для определения $D(C)$ этот метод впервые применил японский исследователь Матано (1933 г.).

Проинтегрируем уравнение (3.56) в пределах от $C = 0$ до C' :

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C'} \eta dC = \left(D \frac{dC}{d\eta} \right)_{C=C'}. \quad (3.57)$$

Данные по $C(x)$ всегда определяются для конкретного фиксированного момента времени. Поэтому, переходя опять к x и t , с учетом уравнений (3.45) и (3.50) получим

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C'} x dC = Dt \left(\frac{dC}{dx} \right)_{C=C'}. \quad (3.58)$$

В уравнении (3.58) dC/dx представлено полным, а не частным дифференциалом, поскольку концентрационная кривая снята при фиксированном времени t , и η становится лишь функцией одной переменной x .

Наряду с полученным результатом соотношение (3.58) дает еще очень интересный и практически важный вывод. Действительно, если произвести интегрирование от 0 до C_0 , а не C' , как раньше, и приравнять результат к нулю:

$$\int_0^{C_0} x dC = 0, \quad (3.59)$$

то тем самым определится нулевое значение координаты x : количество ушедшего вещества из левой (отрицательной) зоны x в точности соответствует количеству прибывшего вещества в правую (положительную) зону x . Такой выбор начала координат делит суммарную площадь под кривой $C(x)$ на две равные части. При концентрационной зависимости D эта плоскость не совпадает с поверхностью раздела (местом стыковки образцов) и расположена между диффузионными зонами. Эту плоскость называют поверхностью Матано. Уравнение (3.58), переписанное в удобном для работы виде

$$D(C') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C'} \int_0^{C'} x dC, \quad (3.60)$$

позволяет с учетом экспериментальных данных рассчитать концентрационную зависимость D .

Вычисления по этому уравнению чаще всего проводят методом

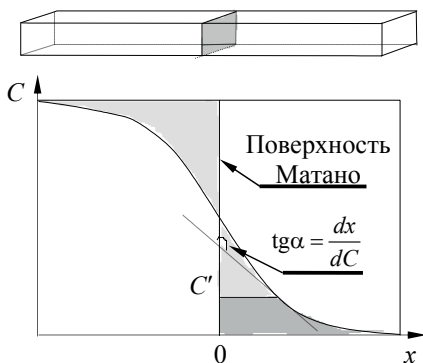


Рис. 36. К определению плоскости Матано и концентрационной зависимости D

графического интегрирования и дифференцирования (рис. 36) экспериментально полученной зависимости $C(x)$. Обычно экспериментальная кривая с необходимой точностью аппроксимируется каким-либо уравнением, например полиномом высшего порядка, затем заданный интервал x делится пополам и вычисляются

площади. После сравнения площадей разницу делят пополам и прибавляют к меньшей. Эта процедура продолжается на ЭВМ до тех пор, пока в пределах заданной точности площади не станут равными. Так определяется положение плоскости Матано. Затем для каждого значения x , в котором вычисляется коэффициент диффузии, определяют

$$\frac{dx}{dC} = \frac{\Delta x}{(C_n - C_{n-1})}, \text{ и по формуле трапеций вычисляют интеграл } \int_0^{C'} x dC.$$

Полученные значения перемножают, а результат умножают на $1/2t$.

Мы уже отмечали, что диффузионные процессы играют исключительно важную роль в технологии получения как дискретных, так и

интегральных приборов. Поэтому неслучайно диффузионным процессам постоянно посвящены труды многих исследовательских коллективов, написаны монографии. Не в меньшей мере эта проблема волнует и теоретиков.

Прежде чем приступить к рассмотрению практических методов определения численных значений D , проведем оценку корректных условий диффузии примеси.

При решении уравнения диффузии предполагалось, что матрица в направлении диффузии имеет бесконечную протяженность. Это требование необходимо выполнить и в реальном эксперименте. Возникает естественный вопрос: какие же геометрические размеры образца будут удовлетворять условию полубесконечности?

Произведем эту оценку, для чего зададимся количеством продиффундировавшего вещества, которым можно пренебречь, начиная с какого-то размера x_∞ . Тогда общее количество вещества, продиффундировавшего за время t из тонкого слоя в полубесконечное пространство, равно

$$m_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot dx. \quad (3.61)$$

Это действительно так, поскольку предэкспоненциальный множитель для $C(x,t)$ описывает лишь поверхностную концентрацию примеси и является константой для фиксированного момента времени.

Количество же вещества, которым условились пренебречь,

$$m_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot dx. \quad (3.62)$$

Искомую величину x_∞ можно найти из заданного отношения m_2/m_1 . Если $m_2/m_1 = 10^{-3}$, то есть составляет 0,1 %, то

$$x_{\infty} \approx 4\sqrt{Dt}. \quad (3.63)$$

Именно эти размеры тела могут быть приняты за бесконечные, поскольку предусматривают учет 99,9% примеси, находящейся под концентрационной кривой, ограниченной определяемым по уравнению (3.63) значением x_{∞} .

Так что если протяженность исследуемого образца в направлении диффузионного потока больше найденного x_{∞} , условие полубесконечности выполняется. В противном случае – нет. Поэтому для достаточно короткого времени любой отрезок является бесконечным.

Вторая проблема, с которой сталкиваются на практике, это предварительная оценка длительности проведения эксперимента. Чтобы более точно найти угол наклона прямой, построенной в координатах $\ln C \sim x^2$, крайне желательно снять несколько слоев так, чтобы разбег по концентрациям составлял не менее одного порядка, то есть $C(0,t)/C(x,t) = 10$. Но это отношение, с другой стороны, равняется $\exp(x^2/4Dt)$ – см. (3.33). Так что после логарифмирования получим:

$$\ln 10 = 2,3 = x^2/4Dt, \text{ откуда } x \approx 3\sqrt{Dt}. \quad (3.64)$$

Приблизительно такому соотношению должна соответствовать общая глубина всех снятых слоев. А сколько их должно быть?

Для корректного описания экспериментальных данных графическую зависимость принято строить не менее чем по десяти точкам. Следовательно, найденное по (3.64) значение x должно быть распределено между десятью шлифами, и в каждом снятом слое должна быть определена концентрация примеси.

Если проводятся прецизионные исследования (например, на монокристаллах), то минимальная толщина снимаемого слоя $\Delta x \approx 3 \text{ мкм} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Так что для выбранных нами десяти слоев мак-

симальное значение $x = \Delta x \cdot 10 = 300$ мкм. Этой информации достаточно, чтобы по уравнению (3.64) после подстановки ожидаемого значения $D \approx 10^{-12}$ см²/с ориентировочно оценить продолжительность отжига:

$$t = \frac{x^2}{9D} = \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3\sqrt{D}} \right)^2 = \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-4}} \right)^2 \approx 10^4 \text{ с} \approx 2,5 \text{ ч.} \quad (3.65)$$

В случае полупроводниковых материалов последовательное снятие слоев проводят с помощью шлифшкурки, шлифпорошка, сухого, химического или электрохимического травления. Но о концентрации примеси в сошлифованном слое чаще всего судят по интенсивности излучения радиоактивных изотопов примеси в снятом слое либо по остаточному удельному сопротивлению исследуемого образца с последующей оценкой концентрации примеси C_x (1/см³) в снятом слое, удаленном на расстояние $\Delta x = (x_i - x_{i+1})/2$ от стартовой площадки x_i :

$$C_x = (C_i - C_{i+1})/2, \quad (3.66)$$

где C_i – концентрация примеси в плоскости x_i (до травления), а C_{i+1} – в плоскости x_{i+1} (после травления).

Обычно диффузионный отжиг проводят в вакууме или в защитной атмосфере, чтобы предотвратить окисление. В этих условиях температура образца достигает температуры печи не более чем за 10 минут. Так как $D = f(T)$, то необходимо делать поправку на время нагрева и охлаждения. Причем ее вклад будет снижаться по мере увеличения продолжительности отжига. С учетом этого время диффузионного отжига должно быть не менее нескольких часов, даже если остальные факторы позволяют его сократить.

Существуют различные способы определения численных значений D . Рассмотрим основные из них.

Постоянный источник. При диффузии из бесконечного (постоянного) источника концентрационный профиль подчиняется закону распределения erf-функции:

$$C(x,t) = C_s \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right).$$

Каждому значению erf-функции соответствует конкретное значение промежуточного аргумента $z = x/2\sqrt{Dt}$, и эти данные приведены в любом математическом справочнике. Значение же erf-функции легко отыскивается, если известен концентрационный профиль $C(x,t)$ и объемная концентрация примеси C_s на поверхности пластины:

$$\operatorname{erf} z = 1 - C(x,t)/C_s.$$

Определив z , находят коэффициент диффузии $D = x^2/4tz^2$.

Ограниченный источник. Аналогичным образом можно найти D и при диффузии из ограниченного источника, для чего достаточно в соответствии с уравнением

$$C(x,t) = \frac{S_0}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

найти угол наклона прямой, построенной в полулогарифмических координатах $\ln C(x,t) = f(x^2)$. Если же возникают проблемы с определением концентрационного профиля, то коэффициент диффузии легко определить по смещению р–п-перехода в процессе диффузионного отжига. Действительно, при известном уровне легирования эпитаксиального слоя C_0 , концентрации донорной и акцепторной примесей в р–п-переходе равны: $C(x_{pn},t) = C_0$. Так что, определив глубины залегания р–п-переходов x_1 и x_2 при разных временах диффузионного отжига t_1 и t_2 , но $T = \text{const}$, удастся избавиться от S_0 и определить D по очевидному выражению

$$D = \frac{1}{2 \ln(t_1 / t_2)} \left(\frac{x_2^2}{t_2} - \frac{x_1^2}{t_1} \right). \quad (3.67)$$

Коэффициенты диффузии в твердых D_s , жидких D_L и газообразных D_G средах различны. Причем если для конденсированных сред они перекрываются, то разница в значениях D для жидкостей и газов составляет 4 порядка и более. Так, при типичных T диапазон перекрываемых значений D_s для кристаллических и аморфных тел лежит в пределах $10^{-8} \dots 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$; для жидких сред $D_L = 10^{-4} \dots 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; для газообразных сред $D_G = 0,1 \dots 1,0 \text{ см}^2/\text{с}$ ($T = 0 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

В последнем случае коэффициент диффузии может быть рассчитан по длине свободного пробега молекул λ (м) и их средней скорости V (м/с):

$$D_G \approx \frac{\lambda \cdot V}{3}. \quad (3.68)$$

С увеличением температуры коэффициент диффузии в конденсированных средах резко возрастает, изменяясь по экспоненциальному закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (3.69)$$

где D_0 – предэкспоненциальный (частотный) множитель, численно равный D при $T \rightarrow \infty$; E – энергия активации, эВ; k – постоянная Больцмана; T – температура по абсолютной шкале, К.

3.6. Диффузия в поле градиента концентрации

Если соединить два полубесконечных образца, содержащих два элемента в различных количествах, то обычно (например, методом Матано–Больцмана) можно определить результирующий коэффициент диффузии $D(c)$, который полностью описывает процесс гомогени-

зации. Этот коэффициент мы назвали коэффициентом химической, или взаимной, диффузии. Между тем парциальные коэффициенты диффузии элементов, образующих растворы замещения, различны. В связи с этим возникает задача нахождения связи между коэффициентом взаимной диффузии, отвечающим данному составу, и парциальными коэффициентами диффузии при том же составе.

3.6.1. Эффект Киркендала

Впервые различия потоков диффундирующих навстречу друг другу атомов были обнаружены в опытах Киркендала и Смигелькаса (1947 г.). Сущность опытов заключалась в следующем.

Прямоугольный пруток латуни ($\text{Cu} + \text{Zn}$) обматывали нерастворимой в меди и латуни молибденовой проволокой, а затем покрывали слоем чистой меди толщиной 0,25 см (рис. 37). Образец подвергали серии последовательных отжигов в течение ~60 дней. После каждого

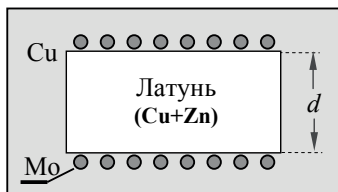


Рис. 37. Схема исследуемой системы в опыте Смигелькаса и Киркендала

отжига от прутка отрезали кусок, разделяли его на слои и определяли расстояние d между молибденовыми проволочками.

Оказалось, что d монотонно увеличивается со временем, подчиняясь закону \sqrt{t} . Применительно к рассматриваемой сис-

теме наблюдаемый эффект можно было бы объяснить изменением объема при добавлении Cu к латуни. Однако учет этого явления все равно не мог дать столь существенный сдвиг молибденовых меток. Этот сдвиг может возникнуть лишь в том случае, если поток атомов Zn из латуни заметно превосходит встречный поток атомов Cu через

эту же плоскость, что приводит к увеличению объема латуни. При этом химический состав области диффузионной зоны, окружающей метки, не меняется из-за постоянства градиентов концентрации встречных потоков.

3.6.2. Анализ Даркена

В 1948 году Даркен опубликовал анализ диффузии в сплавах, вытекающий из опытов Смигелькаса и Киркендала.

Опыты по движению меток показывают, что участок вокруг метки смещается относительно удаленного участка, например края образца, где процесс диффузии не происходит. Отсюда понятно, что анализ рассматриваемой системы требует выбора системы координат. Поясним это простым примером, рассматривая задачу о диффузии чернил в движущемся потоке воды.

Если вода, содержащая чернила в концентрации C , течет мимо неподвижной точки на берегу со скоростью V , то поток чернил относительно этой точки равен VC плюс диффузионный поток, вызванный градиентом концентрации. Если необходимо изучить только диффузионный поток, то без определения скорости воды V эту проблему решить не представляется возможным. В рассматриваемом случае это сделать просто: достаточно бросить щепку в воду и определить ее скорость. Тогда диффузионный поток чернил относительно щепки (подвижная система координат) равен потоку чернил относительно берега минус поток воды VC , связанный со скоростью ее течения. Эти рассуждения мы можем перенести и на опыты Даркена.

Суммарный поток атомов одного из компонентов относительно неподвижной системы координат (начало которой расположено далеко за пределами диффузионной зоны) оценим очевидным уравнением

$$J_1 = -D_1 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} + VC_1; \quad J_2 = -D_2 \cdot \frac{\partial C_2}{\partial x} + VC_2, \quad (3.70)$$

где V – перемещение вещества в диффузионной зоне.

Применительно к рассматриваемой системе подстрочный индекс 1 соответствует Zn, а 2 – Cu. Кроме того, из закона сохранения вещества, записанного в форме уравнения непрерывности, следует:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_1}{\partial x}; \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{\partial J_2}{\partial x}. \quad (3.71)$$

Так что

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - VC_1 \right); \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - VC_2 \right). \quad (3.72)$$

Если выполняется условие $C = C_1 + C_2$ и C сохраняет в каждой точке постоянное значение, то для двух компонентов можем записать:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \cdot \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV \right). \quad (3.73)$$

Так как по определению $\int \frac{\partial A}{\partial x} dx = A$, то его интегрирование дает

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV = -J = \text{const}. \quad (3.74)$$

Постоянная равна нулю, так как при $x = \pm\infty$ численные значения $\partial C_1/\partial x$, $\partial C_2/\partial x$ и V равны нулю. Тогда

$$V = \frac{1}{C} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}. \quad (3.75)$$

Здесь учтен переход к мольной доле ($N_1 + N_2 = 1$) соответствующего компонента $N_1 = C_1/C$ и естественное равенство градиентов двухкомпонентной системы

$$\frac{\partial C_1}{\partial x} = -\frac{\partial C_2}{\partial x}. \quad (3.76)$$

Для полного описания задачи необходимо определить связь между химическим коэффициентом диффузии D и парциальными коэффициентами D_1 и D_2 . Ее легко найти, подставив (3.75) в одно из уравнений (3.72):

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= -\frac{\partial J_1}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + VC_1 \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} \cdot D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} \cdot D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right).\end{aligned}\quad (3.77)$$

Последующий учет (3.76) дает:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{CD_1 - C_1D_1 + C_1D_2}{C} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{(C_1 + C_2)D_1 - C_1D_1 + C_1D_2}{C} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)\end{aligned}\quad (3.78)$$

или

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_1D_2 + C_2D_1}{C} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \right).\quad (3.79)$$

Сопоставляя это уравнение со вторым законом Фика, можем заключить, что

$$D = \frac{C_1D_2 + C_2D_1}{C} = D_2N_1 + D_1N_2.\quad (3.80)$$

Последние два уравнения полностью описывают экспериментальные результаты изотермической диффузии в бесконечном образце. Описание не зависит от механизма диффузии. Приведенные уравнения просто утверждают, что при движении меток величины D_1 и D_2 различны, и их можно определить для заданного состава, измеряя $V = \Delta x/2t$ и D (например, по уравнению Матано–Больцмана). Тогда численная оценка парциальных коэффициентов диффузии может быть проведена с помощью системы двух уравнений (3.75) и (3.80) с двумя неизвестными D_1 и D_2 .

Анализируя опыт Киркендала, мы отметили, что смещение меток подчиняется параболическому закону $x = \alpha\sqrt{t}$. То есть метка смещается по тому же самому закону, что и диффузионная зона $x = 2\sqrt{Dt}$. Поэтому перемещение метки происходит вместе с диффузионной зоной, и химический состав области в месте расположения метки не меняется.

И в заключение отметим, что Даркен осуществил весьма упрощенный расчет, пренебрегая многими явлениями, реально сопутствующими гомогенизации. Это, прежде всего, появление пористости, возникновение напряжений и их релаксация, неравновесность вакансионной подсистемы и т.д. Несмотря на это, во многих случаях наблюдается вполне удовлетворительное согласие расчета с экспериментом.

3.7. Диффузия, сопровождающаяся фазовыми превращениями

Ранее нами были рассмотрены диффузионные процессы с непрерывным распределением концентрации диффундирующего вещества в пределах диффузионной зоны. Однако мы не рассматривали очень важный для практики случай, когда в ней образуются кроме твердых растворов еще одна или несколько промежуточных (интерметаллических) фаз. Другими словами, из-за ряда специфических особенностей мы преднамеренно упускали из виду случаи взаимной диффузии в многофазных системах.

Между тем проблема промежуточных фаз остро напоминает о себе при решении некоторых практических вопросов, например, связанных с изготовлением дискретных полупроводниковых приборов и

ИМС. Это прежде всего касается интерметаллических слоев, отделяющих в контактных окнах слой металлизации (Al) от Si и представляющих собой силициды Pt, Ti, W и т. д. Силициды тугоплавких металлов образуются на границе поли-Si с тугоплавким металлом при отжиге (~ 450 °C) и предназначены для обеспечения невыпрямляющего контакта с малым контактным сопротивлением, одинаково хорошо работающим с контактами p^+ - и n^+ -типов. Процесс проводят таким образом, чтобы провзаимодействовала лишь часть металла. Остаток металла, если он хорошо проводит ток (Ti, Ni), служит барьером для атомов Si. Так что основное назначение барьерного слоя – предупредить взаимодействие Al с Si для предотвращения пурпурной чумы (образование Au_2Al), если разводка осуществляется с помощью золотой проволоочки. Это связано с тем, что атомы Si служат катализатором в процессе появления хрупкой интерметаллической фазы. Если же тугоплавкий металл плохо проводит электрический ток (W, Mo), то он должен быть полностью переработан на низкоомный силицид, а барьерный слой формируется с помощью хорошо проводящих металлов (Ni). И в заключение вводной части отметим, что контакт тугоплавкого металла с SiO_2 нежелателен из-за большего сродства к кислороду по отношению к кремнию. Поэтому диоксид обычно отделяется от тугоплавкого металла пленкой поликремния.

Между тем процессы взаимной диффузии в многофазных системах принципиально не отличаются от процессов в непрерывных твердых растворах. Единственное различие следует искать лишь в концентрационных ограничениях, накладываемых на диффузионный процесс областью гомогенности каждой образующейся фазы. В этом легко убедиться, отыскивая связь между диффузионными процессами и различными видами фазовых диаграмм состояния.

Обращаясь к рис. 38а, мы можем заключить, что концентрация диффундирующих веществ изменяется плавно. И в этом случае концентрационный профиль диффузионной зоны, в предположении постоянства D , должен подчиняться законам диффузии из постоянного источника (erf-функции).

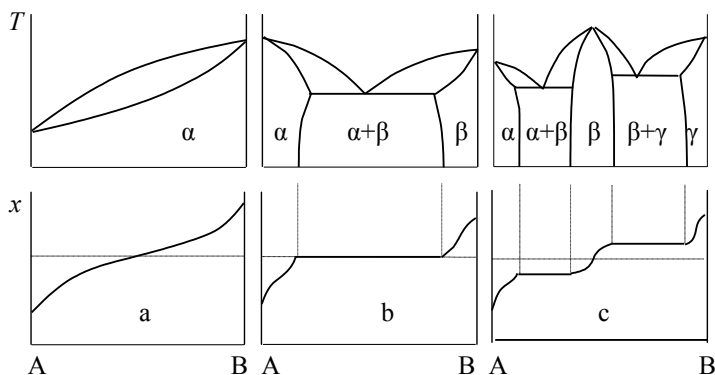


Рис. 38. Схемы распределения концентрации в системах, описываемых диаграммами равновесия различных типов

Сложнее обстоит дело при ограниченной взаимной растворимости компонентов, когда образуется межфазная граница, разделяющая два твердых раствора (рис. 38b). Практически это легко реализовать, если в контакт привести два полупространства, представляющие собой ненасыщенные взаимные твердые растворы на основе чистых компонентов А и В. При этом концентрация компонента В в твердом растворе α , как и А в твердом растворе β , будет изменяться от концентрации насыщения на межфазной границе (предел растворимости) до нуля.

Наличие межфазной границы оказывается необходимым, поскольку в непрекращающемся диффузионном процессе концентрация А на линии предельной растворимости твердого раствора α намного

больше концентрации насыщения по этому же компоненту твердого раствора β (рис. 39).

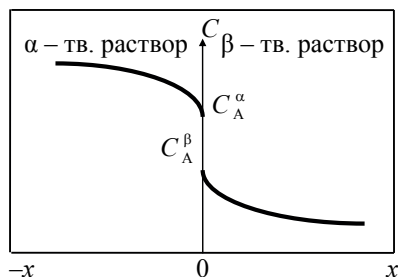


Рис. 39. Схема распределения концентрации компонента А вблизи границы раздела двух твердых растворов

Так что диффузионный подвод компонента А к границе поддерживает ее предельную концентрацию в твердом растворе β , а избыточные атомы будут использованы на построение твердого раствора α . Следовательно,

на межфазной границе возникает скачок концентрации, хотя потоки

$$J_A^\alpha = -D_A^\alpha \cdot \frac{\partial C_A^\alpha}{\partial x}; \quad J_A^\beta = -D_A^\beta \cdot \frac{\partial C_A^\beta}{\partial x} \quad (3.81)$$

оказываются равными. Это определяет обратно пропорциональную зависимость между коэффициентами диффузии в контактирующих фазах и градиентами концентраций:

$$\frac{D_A^\alpha}{D_A^\beta} = \left(\frac{\partial C_A^\beta}{\partial x} \right) / \left(\frac{\partial C_A^\alpha}{\partial x} \right). \quad (3.82)$$

В приведенных уравнениях надстрочные индексы относятся к соответствующим фазам (твердым растворам α или β), а подстрочные — к соответствующим компонентам.

Изменение толщины слоя интерметаллического соединения, по данным многочисленных теоретических и экспериментальных исследований, описывается параболическим уравнением

$$x = 2\beta\sqrt{Dt}, \quad (3.83)$$

где β – аргумент функции Крампа. Решение диффузионной задачи для многофазной диффузии проводят с учетом скачков концентрации (2–3, 4–5, 6–7) на концентрационной кривой рис. 40 и закона изменения толщины слоев растущих фаз.

Формальное использование метода Матано–Больцмана для случая взаимной диффузии в многофазных системах не составляет труда.

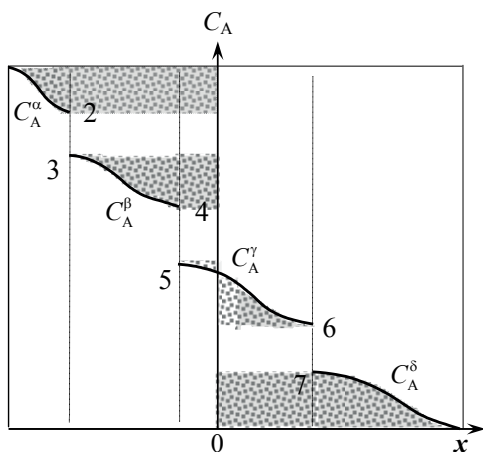


Рис. 40. Перераспределение компонентов в диффузионной зоне в результате многофазной диффузии; надстрочные индексы относятся к гомогенным твёрдым растворам (α и δ) и промежуточным химическим соединениям (β и γ), подстрочные – к компоненту А, перераспределённому между всеми фазами

Концентрационная кривая представляет собой некоторую кусочно-непрерывную функцию, интегрируемую и дифференцируемую при всех значениях концентрации внутри фаз. Сама процедура расчета $D(C)$ полностью совпадает с обработкой непрерывных концентрационных кривых, рассмотренных ранее. Однако она требует учета только концентрации в области гомогенности фаз. Эти области рисунка, требующие

учета при нахождении плоскости Матано и графическом интегрировании, заретушированы.

В принципе, плоскости Матано можно находить и для каждой гомогенной области α , β , γ или δ . При этом и уравнение Матано–Больцмана должно быть записано для соответствующего твердого раствора с соответствующими пределами интегрирования, ограничивающими область гомогенности выбранной фазы.

Следовательно, графический метод Матано позволяет и в данном случае вычислять концентрационную зависимость D внутри каждой из образующихся в диффузионной зоне фаз, если для этой зоны надежно определены экспериментальные кривые распределения элементов.

3.8. Дефекты кристалла и диффузионная проницаемость

Мы уже отмечали, что для совершения элементарного акта диффузии по вакансиям необходимо следование одного за другим двух случайных событий. Причем последовательность их протекания должна быть вполне определенной.

Во-первых, необходимо чтобы рядом с атомом оказался вакантный узел.

Во-вторых, чтобы энергия этого атома возросла до энергии, необходимой для его перехода в соседнюю вакансию.

Но как для первого, так и для второго случайного события нужны флуктуации энергии, каждая из которых возникает редко. Еще реже они следуют одна за другой в нужной последовательности. Очевидно, облегченными будут те пути, где в силу каких-либо причин вероятность этих событий увеличена. Пусть даже не обоих событий, а одного из них.

По облегченным путям атомы перемещаются «охотнее». В реальном кристаллическом теле облегченной может оказаться диффузия по поверхности микропор, вдоль ядра дислокации, вдоль границ раз-

дела между различно ориентированными зернами или вдоль границ между мозаичными блоками в пределах одного зерна.

К сожалению, о структуре межзеренных границ известно мало, но в их «рыхлости» не приходится сомневаться. «Рыхлая» структура означает, что концентрация вакансий в области границ повышена и, следовательно, повышена вероятность того, что рядом с атомом окажется вакансия. Это одна из возможных причин облегченной диффузии вдоль межзеренных границ. Может оказаться, что «рыхлость» себя проявит и в понижении высоты барьера, который нужно преодолеть атому, чтобы перескочить в соседнюю вакансию.

Диффузионный атом, попавший в межзеренную границу, совсем не обязан навечно оставаться в ней, поскольку в силу флуктуационных событий атом может выпрыгнуть из границы в бездефектную часть кристалла, откуда обратно он может и не возвратиться.

Энергия активации объемной диффузии всегда выше зернограничной. Но с ростом температуры вклад зернограничной диффузии быстро убывает и при высоких температурах, приближающихся к $T > (0,7 \dots 0,8)T_{пл}$, она может становиться соизмеримой с объемной диффузией.

«Рыхлостью» структуры отличаются и дислокации, которые также могут играть роль облегченных диффузионных путей. Причем чем дальше диффундирующий атом находится от ядра дислокации, тем меньше «облегчения» он испытывает от факта ее присутствия. Именно поэтому при обсуждении роли дислокаций в процессе диффузии говорят об облегченной диффузии вдоль дислокационных трубок. Следовательно, дислокационные трубки, подобно границам, характеризуются повышенной диффузионной проницаемостью.

Небольшое число границ мало что определяет в диффузионных характеристиках кристалла. Но если кристалл пронизан густой сеткой границ, то есть состоит из совокупности мелких зерен, и в нем, к тому же, имеется запутанный клубок дислокаций, то облегченные пути могут существенно определять процесс диффузии в таком образце.

На диффузионную проницаемость кристаллических тел могут также оказывать влияние поры. Они могут и уменьшать, и увеличивать диффузионный поток. Уменьшать по естественной и очевидной причине: наличие пор уменьшает эффективное сечение образца, следовательно, и фронт диффузии в образце. Однако это уменьшение может быть с лихвой компенсировано потоком атомов вдоль свободной поверхности поры благодаря преимущественному преобладанию поверхностного коэффициента диффузии D_s над объемным D . Используя приближения, легко можно вычислить критический радиус пор. Проведем эту оценку.

Поток объемной диффузии, определяемый первым законом Фика, при наличии поры уменьшится на величину, пропорциональную произведению коэффициента объемной диффузии на площадь сечения поры, то есть $\pi R^2 D$. Это действительно так, поскольку площадь поперечного сечения уменьшится при наличии одной поры на величину πR^2 .

С другой стороны, поток поверхностно диффундирующих атомов пропорционален произведению коэффициента поверхностной диффузии на площадь, в пределах которой переносятся эти атомы, то есть произведению периметра сечения поры $2\pi R$ на толщину слоя δ (10^{-7} см), в пределах которого транспортный поток диффундирующих атомов можно рассматривать как поверхностный. Так что положительный вклад поверхностной диффузии оказывается пропорциональным $D_s \cdot 2\pi R \delta$.

Если за критический радиус $R_{\text{кр}}$ принять тот размер, при котором два возмущающих потока полностью скомпенсированы, то есть

$$\pi R^2 \cdot D = 2\pi R\delta \cdot D_s \Big|_{R=R_{\text{кр}}},$$

то критический радиус поры

$$R_{\text{кр}} = 2\delta \frac{D_s}{D}. \quad (3.84)$$

Отношение коэффициентов диффузии D_s/D даже при температурах, близких к температуре плавления, является величиной значительной ($\sim 10^4$). Так что для $\delta \approx 10^{-7}$ см получим $R_{\text{кр}} \approx 10^{-3}$ см. Поскольку за-

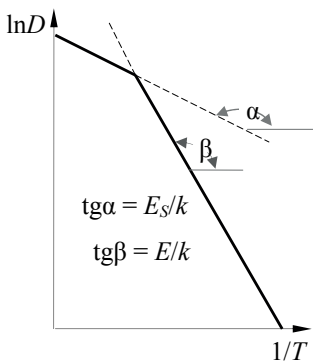


Рис. 41. К определению E_s и E по температурным зависимостям D_s и D

медляющий фактор пропорционален R^2 , а ускоряющий – R , то это означает, что десятимикронные и более мелкие поры в пористых кристаллах не тормозят, а усиливают диффузионный поток. Но с повышением температуры отношение D_s/D быстро убывает, поскольку энергия активации поверхностной самодиффузии E_s меньше объемной E (рис. 41). Действительно,

$$D_s = f_1 \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right), \quad D = f_2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Так что с учетом $f = f_1/f_2$

$$\frac{D_s}{D} = f \exp\left(\frac{E - E_s}{kT}\right). \quad (3.85)$$

А это означает, что с понижением температуры критический размер пор (3.84) будет возрастать.

3.9. Диффузия по границам зерен

Прежде чем приступить к рассмотрению этого раздела, давайте определим понятие зернограницной диффузии. Процесс массопереноса в результате случайных перескоков атомов на границах зерен в поликристаллическом материале называют зернограницной диффузией. Границы зерен представляют собой разупорядоченные двумерные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний $((5...10) \cdot 10^{-8} \text{ см})$. Они окружены совершенными кристаллами, поэтому неудивительно, что границы зерен представляют собой более легкий путь для диффузии, чем диффузия через объем зерна. Из-за большей структурной проницаемости границ энергия активации процесса зернограницной диффузии, как правило, существенно меньше объемной. При этом перенос атомов происходит на несколько порядков быстрее, чем в объеме сравнительно совершенного монокристаллического зерна.

Как и в случае объемной диффузии, зернограницную диффузию можно подразделить на самодиффузию и взаимную диффузию в зависимости от реализуемых условий. Предполагается, что на границах зерен действуют те же самые законы, что и в объеме монокристалла.

Используемый термин «зернограницная диффузия» мы будем относить лишь к границам зерен. Но межфазные границы (Si–Cr, Ge–Al и др.) тоже служат средством быстрого массопереноса, поэтому по аналогии с зернограницной диффузией при наличии межфазных границ используется термин «диффузия по межфазным границам». Математические соотношения при этом не меняются, и диффузию по межфазным границам рассматривают как частный случай зернограницной диффузии.

Особенно существенна роль зернограницной диффузии в тонкопленочной технологии, широко используемой в микроэлектронике и оптоэлектронике. Многие приборы основаны на применении многослойных тонкопленочных структур, которые для элементов контактирующих фаз часто оказываются диффузионно проницаемы.

Из-за большой площади границ зерен в поликристаллических тонких пленках, зернограницная диффузия служит преобладающим механизмом массопереноса при относительно низких, даже комнатных, температурах. В большинстве случаев зернограницная диффузия приводит к деградации микроструктуры приборов и, в конечном счете, к их отказу. Так, например, из-за зернограницной диффузии образуются различные химические соединения между тонкопленочными слоями, растет контактное сопротивление, ухудшается адгезия, разрушаются или замыкаются электрические цепи, снижается эффективность диффузионных барьеров. Поэтому понимание процессов зернограницной диффузии и контроль за этими процессами в тонких пленках представляются чрезвычайно важными. Тонкие поликристаллические пленки отличаются от массивных поликристаллических образований большим отношением поверхности к объему, высокой плотностью структурных дефектов, значительными концентрационными градиентами и механическими напряжениями.

Существует несколько аналитических моделей зернограницной диффузии. Однако большинство из них базируется на модели, впервые предложенной Фишером. В этой модели предполагается (рис. 42), что граница зерен перпендикулярна к свободной поверхности с нанесенным диффузантом и представляет собой полубесконечный изотропный слой одинаковой толщины с высоким зернограницным коэффициентом диффузии D_{gr} . Хотя такая модель далека от реальности,

она вполне пригодна для качественного описания процесса. Рассмотрим ее подробнее, полагая, что:

- законы диффузии выполняются как в кристалле, так и в зернограничном слое;
- коэффициенты диффузии D и $D_{\text{гp}}$ изотропны и не зависят от концентрации, координат и времени;
- поток диффузанта при переходе из кристалла в межзеренную границу и обратно непрерывен.

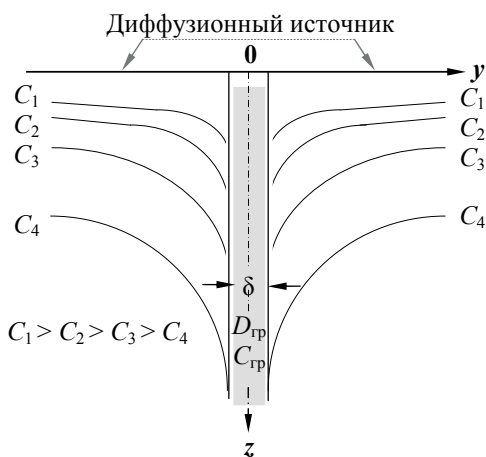


Рис. 42. Изоконцентрационные контуры при наличии зернограничной диффузии из источника с постоянной концентрацией

Пусть ось y будет перпендикулярна к зернограничному слою толщиной δ , а ось z – к свободной поверхности. Транспортный поток диффузанта при этом пусть будет направлен вдоль границ зерен (вдоль оси z) и в объем зерна. Положим также, что зернограничный коэффициент диффузии $D_{\text{гp}} \gg D$, где

D – объемный коэффициент диффузии. Тогда, из-за быстрого проникновения примеси между зернами, объемная диффузия вещества будет осуществляться с двух взаимно перпендикулярных сторон. Так что общее количество локализованного в зерне диффузанта определяется двумя вкладами: диффузией примеси из примесного источника на свободной поверхности поликристалла и диффузией через границу

зерен. При этом вдали от поверхности диффузانت попадает в объем зерна практически только из границ зерен.

При рассматриваемых условиях перемещения диффузанта, представим второй закон Фика в виде уравнений:

$$\frac{\partial C_{\text{гп}}(y, z, t)}{\partial t} = D_{\text{гп}} \left\{ \frac{\partial^2 C_{\text{гп}}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{\text{гп}}}{\partial z^2} \right\} \quad \text{при } |y| \leq \frac{\delta}{2}; \quad (3.86)$$

$$\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} \quad \text{при } |y| \geq \frac{\delta}{2}, \quad (3.87)$$

где $C_{\text{гп}}$ и C – концентрации диффузанта в межзеренной границе и в объеме зерна соответственно; δ – толщина зернограницного слоя.

Условия непрерывности диффузионного потока при его переходе из толщи зернограницного слоя в объем кристалла позволяют сформулировать граничные условия при любых фиксированных значениях z и t как:

$$C_{\text{гп}}\left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t\right) = C\left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t\right); \quad (3.88)$$

$$D_{\text{гп}} \frac{\partial C_{\text{гп}}(y, z, t)}{\partial y} \bigg|_{y=\pm \frac{\delta}{2}} = D \frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \bigg|_{y=\pm \frac{\delta}{2}}. \quad (3.89)$$

На основании последнего уравнения, с учетом $D_{\text{гп}} \gg D$, можно утверждать, что в любой фиксированной точке на границах зерен градиент концентрации в объеме зерна существенно больше градиента концентрации самой границы:

$$\frac{\partial C}{\partial y} \bigg|_{y=\pm \frac{\delta}{2}} \gg \frac{\partial C_{\text{гп}}}{\partial y} \bigg|_{y=\pm \frac{\delta}{2}}. \quad (3.90)$$

Характер распределения примеси в границе зерен толщиной δ схематично представлен на рис. 43а. Видно, что граница зерен сим-

метрична по отношению к плоскости $y = 0$ и является четной функцией с экстремальным значением C в этой плоскости.

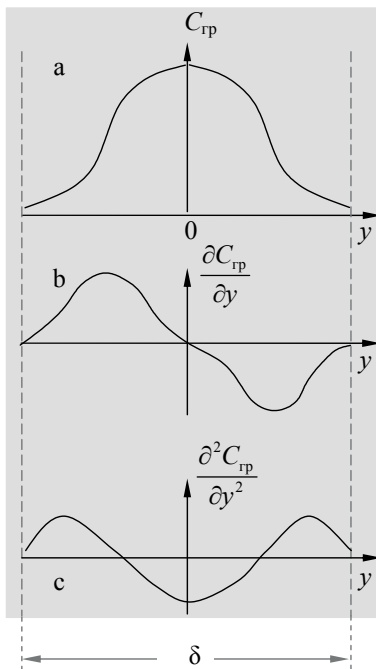
Разложим четную функцию $C_{\text{гп}}(y, z, t)$ вблизи $y = 0$ в ряд Тейлора:

$$C_{\text{гп}}(y, z, t) = C_{\text{гп}}(0, z, t) + \left. \frac{\partial C_{\text{гп}}(y, z, t)}{\partial y} \right|_{y=0} (y - 0) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 C_{\text{гп}}(y, z, t)}{\partial y^2} \right|_{y=0} (y^2 - 0) + \dots (3.91a)$$

где подстрочный индекс при производных указывает на то, что соответствующие производные берутся в точке $y = 0$.

Но производная четной функции есть функция нечетная и наоборот, так что все нечетные функции в плоскости $y = 0$ обращаются в нуль (1-я, 3-я, 5-я и т.д. производные уравнения (3.91a)). Это наглядно демонстрирует рис. 43b.

Рис. 43. Результат графического дифференцирования кривой рисунка а, отражающей характер распределения примеси в границе зерен толщиной δ



Учитывая это и пренебрегая членами третьего и более высокого порядка, представим уравнение (3.91a) в виде

$$C_{\text{гп}}(y, z, t) = C_{\text{гп}}(0, z, t) + \frac{y^2}{2} \left(\left. \frac{\partial^2 C_{\text{гп}}(y, z, t)}{\partial y^2} \right|_{y=0} \right). \quad (3.91b)$$

Его последующая подстановка в (3.86) дает для первого слагаемого в скобках:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}}{\partial y^2} &= \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left\{ \underbrace{C_{\text{rp}}(0, z, t)}_{\text{const при фиксированных } x \text{ и } t} + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right\} = \underbrace{\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(0, z, t)}{\partial y^2}}_{=0} + \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left\{ \frac{y^2}{2} \left(\underbrace{\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0}}_{\text{const}} \right) \right\} = \frac{\partial}{\partial y} \left\{ y \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) + \frac{y^2}{2} \cdot 0 \right\} = 1 \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) + y \cdot 0. \end{aligned}$$

Так что

$$\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0}. \quad (3.92)$$

Раскрытие второго слагаемого уравнения (3.86) с учётом (3.91b) дает

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}}{\partial z^2} &= \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left\{ C_{\text{rp}}(0, z, t) + \frac{y^2}{2} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) \right\} = \\ &= \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(0, z, t)}{\partial z^2} + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right). \end{aligned} \quad (3.93)$$

Левую часть уравнения (3.86) с учетом (3.91b) представим в виде

$$\frac{\partial C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left\{ C_{\text{rp}}(0, z, t) + \frac{y^2}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) \right\}. \quad (3.94)$$

Подставим (3.92)–(3.94) в уравнение (3.86) и перепишем результат для граничных условий $|y| = \frac{\delta}{2}$ в виде уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(C_{\text{rp}}(0, z, t) + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} = D_{\text{rp}} \left[\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} + \right.$$

$$+ \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(0, z, t)}{\partial z^2} + \frac{y^2}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}}.$$

Учитывая далее, что в соответствии с предположением 4

$$C_{\text{rp}}(0, z, t) = C\left(\pm \frac{\delta}{2}, z, t\right) \quad (3.95)$$

и пренебрегая членами порядка $\delta^2 = 10^{-12} \dots 10^{-14} \text{ см}^2$, получим для поверхности раздела ($y = \pm \delta/2$) зернограницного слоя и кристалла:

$$\frac{\partial C_{\text{rp}}\left(\frac{\delta}{2}, z, t\right)}{\partial t} = D_{\text{rp}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} + \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(0, z, t)}{\partial z^2} \right). \quad (3.96)$$

Продолжим дальше преобразования, обратившись к уравнениям (3.88), (3.89) и пренебрегая, как и ранее, членами порядка δ^2 . Тогда эти уравнения с учетом (3.91b), переписанного для значения $y = \pm \delta/2$, могут быть представлены в виде

$$\frac{D_{\text{rp}} \delta}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) = D \cdot \left(\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} \right). \quad (3.97)$$

Убедиться в справедливости последнего выражения нетрудно, если провести с учетом (3.91b) простые преобразования с левой частью уравнения (3.89). Действительно,

$$\begin{aligned} D_{\text{rp}} \left(\frac{\partial C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}} \right) &= D_{\text{rp}} \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left[C(0, z, t) + \frac{y^2}{2} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} \right) \right] \right\} = \\ &= D_{\text{rp}} \left\{ 0 + y \left(\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(y, z, t)}{\partial y^2} \Big|_{y=0} + \frac{y^2}{2} \cdot 0 \right) \right\} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}}. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Так что на $y = \pm\delta/2$ результат будет соответствовать левой части уравнения (3.97). Раскрывая скобки в (3.96) и учитывая уравнения (3.95) и (3.97), получим однородное граничное условие для концентрации диффузанта C на границе $y = \pm\delta/2$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{\text{тр}} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{тр}}}{\partial z^2} + \frac{2D}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=\pm\frac{\delta}{2}} \right). \quad (3.99)$$

Первый член этого уравнения учитывает концентрационные изменения за счет зернограничной диффузии, второй – отвод диффузанта из этой границы в объем двух соприкасающихся зерен, удаленных на расстояние $y = \pm\delta/2$ от начала выбранной системы координат.

Таким образом, математическая задача сводится к решению уравнения (3.87) с граничным условием (3.99) и к правильному выбору начальных условий в зависимости от типа источника. Первое (приближенное) решение этой задачи принадлежит Фишеру.

Фишер решил эту задачу для случая источника с постоянной концентрацией на $z = 0$. При этом были приняты следующие начальные и граничные условия:

$$C(y, z, 0) = 0 \quad \text{при } z > 0; \quad (3.100a)$$

$$C(y, 0, t) = C_0; \quad (3.100b)$$

$$C(y, \infty, t) = 0, \quad (3.100c)$$

где $C(y, z, t)$ – концентрация диффузанта в произвольной точке образца; C_0 – объемная концентрация диффузанта на поверхности образца.

При выводе Фишером были сделаны следующие предположения:

1. В объем зерна диффузانت проникает главным образом из зернограничного слоя. Прямой диффузией из источника ($z = 0$) можно пренебречь, так что второе слагаемое $\partial^2 C / \partial z^2$ в уравнении (3.87) можно приравнять к нулю. Тогда

$$\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(y, z, t)}{\partial y^2} \quad \text{при } y \geq \frac{\delta}{2}. \quad (3.101)$$

2. Основываясь на результатах численного решения уравнений (3.87) и (3.99) в рамках предположения 1, Фишер установил быстрое падение со временем скорости увеличения концентрации диффузанта в зернограничном слое. Это позволило ему сделать второе предположение, согласно которому для диффузии в объеме зерна при любых $t > 0$ распределение концентрации в границе совпадает с распределением для малых t , то есть $\partial C_{\text{гп}}(z, t)/\partial t \approx 0$. Тогда для граничного условия (3.99) можем записать:

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D_{\text{гп}} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{гп}}(z, t)}{\partial z^2} + \frac{2D}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \right) \Big|_{y=\frac{\delta}{2}} = 0. \quad (3.102)$$

А это означает, что:

$$\frac{\partial^2 C_{\text{гп}}(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{2D}{\delta D_{\text{гп}}} \cdot \left(\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \right) \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}. \quad (3.103).$$

Определим $\frac{\partial C(y, z, t)}{\partial y} \Big|_{y=\frac{\delta}{2}}$, опираясь на результат решения

(3.101):

$$C(y, z, t) = C_{\text{гп}}(z, t) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{y - 0,5\delta}{2\sqrt{Dt}} \right) \approx C_{\text{гп}}(z, t) \cdot \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (3.104)$$

для случая диффузии из постоянного источника. Его подстановка в (3.103) дает

$$\frac{\partial^2 C_{\text{гп}}(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{2D}{D_{\text{гп}}\delta} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left\{ C_{\text{гп}}(z, t) - C_{\text{гп}}(z, t) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} =$$

$$= -\frac{2D \cdot C_{\text{rp}}(z, t)}{D_{\text{rp}} \cdot \delta} \cdot \left\{ 0 - 0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) - C_{\text{rp}}(z, t) \cdot \frac{\partial}{\partial y} \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\}.$$

Так что
$$\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(z, t)}{\partial z^2} = + \frac{2D \cdot C_{\text{rp}}(z, t)}{D_{\text{rp}} \cdot \delta} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{Dt}}\right) \right\}. \quad (3.105)$$

Но частная производная erf-функции может быть легко преобразована в практически удобный вид в соответствии со стандартной формулой:

$$\frac{\partial \{ \operatorname{erf}(\zeta) \}}{\partial y} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\zeta^2) \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial y}, \quad \text{где } \zeta = \frac{y}{2\sqrt{Dt}}.$$

Так что учет этого позволяет представить (3.105) в виде уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(z, t)}{\partial z^2} &= \frac{2DC_{\text{rp}}(z, t)}{D_{\text{rp}} \cdot \delta} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\delta^2}{16Dt}\right) = \\ &= \frac{2\sqrt{D} \cdot C_{\text{rp}}(z, t)}{D_{\text{rp}} \delta \sqrt{\pi t}} \cdot \exp\left(-\frac{\delta^2}{16Dt}\right). \end{aligned}$$

В реальных условиях $16\sqrt{Dt} \gg \delta^2$, и последним множителем можно пренебречь. Тогда:

$$\frac{\partial^2 C_{\text{rp}}(z, t)}{\partial z^2} = \frac{2\sqrt{D} \cdot C_{\text{rp}}(z, t)}{D_{\text{rp}} \delta \sqrt{\pi t}}. \quad (3.106)$$

Это простое однородное дифференциальное уравнение² второго порядка. При граничных условиях $C_{\text{rp}} \rightarrow 0$ при $z \rightarrow \infty$ и $C_{\text{rp}} = C_0$ при $z = 0$ уравнение (3.106) имеет решение

² Это простое линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами вида $C' - K \cdot C = 0$ (а), где $K = \frac{2}{D_{\text{rp}} \delta} \sqrt{\frac{D}{\pi t}}$. Если искать решение вида $C = e^{r \cdot z}$ (б), то после подстановки в (а) значений $C = e^{r \cdot z}$ и $C'' = (e^{r \cdot z})'' = r^2 e^{r \cdot z}$, получим соответствующее ему характеристическое урав-

$$C_{\text{гр}} = C_0 \cdot \exp \left\{ -\sqrt{\frac{2z^2}{\delta D_{\text{гр}}}} \cdot \sqrt[4]{\frac{D}{\pi t}} \right\}. \quad (3.107)$$

Воспользовавшись уравнениями (3.102) и (3.107), можно получить уравнение и для концентрации диффузанта в объеме зерна:

$$C(y, z, t) = C_0 \cdot \exp \left\{ -\sqrt{\frac{2z^2}{\delta \cdot D_{\text{гр}}}} \cdot \sqrt[4]{\frac{D}{\pi t}} \right\} \cdot \operatorname{erfc} \left\{ \frac{y - 0,5\delta}{2\sqrt{Dt}} \right\}. \quad (3.108)$$

Это и есть решение Фишера. Для фиксированного значения времени диффузионного отжига уравнение (3.108) при соответствующих значениях z и y дает изоконцентрационные контуры ($C/C_0 = \text{const}$) в пределах зерна, наподобие изображенных на рис. 43.

3.10. Диффузия в поле напряжений

Ранее рассмотренные решения уравнения диффузии справедливы лишь в случае перемещения диффузанта в поле градиента концентрации. В общем же случае поток вещества будет представлять собой сумму потоков, возникающих под действием градиента концентрации и любых других добавочных силовых полей. Частным случаем такого поля является и поле упругих напряжений, то есть деформаций.

Причины возникновения поля напряжений в твердом теле могут быть связаны с неоднородной деформацией, с фазовыми превращениями, с неравномерным нагревом и т.д. Микронапряжения могут быть вызваны и внедренными атомами, и вакансиями, поскольку вне-

нение $r^2 - K = 0$, корни которого $r_1 = +\sqrt{K}$, $r_2 = -\sqrt{K}$. Так что общее решение (b) дифференциального уравнения (a) может быть записано в виде $C = C_1 e^{\sqrt{K} \cdot z} + C_2 e^{-\sqrt{K} \cdot z}$, где C_1 и C_2 – постоянные. При выбранных выше граничных условиях $C_1 = 0$ и $C_2 = C_0$, учет которых и дает уравнение 3.107, $C = C_0 \exp(-z\sqrt{K})$.

дренный атом (вакансия) по своим размерам отличается от размера атома матрицы.

В этом разделе мы рассмотрим влияние возмущающего градиента потенциала (в общем виде) на уравнение для нестационарного потока.

Рассмотрим отдельную частичку, движущуюся в потенциальном поле $\varepsilon(x,y,z)$. При этом градиент потенциала соответствует силе F , действующей на частицу:

$$\vec{F} = -\nabla\varepsilon. \quad (3.109)$$

Это похоже на силу, действующую на частицу в электрическом поле.

С другой стороны, градиент потенциала (или сила) приводит к диффузионному перемещению атомов с некоторой скоростью v , которая связана с силой очевидным соотношением

$$\vec{v} = \mu_i \cdot \vec{F} = -\mu_i \nabla\varepsilon, \quad (3.110)$$

где μ_i – механическая подвижность, оцениваемая отношением единицы скорости к единице силы.

Воздействуя градиентом потенциала вместо градиента концентрации, мы замещаем одну движущую силу другой. Поэтому необходимо, чтобы подвижность была пропорциональна коэффициенту диффузии D . Термодинамический анализ дает для подвижности:

$$\mu_i = \frac{D}{kT}, \quad (3.111)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Так что поток, возникающий в однородной системе под действием силы F , равен средней скорости частицы, умноженной на число частиц в единице объема. Или, с учетом уравнений (3.109)–(3.111),

$$\vec{J} = C \cdot \vec{v} = C \cdot \mu_i \vec{F} = -\frac{DC}{kT} \nabla \varepsilon. \quad (3.112)$$

Если же наряду с $\nabla \varepsilon$ существует и градиент концентрации, то в первом приближении уравнение для результирующего потока можно представить суммой двух уравнений:

$$\vec{J} = -D \left(\nabla C + \frac{C \cdot \nabla \varepsilon}{kT} \right). \quad (3.113)$$

Подставляя это уравнение в уравнение непрерывности $\partial C / \partial t = -\partial J / \partial x$ для постоянного D , получим

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla \left(\nabla C + \frac{C \cdot \nabla \varepsilon}{kT} \right). \quad (3.114)$$

Это уравнение позволяет находить концентрационную зависимость $C(x, y, z, t)$. Используя его в качестве исходного соотношения, попытаемся понять роль механических напряжений в механизме формирования примесного облака Коттрела вокруг дислокаций. Так что дальнейшая цель – вычислить начальный поток атомов к изолированной дислокации.

3.10.1. Решение для очень малых времен

Поле напряжений, возникающее вокруг внедренного атома в твердом растворе, способствует притяжению атома к дислокации. Поэтому в пересыщенном сплаве скорость выделения на дислокациях будет расти благодаря дрейфу в поле напряжений, накладываемому на движение под действием градиента концентрации.

Обозначим (рис. 44) через r расстояние между внедренным атомом Р и ядром краевой или винтовой дислокации; φ – угол между полярной осью и $r = 0N$.

В теории дислокаций доказывается, что напряжения и, следовательно, потенциальное поле, создаваемые винтовой или краевой дислокациями, убывают как $1/r$. Представим энергию взаимодействия между внедренным атомом и дислокацией уравнениями вида

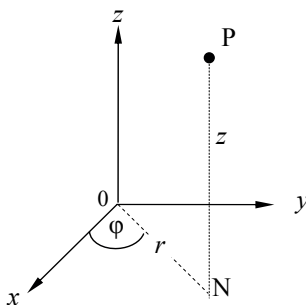


Рис. 44. Прямоугольные и цилиндрические координаты

$$\varepsilon(r, \varphi) = -\frac{A}{r} \sin \varphi \quad (\text{краевая дислокация}), \quad (3.115)$$

$$\varepsilon(r, \varphi) = -\frac{B}{r} \quad (\text{винтовая дислокация}), \quad (3.116)$$

где A и B – константы, подобранные соответствующим образом.

Непосредственная подстановка этих уравнений в (3.114) неоправданно усложнит расчет начального потока примесных атомов к изолированной дислокации. Для облегчения задачи вначале раскроем уравнение (3.114):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla \cdot \left(\nabla C + \frac{C \nabla \varepsilon}{kT} \right) = D \nabla^2 C + \frac{D \nabla C \nabla \varepsilon}{kT} + \frac{DC \nabla^2 \varepsilon}{kT} \quad (3.117)$$

и упростим его, исходя из следующих предположений.

В однородном сплаве при $t = 0$, когда еще не началось перераспределение атомов в районе ядра дислокации, градиент концентрации $\nabla C = 0$ и, следовательно, $\nabla^2 C = 0$. Так что $\partial C / \partial t$ в (3.117) определяется последним его членом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{DC}{kT} \nabla^2 \varepsilon, \quad (3.118)$$

где $\nabla^2 \varepsilon$ представим в цилиндрических координатах:

$$\nabla^2 \varepsilon(r, \varphi, z) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial z^2}, \quad (3.119)$$

где r, φ, z – полярные координаты проекции точки Р (примесного атома) на основную плоскость (обычно xOy), перпендикулярную оси Oz .

При анализе рассматриваемой системы мы должны учитывать отсутствие концентрационного градиента вдоль оси z . Если любая боковая поверхность цилиндра вокруг ядра дислокации является изоконцентрационной плоскостью, то последний член уравнения (3.119) должен быть равен нулю, так что

$$\nabla^2 \varepsilon(r, \varphi, z) = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2}. \quad (3.120)$$

Если $\varepsilon(r, \varphi)$ определяется уравнением (3.115) – краевая дислокация, то $\nabla^2 \varepsilon = 0$ и $\partial C / \partial t = 0$. Действительно, беря соответствующие производные от этого уравнения:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r} = \frac{A}{r^2} \cdot \sin \varphi; \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r^2} = -\frac{2A}{r^3} \cdot \sin \varphi; \quad \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varphi^2} = \frac{A}{r} \cdot \sin \varphi$$

и подставляя результат в (3.120), получим

$$\nabla^2 \varepsilon(r, \varphi) = \frac{1}{r} \left(\frac{A}{r^2} \cdot \sin \varphi \right) + \frac{1}{r^2} \left(\frac{A}{r} \cdot \sin \varphi \right) - \frac{2A}{r^3} \cdot \sin \varphi = 0. \quad (3.121)$$

Аналогичные преобразования, проведенные для винтовой дислокации (3.116), свидетельствуют, что $\nabla^2 \varepsilon \neq 0$ и, следовательно, $\partial C / \partial t \neq 0$. Однако, в связи с медленным изменением концентрации во времени, для малых t можно положить, что $\nabla C = 0$.

Завершим наши преобразования, опираясь в связи со своей простотой лишь на уравнение (3.116). Найдя его первую производную

$$\nabla \varepsilon = \frac{B}{r^2}$$

и подставляя результат в соотношения (3.110) и (3.111), получим

$$V(r) = \frac{dr}{dt} = -\frac{D}{kT} \cdot \frac{B}{r^2}. \quad (3.122)$$

Видим, что градиент напряжений заставляет растворенные атомы двигаться к дислокации (знак “–”) со скоростью, определяемой формулой (3.122). Интегрируя ее в соответствующих пределах:

$$\int_{r_1}^0 r^2 dr = -\frac{DB}{kT} \cdot \int_0^{t_1} dt,$$

получим

$$r_1 = \left(\frac{3DBt_1}{kT} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.123)$$

Полученный результат указывает на выделение или сегрегацию примеси у ядра дислокации, находящейся в области $r < r_1$, за время $t = t_1$.

Количество перемещенного вещества m на единицу длины дислокации к моменту времени t_1 определяют по формуле

$$m = C_0 \pi r_1^2 = C_0 \pi \left(\frac{3DBt_1}{kT} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.124)$$

где C_0 – исходная концентрация примеси в пересыщенном образце при $r = 0$ и $t = 0$.

И в заключение проведем количественную оценку протяженности той области пространства, из которой перекачивается вещество к ядру дислокации. Для этой оценки мы должны определить зону заметного воздействия потенциала дислокации на растворенные в матрице примесные атомы. При этом учтем, что их тепловая энергия в кристаллической решетке соизмерима с kT .

Очевидно, в непосредственной близости от ядра дислокации эта энергия существенно ниже потенциальной энергии частицы, то есть

$kT \ll -\varepsilon(r)$. По мере удаления от ядра дислокации вклад потенциальной энергии убывает, и при некоторых значениях $r > R_{\text{кр}}$ тепловая энергия атома становится преобладающей. Так что эффективный радиус действия потенциала $\varepsilon(r)$ может быть определен по критическому радиусу $R_{\text{кр}}$, когда тепловая и потенциальная энергии выравниваются:

$$kT = -\varepsilon R_{\text{кр}} = \frac{B}{R_{\text{кр}}}. \quad (3.125)$$

В качестве примера проведем оценку $R_{\text{кр}}$, например, для случая углерода в α -Fe. Величина B может быть принята равной $10^{-21} \text{ Н} \cdot \text{м}^2$. Тогда найденное значение $R_{\text{кр}} \approx 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, или 2,5 нм. Для относительной оценки доли локализованного на дислокациях примесного вещества необходимо знать их плотность. Даже при заведомо высокой плотности дислокаций N_d порядка 10^{15} м^{-2} (в монокристаллических полупроводниках обычно $N_d < 10^7 \text{ м}^{-2}$), среднее расстояние между ними составляет примерно $\Delta = 1/\sqrt{N_d} = 1/\sqrt{10^{15}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ (30 нм). Видно, что с 900 нм^2 свободной площади цилиндра, приходящихся на каждую дислокацию, примесное вещество откачивается со значительно меньшей площади ($6,25 \text{ нм}^2$).

Следовательно, доля осаждаемого на дислокациях вещества ничтожно мала по отношению к общему его количеству и даже при такой плотности дислокаций не превышает 0,7%. Несмотря на это, облака Коттрела «связывают» дислокации, препятствуя их перемещению, и тем самым влияют на механические свойства материала. Если же такие дислокации пересекают активную зону полупроводника, то из-за повышенной проводимости ядра дислокации происходит прокол p – n -перехода со всеми вытекающими последствиями.

3.10.2. Решение для средних (промежуточных) времен

Для изучения процесса выделения при более продолжительных временах, поверхность (объем) кристалла разбивают плоскостями (совпадающими с плоскостями симметрии) таким образом, чтобы каждая дислокация была бы заключена в свою ячейку. По предположению, ячейки равномерно распределены в кристалле. Так что задача сводится к нахождению $C(t)$ в одной из этих ячеек.

Чтобы рассчитать потоки внутри области $r < R_{кр}$, необходимо решить уравнение (3.118). Однако нас интересует в основном не $C(r, \varphi, t)$, а скорость откачки растворенного вещества из пересыщенного раствора. Решения уравнения (3.118) относительно $C(r, \varphi, t)$ можно избежать, если известно, что каждый атом в активной области будет втягиваться в ядро со все возрастающей скоростью. Другими словами, любой примесный атом, попавший в область $r < R_{кр}$, будет захвачен потенциальным полем, которое необратимо толкает его к дислокации. Поэтому все атомы раствора, попавшие в эту область, уходят из раствора, выделяясь на дислокации.

Такая постановка вопроса позволяет обойти потенциальное поле, рассматривая только градиент концентрации в пределах радиуса захвата свободного примесного атома. При этом выбор граничного условия может базироваться на предположении, что $C = C_0$ при $r = R_{кр}$ и $t > 0$.

Тем самым проблема сведена к обычной диффузионной задаче без всякого потенциала. Она может быть решена обычным способом, применяемым для сферических выделений.

В этом приближении $R_{кр}$ называют радиусом захвата дислокации. Для потенциала $\varepsilon(r, \varphi) = -B/r$ расчет $R_{кр}$ дал в 1,78 раза большее значение, нежели это предсказывает формула (3.125).

3.11. Влияние электрического поля на диффузионные процессы в кристаллах

Если атомы кристалла ионизированы, то они должны испытывать влияние электрического поля. Механизм перемещения ионов является диффузионным, но силы, вызывающие направленный дрейф, обусловлены, главным образом, взаимодействием электронов проводимости с ионами. Это взаимодействие приводит к дополнительному переносу ионов и обычно называется эффектом электронного «ветра» или увлечения ионов электронами по аналогии с электрон-фононным увлечением. Увлечение ионов электронами проводимости в металлах настолько велико, что положительно заряженные ионы металла движутся, как правило, в сторону анода, против электрического поля, подобно атомам с большим отрицательным зарядом.

Понятно, наряду с электронным увлечением на подобный ион действует и электрическое поле напряженностью E , В/см, которое заставляет смещаться положительно заряженный ион к отрицательному электроду. Наиболее отчетливо это проявляется в ионных кристаллах и полупроводниках. Конкуренция двух противоположно направленных сил обеспечивает результирующее перемещение иона к одному из электродов.

Все это приводит к необходимости введения понятия эффективного заряда $z_{\text{эф}}$, отражающего результирующую скорость и направление перемещения иона в электрическом поле.

Исследования явлений электропереноса привели к принципиальному пересмотру представлений о механизме ионной подвижности в металлах. При этом по электродиффузионному отклику представилось возможным судить о чисто электронных процессах. С другой стороны, особенности взаимодействия электронов проводимости с

диффундирующим атомом открывают новый подход к изучению диффузии.

При наличии возмущающего электрического поля первый закон Фика записывается в виде, аналогичном уравнению (3.70):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + VC, \quad (3.126)$$

где V – средняя скорость направленного дрейфа ионов; C – концентрация переносимого вещества.

Но скорость вытеснения иона током определяется его электрической подвижностью μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, и напряженностью электрического поля $E = \rho j$:

$$V = \mu \rho j, \quad (3.127)$$

где ρ – удельное сопротивление матрицы, $\text{Ом}\cdot\text{см}$; j – плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$. Подвижность μ связана с элементарным e и эффективным зарядом $z_{\text{эф}}$ известным соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{e z_{\text{эф}} D}{kT}. \quad (3.128)$$

Так что результирующий диффузионный поток J может быть представлен в виде

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} + \rho j \frac{e z_{\text{эф}} D}{kT} \cdot C. \quad (3.129)$$

Рассмотрим подробнее природу эффективного заряда на примере однородного металла, не содержащего примесей. При этом будем рассматривать невозбужденную (или слабо возбужденную) частицу, не выходящую за пределы потенциальной ямы, и возбужденную частицу, энергия которой превышает глубину потенциальной ямы.

Потенциальная энергия иона, находящегося в поле кристаллической решетки, представлена на рис. 46. Результирующая средняя сила

\vec{F}_0 , действующая на нормальный ион в потенциальной яме, равна нулю. Это связано с тем, что сила, действующая на заряд иона со стороны внешнего электрического поля,

$$\vec{F}_E = ez\vec{E} \quad (3.130)$$

в среднем уравнивается силой электронного ветра

$$\vec{F}_n = en\ell_n \langle \sigma_n \rangle \cdot \vec{E}, \quad (3.131)$$

так что $\vec{F}_0 = \vec{F}_E + \vec{F}_n = 0$. Здесь подстрочный индекс 0 относится к собственным атомам матрицы, а угловые скобки – к невозбужденным

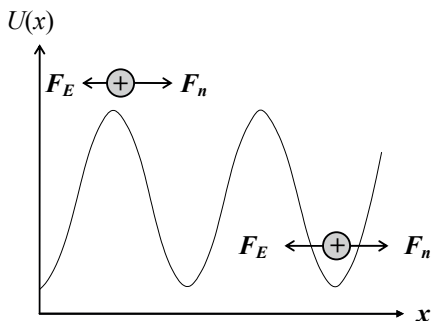


Рис. 45. Результирующая сила, действующая на «нормальный» ($F_E = F_n$) и активизированный ($F_E \neq F_n$) ионы; $U(x)$ – потенциальная энергия иона

ионам со средним значением энергии; n и ℓ_n – концентрация и длина свободного пробега электронов; σ_n – сечение рассеяния электронов на ионе. Однако активизированный ион (см. рис. 45), вышедший за пределы потенциальной ямы, отличается от «нормального» иона прежде всего более

высоким значением сечения рассеяния $\sigma_n > \langle \sigma_n \rangle$. Поэтому результирующая сила

$$\vec{F}_0 = \vec{F}_E + \vec{F}_n = (ez_0 - en\ell_n\sigma_n) \cdot \vec{E} \neq 0. \quad (3.132)$$

Преобразуем это уравнение, введя в него используемое в (3.132) значение истинного заряда z_0 , определяемое в приближении свободных электронов уравнением

$$z_0 = \frac{n}{N_0}, \quad (3.133)$$

и среднее значение сечения рассеяния электронов в решетке, отнесенное к одному атому³,

$$\langle \sigma_n \rangle = \frac{1}{l_n N_0}, \quad (3.134)$$

где N_0 – концентрация атомов матрицы. Подстановка (3.133) и (3.134) в (3.132) дает

$$\vec{F} = \left(ez_0 - \frac{enl_n}{l_n N_0} \cdot \frac{\sigma_n}{\langle \sigma_n \rangle} \right) \cdot \vec{E} = \left(ez_0 - ez_0 \cdot \frac{\sigma_n}{\langle \sigma_n \rangle} \right) \cdot \vec{E}. \quad (3.135)$$

Видно, что эффективный заряд собственных атомов матрицы

$$z_{\text{эф}} = z_0 \left(1 - \frac{\sigma_n}{\langle \sigma_n \rangle} \right) \quad (3.136)$$

должен быть величиной отрицательной, поскольку $\langle \sigma_n \rangle$ всегда меньше σ_n возбужденного иона. Так что в чистых металлах электроперенос массы вещества всегда должен осуществляться к положительному электроду, несмотря на истинный положительный заряд его ионов.

В полупроводниках картина усложняется тем, что, несмотря на значительно большее значение σ электронов и дырок, их концентрация (особенно при низких температурах) незначительна. Так что эффективный заряд собственных атомов определяется конкурирующим влиянием F_n и F_p и может быть как положительным, так и отрицательным. При смешанной проводимости эффективный заряд определяется как

$$z_{\text{эф}} = z_0 \left(1 \pm nl_n \sigma_n \pm pl_p \sigma_p \right), \quad (3.137)$$

³ См.: Фикс Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1969. С. 45.

где подстрочный индекс p относится к дыркам, концентрация которых соответствует значению p . Верхние знаки относятся к положительным ионам, нижние – к отрицательным.

Электроперенос создает большие проблемы при эксплуатации полупроводниковых и других сильноточных приборов, поскольку, «вымывая» ионы, он разрушает слои металлизации, разрушая в итоге приборы.

Для борьбы с электропереносом снижают рабочие плотности тока, стремятся перейти от поликристаллов к монокристаллам, подавляя тем самым зернограницную диффузию, вводят стабилизирующие элементы в матрицу.

3.12. Радиационно-стимулированная диффузия

Как уже упоминалось выше, механизмы диффузии примесных атомов в реальном полупроводнике достаточно сложны. В простейших случаях можно рассматривать диффузию только по вакансиям и междоузлиям. Коэффициенты диффузии в этом случае описываются уравнением Аррениуса, в котором в качестве энергии активации ΔE необходимо выбрать высоту потенциального барьера, преодолеваемого атомом при перескоке в соседнюю вакансию. Одной из составляющих ΔE связана с образованием вакансий.

В условиях генерации структурных дефектов при внешнем радиационном воздействии на твердое тело механизм диффузии существенно усложняется. Это обусловлено как неоднородностью типов возникающих дефектов, так и многообразием взаимодействия их между собой и с атомами вещества. По этим причинам не всегда можно предсказать количественный результат диффузии. В общем же случае механизм влияния радиации на диффузию примесных атомов состоит в следующем. В случае диффузии атомов по междоузлиям создание

радиационных дефектов-вакансий эквивалентно созданию ловушек, то есть потенциальных ям для диффундирующих атомов. Очевидно, что в этом случае облучение будет замедлять диффузию.

С другой стороны, наличие матрицы с повышенной концентрацией вакансий способствует ускоренной диффузии. Используя уравнения (3.8), (3.9) и выражая суммарную концентрацию вакансий через равновесную при данной температуре C_V и добавку, появившуюся в результате облучения ΔC_V , получаем:

$$D_V = A(C_V + \Delta C_V) \exp(-\Delta E / kT). \quad (3.138)$$

На рис. 46 схематически показано, как изменяются C_V и ΔC_V с температурой. Термодиффузия занимает область более высоких температур, когда концентрация равновесных вакансий становится преобладающей. Радиационно-стимулированная диффузия (РСД) существенна только в ограниченной области низких температур с невысокой подвижностью вакансий. При высоких же температурах концентрация избыточных вакансий ΔC_V мала по сравнению с равновесной из-за их рекомбинации.

При осуществлении диффузии в полупроводниках, подвергаемых облучению, возможно проявление и других механизмов. Так, скорость диффузии часто контролируется малоподвижными комплексами. В этом случае ускорение диффузии при ионной бомбардировке может произойти за счет разрушения комплексов на более мелкие фрагменты. Однако возможен и противоположный случай, когда облучение способствует захвату свободных атомов в неподвижные комплексы.

Определенный вклад в ускорение диффузии вносит также разогрев микрообласти трека и упругие столкновения частиц, вовлечен-

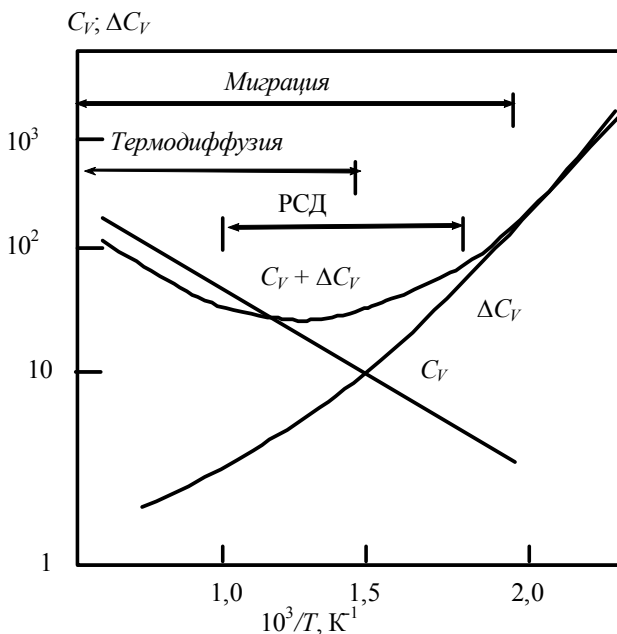


Рис. 46. Температурные зависимости концентрации (в произвольных единицах) равновесных C_V и радиационно введенных ΔC_V избыточных вакансий

ных в каскад столкновений, при которых атомам передается энергия несколько большая, чем энергия активации перескока.

Радиационно-стимулированная диффузия широко используется в полупроводниковой технологии. Так, ионную имплантацию проводят при повышенной температуре, что обеспечивает перемещение внедряемых атомов в результате РСД на расстояния, сравнимые с пробегом ионов. Применяют и другую технологическую процедуру: предварительной диффузией или ионной имплантацией осуществляют легирование приповерхностного слоя, а затем облучают образец ионами (обычно H^+ или He^+) при повышенной температуре. Наконец, после ионной имплантации, проведенной при низкой температуре, проводят высокотемпературный отжиг

радиационных дефектов и разгонку примеси. Последний случай соответствует стандартной операции создания р–п-перехода ионной имплантацией. Уравнение радиационно-стимулированной диффузии по вакансионному механизму в изотропной среде для одномерного случая имеет вид

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_j}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial n_j}{\partial x}, \quad (3.139)$$

где n_j – концентрация примеси. Второй член в уравнении (3.139) учитывает зависимость коэффициента диффузии при РСД от координаты, так как $C_V + \Delta C_V = f(x)$. В общем случае $D(x)$ – сложная функция. По этой причине целесообразно ограничиваться рассмотрением частных случаев.

Глубокое облучение (мелкая РСД). Предположим, что глубина имплантации невелика, так что $R_p \ll R_D$, где R_p и R_D – пробеги имплантированных ионов и ионов, стимулирующих диффузию, соответственно. Кроме того, диффузионная длина вакансий $L_V \gg R_D$, то есть гибель вакансий в области $0 < x < R_D$ происходит на поверхности. В этом случае можно считать, что $\Delta C_V(x)$, а значит, и $D(x)$ являются линейными функциями глубины при $x < R_D$. Полагая $D(x) = cx$ (c – некоторая постоянная) для начального распределения примеси в виде δ -функции $n_j(x, c) = S_0 \delta(x)$, можно найти решение уравнения (3.139) в виде

$$n_j(x, c) = \frac{S_0}{ct} \exp\left(-\frac{x}{ct}\right). \quad (3.140)$$

Проведение РСД в данном случае позволяет получить экспоненциальное распределение примеси по глубине с регулируемым наклоном экспоненты.

Мелкое облучение (глубокая РСД). Пусть $R_p > R_D$, то есть примесь залегает глубоко, а дефекты, стимулирующие диффузию, генерируются ближе к поверхности. В этом случае можно считать, что

$\Delta C_V(x) \sim \exp(-x/L_V)$ и $D(x) = D_0 \exp(-x/L_V)$, где D_0 – экстраполированное к $x = 0$ значение коэффициента диффузии. Уравнение (3.139) в этом случае имеет решение

$$n_j(x, t) = n_j(0, t) \exp\left(-\frac{L_V^2}{D_0 t} \exp(x/L_V)\right). \quad (3.141)$$

Из уравнения (3.141) следует, что при $x < L_V \ln(D_0 t / L_V^2)$ концентрация примеси практически постоянна, а на больших глубинах быстро падает. Это дает возможность создавать близкие к прямоугольным профили распределения примеси (рис. 47).

Таким образом, РСД позволяет управлять формой распределения примеси; осуществлять разгонку примеси на глубины, недоступные современным имплантационным установкам; снижать энергию

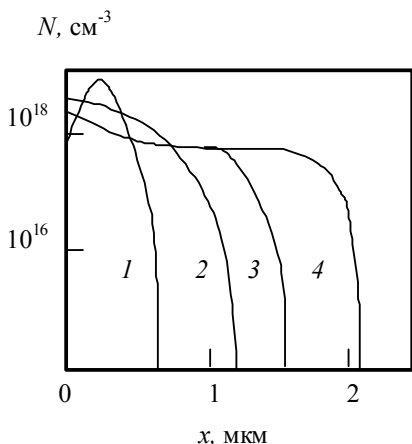


Рис. 47. Профили распределения фосфора в Si после облучения H^+ (70 кэВ) плотностью ионного тока 40 мкА/см^2 при $T = 580 \text{ }^\circ\text{C}$. Длительность бомбардировки: 1 – 0 мин; 2 – 6 мин; 3 – 30 мин; 4 – 150 мин

первичных ионов, то есть упрощать оборудование для имплантации; снижать температуру диффузии (коэффициенты РСД в Si, Ge могут быть на 3...5 порядков выше, чем коэффициенты термодиффузии при той же температуре).

Осуществление РСД может сопровождаться и нежелательными эффектами. Так, компоненты пар Френкеля при реализации РСД могут оказаться на

большей глубине, чем внедренная примесь. При глубоком облучении они заведомо генерируются за профилем распределения имплантированной примеси, а при мелком облучении проникают туда в результате диффузии. Такие вакансии и межузельные атомы, объединяясь, например, с атомами исходной примеси в устойчивые комплексы, изменяют электрофизические параметры материала в глубине за активным слоем.

Таким образом, ионное воздействие на материалы в процессе их формирования или обработки открывает новые возможности в реализации технологии получения полупроводниковых, металлических и других материалов электронной техники без термической активации процессов.

Глава 4

Эпитаксия

Термин «эпитаксия» представлен двумя греческими словами: <эпи>, соответствующим предлогам «на», «над», и <таксис>, означающим «упорядочение». Термин «эпитаксия» применяют к процессам выращивания тонких монокристаллических слоев на монокристаллических подложках. При этом материал подложки в процессе выращивания играет роль затравочного кристалла.

Так что рост слоя, повторяющего структуру подложки, называют эпитаксиальным ростом, а процесс получения такого слоя – эпитаксией.

Эпитаксия как физико-химический процесс отличается от соответствующих процессов химического осаждения, конденсации и кристаллизации из расплава только тем, что пленки, получаемые при эпитаксии, должны быть монокристаллическими, что и определяет условия проведения этого процесса.

Материал полупроводникового слоя, созданного в процессе эпитаксии, может резко отличаться по составу (концентрации примеси) и даже по природе от материала подложки.

Если материал слоя идентичен материалу подложки (например, Si на Si, GaAs на GaAs и т. д.), то такой процесс называют автоэпитаксиальным или гомоэпитаксиальным. Из-за отличающихся химических

составов подложек и осаждаемых слоев последний термин не вполне точно отражает суть явлений.

Если же материал сформированного слоя отличается от материала подложки (Si на сапфире, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенный на GaAs и т. д.), то такой процесс называется гетероэпитаксией, а выращенный слой – гетероэпитаксиальным. Для обеспечения монокристаллическости эпитаксиального слоя его кристаллическая структура должна быть идентична кристаллической структуре подложки.

Большое практическое распространение получила и хемоэпитаксия, под которой подразумевают процесс ориентированного наращивания совершенно новой фазы, образующейся в результате взаимодействия (реактивной диффузии) подложки с веществом, поступающим из внешней среды. Полученное соединение отличается по химическому составу как от вещества подложки, так и от вещества, поступающего из внешней среды на ее поверхность. Образующаяся новая фаза продолжает кристаллическую решетку подложки.

Толчком к развитию эпитаксиальных методов осаждения (вначале кремния) послужило требование улучшения характеристик дискретных биполярных транзисторов, которые формировались в объеме относительно низкоомных подложек, предопределяющих невысокое напряжение пробоя р–n-перехода база-коллектор. Так что увеличение напряжения пробоя требовало применения материала с высоким удельным сопротивлением, что при большой толщине подложки приводило к чрезмерному увеличению сопротивления коллектора, следовательно, к увеличению рассеиваемой мощности и уменьшению коэффициента усиления на высоких частотах. Использование высокоомных эпитаксиальных слоев на подложках с низким удельным сопротивлением, имеющих дополнительные скрытые слои, позволило

решить эти проблемы, а позднее и аналогичные проблемы при производстве биполярных интегральных схем. Напомним, что диффузионные слои, сформированные на поверхности подложки до проведения процесса эпитаксии с использованием литографии, окисления и диффузии (или ионной имплантации), называют скрытыми слоями.

Выделим основные преимущества эпитаксиальных слоев перед материалом подложки:

1. Применение эпитаксиальных слоев на подложке, часто содержащей один или несколько скрытых слоев, позволяет разработчику приборов изменять профиль легирования в приборной структуре в гораздо более широких пределах, чем это возможно при использовании диффузии и ионной имплантации.

2. Физические свойства эпитаксиальных слоев отличаются от свойств материала подложки. Например, эпитаксиальные слои обычно не содержат кислорода и углерода, чего нельзя сказать о кремнии, выращенном из расплава.

Большинство методов эпитаксии основано на технологии осаждения из газовой смеси (эпитаксия из газовой фазы), химическую кинетику которой рассмотрим позднее. Широкое распространение получила и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ), в которой используется метод конденсации молекулярных пучков в вакууме (эпитаксиальное осаждение из пара), а также жидкостная и электрожидкостная эпитаксия (осаждение из раствора-расплава).

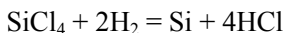
4.1. Эпитаксия из газовой фазы. Химическая кинетика

Для выращивания кремния можно использовать четыре кремнийсодержащих реагента. Это:

- тетрахлорид кремния – SiCl_4 ;
- трихлорсилан – SiHCl_3 ;
- дихлорсилан – SiH_2Cl_2 ;
- силан – SiH_4 .

Рассмотрим наиболее распространенный на практике процесс осаждения эпитаксиальных слоев кремния из газовой фазы при помощи химической реакции осаждения Si из тетрахлорида SiCl_4 .

Эпитаксиальное выращивание кремния из парогазовой фазы обычно проводят в кварцевой трубе или реакторе, изготовленном из стеклообразного кварца. Внутри реактора находится пьедестал, который служит для установки подложек и их нагрева во время процесса. Над кремниевыми пластинами газ-носитель, состоящий из смеси водорода и аргона, проносит пары SiCl_4 . Пластины нагревают до температуры порядка 1000 °C, при которой с удовлетворительной скоростью протекает реакция



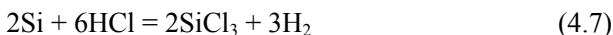
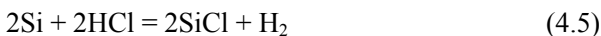
Атомы осаждаемого кремния продолжают атомную решетку подложки, образуя эпитаксиальный слой. Водород подается в реактор обычно с десятикратным избытком по сравнению со стехиометрическим количеством.

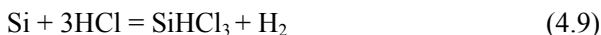
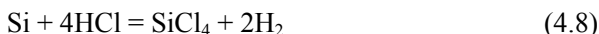
Если следовать этой реакции, то находящаяся в реакторе парогазовая смесь должна быть представлена лишь H_2 , HCl и SiCl_4 . Однако спектральный анализ газовых продуктов реакции указывает на присутствие целого пакета химических соединений: SiHCl_3 , SiCl_2 , SiH_2Cl_2 и др. Следовательно, процесс водородного восстановления сопровождается образованием ранее отсутствующих химических соединений в результате протекания ряда параллельных и последовательных хими-

ческих реакций. Их присутствие обязательно и продиктовано термодинамикой.

Изменение парциального давления хотя бы одного компонента газовой фазы приводит к изменению концентраций других химических соединений (продиктовано константами равновесия), что сказывается на скорости осаждения Si. Более того, при некоторых режимах может происходить не осаждение, а травление кремния, что широко используется в эпитаксиальной технологии. Поэтому для полного понимания механизма необходимо рассмотреть имеющие место промежуточные и конкурирующие реакции с целью определения парциальных давлений всех компонентов в интересующих интервалах давлений, температур и соотношений $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$ (Cl : H). Отметим, что последнее отношение (в скобках) является величиной постоянной, поскольку хлор и водород в процессе роста не входят в растущий конденсированный слой.

Рассмотрим методику расчета парциальных давлений основных предполагаемых компонентов газовой фазы. Отправной точкой может послужить запись всех возможных соединений, образующихся в системе. Эта запись может быть осуществлена через написание всех предполагаемых реакций, которые могут происходить в анализируемой системе Si–Cl–H, например таких:





и т. д.

Таких реакций можно написать множество. Мы же будем оперировать только независимыми реакциями, то есть такими, которые не могут быть получены линейной комбинацией других. Отличительным признаком независимой реакции служит также то, что в нее входит хотя бы один компонент, не встречающийся в других реакциях. Число независимых реакций r в системе легко может быть определено в соответствии с уравнением $r = k - e$ по числу компонентов k и числу элементов e .

Обращает на себя внимание то, что последние пять реакций (4.12)–(4.16) могут быть получены линейной комбинацией выше написанных. Так, например, уравнение (4.12) является комбинацией уравнений (4.9) и (4.10).

Рассматриваемая система представлена тремя элементами (Si, Cl и H) и 14 компонентами с их парциальными давлениями в газовой фазе P_i :

$$\left. \begin{array}{ll}
 1. \text{ SiH, парц. давл. } P_1 & 8. \text{ SiCl}_4, \text{ парц. давл. } P_8 \\
 2. \text{ SiH}_2 \dots\dots\dots P_2 & 9. \text{ SiHCl}_3 \dots\dots\dots P_9 \\
 3. \text{ SiH}_3 \dots\dots\dots P_3 & 10. \text{ SiH}_2\text{Cl}_2 \dots\dots\dots P_{10} \\
 4. \text{ SiH}_4 \dots\dots\dots P_4 & 11. \text{ SiH}_3\text{Cl} \dots\dots\dots P_{11} \\
 5. \text{ SiCl} \dots\dots\dots P_5 & 12. \text{ HCl} \dots\dots\dots P_{12} \\
 6. \text{ SiCl}_2 \dots\dots\dots P_6 & 13. \text{ H}_2 \dots\dots\dots P_{13} \\
 7. \text{ SiCl}_3 \dots\dots\dots P_7 & 14. \text{ Si} \dots\dots\dots P_{14}
 \end{array} \right\} \quad (4.17)$$

Следовательно, число независимых реакций равно 11:

$$r = k - e = 14 - 3 = 11. \quad (4.18)$$

Они выделены в отдельный блок (ур. (4.1)–(4.11)). Поэтому в дальнейших рассуждениях будем опираться лишь на эти одиннадцать уравнений.

Для того чтобы найти парциальное равновесное давление тринадцати из четырнадцати (Si находится в конденсированном состоянии) компонентов парогазовой смеси в реакторе эпитаксиального роста, напишем уравнения закона действующих масс:

$$\left. \begin{array}{lll}
 K_{p1} = \frac{P_1^2}{P_{13}}; & K_{p5} = \frac{P_5^2 \cdot P_{13}}{P_{12}^2}; & K_{p9} = \frac{P_9 \cdot P_{13}}{P_{12}^3}; \\
 K_{p2} = \frac{P_2}{P_{13}}; & K_{p6} = \frac{P_6 \cdot P_{13}}{P_{12}^2}; & K_{p10} = \frac{P_{10}}{P_{12}^2}; \\
 K_{p3} = \frac{P_3^2}{P_{13}^3}; & K_{p7} = \frac{P_7^2 \cdot P_{13}^3}{P_{12}^6}; & K_{p11} = \frac{P_{11}}{P_{12} \cdot P_{13}}, \\
 K_{p4} = \frac{P_4}{P_{13}^2}; & K_{p8} = \frac{P_8 \cdot P_{13}^2}{P_{12}^4}; &
 \end{array} \right\} \quad (4.19)$$

где номера химических реакций ($i = 1, 2, \dots, 11$) соответствуют подстрочным индексам при K_p , а подстрочные индексы j , следующие за

парциальным давлением P – компонентам газовой фазы $j = 1, 2, \dots, 13$. При записи этих соотношений учтено, что в газовой фазе Si отсутствует, а его активность в твердой фазе равна единице.

Таким образом, имеется 11 уравнений, содержащих 13 неизвестных равновесных парциальных давлений. Поэтому для решения этой системы необходимо написать еще два линейно независимых уравнения.

Одно из них вытекает из условия постоянства давления в системе:

$$P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_{13} = \text{const.} \quad (4.20)$$

Другое может быть получено через отношение мольных долей хлора и водорода, если удастся связать их парциальные гипотетические (то есть реально не существующие) давления с их расходами. Попытаемся сделать это.

Весь хлор и водород вводятся в реактор объема V с потоками SiCl_4 и H_2 и лишь затем перераспределяются между образующимися компонентами ПГС. При этом если Si перераспределяется между твердой и газообразной фазами, то хлор и водород всегда остаются в ПГС. Поэтому контролируемый учёт вводимого хлора необходимо проводить по количеству SiCl_4 , подаваемому в реактор. Это не трудно сделать, если учесть, что с каждым молекул тетрахлорида кремния вводится 4 моля элементарного хлора. Тогда и расход хлора (J_{Cl} , моль/с) в четыре раза выше расхода SiCl_4 (J_{SiCl_4}), что оправдывает равенство $J_{\text{Cl}} = 4J_{\text{SiCl}_4}$. По аналогии с этим, расход элементарного водорода (J_{H}) вдвое выше расхода подаваемого в реактор молекулярного водорода (J_{H_2}): $J_{\text{H}} = 2J_{\text{H}_2}$. Это оправдывает равенство

$$f_1 = \frac{n_{\text{Cl}}}{n_{\text{H}}} = \frac{4J_{\text{SiCl}_4}}{2J_{\text{H}_2}}, \quad (4.21)$$

где n_{Cl} и n_{H} – число молей элементарного хлора и водорода соответственно.

Найдем отношение $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ через парциальные давления соответствующих компонентов, для чего парциальные давления любых компонентов, содержащих хлор и водород, выразим через кажущиеся (гипотетические) давления их элементарных составляющих. Эти давления будем обозначать малыми буквами $\bar{p}_{\text{Cl,H}}$ с черточкой. Уточним это.

Согласно уравнению состояния идеального газа (уравнение Менделеева–Клапейрона), парциальное давление любого находящегося в замкнутой системе компонента определяется его количеством. Пусть парциальное давление P_{SiHCl} (4.17, уравнение 9) обеспечивается $n = 1$ молем соответствующего компонента:

$$P_{\text{SiHCl}_3} = P_9 = n_{\text{SiHCl}_3} \cdot \frac{RT}{V} = 1 \text{ моль} \cdot \frac{RT}{V}.$$

Тогда гипотетическое давление входящего в него элементарного хлора, число молей которого вдвое выше:

$$\bar{p}_{9,\text{Cl}} = n_{\text{Cl}} \cdot \frac{RT}{V} = 3 \text{ моля} \cdot \frac{RT}{V}$$

будет в 3 раза больше, чем P_{SiHCl_3} , поскольку

$$\frac{\bar{p}_{9,\text{Cl}}}{P_9} = 3 \quad \text{и} \quad \bar{p}_{9,\text{Cl}} = 3P_9.$$

По аналогии с этим для локализованного в трихлорсилане водорода

$$\bar{p}_{9,\text{H}} = P_9.$$

Но полный анализ системы требует учета всех гипотетических давлений соответствующих элементов, распределенных между компонентами ПГС. Поскольку общие количества элементарного хлора

n_{Cl} и водорода n_{H} в ПГС пропорциональны сумме их гипотетических давлений, то:

$$f_1 = \frac{n_{\text{Cl}}}{n_{\text{H}}} = \frac{\text{сумме парц. гипот. давлений } \overline{p}_{\text{Cl}} \text{ всех компонентов}}{\text{сумме парц. гипот. давлений } \overline{p}_{\text{H}} \text{ всех компонентов}} = \frac{4J_{\text{SiCl}_4}}{2J_{\text{H}_2}} = \frac{P_5 + 2P_6 + 3P_7 + 4P_8 + 3P_9 + 2P_{10} + P_{11} + P_{12}}{P_1 + 2P_2 + 3P_3 + 4P_4 + P_9 + 2P_{10} + 3P_{11} + P_{12} + 2P_{13}}. \quad (4.22)$$

Таким образом, при составлении уравнения материального баланса мы воспользовались не равновесным парциальным давлением компонентов, а равновесным гипотетическим давлением атомов (то есть давлением несуществующих в свободном состоянии атомов газовой фазы). Этот простой прием широко используется в термодинамических расчетах, поскольку с меньшими затратами позволяет достичь конечного результата.

Решая эту систему уравнений на ЭВМ при конкретных значениях P , T и $n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$, можно найти парциальные давления компонентов анализируемой системы, то есть определить равновесный состав газовой фазы. Результаты этих расчетов для одного из отношений атомов хлора к водо-

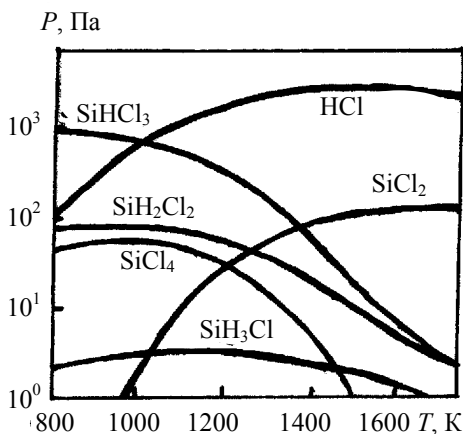


Рис. 48. Зависимость равновесного состава газовой фазы от температуры при $f_1 = n_{\text{Cl}} / n_{\text{H}} = 0,02$

роду представлены на рис. 48.

Равновесные парциальные давления компонентов, полученные при расчете системы уравнений, используются в дальнейшем для определения равновесного выхода элемента, скорости роста эпитаксиального слоя в квазиравновесном режиме, химического транспорта и т. д.

Так, равновесный выход кремния W_0 в процессе эпитаксиального роста определяется отношением изменения числа молей Si в конденсированной фазе $n_{\text{Si, конд}} = n_{\text{Si, исх}} - n_{\text{Si, ПГС}}$ к исходному его количеству $n_{\text{Si, исх}}$ в ПГС:

$$W_0 = \frac{n_{\text{Si, исх}} - n_{\text{Si, ПГС}}}{n_{\text{исх}}} = 1 - \frac{n_{\text{Si, ПГС}}}{n_{\text{Si, исх}}} . \quad (4.23)$$

Здесь $n_{\text{Si, ПГС}}$ – число молей Si, находящихся при равновесии в ПГС.

Исходный кремний, вводимый в реактор в виде SiCl_4 , перераспределяется между компонентами ПГС и твердой фазой. При этом численное значение $n_{\text{Si, ПГС}}$ всегда постоянно (равновесная система), в то время как $n_{\text{Si, исх}}$ из-за перераспределения Si между твердой и газовой фазами – нет. Поэтому при расчетах целесообразно выражать исходный кремний через хлор n_{Cl} , так как последний не конденсируется.

Свяжем исходное количество Si с исходным количеством хлора. При этом учтем, что весь Si и Cl вводятся лишь с SiCl_4 . Так что исходное количество вводимого в реактор элементарного хлора оказывается в 4 раза больше, чем Si. Для того чтобы число молей Si было представлено точно таким же числом молей хлора, необходимо ввести соответствующий множитель перед n_{Cl} :

$$n_{\text{Si, исх}} = \frac{\nu_{\text{Si}}}{\nu_{\text{Cl}}} \cdot n_{\text{Cl, исх}} , \quad (4.24)$$

где ν – число атомов кремния или хлора в исходном соединении SiCl_4 .

Тогда уравнение (4.23) с учетом (4.24) может быть представлено в виде

$$W_0 = 1 - \frac{v_{Cl}}{v_{Si}} \cdot \frac{n_{Si, ПГС}}{n_{Cl, исх}} = 1 - 4 \cdot \frac{n_{Si, ПГС}}{n_{Cl, исх}} = 1 - 4f_2. \quad (4.25)$$

Последний член уравнения (4.25) представляет собой отношение мольных долей Si, перераспределенных между компонентами ПГС и поданных на вход реактора. Поэтому, по аналогии с (4.14), есть смысл представить его через равновесные парциальные гипотетические давления кремния и хлора:

$$f_2 = \frac{n_{Si, ПГС}}{n_{Cl, исх}} = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5 + P_6 + P_7 + P_8 + P_9 + P_{10} + P_{11}}{P_5 + 2P_6 + 3P_7 + 4P_8 + 3P_9 + 2P_{10} + P_{11} + P_{12}}. \quad (4.26)$$

Из уравнения (4.25) видно, что численное значение $f_2 = 0,25$ характеризует собой границу, отклонение от которой в ту или другую сторону определяет рост эпитаксиального слоя или травление кремниевой подложки. Очевидно, если в равновесной парогазовой смеси $f_2 < 0,25$, то равновесный выход кремния больше нуля. Следовательно, происходит осаждение Si. Если же $f_2 > 0,25$, то происходит травление ($W_0 < 0$) кремния компонентами ПГС.

На рис. 49 представлена номограмма для определения $f_2(T)$ по графической зависимости $f_1(T)$. Взаимосвязь этих параметров вытекает из тождественных значений парциальных давлений каждого из компонентов газовой фазы при фиксированных значениях $f_1 = n_{Cl}/n_H$ и T . То есть для оценки $f_2 = n_{Si, ПГС}/n_{Cl, исх}$ при конкретных f_1 и T используются парциальные давления компонентов газовой фазы, найденные при решении системы уравнений (4.19), (4.20) и (4.22) с 13 неизвестными P_i . Представленная на рис. 49 штриховая линия характеризует собой те самые критические условия, о которых мы говорили. Ниже этой полосы обеспечиваются условия, при которых происходит рост эпитаксиального слоя; выше располагается область травления.

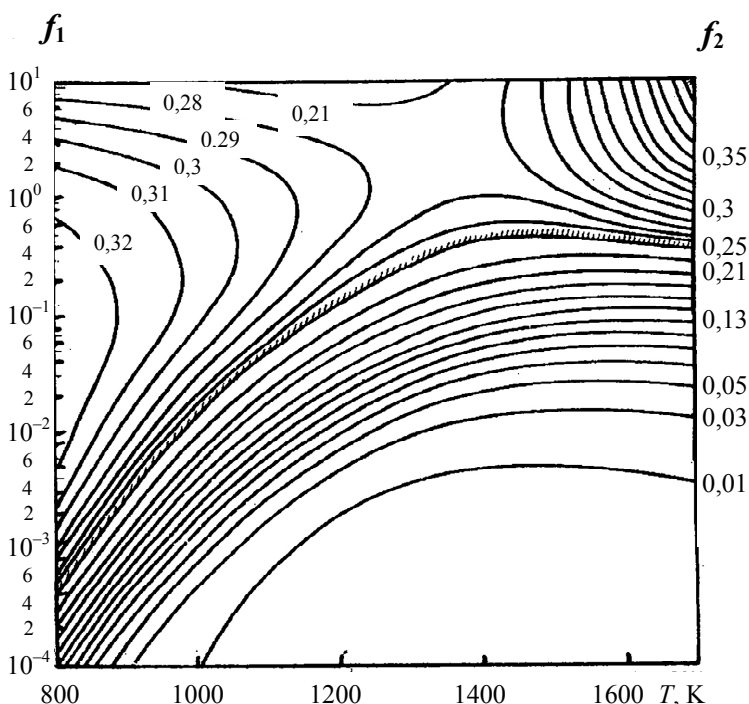


Рис. 49. Номограмма для определения численного значения $f_2(T)$ по $f_1(T)$

Из этого же рисунка и уравнения (4.25) видно, что при постоянной температуре выход Si возрастает при уменьшении величины $f_1 = n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$, которая легко контролируется по расходам SiCl_4 и H_2 , подаваемым в реактор. Причем для любых T численное значение $f_1 = n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}}$ не превышает 0,5 ($T \approx 1400$ К). Именно поэтому эпитаксиальный рост всегда осуществляется при значительном избытке водорода над хлором.

В реальных условиях на процесс эпитаксиального роста можно воздействовать лишь температурой и мольным соотношением хлора и водорода (f_1). Так, при постоянном расходе подаваемых в реактор

компонентов обеспечивается и постоянство f_1 . Тогда температурный интервал травления подложки или осаждения Si легко может быть определен по рис. 50, построенному с учетом рис. 49 и уравнения (4.25).

Видно, что при выбранном значении

$f_1 = 0,02$ осаждение Si начинается только при температуре выше 1050 K, и при дальнейшем ее увеличении выход сначала возрастает, а затем падает.

$$f_2 = n_{\text{Si, пгс}} / n_{\text{Cl}}$$

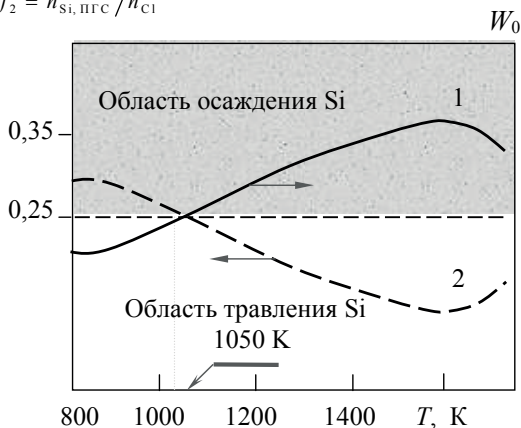


Рис. 50. Изменение равновесного выхода кремния (1) и f_2 (2) с температурой. $f_1 = 0,02$

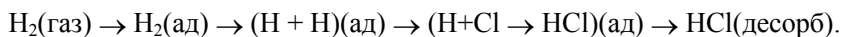
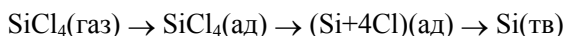
4.2. Кинетика процесса водородного восстановления. Лимитирующие стадии процесса

При получении эпитаксиальных слоев водородным восстановлением весь процесс можно представить в виде следующих последовательно протекающих стадий:

- подвод реагирующих компонентов в зону реакции и доставка их к поверхности;
- адсорбция компонентов;
- химические реакции на поверхности;

- поверхностная диффузия частиц и встраивание атомов Si в кристаллическую решётку;
- десорбция с поверхности газообразных продуктов реакции;
- диффузия их от поверхности (отвод из зоны реакции).

Этот процесс схематично представлен на рис. 51. Молекулы тетрахлорида кремния, как и других соединений кремния с хлором и водородом, устойчивы в атмосфере водорода при рассматриваемых температурах. Диссоциация молекул происходит лишь на поверхности кремния по следующей вероятной схеме:



При водородном восстановлении степень приближения системы к равновесию зависит от скорости процесса, непосредственно влияющей на степень отклонения парциальных давлений и концентраций адсорбированных атомов (ад-атомов) от равновесных значений. Если выбранные условия восстановления обеспечивают чрезвычайно малую скорость его протекания, то такой процесс относится к категории

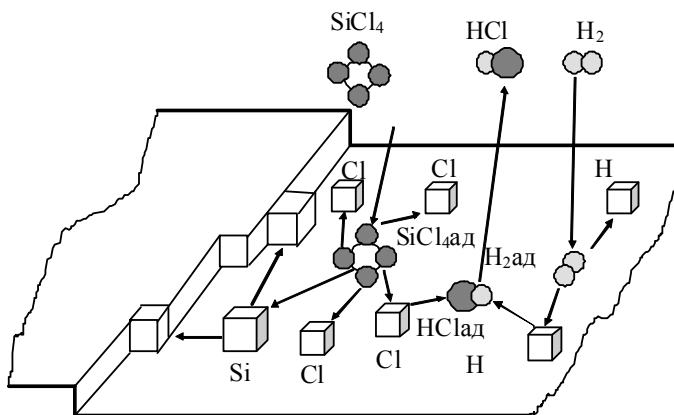


Рис. 51. Схематическое изображение механизма роста эпитаксиального слоя

квазиравновесных, и нет смысла говорить о какой-либо лимитирующей стадии. Эти условия характеризуются прежде всего настолько малой скоростью подачи исходных компонентов ПГС, что они практически не смещают равновесия, а обеспечивают лишь некоторое пересыщение, достаточное для обеспечения протекания восстановления в условиях, близких к равновесным. При этом встречные потоки прямой и обратной реакции сбалансированы, а осаждающийся кремний в условиях квазиравновесия практически не нарушает этот баланс.

С увеличением скорости подачи ПГС нарушается равновесие системы, и со временем устанавливается стационарный режим, при котором скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии.

Избыточная концентрация исходных компонентов ПГС переводит процесс из квазиравновесного состояния под диффузионный или кинетический контроль. В первом случае быстро протекающие процессы на поверхности обедняют приповерхностный слой исходными компонентами ПГС (SiCl_4 и H_2), способствуя образованию в нем диффузионного слоя, следовательно, и транспортного затруднения. Во втором – поверхностные процессы оказываются контролируемыми.

Для смещения равновесия, например в сторону образования кремния, необходимо увеличить концентрации ад-атомов, следовательно, и парциальных давлений SiCl_4 и H_2 в газовой фазе, что увеличивает расход кремния (моль/с) в виде его тетрахлорида

$$J_{\text{SiCl}_4} = S \cdot j_{\text{SiCl}_4} \quad (4.27)$$

к поверхности площадью S , но уменьшит его выход. Поток j_{SiCl_4} в этом уравнении представляет собою диффузионный поток и имеет размерность моль/(м²·с).

Реальный выход кремния W в силу очевидного равенства

$$J_{\text{Si}} = W \cdot J_{\text{SiCl}_4} \quad (4.28)$$

всегда меньше равновесного, поскольку достигается лишь за счет завышенного расхода J_{SiCl_4} по отношению к квазиравновесному.

Найдем связь между расходами тетрахлорида кремния в реальных и квазиравновесных условиях. При этом процесс будем вести таким образом, чтобы поток кремния J_{Si} был бы одинаков для рассматриваемых условий осаждения. Тогда для реализации этого же потока J_{Si} в квазиравновесном режиме должно выполняться соотношение

$$J_{\text{Si}} = W_0 \cdot J_{0, \text{SiCl}_4}, \quad (4.29)$$

где W_0 – равновесный выход кремния; $J_{0, \text{SiCl}_4} = S \cdot j_{0, \text{SiCl}_4}$ – квазиравновесный поток SiCl_4 , падающий на поверхность осаждения S .

Так как в общем случае W и W_0 не равны, то и потоки тетрахлорида кремния к соответствующим поверхностям должны отличаться. Комбинируя два последних уравнения, можно увидеть, что при переходе под диффузионный контроль реальный расход J_{SiCl_4} в W_0/W раз больше падающего на поверхность S квазиравновесного потока J_{0, SiCl_4} :

$$J_{\text{SiCl}_4} = \frac{W_0}{W} \cdot J_{0, \text{SiCl}_4}. \quad (4.30)$$

Это действительно так, поскольку только в квазиравновесных условиях расход тетрахлорида кремния в точности соответствует результирующему потоку SiCl_4 в зону реакции, то есть $J_{\text{SiCl}_4} = J_{0, \text{SiCl}_4}$. Так что при малой скорости подачи ПГС в реактор, когда наступает квазиравновесный режим, выход элементов равен равновесному ($W = W_0$), а диффузионный поток компонента к поверхности должен соответствовать входному потоку. При этом парциальные давления всех компонентов должны соответствовать равновесным значениям.

Учитывая далее, что направленный к поверхности поток принимается положительным, представим его в форме первого закона Фика, моль/(м²·с):

$$j_{\text{SiCl}_4} = D \cdot \frac{dC}{dx}, \quad (4.31)$$

который с учетом уравнения газового состояния

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (4.32)$$

легко может быть выражен через парциальное давление компонента, лимитирующего процесс:

$$j_{\text{SiCl}_4} = \frac{D}{RT} \cdot \frac{dP}{dx}, \quad \delta > x > 0. \quad (4.33)$$

Видно, что в пределах диффузионного слоя δ поток исходного компонента к поверхности выражается через коэффициент диффузии D тетрахлорида кремния и градиент его парциального давления.

Если процесс осаждения протекает под диффузионным контролем, то концентрации компонентов на поверхности, как и P_i , мало отличаются от равновесных (на величину небольшого пересыщения, необходимого для роста эпитаксиального слоя). В предположении постоянства D и T , интегрирование (4.33) в пределах диффузионного слоя дает

$$j_{\text{SiCl}_4} = \frac{D}{\delta RT} \cdot (P' - P_0), \quad (4.34)$$

где P' – парциальное давление SiCl_4 в основной массе потока; P_0 – равновесное давление SiCl_4 на поверхности Si.

При этом в пределах диффузионного слоя давление лимитирующего компонента, как это следует из рис. 52, изменяется от рав-

новесного его значения до парциального давления компонента в объеме реактора.

Естественно, с увеличением концентрации исходных компонентов ПГС их диффузионный поток к поверхности

усиливается, и, начиная с некоторого значения P' , парциальное давление SiCl_4 на межфазной границе начинает превы-

шать равновесное P_0 , что свидетельствует о неспособности поверхностных (кинетических) процессов обеспечить полную переработку доставляемых к поверхности компонентов. Начинается переходный процесс от диффузионного контроля к кинетическому, подразумевающему протекание всех процессов на поверхности Si. В результате разница парциальных давлений в объеме реактора и на поверхности эпитаксиального слоя исчезает и процесс оказывается полностью переведенным из-под диффузионного контроля в режим, контролируемый поверхностными явлениями.

Перевод процесса из одного режима в другой может быть осуществлен не только изменением диффузионного потока (путем уменьшения толщины диффузионного слоя при ускоренном вращении или увеличении концентрации компонента в ПГС), но и за счет изменения температуры процесса (рис. 53).

Обычно скорость эпитаксиального роста $V_{\text{эп}}$ подчиняется закону Аррениуса

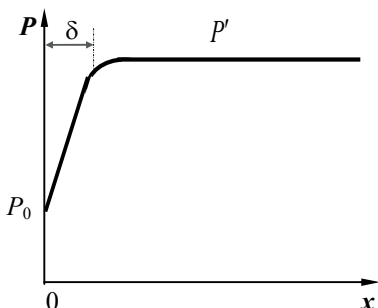


Рис. 52. Изменение парциального давления подводимого компонента ПГС у поверхности реакции, δ – диффузионный слой

$$V_{\text{эп}} = V_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.35)$$

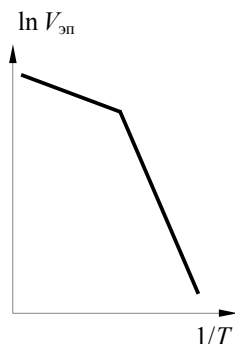


Рис. 53. Изменение эпитаксиальной скорости роста Si с температурой

который и служит одним из источников определения кажущейся энергии активации и лимитирующей стадии процесса.

При этом отметим, что область высоких температур всегда характеризуется транспортными затруднениями, сопровождающимися меньшими значениями энергетических барьеров.

Таким образом, при увеличении скорости подачи ПГС можно перейти от квазиравновесного режима к диффузионному, а затем и химическому, когда скорость гетерогенного процесса лимитирует скорость поверхностных процессов: адсорбции, химической реакции и десорбции. Скорость процесса при этом описывается уравнением, в котором концентрации реагирующих на поверхности компонентов равны концентрациям во входном потоке.

Для эпитаксиального роста пленок кремния могут использоваться различные исходные компоненты ПГС (табл. 6), характеризующиеся своими режимами осаждения кремния.

При получении эпитаксиальной пленки наибольшее распространение получил тетрахлорид кремния. Меньше используется трихлорсилан SiHCl_3 , хотя процесс с его участием позволяет несколько снизить температуру эпитаксии при одновременном увеличении скорости роста пленки. Но именно эти преимущества (перед размытием диффузионного фронта в Si) и несут основную ответственность за воз-

росшую плотность дефектов упаковки до $(1...10) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Плотность дефектов упаковки всегда возрастает с увеличением скорости роста эпитаксиальных пленок и уменьшением температуры.

Таблица 6

**Режимы эпитаксиального роста пленок Si из ПГС
различного состава**

Химические реакции	Нормальная скорость роста, мкм/мин	Рекомендуемая температура эпитаксиального роста, °C	Допустимый уровень окисления, %
$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$	0,5...1,5	1150...1250	$(5...10) \cdot 10^{-4}$
$\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 = \text{Si} + 3\text{HCl}$	0,7...2,0	1100...1200	$(5...10) \cdot 10^{-4}$
$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 = \text{Si} + 2\text{HCl}$	0,7...3,0	1050...1150	$< 5 \cdot 10^{-4}$
$\text{SiH}_4 = \text{Si} + \text{H}_2$	0,2...0,3	950...1050	$< 2 \cdot 10^{-4}$

Хлоридные процессы вообще менее чувствительны к окислителю и чистоте поверхности, чем силановый процесс (SiH_4). Это связывается с присутствием паров HCl в атмосфере реактора, которые способствуют дополнительной очистке поверхности пластин в процессе роста и формированию пленок более совершенной структуры.

Применение силанового процесса в промышленности дает возможность существенно снизить температуру эпитаксии. Однако его широкому использованию препятствуют большая чувствительность к качеству поверхности подложки и присутствие следов окислителя в атмосфере реактора. Кроме того, при силановом варианте роста реакция восстановления может протекать и в газовой фазе (пиролиз) с последующим осаждением частиц выделенного Si на поверхности пластины (неэпитаксиальный рост). Это ухудшает структуру пленки.

4.3. Легирование при получении эпитаксиальных слоев и полупроводниковых кристаллов водородным восстановлением из галогенидов

В первые годы развития эпитаксиальной технологии была реализована основная задача, связанная с получением высокоомных слоев кремния на низкоомных подложках. Развитие эпитаксиальной технологии расширило круг задач, стоящих перед ней. Так, в ходе процесса эпитаксиального роста потребовалось неоднократно изменять концентрацию примесей в слое, получать в нем р–п-переходы, скрытые слои и выращивать многослойные структуры. Усложнились и задачи, связанные с легированием эпитаксиальных слоев.

Очевидно, что для легирования необходимо использовать тетрахлорид кремния такой чистоты, чтобы он обеспечивал формирование слоев с удельным сопротивлением, по крайней мере на порядок превосходящим сопротивление выращиваемого слоя. При этом не допускается и присутствие в ПГС случайных взаимно компенсирующих примесей, которые отрицательно сказываются на подвижности неосновных носителей заряда.

Легирование растущего слоя производят через газовую фазу путем переноса соединений легирующих примесей основным потоком ПГС. Это позволяет получать кремний р- или n-типа, причем легирование осуществляют непосредственно в процессе выращивания эпитаксиального слоя. Легирующие элементы обычно вводятся в реактор в виде хлоридов или гидридов.

Жидкие хлориды подаются в зону реакции либо при испарении из раствора вместе с хлоридом основного элемента, либо из отдельного испарителя с чистым хлоридом легирующего элемента.

Гидриды отличаются большой летучестью и потому позволяют быстрее менять концентрацию легирующих примесей в газовом потоке. Они подаются в реакционную зону в виде разбавленной смеси с водородом.

В среде водорода рассматриваемые хлориды и гидриды относительно устойчивы, что подтверждается и термодинамическими расчетами. Это указывает на то, что диссоциация молекул на атомы происходит не в газовой фазе, а на поверхности подложки, подобно ранее рассмотренным молекулам SiCl_4 и H_2 :



При легировании все реакции, связанные с восстановлением примеси на поверхности, протекают быстро, так что для них практически всегда реализуется процесс транспортных затруднений. Это объясняется тем, что все используемые для легирования эпитаксиальных слоев хлориды (BCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3) и гидриды (фосфин, арсин, диборан) восстанавливаются водородом при температурах, существенно более низких, чем для SiCl_4 .

Существует тесная взаимосвязь между процессами роста и легирования. Так, количество встраиваемой в эпитаксиальный слой примеси оказывается сильно зависящим от скорости роста пленки. При низких скоростях между твердой и газообразной фазами устанавливается равновесие, недостижимое при высоких скоростях роста. При этом концентрации легирующего компонента в поверхностных слоях эпитаксиального кремния ($x_{i, \text{Si}}$) и в парогазовой фазе ($x_{i, \text{ПГС}}$) неодинаковы, и их отношение определяется коэффициентом перехода

$$K_{\text{пер}} = \frac{x_{i, \text{Si}}}{x_{i, \text{ПГС}}}.$$

На рис. 54а приведена температурная зависимость коэффициентов перехода Sb и P при эпитаксиальном выращивании кремния. Два других рисунка (b и c) дают наглядное представление об уровне легирования эпитаксиальных пленок в зависимости от соотношений концентраций основных осаждаемых компонентов ПГС.

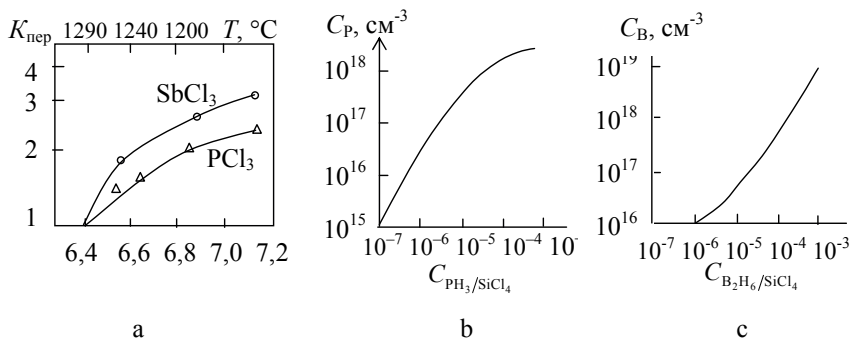


Рис. 54. Температурная зависимость $K_{\text{пер}}$ хлоридов сурьмы и фосфора (a) и концентрационная зависимость фосфора (b) и бора (c) в выращиваемой пленке Si от относительной концентрации фосфина и диборана при эпитаксиальном осаждении Si

Следует отметить, что рассматриваемые гидриды чрезвычайно ядовиты, и применять их надо с осторожностью. Арсин, например, вызывает мгновенную смерть, если его концентрация во вдыхаемом воздухе превышает $2,5 \cdot 10^{-2}\%$. При нахождении в атмосфере с небольшим содержанием арсина ($3,5 \cdot 10^{-3}\%$) воздействие его на здоровье усиливается с увеличением длительности пребывания в отравленной атмосфере. Для повышения безопасности их используют в виде сильно разбавленных смесей с водородом. Такие смеси транспортируют в специальных баллонах.

С термодинамических позиций при использовании как хлорида, так и гидрида легирующего элемента в системе по сравнению с вос-

становлением одного элемента (Si) добавляется еще один сорт атомов (конденсирующегося примесного вещества) и связанные с ним новые компоненты ПГС. Это приводит к необходимости написания дополнительных уравнений независимых реакций ($r = k - e$) и уравнений закона действующих масс. Дальнейшая схема расчета парциальных давлений всех компонентов газовой фазы и других параметров аналогична рассмотренной выше.

4.4. Автолегирование в процессе эпитаксиального роста

Кроме специально вводимой примеси, в эпитаксиальный слой попадают неконтролируемые примесные вещества подложки и примесь, десорбирующая с других подложек и подложкодержателя. Это явление называется автолегированием.

Автолегирование проявляется в увеличении ширины переходной зоны между эпитаксиальным слоем и подложкой. Форма профиля легирования вблизи границы раздела определяется в основном твердотельной диффузией примеси из подложки и описывается дополнительной функцией ошибок, если скорость роста эпитаксиального слоя $V_{\text{эп}}$ связана с его временем нанесения t соотношением

$$V_{\text{эп}} \gg \sqrt{\frac{D}{t}}. \quad (4.37)$$

Вклад твердотельной диффузии хорошо заметен. Он определяется соответствующей формой кривой в области A эпитаксиального слоя (рис. 55).

Эпитаксиальный рост на практике существенно превосходит скорость диффузии примесных атомов. Поэтому профиль легирования в области B , где концентрация проникших в результате твердо-

фазной диффузии примесных атомов мала, в основном определяется переносом примеси через газовую фазу.

Если количество испаряемой с подложки примеси превышает количество примеси, вводимой в реактор с ПГС, то образуется так называемый хвост автолегирования.

Автолегирование тесно связано с временными параметрами процесса, то есть с его продолжительностью.

При анализе этого явления необходимо учитывать до-

норно-акцепторную природу примеси и подложки, и эпитаксиального слоя, которая проявляется в компенсации одной из них на поверхности и в объеме эпитаксиальной пленки. Непрерывный подвод примеси через газовую фазу и толщу эпитаксиального слоя, в свою очередь, непостоянен и уменьшается со временем по мере увеличения толщины слоя.

Когда автолегирование меньше уровня легирования эпитаксиального слоя, концентрационный профиль в области *B* становится плоским. В большинстве случаев автолегирование относится к нежелательным явлениям, поскольку из-за размытия диффузионного фронта ограничивает минимальную толщину эпитаксиальных слоев. Поэтому эта проблема является одной из важнейших в эпитаксиальном росте.

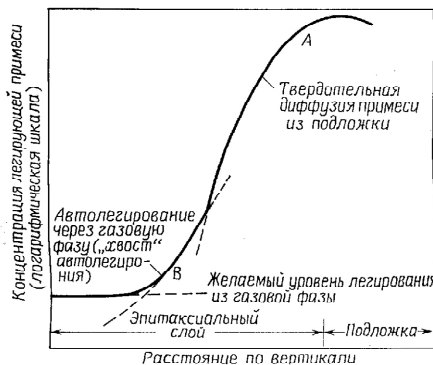


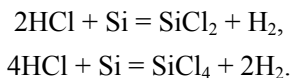
Рис. 55. Результирующий профиль легирования эпитаксиального слоя

Заметно уменьшить толщину переходного слоя удастся при последовательном использовании SiH_4 и SiCl_4 . При таком способе сначала осаждают Si из SiH_4 при низкой температуре, а затем кремний из SiCl_4 при более высокой температуре. Тем самым создается защитный слой, предотвращающий автолегирование.

В заключение отметим, что процесс легирования характеризуется большой инертностью. Так, если поток легирующей примеси резко прервать, то это не приведет к быстрому изменению уровня легирования. Молекулярно-лучевая эпитаксия не имеет этого недостатка.

4.5. Подготовка пластин перед эпитаксией

Перед эпитаксиальным наращиванием все пластины обязательно подвергаются химической отмывке, а непосредственно перед нанесением эпитаксиального слоя обычно проводится газофазное травление безводным HCl при 1200°C . Этот процесс сопровождается реакциями



Хлористый водород вводится в основной поток водорода с концентрацией 2...3%. Скорость травления составляет несколько десятых долей микрона в минуту, а толщина травливаемого кремния для подложек без скрытого слоя достигает 5 мкм. Для сохранения низкого значения поверхностного сопротивления скрытых слоев, толщина травливаемого слоя не должна превышать 0,1...0,3 мкм. В результате травления поверхность подложки становится достаточно чистой, освобожденной от естественного окисла.

Для травления подложек могут быть использованы вместо HCl и такие газы, как HBr или SF_6 , но они не дают заметных преимуществ перед хлористым водородом. Однако независимо от применяемого газа газофазное травление не может заменить предэпитаксиальной химической отмытки. Вместо травления в газовой фазе допускается проведение высокотемпературного отжига подложек в атмосфере водорода в течение 10 минут при температуре 1200°C .

4.6. Скрытые слои. Их влияние на эпитаксию

При изготовлении биполярных интегральных схем для создания изоляции р–п-переходом, а также для формирования коллекторных, эмиттерных и базовых областей широко используются процессы диффузии и ионной имплантации.

Диффузионные слои, сформированные на поверхности подложки до проведения процесса эпитаксии с использованием литографии, окисления, диффузии или ионной имплантации, называют скрытыми слоями.

Наличие скрытого слоя существенно осложняет проведение эпитаксии, поскольку вызывает такие явления, как вертикальное и боковое автолегирование, повышает дефектообразование, смещение и искажение топологического рисунка. Последнее связано с тем, что, после проведения предэпитаксиальной диффузии, по периметру области скрытого слоя на поверхности подложки образуется ступенька высотой $50 \dots 100$ нм (рис. 56).

Образовавшаяся впадина представляет собой фрагмент топологического рисунка, который не только сохраняется на поверхности выращенного эпитаксиального слоя, но и смещается на некоторое расстояние L .

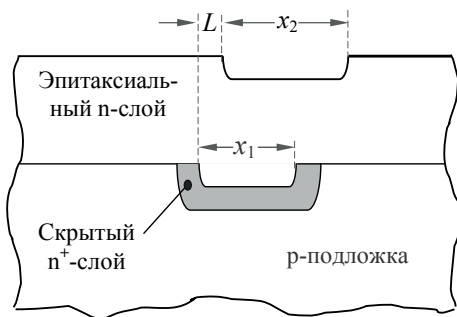


Рис. 56. Смещение L топологического рисунка над скрытым слоем и искажение его геометрических размеров ($x_1 \neq x_2$) после эпитаксии

Поэтому при последующей фотолитографии указанное смещение должно быть полностью скомпенсировано путем точного совмещения фотошаблона с рисунком скрытого слоя в исходной подложке.

Наряду со смещением топологического рисунка над скрытым слоем наблюда-

ются его искажение ($x_1 \neq x_2$ на рис. 56) и размытие. Все это накладывает ограничения на проектирование схем с высокой плотностью компоновки элементов.

Искажение и смещение топологического рисунка является сложной функцией ориентации подложки, температуры и скорости роста эпитаксиального слоя, вида используемого при этом кремнийсодержащего соединения. Несмотря на богатый экспериментальный материал, дать подробное объяснение наблюдаемому эффекту не представляется возможным. Однако суть его состоит в следующем.

Поверхностные ступени (рис. 56), формирующие периметр скрытого слоя, в процессе роста эпитаксиального слоя ограничиваются различными кристаллографическими плоскостями, имеющими различную скорость роста V . Анизотропия V проявляется более отчетливо с понижением температуры и с повышением концентрации кремнийсодержащего компонента ПГС. Влияние других параметров на смещение и размытие (искажение) топологического рисунка не столь

очевидно, хотя и связано с анизотропией роста различных граней кристалла.

Ранее проведенный анализ процесса автолегирования с успехом может быть использован для описания концентрационных возмущений, вызванных скрытыми диффузионными слоями. Действительно, в структурах со скрытыми слоями может наблюдаться как боковое, так и вертикальное автолегирование. При этом боковое автолегирование связывается с распределением примеси вдоль подложки, а вертикальное – с ее распределением в нормальном к поверхности направлении. Основные транспортные потоки в рассматриваемом механизме связаны с переносом легирующей примеси через газовую фазу из локальной диффузионной области на прилежащую к ней поверхность подложки с последующим ее встраиванием. Этот процесс начинается сразу после предэпитаксиального травления. При этом уровень бокового автолегирования не изменяется по мере удаления от локальных (скрытых) диффузионных зон. То есть поверхностная концентрация примеси из-за конвективных потоков и больших коэффициентов диффузии в газовой фазе остается постоянной на всей площади растущего эпитаксиального слоя, независимо от периодичности встроенных скрытых слоев. Однако по мере увеличения толщины эпитаксиального слоя эффект автолегирования ослабевает из-за экранирования скрытого диффузионного слоя растущей пленкой. Перераспределение примеси в результате автолегирования из скрытого слоя показано на рис. 57 а, б.

Видно, что профиль распределения примеси в области без скрытого слоя определяется исключительно автолегированием через газовую фазу. Увеличение концентрации примеси в этой области приводит к уменьшению пробивных напряжений изолирующих р-п-пере-

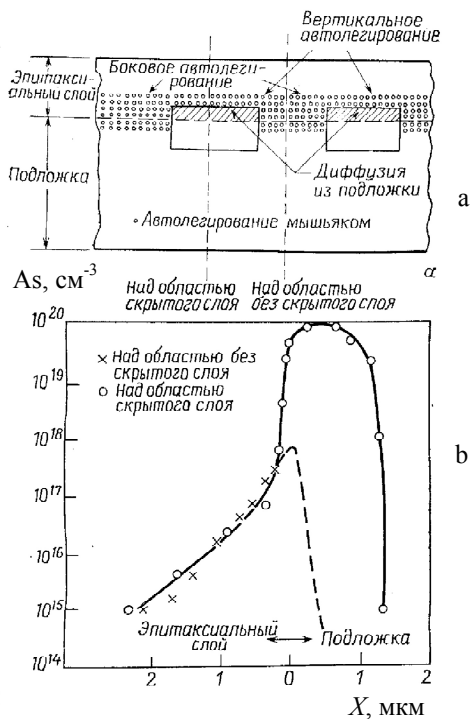


Рис. 57. Изменение концентрации примеси As с расстоянием x , измеряемым от границы раздела эпитаксиального слоя с подложкой:

а – взаимное расположение скрытых слоев и областей с боковым автолегированием;
 б – профиль легирования в области скрытого слоя и в области без скрытого слоя

ходов и увеличению вероятности электрического замыкания соседних приборов.

Профиль распределения примеси в эпитаксиальной области со скрытым слоем определяется как автолегированием через газовую фазу (совпадающие уровни легирования в эпитаксиальном слое – рис. 57б), так и диффузией примеси из скрытого слоя подложки (рис. 57а). Все эти участки отчетливо проявляются на концентрационной зависимости распределения примеси.

Что касается распределения примеси в толще подложки, то оно связано как с размытием фронта скрытого слоя в процессе любой высокотемпературной технологической операции, так и с диффузией

примеси из примыкающих автолегированных областей эпитаксиального слоя.

4.7. Эпитаксиальные дефекты

Как правило, плотность кристаллических дефектов в эпитаксиальном слое выше, чем в подложке. В то же время качество структуры слоя зависит от качества подложки и параметров эпитаксиального процесса. На рис. 58 схематично показаны различные типы дефектов, наблюдаемых на эпитаксиальных слоях. Перечислим их.

Первый тип представляет собой краевую дислокацию, проросшую в эпитаксиальный слой из подложки.

Так что если подложка имеет значительную плотность

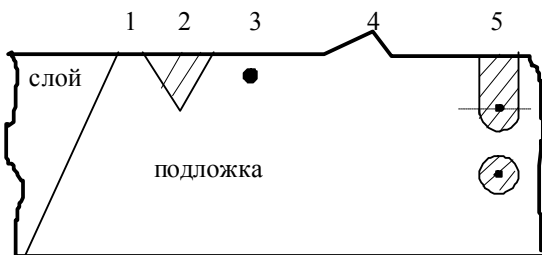


Рис. 58. Различные виды дефектов (1–5), встречающихся в эпитаксиальных слоях

дислокаций, то все эти линейные дефекты прорастают эпитаксиальный слой и выходят на его поверхность.

Дефекты 2-го типа – это эпитаксиальные дефекты упаковки. Они, как правило, зарождаются на поверхностных дефектах подложки, представленных примесными преципитатами, возникшими в результате переноса примеси с пьедестала или пинцета на подложку.

Дефекты 3-го типа также связываются с примесными преципитатами, формирование которых, в отличие от выше рассмотренного случая, происходит не на поверхности подложки, а в объеме эпитак-

сиального слоя. Появление этих преципитатов связывается с появлением локальных сильнолегированных микрозон, возникших в результате внедрения десорбирующей с пьедестала примеси.

4-й тип дефектов представляет собой трипирамиды, бугорки и другие ростовые образования. Появление их связано с условиями проведения процесса или с исходным состоянием поверхности подложки, например точной ориентацией подложки в направлении [111].

5-й тип дефектов на рис. 58 связывается с образующимися на поверхности пластины (перед эпитаксией) окислительными дефектами упаковки, например, во время формирования скрытого слоя. Эти дефекты, в свою очередь, могут вызывать дефекты в эпитаксиальном слое.

Существуют и другие дефекты эпитаксиального слоя. Так, реакторы с ВЧ-нагревом пьедестала характеризуются наличием температурного градиента в подложке, направленного по нормали к поверхности. Перепад температуры между лицевой и обратной поверхностями подложки приводит к небольшому ее изгибу. При этом края подложки «отрываются» от подложкодержателя, тепловой контакт ухудшается, что провоцирует снижение температуры краев подложки. Это приводит к еще большему увеличению прогиба. Радиальный температурный градиент приводит к напряжениям, релаксация которых сопровождается появлением дислокаций в подложке и образованием линий скольжения, расположенных вдоль плоскостей {111}. Образование линий скольжения сопровождается движением дислокаций.

Другой класс эпитаксиальных дефектов – это дислокации несоответствия, возникающие из-за изменения параметра решетки подложки при легировании кремния до больших концентраций. Обра-

зующиеся между подложкой и слоем напряжения релаксируются с образованием дислокаций.

Количество дефектов в эпитаксиальном слое определяется чистотой и качеством подготовки поверхности подложек, скоростью и температурой роста. Например, при снижении температуры роста незначительные нарушения на поверхности подложки являются местами преимущественного зарождения дефектов упаковки и пирамид. Увеличение скорости роста усложняет задачу получения бездефектных слоев.

4.8. Анализ механизма эпитаксиального роста

На рис. 59 приведена зависимость максимально возможной скорости монокристаллического роста V от температуры при атмосферном давлении. Найденная из этого графика энергия активации составляет 5 эВ, что соответствует энергии активации процесса самодиффузии кремния.

Физическая суть такого соответствия заключается в том, что после адсорбции и химической реакции атомы Si мигрируют по поверхности к наиболее кристаллографически благополучному месту, где они смогут встроиться в решетку.

По мере увеличения скорости эпитаксиального роста и перевода процесса под кинетический контроль, пересыщение поверхности адсорбированными атомами Si возрастает. Это способствует увеличению концентрации центров кристаллизации и числа ступеней на растущей монокристаллической поверхности. Уменьшение среднего расстояния между ступенями сокращает длину свободного пробега ад-атомов и повышает скорость тангенциального роста. Такие поверхности получили название вицинальных поверхностей.

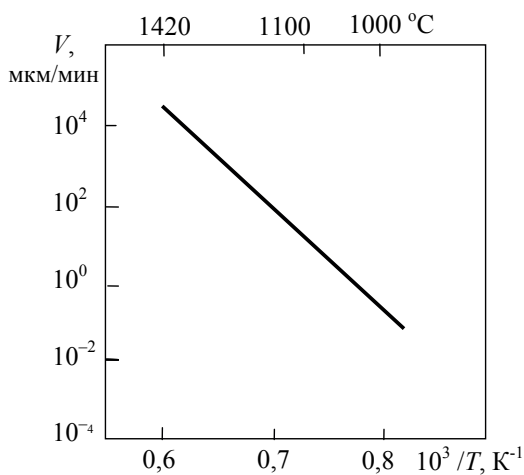


Рис. 59. Зависимость максимально возможной скорости монокристаллического роста от температуры процесса

Наиболее благоприятные места для встраивания атомов в кристаллическую решетку расположены на боковой поверхности атомарных ростовых ступеней. Таким образом, рост осуществляется не в вертикальном, а в горизонтальном направлении.

Но поскольку плотность и подвижность ступеней зависит от кристаллографической ориентации подложки, то смена ориентации поверхности должна влиять на изменение скорости роста, что и наблюдается на практике.

Адсорбированный атом Si при встраивании в кристаллическую решетку вынужден конкурировать с атомами легирующей примеси, а также с адсорбированными из ПГС молекулами и продуктами их диссоциации (атомами) и посторонними неконтролируемыми примесями.

Концентрация легирующих атомов обычно достаточно мала, и ею можно пренебречь. Но такая примесь, как углерод, обычно присутствующая на исходной поверхности подложки, ведет себя как Si, легко встраиваясь в решетку. Она может инициировать зарождение дефектов упаковки и трипирмид.

4.9. Выбор оптимальной технологии

Концентрация контролируемой примеси в эпитаксиально выращенных слоях редко превышает 10^{17} см^{-3} . Слои с такой концентрацией используются в биполярной технологии при изготовлении транзисторов с эпитаксиальной базой. Наиболее широкое применение находят слои с концентрацией примеси от 10^{14} до 10^{17} см^{-3} . Высокоомные слои с концентрацией примеси $10^{12} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$ используются для специальных видов высоковольтных и выпрямительных приборов.

Нижний теоретический предел легирования ($1,45 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) кремния соответствует собственной его проводимости при 23°C . Отсутствие примесной проводимости накладывает ограничение на более глубокую очистку полупроводника.

Для получения высокоомных слоев необходимы очень чистый реактор и кремнийсодержащее соединение с малым содержанием примеси. В настоящее время содержание примеси в используемых на практике кремнийсодержащих соединениях достигает значений 10^{13} см^{-3} и менее.

Заметные проблемы создает автолегирование с обратной, прилегающей к пьедесталу, стороны. Для предотвращения переноса примеси (при ВЧ-нагреве) с графитового пьедестала его поверхность обязательно маскируется поликремнием или карбидом кремния. Покрытие из SiC очень устойчиво и наносится из ПГС по аналогичной с эпитаксией технологии. Толщина защитной пленки обычно лежит в пределах $50 \dots 500 \text{ мкм}$.

При радиационном нагреве используют подложкодержатели из поликристаллического кремния или кварца. Для защиты поликремния

от эрозии в атмосфере HCl на поверхность поликристалла наносят из ПГС пленку нитрида кремния.

Разброс удельного сопротивления по диаметру пластины обычно составляет 10 %, а в некоторых случаях и 5 %. Изменение этого параметра от процесса к процессу по всем пластинам не превышает 20 %.

Теоретически можно вырастить эпитаксиальный слой любой толщины. Практически же максимально возможная толщина слоя определяется прирастанием боковых поверхностей подложки к подложкодержателю, что сильно затрудняет отделение подложек при разгрузке и приводит к их разрушению. Отметим, что для производства некоторых силовых приборов изготавливаются эпитаксиальные структуры толщиной в несколько сот микрон.

Формирование ИМС не нуждается в толстых эпитаксиальных пленках. Однако получение тонких слоев затрудняется автолегированием. Несмотря на это, современная технология позволяет выращивать слои толщиной 0,5 мкм с 5-процентной однородностью и воспроизводимостью.

Как и в случае выращивания монокристаллов, выбор вида легирующей примеси ограничен. Для создания слоев р-типа используют бор, а для n-типа – мышьяк или фосфор. Хлориды этих компонентов при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Поэтому их смешивают с определенным количеством кремнийсодержащих соединений, заливают в небольшую емкость и барботируют через раствор водород, который в дальнейшем соединяется с контролируемыми дозами основных компонентов ПГС. Из-за различных парциальных давлений галогенидов примеси и кремнийсодержащих соединений содержимое барботера в процессе легирования постоянно меняет

свой состав. Более того, для изменения уровня легирования необходимо сливать содержимое барботера и заливать новую смесь.

Несравненно лучшие результаты дает использование гидридов легирующих элементов: фосфина PH_3 , арсина AsH_3 и диборана B_2H_6 .

При комнатной температуре это газы, и поставляются они в баллонах под давлением. Так как требуемая концентрация примеси в реакторе составляет приблизительно $10^{-7}\%$, то легирующие гидриды в баллонах поступают разбавленными до концентрации $10^{-3}\%$ в водороде. Этот метод позволяет изменять уровень легирования эпитаксиальных слоев на три порядка.

Выбор кремнийсодержащих соединений основывается на нескольких предпосылках. Рассмотрим их подробнее.

Силан (SiH_4) обычно выбирают, когда нужно уменьшить автолегирование бором и его диффузию из подложки. Необходимо помнить, что, в отличие от бора, автолегирование мышьяком увеличивается с понижением температуры.

Силан при высоких температурах ($950\ldots 1050^\circ\text{C}$) склонен к разложению, то есть к пиролизу – формированию кремниевых частиц в газовом объеме около подложки. Это ведет к ухудшению качества эпитаксиальных слоев. Пиролиз может быть подавлен добавлением HCl . Другой недостаток силана – быстрое загрязнение стенок реакционной камеры, требующее частой чистки. Кроме того, силан самовоспламеняется при концентрации более 2% .

Дихлорсилан (SiH_2Cl_2) широко используется для различных целей. Он позволяет получить высокие скорости роста при относительно низкой температуре. При комнатной температуре дихлорсилан сохраняется в жидком состоянии только в том случае, если парциальное

давление его насыщенного пара больше 1 атм. Поэтому дихлорсилан может подаваться в реактор прямо из баллона.

Трихлорсилан применяется для получения поликристаллического кремния. Он не дает каких-либо существенных преимуществ перед тетрахлоридом кремния и редко используется для эпитаксии из парогазовой фазы.

Тетрахлорид кремния – наименее химически активное и наиболее широко используемое соединение из всех кремнийсодержащих соединений. При нормальных условиях это жидкость с относительно низким парциальным давлением. Поэтому для активизации испарения требуется применение барботера. Высокая температура роста, необходимая для тетрахлорида кремния, делает его нечувствительным к высокому содержанию окислителей в газоносителе и уменьшает количество вызываемых ими дефектов.

Исторически сложилось, что эпитаксия из парогазовой фазы была разработана для атмосферного давления $\sim 10^5$ Па. Однако использование рабочего давления в диапазоне $(6,5 \dots 13) \cdot 10^3$ Па позволило достичь ряда преимуществ. Во-первых, стали существенно слабее эффекты бокового и вертикального автолегирования. Во-вторых, смещение топологического рисунка стало значительно меньше.

4.10. Технологическое оборудование

Первоначально эпитаксиальное оборудование изготавливали сами потребители. Оно имело невысокую производительность и требовало больших затрат ручного труда.

В начале семидесятых годов стало возможным создание промышленного оборудования, с помощью которого можно обрабаты-

вать одновременно большое количество пластин при высоком уровне автоматизации. Современный стандартный реактор имеет массу порядка 2 т и занимает площадь около 2 м².

Вообще-то, для выращивания эпитаксиальных пленок из газовой фазы можно использовать установки химического осаждения. Необходимо только поддерживать высокую температуру на подложках, чистоту процесса и оптимальные газодинамические условия вокруг пластин с целью получения чистых пленок равномерной толщины. Оборудование для эпитаксии из газовой фазы характеризуется типом реактора и подложкодержателя, методом нагрева.

При обслуживании любого технологического оборудования, предназначенного для эпитаксиального роста, необходимо удалять и утилизировать продукты реакции (методом вымораживания) и обеспечивать правильную подачу технологических газов в реактор. За счет разной температуры конденсации компонентов ПГС и удается разделить отработанную ПГС на составляющие компоненты и утилизировать их. При этом водород сжигают или выбрасывают в вытяжную систему, в которой он самопроизвольно разбавляется до безопасных концентраций.

Различают три вида эпитаксиальных реакторов (рис. 60). Причем в установках всех видов графитовый подложкодержатель нагревают токами высокой частоты от индуктора, охлаждаемого водой. При использовании других подложкодержателей применяется резистивный нагрев.

Горизонтальные реакторы изготавливают из чистого кварца или кремния, реже – карбида кремния. Графитовый подложкодержатель, пассивируемый чистым Si или SiC, имеет наклон относительно направления потока ПГС, что обеспечивает более высокий выход Si и

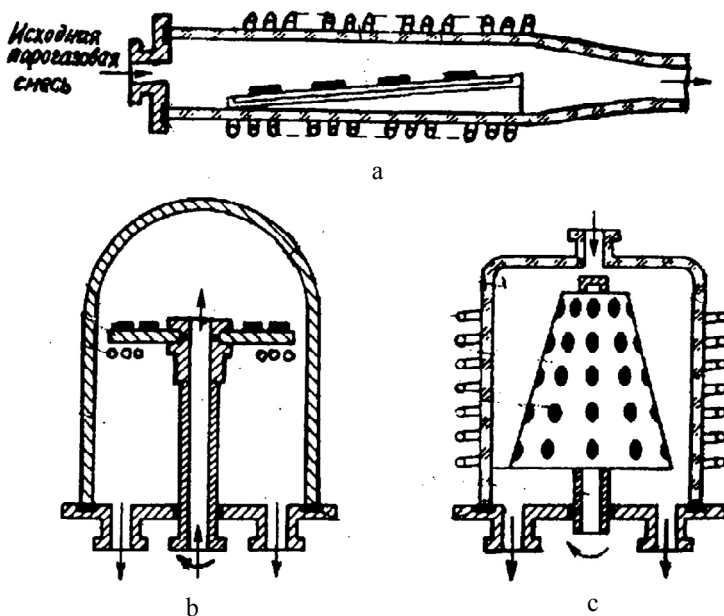


Рис. 60. Типы эпитаксиальных реакторов: а – горизонтальный; б – вертикальный; с – цилиндрический

равномерность толщины осаждаемого слоя. Для поддержания благоприятного температурного режима ПГС предварительно нагревают до температуры 300...400 °С.

В вертикальном и цилиндрическом реакторах реакционной камерой обычно служит кварцевый колпак. Вращение подложодержателя обеспечивает необходимую равномерность толщины эпитаксиальной пленки за счет выравнивания состава ПГС на поверхности пластин и стабилизации толщины диффузионного слоя. С той же целью подложодержатель иногда делают не цилиндрическим, а коническим.

Загрузка пластин в реактор и выгрузка из него производятся при подъеме камеры или блока подложкодержателя. Обычно каждая промышленная установка имеет не менее двух реакционных камер, что позволяет оператору, параллельно с проведением процесса роста в одной из камер, проводить загрузку или разгрузку другой.

Обычный процесс для любой конфигурации реактора включает несколько стадий. Вначале реактор продувают газом-носителем (водородом) для очистки реактора от воздуха и удаления его следов. Затем пьедестал нагревают до рабочей температуры и после установления термического равновесия (в течение 5 мин) проводят газофазное травление в среде HCl и H_2 при $1150 \dots 1200^\circ\text{C}$.

Следующая обязательная операция предусматривает охлаждение пьедестала до температуры наращивания. Продолжительность охлаждения определяется временем, необходимым для стабилизации температуры и удаления HCl из объема реактора.

На следующей стадии в реактор подают кремнийсодержащее и легирующее соединения с концентрациями, обеспечивающими скорость роста $0,2 \dots 3,0$ мкм/мин и требуемый уровень удельного сопротивления.

По окончании роста прекращают подачу кремнийсодержащего и легирующего компонентов ПГС и снижают температуру.

4.11. Технологические особенности эпитаксии полупроводниковых соединений A^3B^5

Области применения химических соединений типа A^3B^5 непрерывно расширяются. В настоящее время их используют в оптоэлектронике для создания систем отображения информации, источников и приемников излучения, полупроводниковых инжекционных лазеров.

Во всех типах перечисленных изделий активная полупроводниковая структура содержит как минимум два авто- или гетероэпитаксиальных слоя.

Интегральные микросхемы на соединениях A^3B^5 обладают повышенными (по сравнению с кремнием) быстродействием и тепловой устойчивостью. Однако трудности получения диффузионных, эпитаксиальных и диэлектрических слоев долгие годы сдерживали развитие производства таких ИМС.

Сейчас этот технологический кризис, особенно в отношении арсенида галлия, преодолен благодаря совершенствованию способов эпитаксии, и прежде всего МЛЭ, применения имплантационного метода легирования, формирования качественных диэлектрических пленок осаждением из паровой и газовой фаз. Поэтому эпитаксиальные пленки этих соединений приобрели важное значение в технологии современных ИМС и других полупроводниковых приборов.

Наиболее широко распространённым материалом из группы полупроводниковых соединений A^3B^5 является GaAs и более сложные химические соединения на его основе. Поэтому процесс эпитаксиального роста рассмотрим здесь на примере твёрдых растворов этих соединений, хотя подобный анализ в равной степени может быть проведён и в отношении любого другого соединения группы A^3B^5 .

Синтез полупроводниковых соединений типа A^3B^5 и их твердых растворов непосредственно из элементов осложнен сочетанием высоких температур плавления и давлений паров над ними. Так, при нагреве на воздухе свыше 300 °С арсенид галлия окисляется, а начиная с 600 °С – разлагается с выделением мышьяка, давление паров которого при температуре плавления составляет 10^5 Па (~1 атм).

Давление паров фосфора в точке плавления GaP составляет $3,5 \cdot 10^6$ Па. Кроме того, расплавленные GaAs и GaP очень активны и взаимодействуют со всеми известными контейнерными материалами, а синтетический кварц, используемый в технологии получения монокристаллов A^3B^5 , загрязняет расплав GaAs кремнием.

Многие отмеченные трудности устраняются при выращивании соединений типа A^3B^5 в виде эпитаксиальных слоев из паровой фазы при температурах ниже температур их плавления.

Для соединений типа A^3B^5 , как и при эпитаксии Si и Ge, используют гидридные и хлоридные методы. В гидридных методах элементы полупроводникового соединения транспортируются к подложке в виде газообразных соединений водорода (арсина, фосфина и др.).

Для получения твердых растворов арсенида-фосфида галлия с составами $0 \leq X \leq 1$ используют AsH_3 и PH_3 , которые поступают в реактор сверху в потоке водорода (рис. 61).

В эти же смеси добавляют пар из испарителя или газ из баллонов, включающий легирующие вещества. Обычно это Zn для выращи-

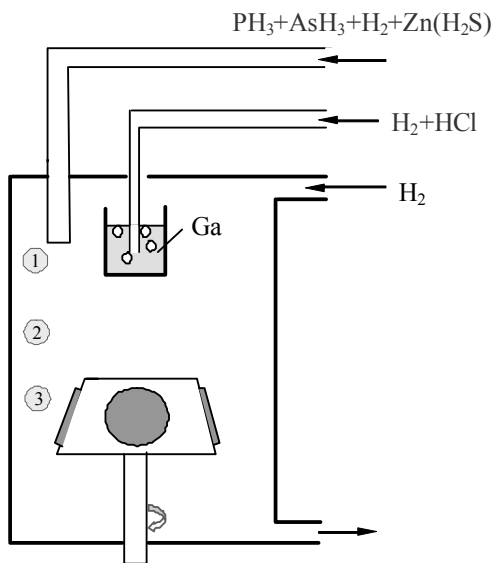


Рис. 61. Схема вертикального реактора для получения твердых растворов $GaAs_{1-x}P_x$: ① — зона источника паров; ② — зона смешивания; ③ — зона осаждения

вания слоев р-типа или сернистый водород для получения слоев n-типа. Здесь же через отдельный ввод пропускают смесь хлористого водорода с водородом, который, проходя через резервуар с расплавленным галлием, образует хлорид галлия:



который, в свою очередь взаимодействуя с AsH_3 и PH_3 , способствует осаждению на подложках эпитаксиального слоя арсенидо-галлиевого твердого раствора:



Состав твердого раствора контролируется температурой осаждения. Эпитаксиальные слои, осажденные при более низкой температуре, характеризуются меньшим содержанием фосфора, чем слои, выращенные при температуре 700...800 °С. Скорость роста рассматриваемых твердых растворов может меняться в пределах 0,1...10,0 мкм/мин при толщине пленки до 500 мкм, если осаждение осуществляется на подложке из арсенида галлия. Рассматриваемый метод получения твердых растворов из-за отсутствия гидридов галлия называют гидридно-хлоридным.

4.12. Получение эпитаксиальных слоев методом химических транспортных реакций

Дадим определение: обратимые гетерогенные реакции, с помощью которых элемент или элементы переводят из конденсированной фазы в парогазовую, а затем из парогазовой в конденсированную, называются химическими транспортными реакциями.

В рассматриваемом процессе происходит перенос, или, как говорят, «химический транспорт», труднолетучих элементов газом-

носителем. Химический транспорт обязательно начинается с образования летучего соединения элемента и заканчивается выделением элемента из химического соединения в конденсированную фазу.

Если в зоне конденсации в парогазовой фазе находятся другие элементы или их соединения, составляющие полупроводник, то в результате химического взаимодействия на подложке доставленные молекулы диспропорционируют на отдельные атомы и, после их встраивания в энергетически выгодные узлы ориентирующей подложки, обеспечивают монокристаллический рост осаждаемого полупроводникового соединения.

Этот метод применяют при получении эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений и твердых растворов на их основе, в которых один или два компонента нелетучие. Он используется также для получения эпитаксиальных слоев элементарных полупроводников. Газотранспортный процесс применим и для очистки легколетучих компонентов (вакуумно-термический метод очистки As, Zn). Так что можно не только синтезировать полупроводниковые соединения, но при их диссоциации и разделять их, учитывая разные температуры конденсации.

Рассмотрим несколько примеров практического использования химических транспортных реакций в эпитаксиальной технологии.

4.12.1. Проточные системы

GaAs. Реактор изготавливается из кварцевого стекла. В зону источника (рис. 62) помещают лодочку с галлием, а в зону конденсации – подложку GaAs. На вход реактора подают ПГС, содержащую AsCl_3 и водород. Такая смесь формируется при пропускании части водорода через испаритель с трихлоридом мышьяка. В дальнейшем

образовавшаяся смесь соединяется и перемешивается с основным потоком водорода.

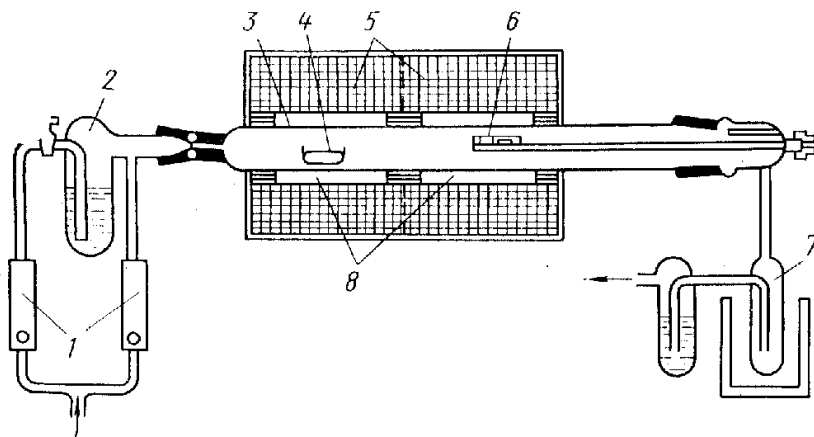


Рис. 62. Схема установки для получения эпитаксиальных слоёв GaAs: 1 – ротаметры для измерения расхода водорода; 2 – испаритель с раствором AsCl₃; 3 – кварцевый реактор; 4 – лодочка с Ga; 5 – двухзонная печь; 6 – держатель с подложками; 7 – система улавливания отходящей парогазовой смеси; 8 – чехлы для ввода термопар

В зоне источника по реакции



образуется летучее соединение галлия (GaCl), которое вместе с парогазовым потоком поступает в зону конденсации. Здесь на поверхности подложки происходит гетерогенное взаимодействие GaCl с парами мышьяка с образованием эпитаксиального слоя GaAs. Схема установки, в которой реализуется описанный процесс, представлена на рис. 62.

PbTe, SnTe и твёрдые растворы на их основе. Аналогичные проточные установки применяются и для получения эпитаксиальных слоев твердых растворов на основе теллуридов свинца и олова (PbTe

и SnTe) методом химических транспортных реакций. Эти твердые растворы, как и химические соединения, характеризуются наличием одного летучего элемента Te и двух нелетучих – Pb и Sn. Именно этим и вызвана необходимость транспортировки в зону конденсации двух нелетучих компонентов. Для этого **случая используется трех-зонная печь:**

- 1) в первой зоне располагается лодочка с йодом;
- 2) во второй зоне (зоне источника) – лодочка с предварительно синтезированным твердым раствором;
- 3) в третьей зоне (зоне конденсации) находится подложодержатель с подложкой.

В реактор подается газ-носитель Ar, который в первой зоне захватывает йод и транспортирует его во вторую и третью зоны. Во второй зоне (зоне источника) йод образует с оловом и свинцом летучие соединения, которые вместе с переходящим в паровую фазу теллуром переносятся аргоном в третью зону – зону конденсации, где на подложке PbTe протекает гетерогенная реакция между компонентами ПГС с образованием эпитаксиального слоя твердого раствора. При данной температуре конденсации PbTe служит катализатором. Если убрать подложку, то конденсации твердого раствора в этой зоне происходить не будет.

Эти два примера относятся к первой группе процессов, осуществляемых в проточной (открытой) системе.

Второй разновидностью процесса химического транспорта является сэндвич-процесс (метод малого зазора), схема которого представлена на рис. 63.

В этом случае расстояние между источником и подложкой мало (1 мм и менее). Применительно к рассмотренному выше примеру ис-

точник может представлять собой пластину переменного состава или иметь ряд ячеек, заполненных синтезированным твердым раствором на основе PbTe и SnTe с различным их соотношением.

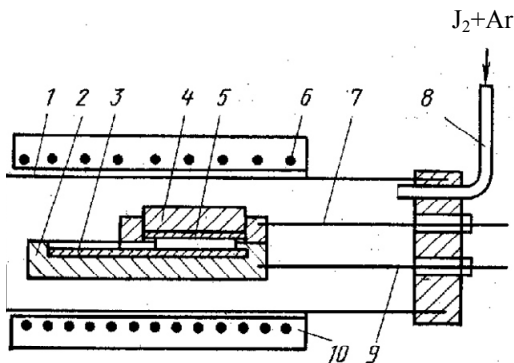


Рис. 63. Схема установки для сэндвич-процесса:
1 – реактор; 2 – блок источника; 3 – источник переменного состава; 4 – блок подложки; 5 – подложка; 6 – верхняя печь; 7, 9 – молибденовые тяги; 8 – ввод реакционной смеси; 10 – нижняя печь

Компонент-переносчик, а это у нас йод, фактически является извозчиком. Из подаваемой на вход реактора ПГС (J_2 и Ag) пары J_2 проникают в зазор между источником и подложкой. В результате химического транспорта на подложке PbTe формируется эпитаксиальный слой, состав которого соответствует составу источника. Если источник перемещать относительно подложки, то выращиваемый эпитаксиальный слой будет иметь переменный состав как по толщине, так и по поверхности.

В сэндвич-процессе степень использования транспортируемых материалов значительно больше, чем в проточной системе, так как диффузия из зазора в объем реактора очень мала.

4.12.2. Замкнутые системы

Очередной разновидностью процесса химического транспорта, основанного на реакции диспропорционирования, является транспорт в запаянной ампуле или закрытой трубе.

В подобной замкнутой системе располагаются исходный поли- или монокристаллический Ge, кристаллический иод (J) и одна или несколько монокристаллических пластин (матриц, подложек) Ge. Ампула или труба помещается в двухсекционную печь. Под воздействием высокой температуры J переходит в газовую фазу и взаимодействует с Ge, переводя его в летучие соединения GeJ_4 и GeJ_2 , устойчивость которых зависит от температуры.

В зоне источника температура поддерживается в пределах 550...700 °С. Здесь наиболее устойчив GeJ_2 . Поэтому присутствующий в газовой фазе GeJ_4 взаимодействует с исходным поли- или монокристаллическим германием, превращая его в дийодид:



Нарабатываемый здесь GeJ_2 , стремясь равномерно распределиться в замкнутом объёме, диффундирует во вторую зону – зону осаждения – с германиевыми подложками, где температура составляет 300...400 °С. Но при таких температурах дийодид неустойчив и диспропорционирует на поверхности подложек по реакции



на тетраидодид и германий, который встраивается в подложку, обеспечивая эпитаксиальный рост. Пары же тетраидодида диффундируют в зону источника, и цикл повторяется вновь.

Таким образом, в замкнутом объёме с двумя температурными зонами наличествуют два встречных потока: GeJ_2 и GeJ_4 , один из ко-

торых (GeI_2) переносит атомы германия из высокотемпературной зоны, где и нарабатывается этот компонент по реакции (4.41), в низкотемпературную, где сбрасывается при диспропорционировании (4.42) освободившийся атом Ge. Нарбатываемый здесь тетраидид возвращается в высокотемпературную зону, «отщепляя» атомы Ge от исходного поли- или монокристаллического германия.

Следует отметить, что в общем случае, в зависимости от знака теплового эффекта реакции с другими компонентами, перенос может осуществляться либо из горячей зоны в холодную, либо из холодной в более горячую. Но, независимо от этого, наличием двух встречных потоков и отличается газотранспортная эпитаксия в замкнутом объеме от проточных систем, рассмотренных выше.

4.13. Жидкостная эпитаксия

Развитие производства оптоэлектронных приборов и ИМС потребовало формирования эпитаксиальных структур сложного состава на подложках из различных материалов (гетероэпитаксиальные структуры). При этом для получения пленок сложных соединений иногда используется метод жидкостной эпитаксии, сущность которого состоит в следующем.

Исходные вещества (твердые растворы или соединения) растворяются в специально подобранном легкоплавком растворителе, в качестве которого могут использоваться Ga, In и другие компоненты. Такой расплав контактирует с подложкой. После установления равновесия в системе начинается охлаждение расплава по определенному закону, обеспечивающему кристаллизацию эпитаксиального слоя на подложке.

Легирующие примеси вводятся при формировании исходного расплава или переходят в расплав из газовой фазы. Для осаждения со-

единений типа A^3B^5 из расплава в виде эпитаксиальных пленок необходимо знать растворимость их в галлии и индии в зависимости от температуры расплава. Так что температурный режим и химический состав эпитаксиального слоя определяются равновесной диаграммой фазового состояния.

По окончании осаждения эпитаксиального слоя избыточный расплав механически удаляется с подложки, после чего подложка выводится из реактора и охлаждается до комнатной температуры.

4.14. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Вакуумные технологии получения пленок, базирующиеся на конденсации паров тех или иных веществ, хорошо известны, и некоторые из них нашли практическое применение в реальных технологических процессах. Один из методов получения эпитаксиальных пленок, связанный с вакуумной технологией, получил название молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Этот вид эпитаксии в своей основе является уточненной модификацией метода вакуумного напыления.

Эпитаксиальный рост пленок в глубоком вакууме отличается от обычного термовакуумного напыления тем, что осаждение пленки ведется в сверхвысоком вакууме $(1,33 \dots 133,00) \cdot 10^{-8}$ Па ($10^{-8} \dots 10^{-10}$ мм рт. ст.) на чрезвычайно чистую монокристаллическую подложку, температура которой поддерживается сравнительно невысокой. Температурный диапазон для МЛЭ лежит в пределах $400 \dots 800$ °С, что на $300 \dots 500$ градусов ниже температуры при химических методах осаждения. Технически возможно применение и более высоких температур, однако это приведет к увеличению автолегирования и диффузии примеси из подложки.

Рост пленок при МЛЭ определяется в основном кинетикой взаимодействия пучков с поверхностью кристалла и принципиально отличается от других методов, например жидкостной эпитаксии или химического осаждения. Так, в отличие от эпитаксии из парогазовой фазы, МЛЭ не осложнена явлениями переноса в пограничном слое и химическими реакциями.

Длина свободного пробега атомов L (см) определяется как

$$L \approx \frac{0,005}{P}, \quad (4.43)$$

где P – давление в системе, мм рт. ст.

При $P = 10^{-9}$ мм рт.ст. значение $L = 5 \cdot 10^6$ см. Поскольку в сверхвысоком вакууме столкновения между атомами маловероятны, скорость переноса определяется в большей степени термической энергией, чем диффузионными процессами. Поэтому процессом наращивания и его однородностью можно управлять путем изменения параметров источника, с помощью которого можно быстро менять свойства растущего слоя.

Основные задачи, решаемые с помощью МЛЭ, могут быть представлены следующим образом:

1. Получение монокристаллов высокой чистоты (за счет роста в сверхвысоком вакууме и высокой чистоты потоков веществ).
2. Получение сверхтонких слоев с контролируемой толщиной (за счет точности управления потоками и относительно малых скоростей роста).
3. Выращивание сверхтонких структур с резкими изменениями состава на границах (за счет относительно низких температур роста, препятствующих взаимной диффузии). Именно здесь заложена основа получения сверхрешеток (наряду с эпитаксией из металлоорганиче-

ских соединений) и хорошо согласующихся постоянных решеток высококачественных гетероструктур.

4. Получение гладких бездефектных поверхностей для гетероэпитаксии (за счет ступенчатого механизма роста, исключающего возможности зародышеобразования).

5. Создание структур со сложными профилями состава и (или) легирования.

6. Создание структур с заданными внутренними напряжениями растяжения или сжатия, локально модифицирующими зонную диаграмму, – зонная инженерия.

Несколько слов о сверхтонких структурах, на которых базируются сверхрешетки. Работы по исследованию искусственно созданных полупроводниковых сверхрешеток были инициированы идеей о создании периодической структуры из чередующихся сверхтонких слоев. Было предложено два типа сверхрешеток:

- с переменным легированием (рис. 64a);
- с переменным составом (рис. 64b).

Идея сверхрешетки возникла при изучении возможных проявлений резонансного туннелирования через двойные и более сложные потенциальные барьеры, которые оказываются связанными со сверхтонкой «многослойной» структурой. С самого начала стало ясно, что изготовление подобной кристаллической структуры из сверхтонких слоев, несомненно представляющей значительный интерес, является необычайно сложной задачей.

Если характерные размеры (периоды сверхрешеток, включающие ширину потенциальных ям) полупроводниковых «наноструктур» сделать меньшими, чем длина свободного пробега электронов, то при наличии почти идеальных гетерограниц вся электронная система перей-

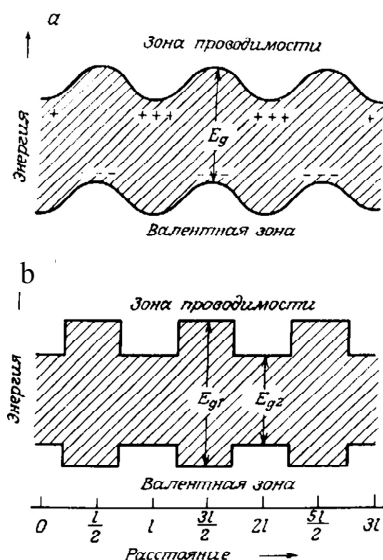


Рис. 64. Пространственный ход краев зон в сверхрешетках двух типов: а – легированная сверхрешетка из чередующихся n - и p -слоев; б – композиционная сверхрешетка с переменным составом полупроводника. Заштрихована запрещенная зона

L (рис. 64) значительно превосходит постоянную решетки, зона Бриллюэна разбивается на ряд минизон, что создает в зоне проводимости и валентной зоне исходного кристалла узкие подзоны, разделенные запрещенными участками, как в модели Кронига–Пени.

На рис. 65 показана плотность электронных состояний сверхрешетки $\rho(E)$ в интервале энергий, содержащем три первые подзоны:

- протяженность первой подзоны соответствует значению $E_1 = E_b - E_a$;
- вторая подзона заключена между точками c и d , энергия E_2 ;
- третья подзона заключена между точками e и f , энергия E_3 .

дет в квантовый режим с пониженной размерностью. Задача исследователей и заключается в поиске новых эффектов в таком режиме, достигнутом в тщательно изготовленных структурах.

Теоретические расчеты показали, что выращенные подобным образом структуры обладают уникальными квазидвумерными электронными свойствами.

Дополнительный сверхрешеточный потенциал видоизменяет зонную структуру основного материала. Поскольку период сверхрешетки

Кривая (1) описывается классическим уравнением плотности состояния трехмерной электронной системы

$$\rho(E) = \frac{\sqrt{E \cdot 2m^*}}{\pi^2 \cdot \hbar^3}, \quad (4.44)$$

где $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг·с – постоянная Планка; m^* – эффективная масса электрона.

Пунктирная кривая (2), построенная в предположении постоянства плотности состояний $\rho(E)$ в пределах каждой минизоны двумерной системы, описывается уравнением

$$\rho(E) = \frac{i \cdot m^*}{\pi \cdot \hbar^2}, \quad (4.45)$$

где i – целое число, соответствующее номерам подзон.

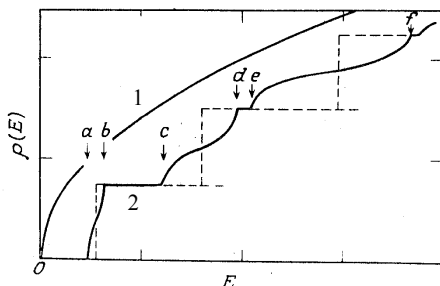


Рис. 65. Плотность состояний $\rho(E)$ в трехмерной электронной системе (1) и в сверхрешетке (2, включая упрощенную модель – пунктирную линию)

Рассмотрим кратко схему кинетических процессов при выращивании тонких пленок методом МЛЭ на примере GaAs – типичного соединения группы A^3B^5 . Осаждение GaAs методом МЛЭ осуществляется, как правило, из элементарных Ga и As.

Доминирующими технологическими факторами являются чистота, температура подложки, плотности потоков атомов Ga и As, давление остаточных газов.

Температура подложки определяет степень адсорбции и десорбции атомов Ga и As и численные значения их поверхностной диффу-

зии. При $T > 600$ К атомы мышьяка легко десорбируются, и скорость десорбции увеличивается с ростом температуры. Поскольку атомы Ga при таких температурах практически не испаряются с подложек, то нарушается стехиометрия соединения. Компенсировать разницу адсорбированных атомов Ga и As можно за счет увеличения потока мышьяка к подложке.

Плотности потоков атомов Ga и As к подложке и отношение этих потоков определяют стехиометрию осаждаемой пленки при заданной температуре подложки. Нижний и верхний пределы температур, при которых обеспечивается удовлетворительное качество эпитаксиальных слоев, составляют 600 и 800 К соответственно.

Схема эксперимента в принципе очень проста: пучок нейтральных атомов или молекул с тепловыми скоростями и интенсивностью в диапазоне $10^{11} \dots 10^{16}$ частиц/(см²·с) направляется на поверхность подложки, и с помощью масс-спектрометра регистрируется десорбирующийся поток. Чтобы уменьшить до предела влияние загрязнений поверхности, эксперимент проводится в условиях сверхвысокого вакуума с остаточным давлением в системе меньше 10^{-10} мм рт. ст. В состав установки могут быть включены также различные системы, например электронной оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), рентгеновской спектроскопии и др.

При исследованиях десорбции или рассеяния на поверхности, необходимо разделение в масс-спектрометре фонового сигнала от сигнала десорбирующихся компонентов. Используемый для этого метод заключается в модуляции падающего пучка или десорбирующегося потока с последующим выделением из сигнала масс-спектрометра скоррелированного отклика.

Существует множество способов модуляции и обработки сигнала, сложность которых определяется в основном природой десорбирующихся компонентов. Простейшим методом является ступенчатое изменение интенсивности падающего пучка путем открытия или закрытия заслонки и определения изменения интенсивности сигнала десорбции. Этот способ пригоден, однако, только для легко конденсирующихся компонентов, так как в противном случае требуемое разделение с фоновым сигналом невозможно. Таким способом успешно исследовалась десорбция Ga с поверхности GaAs.

Увеличить отношение полезного сигнала к фоновому можно путем сочетания периодической модуляции падающего пучка с синхронным детектированием сигнала от десорбирующихся компонентов. Амплитуда и фаза детектируемого сигнала сравниваются с амплитудой и фазой основной составляющей падающего модулированного пучка. Однако таким образом можно получить информацию только на основной частоте, то есть на частоте модуляции. Для получения информации о деталях процессов, протекающих на поверхности, необходимо вести измерения в широком диапазоне частот модуляции и точно знать времена задержки, определяемые временами пролета молекул, распределением молекул по скоростям и т. д.

И в заключение несколько слов об установке МЛЭ. Мы уже отмечали, что ее «сердцем» является вакуумная система. Для поддержания высокого вакуума все используемые материалы должны иметь низкое давление насыщенных паров и небольшой коэффициент аккомодации. Многократный или продолжительный контакт с воздухом вреден для сверхвысоковакуумной системы, так как для десорбции атмосферных газов со стенок системы требуется длительный отжиг в

вакууме. Эту проблему решают путем использования загрузочного шлюзового устройства.

Для обеспечения высокого качества и чистоты растущего слоя необходимо низкое давление, которое поддерживается с помощью таких безмасляных откачных средств, как магнитно-разрядные, циалистовые и криогенные насосы.

Испарение компонентов может осуществляться как путем нагревания тигля в печи (если $T_{пл}$ низка, а упругость пара высока), так и за счет нагрева электронным лучом (если температура плавления, например Si, высока). Постоянная интенсивность потока атомов обеспечивается строгим контролем температуры испарения. При этом управление потоками атомов легирующей примеси и, например, Si обеспечивается с помощью заслонок, что позволяет достичь высокой однородности скорости роста и уровня легирования при хорошей воспроизводимости процесса. Для наилучшего нагрева подложки должны быть расположены как можно ближе к нагревателю с точно контролируемой температурой. Резистивный нагреватель обеспечивает получение температур в диапазоне 400...1100 °С, контроль температуры осуществляется термопарами, оптическими пирометрами или ИК-датчиками. Подведем итог.

Как показывает современное состояние дел, успехи технологии породили целый ряд остроумных экспериментов, приведших к открытию не только предсказанных эффектов, но и абсолютно неизвестных ранее явлений (например, дробного квантования), требующих новой интерпретации. Причем исследования в рассматриваемой области идут столь быстрыми темпами, что делать какие-либо прогнозы почти невозможно.

Несмотря на это, метод МЛЭ находит всё большее применение в производстве ИС, высокочастотных и оптоэлектронных приборов. Уже созданы и активно внедряются в массовое производство многослойные (сверхрешётки) светодиоды, люминофоры и другие светоизлучающие приборы, спектры излучения которых приближены к дневному. При эквивалентной светоотдаче потребляемая мощность таких приборов в 10...15 раз ниже мощности ламп накаливания, а срок службы может достигать нескольких десятков лет.

4.15. Получение монокристаллических пленок кремния на изолирующих подложках

Монолитные кремниевые приборы характеризуются наличием паразитных электрических цепей, возникающих вследствие большой емкости изолирующих р–n-переходов. Уменьшение размеров приборов еще больше обостряет эту проблему.

Один из способов ее решения заключается в формировании приборов на изолирующей подложке. Это становится возможным при использовании метода получения эпитаксиальных слоев Si на подложках из сапфира (Al_2O_3) или шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Так как материал подложки в этом случае отличается от материала эпитаксиального слоя, то процесс называется гетероэпитаксиальным.

Другой способ реализации такой структуры, пока еще не вполне совершенный, связан с нанесением Si на аморфную подложку. Рассмотрим его детальнее.

4.15.1. Кремний на сапфире (КНС)

Основным вопросом в эпитаксии долгое время был вопрос о соответствии периодов решеток срастающихся фаз при различных зна-

чениях параметров несоответствия. По первоначальным представлениям считалось, что разница в периодах кристаллических решеток подложки и осаждаемого слоя не должна превышать 15 %. Однако многочисленными исследованиями было установлено ориентированное наращивание при значительно больших отклонениях параметров решеток. Так, эпитаксиальное наращивание LiF было осуществлено на CsI, где несоответствие параметров достигает 90 %. При этом было выяснено, что допустимая степень несоответствия во многом определяется методом наращивания (газовая, жидкостная или другие виды эпитаксии).

Анализ процессов эпитаксиального роста позволил установить, что ориентированный рост может осуществляться в том случае, если:

1. Ретикулярная плотность в плоскости растущего эпитаксиального слоя достаточно высока, что может быть обеспечено лишь плоскостями с малыми значениями индексов Миллера ($\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$, $\{1120\}$ и др.).

2. Ретикулярные плотности в соприкасающихся плоскостях кристаллов одинаковы, а их симметрия подобна.

Рассмотрим в качестве примера эпитаксию кремния с кубической решеткой (типа алмаза) на сапфире (Al_2O_3) с ромбоэдрической (тригональной) решеткой, когда $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, но $< 120^\circ$. Отметим, что из-за разных сортов атомов решетка Al_2O_3 деформирована, и отношение $c/a = 1,58$.

Исходя из простых геометрических построений, можно показать, что оба критерия будут удовлетворены, если плоскости срастания Si и сапфира удовлетворяют кристаллографическим плоскостям, представленным в табл. 7.

Таблица 7

**Параметры несоответствия при выращивании КНС
различной ориентации**

Плоскости несоответствия		Параметр несоответствия, %	Рисунок
Кремний	Сапфир		
(110)	(11 $\bar{2}$ 0)	5	66a
(100)	(01 $\bar{1}$ 2)	6	66b
(111)	(0001)	15	66c

Надстройка эпитаксиального слоя на сапфире происходит таким образом (рис. 66), что атомы Si занимают на поверхности подложки места, соответствующие атомам Al при продолжении решетки Al_2O_3 . Из сравнения данных, приведенных в табл. 7, можем заключить, что в первых двух случаях наблюдается высокий уровень соответствия периодов решеток, в то время как в третьем – низкий.

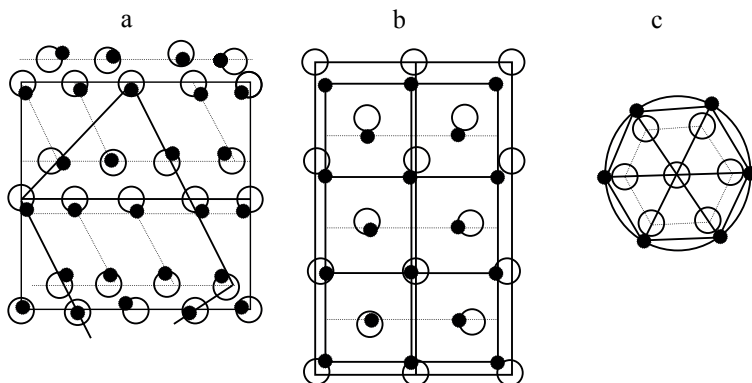


Рис. 66. Схемы взаимных расположений атомов Si (светлые кружки) и алюминия в сапфире (темные кружки) в кристаллических решетках кремния и сапфира (см. табл. 7)

Для объяснения случаев ориентированного нарастания при значительном несоответствии межатомных расстояний в срастающихся плоскостях в рамках структурно-геометрических представлений выдвинут ряд гипотез, к числу которых прежде всего следует отнести гипотезу о «поверхностном псевдоморфизме», базирующуюся на упругих напряжениях в переходной зоне контактирующих фаз, и гипотезу, базирующуюся на представлении об определяющей роли дислокаций несоответствия. Обе гипотезы основаны на предположении о сильном взаимодействии атомов в сопрягающихся решетках.

Первая гипотеза предполагает, что в переходной зоне не происходит никаких структурных изменений (с точки зрения полиморфных превращений), так что кристаллографическая структура нарастающей фазы остается неизменной. Но из-за несоответствия параметров кристаллических решеток в надрасшиваемых слоях переходной зоны возникают упругие напряжения (упругая деформация), которые приводят к изменению периода решетки нарастающей фазы.

Другая модель расширяет первую и базируется на определяющей роли дислокаций несоответствия. Действительно, при значительном несоответствии периодов решеток компенсация несоответствия не может быть обеспечена упругой деформацией, в результате чего создаются условия для возникновения дислокаций, называемых дислокациями несоответствия (рис. 67).

Плотность дислокаций несоответствия, определяющая расстояние между ними, зависит от разности периодов решеток срастающихся кристаллов. Чем больше соответствие сопрягающихся решеток, тем больше расстояние между дислокациями и тем ниже их плотность. Существует такое критическое несоответствие периодов решеток

$$\Delta a = \frac{a_1 - a_2}{a_2} \cdot 100 \%, \quad (4.46)$$

ниже которого образование дислокаций несоответствия становится энергетически невыгодным. В этом случае энергетический выигрыш при эпитаксиальном росте происходит только за счет псевдоморфизма (упругой деформации).

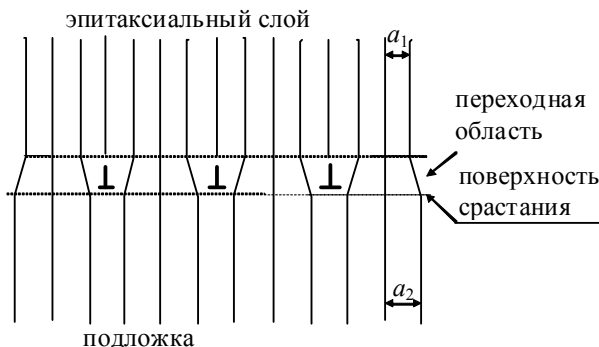


Рис. 67. Линейная модель дислокаций несоответствия при эпитаксиальном росте; a_1 и a_2 — межатомные расстояния

К настоящему времени образование дислокаций несоответствия наблюдалось на большом числе гетероэпитаксиальных структур:

Si/Ge, Ge/GaAs, GaS/GaAs, ZnSe/GaAs, CdSe/ZnSe, ZnTe/CdS и т. д.

Технологический процесс и оборудование, используемые для получения гетероэпитаксиальных слоев КНС, по существу идентичны используемым для эпитаксии Si. В качестве кремнийсодержащего соединения наиболее часто выбирают силан (SiH_4), газом-носителем служит водород. При нагревании происходит пиролиз силана:



Выбор силана обусловлен возможностью снижения температуры процесса для уменьшения автолегирования алюминием.

Для выращивания кремниевых слоев с ориентацией (100) подложка сапфира должна иметь ориентацию $(01\bar{1}2)$, $(10\bar{1}2)$ или $(1\bar{1}02)$.

Технология выращивания не является простой. Сильное автолегирование алюминием ограничивает выбор нижнего уровня легирования. Слои обычно характеризуются высокой плотностью дефектов, которые представлены дефектами упаковки, дислокациями несоответствия и дислокациями скольжения. При этом плотность дефектов в слое обратно пропорциональна расстоянию от поверхности сапфировой подложки. Все это уменьшает время жизни неосновных носителей и свидетельствует о значительно больших токах утечки через подобные p–n-переходы, чем в аналогичных приборах (схемах), полученных на автоэпитаксиальных слоях. Поэтому КНС применяют только для изготовления приборов, работающих на основных носителях.

Переходный слой между подложкой и эпитаксиальным слоем достаточно сложный и включает в себя химическое соединение муллита $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ и сложного по химическому составу переходного слоя, через который передается информация о кристаллической решетке сапфира.

Другая фундаментальная проблема рассматриваемой технологии связана с примерно двухкратным различием термических коэффициентов линейного расширения кремния и сапфира. Это различие вызывает большие напряжения в слое кремния и, следовательно, изменения в зонной структуре, что приводит, наряду с дефектами роста, к уменьшению подвижности носителей по сравнению с автоэпитаксиальным кремнием.

Для преодоления указанных трудностей предпринимаются попытки улучшения качества слоев КНС. Применение МЛЭ, например, приводит к снижению температуры процесса, следовательно, к

уменьшению автолегирования и механических напряжений. Есть сведения, что лазерная (рубиновый лазер) обработка уменьшает плотность дефектов и увеличивает подвижность носителей.

4.15.2. Кремний на аморфной подложке

Этому способу формирования монокристаллических слоев кремния на изоляторе (КНИ) характерно то, что вначале используются неэпитаксиальные методы нанесения аморфного или поликристаллического Si с последующим ориентированием слоя методом перекристаллизации с затравкой. Для перекристаллизации может быть использован мощный лазер или галогенная лампа с фокусирующим устройством, электронная пушка. Сформированная подобным образом структура сходна с гетероэпитаксиальной структурой КНС, но лишена указанных недостатков. Лазерная перекристаллизация позволяет в перспективе снизить плотность дефектов до уровня автоэпитаксиального кремния.

В промышленном производстве в настоящее время КНИ не используется, хотя такая возможность существует при изготовлении солнечных элементов, СБИС и даже трехмерных ИС.

Для изготовления различных структур КНИ существует несколько методов. В одном из них используется любая кремниевая подложка, покрытая слоем окисла или нитрида кремния (рис. 68). Может быть использована подложка и из кварцевого стекла. Последний вид подложек является более дешевым.

При использовании кремниевых подложек методами фотолитографии и травления на поверхности подложки формируется протяженная ступенька Si, высота которой должна соответствовать высоте окисной пленки, формируемой в дальнейшем (рис. 68а). Затем эту

структуру покрывают поликристаллической пленкой кремния толщиной 0,5 мкм с использованием метода нанесения из парогазовой фазы при пониженном давлении. Подвижный полосковый или другой нагреватель вначале расплавляет поликристаллическую полосу над ступенькой кремния, которая играет роль затравки, а затем с перемещением теплового фронта (нагревателя) обеспечивается перекристаллизация остальной поликристаллической пленки. Таким образом обеспечивается боковой рост монокристаллической пленки.

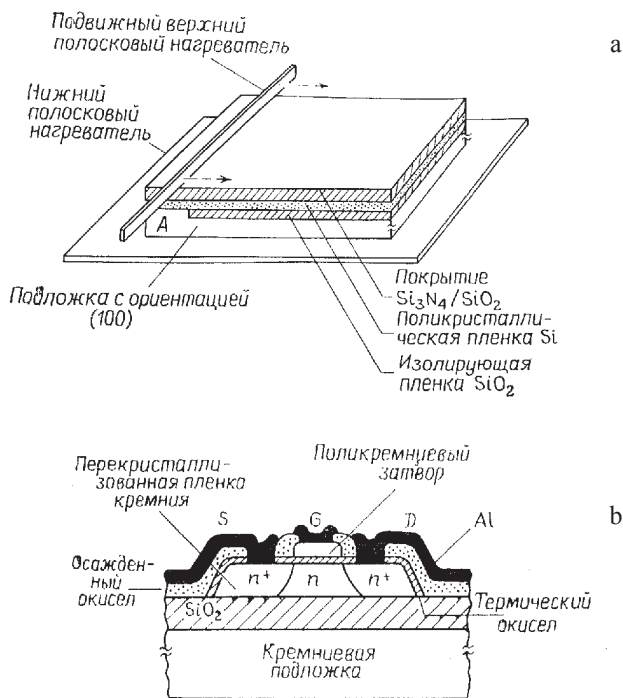


Рис. 68. Схематическое изображение метода перекристаллизации поликристаллического кремния на изолирующей пленке (а) и поперечное сечение полевого транзистора, сформированного на перекристаллизованном поликристаллическом кремнии (б)

Если перед перекристаллизацией покрыть поликремний слоями окисла и нитрида кремния, вероятность загрязнения Si и тепловые условия перекристаллизации значительно изменяются в нужном направлении. Этот способ позволяет проводить перекристаллизацию кремния на всей поверхности подложки.

Другой метод получения КНИ предполагает формирование островков поликристаллического Si на аморфной подложке и последующую их перекристаллизацию при сканировании луча аргонного лазера. При использовании этого метода затравки монокристаллического роста от подложки не требуется. Подбор энергетических параметров лазера и скорости сканирования позволяет обеспечить кристаллизацию монокристаллических островков с ориентацией (100). На таких островках были получены высококачественные n-канальные МОП-транзисторы, работающие в режиме обеднения. Структура этих приборов (рис. 68b) подобна структуре на основе КНС, но ее параметры существенно лучше.

Рассматриваемый метод получения монослоев широко применяется в технологии производства объемных ИМС, то есть интегральных микросхем, состоящих из нескольких чередующихся слоев: полупроводниковых, диэлектрических и вновь полупроводниковых.

Глава 5

Литография

5.1. Роль литографических процессов в микроэлектронике

Литографические методы, используемые в полупроводниковой технологии, начали разрабатываться более 100 лет назад в полиграфии как процесс изготовления печатных форм. Первоначально под литографией подразумевался метод печати с плоских металлических или каменных пластин, на которых специальным образом формировались буквы, удерживающие краску.

Исторически материалы литографии и технология травления, применявшиеся в производстве печатных плат, были приспособлены электронной промышленностью для создания первого кремниевого прибора – транзистора. В настоящее время термин «микролитография» используется для обозначения литографического процесса изготовления электронных приборов микронных размеров.

Литографией, применяемой в производстве интегральных схем, называют процесс переноса геометрического рисунка шаблона на поверхность полупроводниковой пластины, как это показано на рис. 69. Литографические процессы формируют на поверхности слой стойкого к последующим технологическим воздействиям материала, способного под действием облучения определенной длины волны необ-

ратимо изменять свои свойства и, прежде всего, стойкость к проявителям.

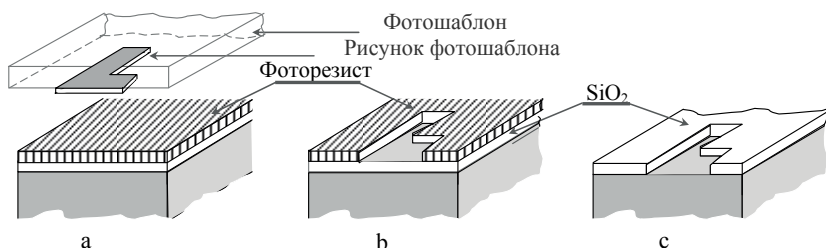


Рис. 69. Основные операции литографического процесса: а – экспонирование фоторезиста; б – сформированный рисунок на фоторезисте; с – рисунок, полученный на SiO₂ методом травления

Процесс производства полупроводниковых приборов состоит из множества производственных операций, в результате которых из исходной кремниевой пластины получаются готовые интегрированные электронные приборы. При этом третья часть всех производственных затрат (рис. 70) приходится на литографические процессы. Остальные затраты связаны с размещением кристаллов в корпусах, тестированием всех компонентов и проведением других технологических процессов.

Быстрое развитие микроминиатюризации и интеграции электронных схем, как и кажущаяся быстрота процесса их изготовления, стали результатом совокупности процессов коллективной обработки, известной как *кремниевая планарная технология*. В процессе такого производства сложные схемы формируются на поверхности и в объеме кремниевой пластины за несколько последовательных этапов. Каждый из них начинается с покрытия поверхности полупроводниковой пластины пленкой специального материала – *резиста*, чувствительного к какому-либо излучению. Резистивный слой, локально облученный с помощью шаблона, обрабатывают в проявителе, где в

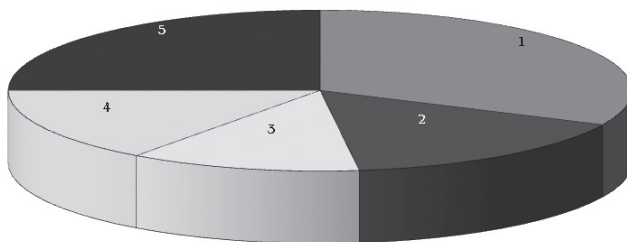


Рис. 70. Распределение затрат на полупроводниковое производство: 1 – литография (32 %); 2 – высокотемпературные процессы (16 %); 3 – тонкие пленки (12 %); 4 – сборка (15 %); 5 – тестирование (25 %)

зультате удаления локальных участков получают резистивную маску, стойкую к различным агрессивным средам. Способность резистов оказывать сопротивление агрессивным средам и предопределило выбор этого термина.

Полупроводниковая литография связана с производством электронных компонентов, которые чаще всего формируются в тонких (≤ 1 мкм) пленках и служат для целей логической обработки и хранения информации.

Микроминиатюризация дала возможность сформировать миллионы транзисторов в одном кристалле ИС. Уменьшение их размеров привело к резкому росту быстродействия электронных схем, поскольку предельная скорость переключающего устройства, определяемая временем заряда и разряда его емкости, уменьшается с уменьшением размеров устройства.

Есть и другая причина столь активного стремления к миниатюризации. Так, время распространения сигнала от одной схемы к дру-

гой составляет значительную часть общей задержки в логических схемах компьютеров. Микроминиатюризация существенно уменьшает и этот источник задержки.

Однако высокая компоновка компонентов требует (рис. 71) соответствующей точности совмещения (перекрытия) при формировании каждого топологического рисунка, достигающей примерно $1/5$ минимального критического размера прибора.

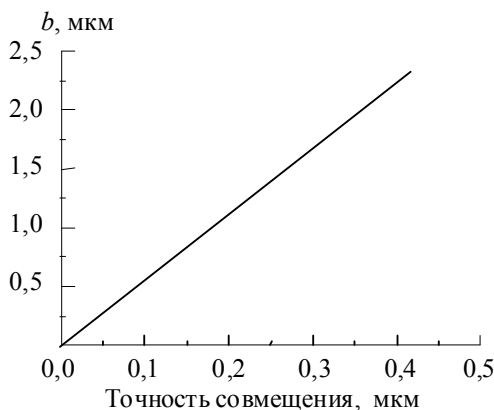


Рис. 71. Необходимая точность совмещения (перекрытия) в зависимости от минимальной ширины линии b

5.2. Резисты

Топологический рисунок на поверхности полупроводниковой пластины формируется с помощью специальной фоточувствительной пленки, называемой резистом.

Нанесенный на пластину резист подвергается сушке, а затем экспонированию рисунка через фотошаблон (ФШ) с помощью ультрафиолетовых или других лучей.

После экспонирования пластину помещают в раствор, который проявляет перенесенное с ФШ изображение. Если проявленную пластину поместить в селективный травитель, то вытравливаются все незащищенные резистом участки. Отсюда становится понятным, почему светочувствительные полимерные пленки называются резистами (resist – оказывать сопротивление): полимерные пленки не поддаются травлению в селективных травителях, формирующих рисунок на любом материале, лежащем под фоторезистом (ФР) (на поверхности полупроводниковой пластины, на окисной или металлической пленке и т. д.).

Физико-химические свойства резиста меняются под воздействием ультрафиолетового, электронного, рентгеновского или ионного облучения. Поэтому в зависимости от длины волны применяемого излучения различают *оптическую* (называемую *фотолитографией*), *рентгеновскую*, *электронную* и *ионную литографию*.

Если полимерные материалы используются в видимой (ультрафиолетовой) части спектра, то они называются фоторезистами. Радиационночувствительные резисты, в которых происходящие превращения вызываются ионизирующей радиацией, позволяющей сформировать изображение на резисте, подразделяются на электронные, ионно-лучевые и рентгеновские резисты.

В зависимости от типов используемых полимеров резисты подразделяются на негативные и позитивные (рис. 72). После проявления облученные участки негативных резистов остаются на пластине, позитивных – нет (вытравливаются).

Резисты представляют из себя однокомпонентные либо двухкомпонентные светочувствительные полимерные пленки (табл. 8). Излучение, падающее на пленку резиста, создает в ней активные центры, акти-

визировавшиеся в результате поглощения энергии молекулой резиста. Активация молекул может быть прямой и сенсibilизированной.

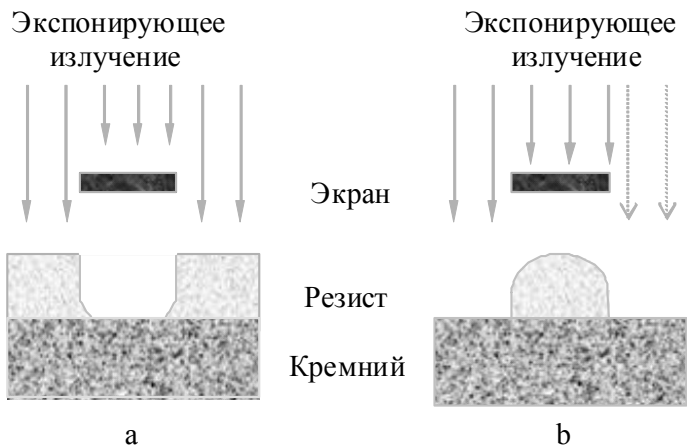


Рис. 72. Поперечное сечение пленки резиста со сформированным изображением: а – негативный резистр, б – позитивный резист

Таблица 8

Типичные резистные композиции, применяемые в литографии

Параметры резиста и др. информация	Резисты		
	Полиметилметакрилат	Новолак	Циклический каучук
Тип резиста	Позитивный	Позитивный	Негативный
Предназначение	Электронно-лучевой; ионно-лучевой; рентгеновский	Фоторезист (УФ)	Фоторезист (УФ)
Чувствительный компонент	—	Нафтохинондиазид	Бисазид
Сушка при температуре	175 °С	75...90 °С	70...90 °С
Проявитель	Метилизобутилкетон	0,25 % КОН	Ксилол
Растворитель	Хлорбензол	2-этоксипропилацетат	Ксилол

В первом случае возбужденные молекулы диссоциируют на более простые молекулы (атомы) или объединяются в более сложные комплексы. Во втором случае фотохимические реакции инициируются fotocувствительными добавками, называемыми сенсбилизаторами.

Для электронно-лучевого, ионно-лучевого и рентгеновского экспонирования применяют более простые однокомпонентные позитивные резисты на базе полимеров, способных к цепной деполимеризации. Экспонирование приводит к разрыву основной цепи на фрагменты с относительно небольшим молекулярным весом, которые при проявлении вымываются в специально подобранном проявителе. Захват излучения в подобных резистах определяется их массовым коэффициентом поглощения, так что необходимость применения здесь светочувствительных добавок полностью исключается.

В оптической литографии высокая светочувствительность негативных резистов обычно достигается введением в полимерные композиции fotocувствительных компонентов, позволяющих проводить направленные фотохимические процессы с достаточно высоким квантовым выходом. Добавка fotocувствительных компонентов составляет 2...20% от веса полимерной основы ФР.

Для *позитивных* резистов при экспонировании характерно увеличение растворимости в жидких проявителях или снижение стойкости к плазменному травлению. При жидкостном травлении это достигается за счет фотохимических превращений в молекулах фотоинициатора, переводящих двухкомпонентную резистивную систему из гидрофобного в гидрофильное состояние, обеспечивающее растворимость облученных участков резиста в водных растворах щелочей. Отметим, что проявитель не проникает в пленку позитивного резиста, исключая тем самым ее набухание. В результате разрешающая спо-

способность позитивных резистов выше, чем у негативных, но время проявления значительно больше, чем у негативных. Это снижает производительность процесса и увеличивает стоимость ИС.

Для *негативных* резистов наблюдается обратная зависимость: после воздействия экспонирующего облучения растворимость негативных резистов в проявителе уменьшается, так как реакционно-способные группы образуют поперечные сшивки, увеличивая молекулярный вес полимера, и материал становится нерастворимым. Это достигается благодаря фоточувствительным добавкам, которые в одном случае в результате фотохимических реакций порождают нитрены, способные образовывать поперечные сшивки, в другом – поглощенная фоточувствительными молекулами энергия активизирует межмолекулярную циклизацию боковых групп полимерных цепей с образованием поперечных сшивок.

Таким образом, активизированный фотоинициатор передает энергию молекулам полимера, что способствует образованию поперечных связей между цепочками полимера. После «сбрасывания» энергии молекулам полимера сенситизатор готов к поглощению нового фотона с последующей передачей энергии соседним молекулам полимера. Замечено, что кислород препятствует протеканию реакции полимеризации, поэтому экспонирование поверхности пластины с негативным резистом часто проводят в атмосфере азота. В отличие от позитивного резиста, вся пленка при проявлении пропитывается проявителем и набухает. При этом неэкспонированный резист с низким молекулярным весом растворяется в проявителе. Разбухшие участки экспонированной пленки несут ответственность за резкое уменьшение разрешающей способности подобных резистов. Это накладывает отпечаток на минимальный разрешаемый размер элемента

ИС, который должен быть в три раза больше толщины негативного резистивного слоя.

Растворители для резистов обычно подбираются из семейства ацетатов. Процессы, происходящие в резистах под действием какого-либо излучения, подчиняются основным фотохимическим законам, сущность которых заключается в следующем:

- Фотохимически активным является только то излучение, которое поглощается при реакции его взаимодействия с резистом.
- Химическое действие излучения прямо пропорционально произведению интенсивности соответствующего излучения на время его воздействия.
- Каждому поглощенному кванту соответствует одна прореагировавшая молекула.

Рассмотрим воздействие потока фотонов (квантов) с энергией $E = hc/\lambda$ на полимерную пленку резиста. Здесь h – постоянная Планка, c – скорость света, λ – длина волны. Согласно представлениям квантовой механики, атомы и молекулы не могут обладать произвольным запасом внутренней энергии. Ее изменение происходит скачкообразно путем поглощения или выделения только такой дозы энергии, которая переводит атом или молекулу из одного стабильного энергетического состояния в другое. Поэтому молекула способна поглощать из светового потока только такие кванты, энергия возбуждения E которых соответствует разности уровней энергий, присущих данной молекуле:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu, \quad (5.1)$$

где E_2 и E_1 – энергии возбужденной и невозбужденной молекулы соответственно. При этом каждый поглощенный квант энергии вызывает возбуждение только одной молекулы.

Первичный акт поглощения кванта может повлечь за собой превращение молекулы лишь тогда, когда энергия его больше энергии активации молекулы. Энергия электронных переходов составляет $(1,67 \dots 6,27) \cdot 10^5$ Дж/моль, так что электронные спектры поглощения и испускания расположены в видимой и ультрафиолетовой областях. При переходе молекул из основного состояния в возбужденное изменяются их физико-химические свойства.

Для характеристики фотохимического процесса, происходящего в резисте, пользуются понятием квантового выхода η , под которым понимают отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов соответствующего излучения:

$$\eta = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных квантов}}. \quad (5.2)$$

Квантовый выход может быть как больше, так и меньше единицы. Это связано с тем, что за первичным актом поглощения и возбуждения молекулы иногда следуют вторичные (темновые) реакции, частично компенсирующие результат первичного поглощения ($\eta < 1$) или действующие в том же направлении ($\eta > 1$).

Фотохимические реакции, происходящие в ФР при поглощении энергии возбуждающего излучения, отличаются сложностью и многообразием. Различие фотохимических превращений молекул вещества определяется химическим строением резиста и условием облучения. Существуют следующие типы фотохимических реакций:

- | | |
|-------------------------|------------------------|
| а) фотораспад; | д) фотоперенос; |
| б) фотоперегруппировка; | е) фотовосстановление; |
| с) фотоприсоединение; | ф) фотосенсибилизация. |

Вполне понятно, что если облучение резиста приводит к полимеризации, частичному разрушению или перестройке его молекул, то

важнейшую роль в описании процесса должна играть энергия связи в полимерах. На рис. 73 приведены данные по распределению энергии химической связи наиболее типичных полимеров, а на рис. 74 – характеристики различных видов излучений, энергетический и спектральный диапазон которых выделен незаштрихованными участками.

Сопоставление этих данных показывает, что энергия химических связей в полимерах находится в пределах $(1...5) \cdot 10^5$ Дж/моль и соизмерима с энергией излучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

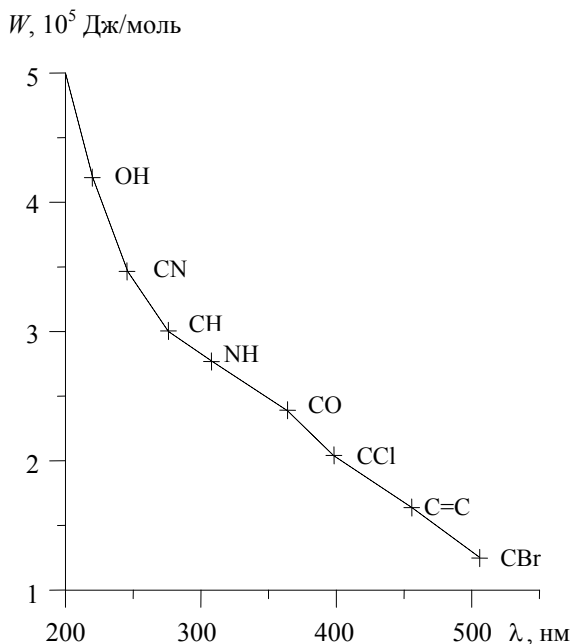


Рис. 73. Распределение энергий химических связей в полимерах

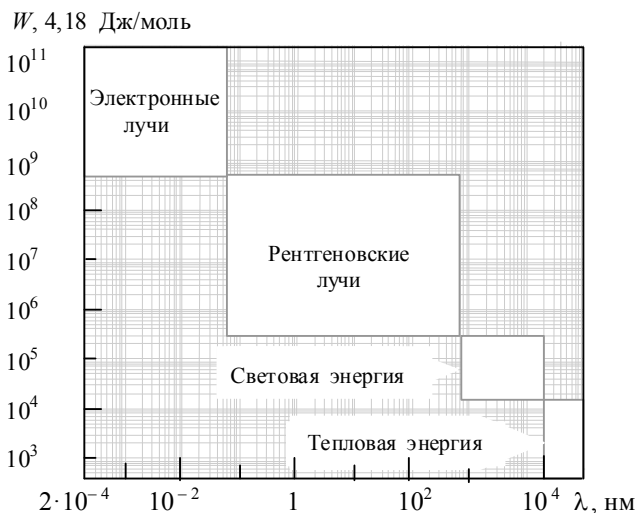


Рис. 74. Энергетические характеристики различных видов излучений

Следует отметить принципиальные различия между световым излучением и излучениями высоких энергий. Для поглощения световой энергии характерна селективность. Поглощение же излучений высокой энергии менее избирательно и, за исключением мягкого рентгеновского излучения, почти не зависит от химического строения полимера. Световая энергия воздействует лишь на валентные электроны в молекулах, в то время как ионизирующее излучение может оказывать влияние и на связанные более прочно внутренние электроны.

ФР относятся к группе очень низкочувствительных материалов высокого разрешения. И, как все низкочувствительные материалы, они требуют высокоинтенсивных источников излучения.

При экспонировании обычных ФР, где не нужна высокая разрешающая способность, это не вызывает особых осложнений. Однако литография в электронных, ионных или рентгеновских пучках из-за

низкой чувствительности ФР к данному виду облучения требует локализации энергии для обеспечения необходимой дозы облучения. Это требование ограничивает площадь экспонируемых участков в шаговом повторителе размерами одного кристалла площадью около 1 см^2 .

Высокая чувствительность становится основным требованием к резистам наряду с их разрешающей способностью, стойкостью к травлению и низкой дефектностью резистных пленок.

5.3. Основные параметры фоторезистов

5.3.1. Разрешающая способность фоторезистов

Критерием применимости ФР в производстве полупроводниковых приборов и ИМС является его способность создавать на подложке микрорельеф рисунка маски с минимальным размером элементов.

Разрешающая способность резиста $R_n = 1/(2l)$ определяется числом линий равной толщины l , которые могут быть получены без слияния на 1 мм поверхности пластины в результате проведения процесса литографии. При этом минимальный зазор между линиями должен быть равен ширине самих линий l , так что $2l$ отражает суммарную толщину линии и просвета.

Для определения разрешающей способности резистов применяются *штриховые миры*, представляющие собой стеклянные пластинки с нанесенными в виде отдельных пакетов на поверхности штрихами шириной от одного до нескольких десятков микрон. Определяют R_n резистов методом экспонирования излучения через мир, последующим проявлением экспонированной пластинки и подсчетом максимального числа четко разделенных линий, приходящихся на 1 мм подложки.

Разрешающая способность типичных ФР лежит в пределах 200...600 линий/мм, высокочувствительных – до 5000 линий/мм. Следует различать разрешающую способность ФР и процесса фотолитографии (ФЛ) в целом. Так, при разрешающей способности ФР около 1000 лин./мм процесс ФЛ позволяет получать разрешающую способность около 600 лин./мм, что объясняется наличием явлений, приводящих к несовершенству переходных участков на выступах после проявления.

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 ФШ с ФР, отражение света от поверхности подложки и рассеяние света в пленке ФР (рис. 75 а, б). Так, на пластинах с негатив-

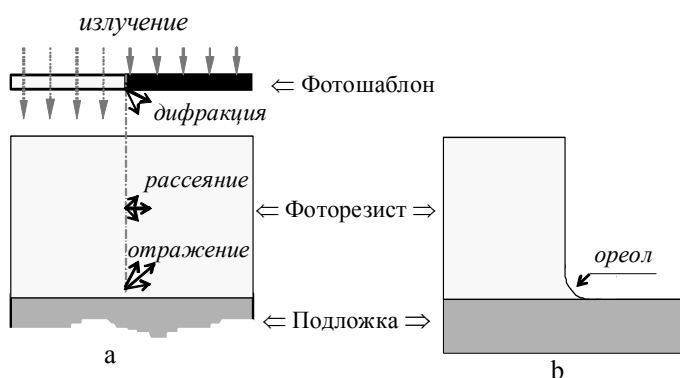


Рис. 75. Дифракция, рассеяние и отражение света в слое негативного фоторезиста (а) и образующийся после этого рельеф фоторезиста (б)

ными резистами при проявлении часто образуется «ореол», снижающий разрешающую способность. Этот эффект в оптической литографии объясняется проникновением экспонирующего облучения под непрозрачные области шаблона и связан как с явлением дифракции света, так и с многократным его отражением от пластины Si и ФШ.

Негативные резисты обладают меньшей разрешающей способностью по сравнению с позитивными, но имеют более высокую чувствительность, что позволяет экспонировать большее число пластин за одно и то же время. Это приводит к повышению производительности экспонирующего оборудования и, как следствие, к значительному уменьшению стоимости ИС. Следовательно, при определении типа используемого резиста необходимо делать выбор между разрешением и производительностью.

Стабильность геометрических размеров элементов рельефа рисунка в пленке ФР в сильной степени зависит от проведения процессов проявления и сушки. Перепроявление, например, позитивных ФР приводит к увеличению просветов между фоторезистивными элементами, процесс сушки может приводить к короблению фоторезистивной пленки.

Поэтому максимальную разрешающую способность можно получить при оптимизации всех рассмотренных процессов. Несмотря на это, ФЛ в ближнем ультрафиолетовом (УФ) диапазоне накладывает физические ограничения на разрешающую способность ФР. Так, искажение рисунка маски объективами проекционных систем и рассеяние света в резистных пленках затрудняют получение фотолитографическими методами структур размером менее 0,5 мкм. Значительно лучшие разрешения достигаются методами литографии в дальнем УФ-диапазоне, рентгеновской, электронной и ионно-лучевой литографии.

Ввиду изотропности обычного жидкостного травления при переносе рисунка в пленку возникают боковые искажения размеров (рис. 76а), соизмеримые с глубиной травления ($\approx \pm 1$ мкм). Применение газофазного травления направленными пучками активных ионов обеспечивает анизотропное травление только в вертикальном направлении (рис. 76б) и позволяет уменьшить уход поперечных размеров примерно на порядок. По мере увеличения размеров пластин до 250...300 мм групповая обработка пластин при травлении постепенно уступает место поштучной, сопровождаемой индивидуальным контролем параметров технологических процессов. Для литографических процессов наиболее важными контролируруемыми величинами являются время, температура и толщина пленок.

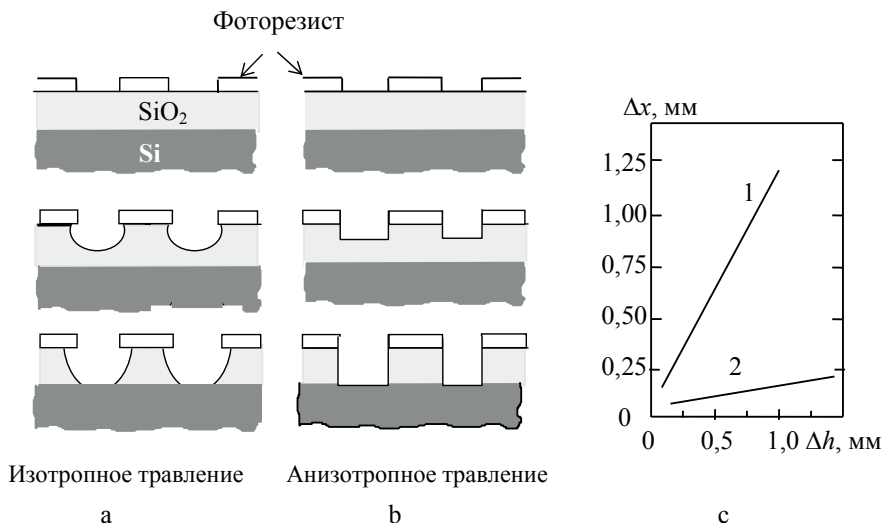


Рис. 76. Профиль фоторезиста при жидкостном (а) и ионно-лучевом (б) плазменном травлении. На правом рисунке (с) показано боковое подтравливание фоторезиста Δx при жидкостном изотропном (1) и газовом анизотропном (2) травлении в зависимости от глубины травления фоторезиста Δh

Для наилучшего разрешения толщина резистной пленки должна быть меньше минимальной желаемой ширины линии.

5.3.2. Светочувствительность фоторезистов

Критерием светочувствительности ФР служит четкость изображения рельефа рисунка в пленке ФР после проведения процессов экспонирования и проявления. Рельеф рисунка должен иметь резко очерченную границу между областями удаленного и оставшегося на поверхности подложки ФР.

Это предопределяет некоторое различие в критериях светочувствительности негативных и позитивных ФР. Если для негативных ФР под этим критерием подразумевается образование локальных полимеризованных участков резиста, то для позитивных ФР – полнота разрушения при экспонировании и последующем удалении фоторезиста с поверхности подложки.

Критерием светочувствительности любого ФР является его интегральная чувствительность S , определяемая уравнением

$$S = \frac{1}{Et} = \frac{1}{H}, \quad (5.3)$$

где E – световая облученность ФР, Вт/м²; t – время облучения, с; $H = Et$ – минимальное значение экспозиции, достаточное для обеспечения разрешающей способности резиста, Вт·с/м².

Отсюда следует: чем меньше энергии H затрачивается на получение одного и того же качественного результата, тем больше светочувствительность.

В (5.3) речь идет об интегральной светочувствительности при использовании всего энергетического потока. В то же время чувствительность любого резиста носит спектрально избирательный харак-

тер. В связи с этим часто встречается понятие спектральной чувствительности фоторезиста S_λ при облучении пленок монохроматическим светом. Располагая совокупностью значений S_λ для ряда длин волн, можно построить кривую спектральной чувствительности.

Однако более правильную характеристику светочувствительности ФР можно дать только при совместном рассмотрении двух процессов: экспонирования и проявления.

В процессе экспонирования не вся излучаемая энергия поглощается резистом. Поглощение света веществом пропорционально концентрации поглощающих молекул. Для слоя толщиной d интенсивность прошедшего светового потока

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} = I_0 \cdot e^{-\mu' Nd}, \quad (5.4)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; μ – коэффициент поглощения, зависящий от свойств среды и длины волны падающего света; $\mu' = \mu / N$ – молекулярный коэффициент поглощения; N – число молекул в единице объема поглощающей среды.

Высокая светочувствительность материалов, как отмечалось выше, достигается введением в полимерные композиции светочувствительных добавок, позволяющих проводить однонаправленные фотохимические процессы с высоким квантовым выходом.

5.3.3. Устойчивость фоторезистов к химическим воздействиям

Такое понятие, как стойкость к воздействию агрессивных факторов, обычно не поддается общим определениям. В одном случае это понятие связывается с временем отслаивания пленки ФР в используемом травителе, в другом – с временем его проникновения сквозь поры фоторезистивной пленки к подложке (с, мин). В последнее же

время химическую стойкость пленки ФР все чаще оценивают по плотности дефектов (мм^{-2}), передающихся при травлении на подложку, либо по оставшейся толщине ФР.

Рассмотрим изменение химической стойкости резистов в проявляющих растворах в зависимости от дозы облучения Q , а следовательно, и продолжительности экспонирования. О химической стойкости ФР будем судить по безразмерному параметру

$$r = h / h_0, \quad (5.5)$$

оцениваемому по отношению толщины h , оставшейся после проявления резистивной пленки, к исходной ее толщине h_0 .

Видно (рис. 77), что при малой дозе экспонирующего облучения $Q < Q(t)$ негативный резист не полимеризуется, в результате чего полимер полностью растворяется в проявителе. Лишь начиная с некоторого порогового значения $Q = Q(t)$, химическая стойкость резиста относительно проявляющего раствора начинает стремительно возрастать и при дозах экспонирующего облучения Q , в 2...3 раза превышающих $Q(t)$, численное значение r приближается к своему предельному значению, мало отличающемуся от единицы.

Вторая кривая на этом графике относится к позитивному резисту, и, в противоположность вышерассмотренному случаю, облучение резиста понижает химическую стойкость в проявляющих растворах

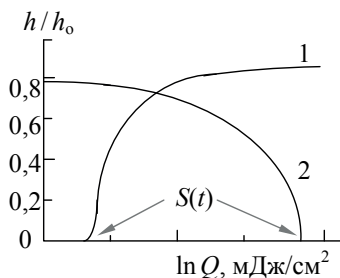


Рис. 77. Зависимость химической стойкости резистов $r = h / h_0$ в проявителе от дозы облучения Q : 1 – негативный резист; 2 – позитивный резист

тем сильнее, чем больше доза облучения. При некотором пороговом значении энергии $Q(t)$ наступает полная растворимость позитивного резиста, характеризующегося численным значением $r = 0$.

Из сопоставления кривых рис. 77 также следует, что при экспонировании позитивных резистов необходима несравненно большая доза облучения, чем при экспонировании негативных. Следовательно, эффективность экспонирования положительных резистов, из-за большей продолжительности облучения, ниже, чем негативных.

Воздействие агрессивных сред на ФР пленки происходит не только в момент их проявления. ФР должны обладать высокой устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, так как в процессе травления или электрохимического осаждения защитный рельеф на протяжении нескольких минут контактирует с концентрированными кислотами (HF , HNO_3 , HCL , H_2SO_4 , H_3PO_4 – (орто)фосфорной) и такими щелочами, как KOH и NaOH .

Кислотостойкость ФР во многом определяется химическим составом его полимерной основы. Для повышения кислотостойкости в состав ФР вводят различные кислотостойкие добавки, например хлорированный новолак, эпоксидные смолы и т. д. Высокой кислотостойкостью обладают резисты на основе каучуков, позволяющие травить кремний до глубины 100 мкм.

Кислотостойкость ФР часто оценивают фактором травления

$$K_F = h/x, \quad (5.6)$$

где h – глубина травления; x – боковое подтравливание.

Некоторые позитивные ФР отличаются невысокой щелочестойкостью, которая объясняется наличием в композиции фенольных смол, растворяющихся в щелочах на необлученных участках за-

щитного рельефа при проявлении. Стойкость таких резистов повышается замещением части фенольных гидроксидов радикалами, инертными к щелочам.

Нестойкость резистов к агрессивным средам определяется по таким параметрам, как частичное разрушение пленки, её отслаивание от подложки, локальное растравливание пленки и её подтравливание на границе контакта с подложкой.

5.3.4. Адгезия фоторезистов к подложке

Адгезия ФР к подложке играет исключительно важную роль, поскольку определяет стойкость пленки к внешним воздействиям. Адгезия зависит от химического состава и строения самого ФР, а также от состояния поверхности исходной подложки и режимов формирования пленки ФР на подложке.

Определяющей предпосылкой для получения высокой адгезионной способности является хорошая смачиваемость подложки фоторезистом. Адгезионные силы возрастают с увеличением степени смачивания.

Плохо обработанная подложка в значительной степени ухудшает адгезию к ней пленки ФР. Так, жировые пятна, адсорбированные газы и различные ионы могут создавать локальные участки со слабыми адгезионными силами. Поэтому чистота поверхности подложки является важнейшей предпосылкой к хорошей адгезии ФР. Негативное влияние оказывает и наличие на поверхности подложек микроскопических рисок, углублений и других неровностей, снижающих адгезию за счет воздуха, трудноудаляемого из этих структурных дефектов поверхности.

5.4. Основные операции фотолитографического процесса

Конечной целью фотолитографического процесса является создание на пластине рисунка из резиста. Это достигается путем проведения последовательных операций, сущность и назначение которых являются общими для любого производства, использующего эту технологию.

Фотолитографические процессы осуществляются в специальных пылезащитных комнатах с притяжной вентиляцией. Эти помещения обычно освещаются желтым светом, так как ФР не чувствителен к излучению с длиной волны больше 500 нм.

На рис. 78 приведены основные этапы фотолитографического процесса и направления перемещения кремниевых пластин в пределах и за пределами технологической зоны ФЛ.

Из нанесенного на подложку ФР формируется рельеф маски заданной конфигурации путем стравливания засвеченных позитивных или незасвеченных негативных участков фотоэмульсии. Затем химическим, плазмохимическим, ионно-плазменным или другими методами обрабатываются незащищенные фоторезистом участки подложки. В дальнейшем фоторезистивная маска в зависимости от типа изделия может быть использована для химического травления, ионного имплантирования или металлизации незащищенных фоторезистом участков.

На любой операции фотолитографического процесса при контроле могут обнаружиться те или иные дефекты в фоторезистивном слое. В этом случае пластины направляются на операции удаления резиста и подготовки пластины с последующим повторением всех литографических процессов, начиная с нанесения ФР.

5.4.1. Формирование резистивного слоя на подложках

Формирование резистивного слоя на поверхности подложки относится к одной из основных операций фотолитографического процесса.

Прежде чем пластина попадает на литографию, ее поверхность неизбежно загрязняется во время хранения и транспортировки. Как правило, загрязнения приводят к потере активной области прибора из-за проколов или присутствия непрозрачных неконтролируемых частиц. На практике посторонние частички могут иметь размер от 100 нм до больших частиц, видимых невооруженным глазом. Человеческий волос, имеющий диаметр 100 мкм, – очень крупная загрязняющая частица даже по сравнению с самим кремниевым кристаллом, не говоря уже о его фрагментах, имеющих размер 0,2...2,0 мкм.

Рассматриваемые загрязнения могут быть атомными, ионными, полимерными и гранульными. Характерно, что поверхностное загрязнение всего 1/5 размера элемента схемы может полностью вывести прибор из строя.

Нанесению ФР на поверхность предшествует тщательная подготовка поверхности подложек, включающая обезжиривание, физико-химическую или плазмохимическую обработку. Растворитель выбирают, исходя из требования максимальной степени очистки при минимальном воздействии растворителя на микрорельеф материала подложки.

Однако практика показывает, что при очистке в фотолитографическом процессе лучше не пользоваться жидкостной очисткой пластин, так как действие растворителей отрицательно сказывается на чистоте поверхности из-за неконтролируемого окисления Si, адсорбции примесей из растворов и т. д. Поэтому в большинстве современ-

ных линий ФЛ предусмотрены аппараты для сухой очистки пластин плазмохимическими методами.

Во многих случаях фотолитографические процессы проводятся в промежутках между термическими процессами окисления, ионно-плазменного травления, эпитаксии, диффузии и т. д. После любых высокотемпературных процессов поверхности пластин остаются чистыми, и они могут быть использованы для непосредственного нанесения резиста без дорогостоящих операций их предварительной очистки. Поэтому наиболее предпочтительна загрузка пластин в установку для нанесения ФР сразу после одной из предыдущих высокотемпературных операций. При этом необходимо исключить контакт пластин с окружающей средой, чтобы избежать возможности загрязнений. Если же технологический процесс не состыкован должным образом и разрыв между каким-либо высокотемпературным процессом и ФЛ составляет несколько часов, то пластины нужно содержать в герметичной, лучше вакуумной, емкости из стекла или пластмассы.

Основные технологические методы нанесения ФР на поверхность подложек связаны с погружением, центрифугированием и распылением. Однако наибольшее распространение получил метод центрифугирования, сущность которого заключается в нанесении на подложку определенной дозы ФР и формировании из него пленки определенной толщины методом вращения центрифуги с заданной скоростью.

Пластина закрепляется в центрифуге на вакуумном держателе, и после нанесения на ее поверхность нескольких капель жидкого ФР подложка вращается с постоянной скоростью в течение 30 с. Растекание вязкой жидкости (резиста) на плоском вращающемся диске происходит под действием центробежных сил и вязкого сопротивления.

Толщина h (мкм) получаемой пленки ФР пропорциональна доле твердого наполнителя C (вес%) в резисте и обратно пропорциональна корню квадратному из угловой скорости вращения ω :

$$h = k \cdot C^2 \cdot \sqrt{\frac{1000}{\omega}} \quad \text{или} \quad h = A \sqrt[3]{\frac{\nu}{\omega}}, \quad (5.7)$$

где k – постоянная центрифуги; A – коэффициент пропорциональности, ν – кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$; ω – угловая скорость, $1/\text{с}$.

С увеличением скорости вращения диска уменьшается как толщина фоторезистивного слоя, так и его разброс. При достижении некоторого конкретного значения ω , толщина пленки становится постоянной, а разброс – минимальным. Это число оборотов называется критическим. Оно соответствует равновесию центробежных и когезионных сил при пленкообразовании.

При докритических скоростях вращения наблюдается краевое утолщение, занимающее тем большую часть подложки, чем меньше ω . Большие скорости вращения сводят этот эффект практически к нулю.

При выборе толщины наносимого резистивного слоя необходимо помнить, что максимальная разрешаемая способность фотолитографического процесса достигается при минимальной толщине ФР. Это вроде бы предопределяет закритические скорости вращения. Однако, ввиду частичного растворения резистивных защитных покрытий в агрессивных средах, нельзя удовлетворяться их минимальной толщиной. Поэтому выбор должен основываться не на минимальной, а на оптимальной толщине пленки $h = 0,5 \dots 5,0$ мкм, что достигается обычно при угловой скорости $600 \dots 1000$ об/мин.

Если резист подается из дозатора или капельницы на неподвижную подложку, то время между нанесением жидкого резиста и вклю-

чением центрифуги должно быть минимальным (0,5...1,0 с), так как в противном случае вязкость резиста будет меняться в результате испарения растворителя. Несмотря на это, время центрифугирования мало влияет на параметры слоя, хотя на его формирование обычно затрачивается 20...30 с.

При нанесении ФР с помощью центрифуги происходит внутреннее удаление растворителя без деградационных проявлений механических напряжений в формируемых слоях. При этом плотность дефектов довольно высока из-за засасывания пыли из окружающей среды в центр вращающегося диска, являющегося своеобразным центробежным насосом.

Другие методы нанесения ФР (распыление пульверизацией, электростатическое нанесение, погружение, полив) применяются не столь широко, но имеют свои особенности.

5.4.2. Предэкспозиционная сушка

Завершающей стадией формирования резистивного слоя является низкотемпературная предэкспозиционная сушка. При этой сушке вначале происходит постепенное удаление растворителя с одновременной ориентированной укладкой макромолекул полимера, являющейся обязательным условием адгезии к подложке, затем протекает процесс преобразования жидкой пленки резиста в твердую.

Неполное удаление растворителя из слоя снижает его кислотоустойчивость, поскольку при экспонировании молекулы растворителя экранируют нижележащие слои резиста. В результате после проявления возникают дефекты в виде нерастворенных (позитивный ФР) либо растворенных (негативный ФР) микрообластей.

Правильно организованная сушка должна обеспечивать непрерывную диффузию растворителя к поверхности слоя и его испарение с поверхности. При этом уплотнение структуры должно происходить в направлении *от пластины к поверхности* слоя, полностью вытесняя растворитель из ФР, а градиент температуры – от свободной поверхности резистивного слоя к пластине. Эффективность удаления растворителя, состоящего из полимера, сенсibilизатора и растворителя, при сушке пленки определяется несколькими физическими и химическими факторами. Так, *температуры стеклования T_s и разложения T_r* резистов определяют верхние пределы термических обработок. В табл. 9 приведены численные значения T_s и T_r для наиболее распространенных резистов.

Таблица 9

Температуры стеклования T_s и разложения T_r типовых резистов

Резист	T_s , °C	T_r , °C
Каучук	54	200
Азид	—	100
Новолак	70...120	150...300
Диазохинон	—	100
Полибутен-SO ₂	65	125

Температура стеклования T_s – это температура, при которой полимер переходит при охлаждении из высокоэластичного (податливого) или вязкотекучего состояния в стеклообразное. И обратно.

Рассматриваемый процесс обратим, но обратимость сохраняется до тех пор, пока полимерная плёнка не начнёт деградировать. Иначе говоря, когда материал нагрет выше температуры T_s , а затем охлаж-

ден до этой же температуры, то он обязательно должен вернуться в более жесткое состояние с теми же свойствами, что и прежде.

Нагрев выше T_s не переводит резист в жидкое состояние, как это свойственно термопластам, но обеспечивает физические изменения за счёт ослабления молекулярных связей внутри материала. Причём эти изменения начинаются раньше, по мере приближения к T_s , усиливаясь с ростом температуры (переход второго рода). По мере роста T все больше связей оказываются ослабленными, пока все они не окажутся таковыми. Это объясняет плавный, а не резкий переход из одного состояния в другое.

В окрестности температуры стеклования наблюдается не только переход от высокоэластичного состояния в стеклообразное, но и значительное изменение температурного расширения, отражающееся в характерном перегибе (рис. 79а). По этому излому обычно и определяют численное значение T_s .

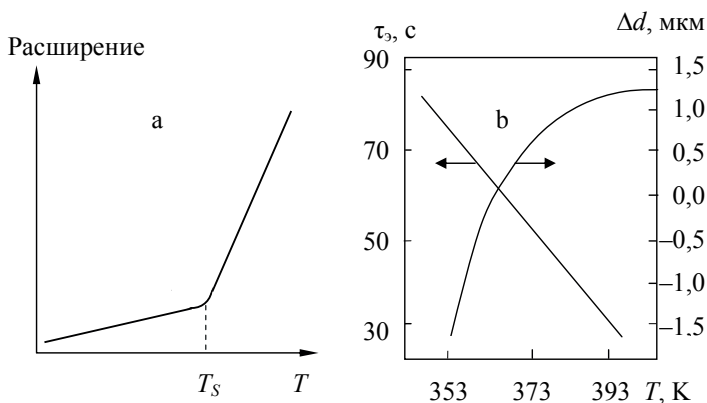


Рис. 79. Определение температуры стеклования из эпюр температурного расширения полимера (а); зависимость времени экспонирования τ и точности передачи размера Δd от температуры сушки T (б)

Однако если материал нагреть до температуры, намного превышающей T_s , то могут произойти необратимые изменения его свойств. Температура, при которой начинают проявляться эти свойства, называется температурой разложения полимера T_r .

Для эффективного удаления растворителя температура сушки должна быть выше T_s , но ниже температуры разрушения фото- или радиационночувствительных компонентов. Именно эти процессы, как и термическое задубливание, ограничивают верхний предел температурной сушки, превышение которого способствует выравниванию свойств необлученных и облученных участков резиста.

Время экспонирования, как и точность передачи размера элемента после проявления, в значительной степени определяется температурой сушки (рис. 79). Максимальная температура сушки конкретного резиста определяется константой термоллиза его светочувствительных молекул. При превышении этой температуры изображение либо не проявляется, либо для его проявления требуется большее время, в результате чего растет плотность дефектов и падает точность передачи размеров элементов. Кроме того, при проведении сушки опасны перепады температур и слишком быстрый нагрев. Поэтому основным требованием является равномерность температуры по подложке и сохранение этой равномерности от партии к партии. На практике применяется несколько видов сушек.

Конвективная сушка осуществляется в сушильных камерах-термостатах, обогреваемых горячим воздухом, при невысоких температурах (363...373 К).

Ее недостатком является образование на поверхности ФР плотного высушенного слоя. Дальнейшее удаление растворителя становится возможным лишь в результате разрыва этого слоя, что увеличи-

вает плотность дефектов. Образование поверхностного дефектного слоя можно затормозить, если приготовить ФР на основе смеси растворителей с различной летучестью. В зависимости от состава и толщины фоторезистивного слоя при конвективной сушке требуется 10...60-минутная выдержка.

Инфракрасная сушка радикально отличается от конвективной тем, что источником теплоты является сама полупроводниковая пластина, поглощающая и частично отражающая ИК-излучение. При этом фронт сушки перемещается от пластины к поверхности слоя, в результате чего сильнее прогреваются прилегающие к подложке нижние слои резиста. Это отвечает получению более качественных покрытий без пузырей, пор, раковин, складок и других дефектов, легко возникающих при иных методах сушки, где растворитель сначала удаляется с поверхности резиста.

Обычными источниками излучения служат стеклянные ИК-лампы с температурой накала нити 2044 °С и температурой поверхности кварцевого стекла 650...820 °С. Обычно используется длинноволновое ИК-излучение с длиной волны 6...20 мкм. Лампы располагаются на расстоянии 150...200 мм над подложками с резистом. Время ИК-сушки сокращается до 5...15 мин.

СВЧ-сушка осуществляет нагрев пластин за счет поглощения электромагнитной энергии СВЧ-поля. Мощность печей выбирается в пределах 200...400 Вт при рабочей частоте 2,45 ГГц. Время сушки не превышает нескольких секунд.

При любом методе сушки температурно-временные режимы должны полностью исключать преждевременные структурные превращения типа полимеризации (задубливания). Обычно температура любых видов сушек не превышает 393 К. Высушенный слой должен

быть проэкспонирован как можно быстрее, но не позднее чем через 10 часов.

5.4.3. Методы переноса изображений с фотошаблона на пластину

Пластина с нанесенным и просушенным ФР готова для переноса на нее рисунка ФШ. Перенос осуществляется с помощью ряда технологических операций, следующих в строгой последовательности. Рассмотрим их более детально.

Совмещение. Перед первым экспонированием ориентация пластины должна быть согласована с последующим ее разделением (скрайбированием) на кристаллы: направления сторон кристалла микросхемы должны соответствовать естественным плоскостям скола.

Начиная со второй ФЛ, требующей использования шаблона более высокого уровня, необходимо с высокой точностью совмещать рисунок ФШ с рисунком на подложке. Это осуществляется с помощью *реперных знаков*, переносимых на пластину с ФШ при первом экспонировании. При последующих ФЛ совмещение топологических рисунков полупроводниковой пластины и ФШ осуществляется по сформированным на них реперным знакам.

Для этого в настоящее время используются визуальный и автоматизированный фотоэлектрический способы совмещения. Визуальный метод характеризуется меньшей производительностью и большей погрешностью. Так, предельные погрешности совмещения одного и того же оператора могут изменяться в пределах $\pm(0,885 \dots 1,401)$ мкм, в зависимости от его индивидуальных особенностей, качества изготовления микроманипуляторов, размера, формы, контрастности знаков совмещения, их постоянства в процессе технологических обработок подложек. Автоматизированный фотоэлектрический способ со-

вмещения более объективен, в отличие от визуального. При использовании этого метода оператор вначале с помощью оптического микроскопа осуществляет грубое совмещение, а затем с помощью автоматического *фотоэлектрического микроскопа* (ФЭМ) происходит точное совмещение $\{ \leq (\pm 0,5 \text{ мкм}) \}$ рисунка ФШ с рисунком на подложке. Одна из основных трудностей обеспечения точного совмещения заключается в создании механизмов плавных перемещений подложек на расстояние менее 1 мкм.

Рассмотрим кратко структуру реперных знаков, используемых при визуальном и автоматизированном способах совмещения. В настоящее время наиболее широкое распространение получили так называемые *биссекторные* знаки совмещения, построенные (рис. 80) на основе использования равенства зазоров (a, b, c) или площадей (d) с обеих сторон совмещенных знаков.

Дальнейшим развитием знаков этого типа явилось использование вместо одной пары пересекающихся элементов целой их совокупности. В этом случае знаки на подложке и ФШ выполняются в виде линейных растров из чередующихся темных и светлых полос оди-

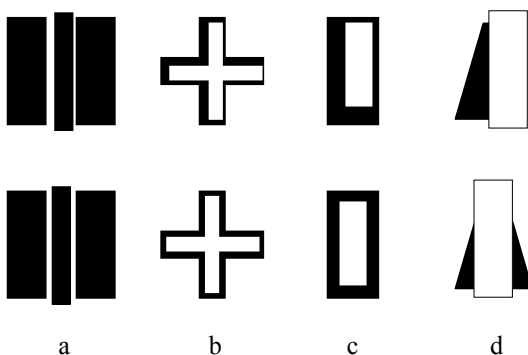


Рис. 80. Некоторые виды биссекторных знаков совмещения. Верхний ряд характеризует нарушение условий совмещения, нижний – их выполнение. Фрагменты a, b, c иллюстрируют оценку момента совмещения по равенству зазоров между элементами знаков, d – по пересекающимся фигурам

наковой ширины. При развороте оси одного из растров на угол ϕ возникает «муаровый» эффект, проявляющийся в появлении чередующихся светлых и темных комбинационных полос, перемещающихся при совмещении в перпендикулярном направлении.

Меньшее распространение получил метод совмещения знаков в виде контактирующих фигур (рис. 81). Основным сдерживающим фактором здесь является повышенная погрешность совмещения, включающая, кроме обычно наблюдаемого рассовмещения, еще и координатные погрешности размеров меток, например, в процессе прохождения высокотемпературных обработок полупроводниковых пластин.

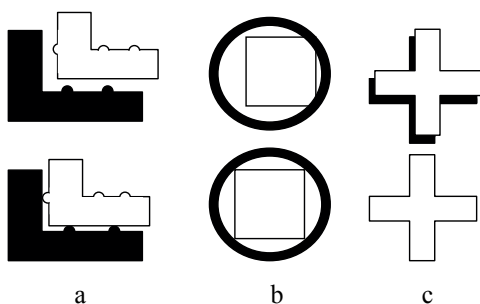


Рис. 81. Совмещение знаков в виде контактирующих фигур: a, b — контакт линии с точкой; c — контакт линии с линией

Структура самого знака может обеспечить цветовой или яркостный контраст на фоне подложки. *Цветовой контраст* возникает при интерференции света у поверхности оксидной пленки. При формировании знака частичным травлением диоксидной пленки (рис. 82) цвет, за счет гасящей интерференции, определяется толщиной остав-

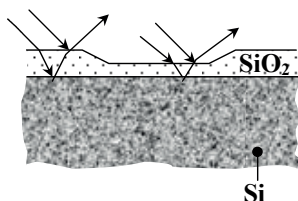


Рис. 82. Реперный знак в виде углубления в оксидной пленке. Стрелками показаны падающие и отраженные лучи

шегося участка SiO_2 . Однако при изменении толщины оксидной пленки, неизбежном при выполнении ряда ФЛ, цветовой контраст знаков будет непостоянным. Наряду с этим, коэффициент их контрастности недостаточен для фотоэлектрической регистрации совмещения. Характерно, что края таких знаков, из-за естественно возникающего при травлении «клина», диффузно рассеивают падающий на них свет и кажутся темными полосами на светлом фоне подложки, то есть обладают яркостным контрастом.

Явление *яркостного контраста* довольно активно используется на практике. При этом в автоматизированных системах совмещения используют преимущественно знаки с чисто яркостным контрастом, который получают внедрением в поверхность подложки (в места расположения знаков) инородного материала, имеющего отличный от подложки коэффициент отражения. Такими материалами могут быть, например, ситалл или поликристаллический кремний (рис. 83 а, б), укладываемые в канал с тонким слоем оксидной пленки.

Однако пластины с такими структурами требуют дополнительной полировки для выравнивания поверхности и характеризуются недостаточной контрастностью из-за незначительных различий коэф-

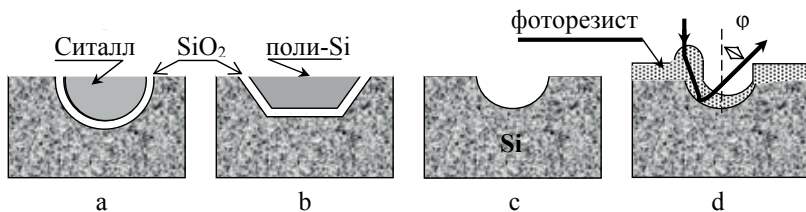


Рис. 83. Образцы реперных знаков: а – с плоской поверхностью ситалла; б – с плоской поверхностью поликристалла; в – в виде глубинной канавки; д – схема смещения фотометрической оси из-за несимметричного расположения фоторезиста (жирными стрелками показаны падающие и отраженные лучи)

фициентов отражения соседних участков (реперных знаков и пластины). Кроме того, при высокотемпературных операциях возможно разрушение знаков и загрязнение реакционного объема и получаемых структур посторонними (например Al) материалами.

Высокую контрастность имеет группа знаков, обладающих не плоским, а рельефным изображением (рис. 83с). Так, отраженный поток света от знака в виде глубокой канавки дает изображение в форме темного штриха с узкой светлой полоской посередине. Совместно с штриховым знаком на ФШ, они образуют конфигурацию биссектора для совместной фотоэлектрической регистрации. К недостаткам этого метода следует отнести неравномерное распределение ФР по профилю канавки при нанесении его методом центрифугирования (рис. 83d), поскольку образующиеся наплывы ФР с одной стороны канавки смещают фотометрическую ось знака. Этот недостаток пытаются частично компенсировать гребенчатой структурой этих лунок, вариацией их размеров, глубиной залегания и т. д. После совмещения осуществляются процессы экспонирования и проявления.

Экспонирование и проявление. Контактная печать и печать с малым зазором. На ранних этапах развития литографии контактная печать служила основным методом получения изображений с размерами 3...10 мкм. Самое высокое разрешение может быть получено при физическом контакте шаблона и подложки. Известны примеры осуществления контактной печати некоторых элементов изображения, размеры которых достигали 0,001 мкм. Однако эти экзотические случаи не могут быть распространены на промышленную технологию, поскольку молекулярный контакт осуществить чрезвычайно трудно, а шаблон после нескольких подобных проходов повреждается. Улучшить это положение удалось с помощью нестандартных ре-

шений, например таких, как нанесение поверхностных покрытий или специальных смазок между шаблоном и подложкой. Благодаря этому удалось продлить время жизни шаблонов до 500 проходов.

В контактной и почти контактной печати обычно применяется узконаправленное когерентное УФ-излучение. Уменьшение дифракционных эффектов здесь достигается расходимостью пучка на несколько градусов. В шаблонной технологии этот метод обладает максимальной разрешающей способностью, и при использовании соответствующего прецизионного шаблона могут быть получены изображения размером до 0,1 мкм. Дальнейшее снижение дифракционных эффектов лежит на пути использования более коротковолнового оптического излучения и источников с пониженной когерентностью излучения.

Попытки устранения дифракционных искажений и полутеней путем сильного прижима не могут привести к заметным изменениям из-за повреждения светочувствительного слоя (проколы ФР и маски ФШ, локальное отслаивание ФР) и деформации подложки с ФШ. Это приводит к повышенной несовместимости элементов рисунка. Очередной причиной неудовлетворительной совмещаемости изображений может служить и радиационный нагрев ФШ при экспонировании. Поэтому в высококачественных системах контактной печати необходимо принимать меры по отводу тепла путем интерференционных покрытий, отражающих инфракрасную область спектра.

Недостатки контактной печати легко устраняются введением небольшого (несколько микрометров) разделительного зазора между ФШ и пластиной. Однако разрешающая способность ФШ при этом ухудшается за счет искажения элементов рисунка вследствие дифракции проходящего через шаблон света и появления полутеней. Степень

искажения зависит от величины зазора и его неравномерности по площади пластины. Наибольшая разрешающая способность этого метода (~ 1 мкм) может быть получена при зазорах, не превышающих френелевский предел ($\pm 5\%$ -й допуск для интенсивности и 20% -й допуск для ширины линии). Если же зазор Δh между шаблоном и пластиной превышает френелевский предел, то предельное разрешение W_n , оцениваемое по уравнению

$$W_n \approx 0,84\sqrt{\Delta h \cdot \lambda}, \quad (5.8)$$

составляет $1 \dots 2$ мкм для зазора $5 \dots 10$ мкм. При дальнейшем увеличении зазора в изображении появляются вторые и третьи дифракционные порядки, искажающие профиль стенки ФР.

В табл. 10 приведены основные преимущества и недостатки контактной печати и печати с малым зазором.

Таблица 10

Сравнительный анализ контактной печати и печати с малым зазором

Сравнительная характеристика	Контактная печать	Печать с малым зазором
<i>Преимущества</i>	Высокое разрешение, до 0,1 мкм	<ul style="list-style-type: none"> – Удовлетворительное разрешение, до 1,0 мкм – Большая экспонируемая площадь – Высокая производительность – Совмещение до 0,5 мкм
<i>Недостатки</i>	<ul style="list-style-type: none"> – Неидеальный контакт – Повреждения шаблона – Пропечатка дефектов – Трудоемкое совмещение 	<ul style="list-style-type: none"> – Малая глубина фокуса – Влияние кривизны пластин – Жесткие требования к расходимости экспонирующего излучения

Проекционная печать. Стремление преодолеть трудности контактной ФЛ привело к разработке других методов литографии. Проекционная ФЛ, промышленное освоение которой началось в 1973 году, позволяет формировать изображение при значительном удалении пластины от шаблона. Причем, в отличие от рассмотренного выше бесконтактного варианта (печать с малым зазором), между шаблоном и пластиной находится оптическая система. Различают два варианта проекционной ФЛ.

Первый из них предусматривает использование шаблонов, ничем не отличающихся от применяемых для контактной ФЛ. При этом репродукция изображения ФШ на пластину осуществляется сканированием оптического луча через щель с многократным шаговым сдвигом. Используемая здесь зеркальная оптика позволила создать промышленные установки для обработки пластин диаметром до 150 мм и получить ширину линий в 1 мкм с точностью 0,3 мкм.

Второй вариант основан на использовании преломляющей оптики. Используемый здесь шаблон фактически является первичным фотооригиналом. Сформированный на ФШ рисунок увеличен по отношению к изображению на пластине в 2, 4, 5 или 10 раз. Размножение рисунка на полупроводниковую пластину с подобного ФШ осуществляется мультиплицированием, то есть процесс репродукции повторяется столько раз, сколько необходимо для того, чтобы переносимые изображения покрыли всю поверхность пластины. Как и в первом варианте, разрешающая способность этого метода не превышает 1 мкм, однако производительность процесса экспонирования заметно ниже.

На разрешающую способность большое влияние оказывает выбор режимов экспонирования и проявления, который осуществляется следующим образом.

Вначале с грубым приближением находят время экспонирования τ_{Σ} и проявления τ_{Π} , при котором получается удовлетворительное качество рельефа, оцениваемое по плотности проколов в слое резиста данной толщины. Затем на эталонную пластину с известной плотностью дефектов наносят слой ФР, высушивают его и проявляют в течение времени, вдвое превышающем τ_{Π} , найденное при грубой отработке. После этого определяют, насколько увеличилась плотность дефектов в оксиде из-за проникновения травителя сквозь проколы в слое резиста. Эта оценка осуществляется в предположении, что рост плотности дефектов вызван только процессом проявления. Для сравнения проверяют плотность дефектов на непроявленном слое. Если при максимальном времени проявления плотность дефектов слишком велика, следует увеличить толщину слоя или сменить ФР и снова повторить вышеописанные процедуры.

Выполнив предварительные операции по оценке τ_{Σ} и τ_{Π} , устанавливают взаимосвязь между точностью передачи размеров изображения и временем проявления ($\tau_{\Sigma} = \text{const}$), а затем и временем экспонирования при $\tau_{\Pi} = \text{const}$. Выполнение этих мероприятий способствует нахождению оптимальных времен экспонирования и проявления, обеспечивающих близкие к единице точности передачи при минимальном количестве проколов и других дефектов фоторезистивной пленки. При этом тщательно стабилизируют остальные факторы, влияющие на точность передачи размеров изображения. К ним прежде всего следует отнести колебания освещенности и неизбежный зазор между ФШ и резистом.

После проявления по отработанным режимам пластины с ФР направляются на вторую сушку – задубливание.

Послеэкспозиционная термообработка. Послеэкспозиционная термообработка (вторая сушка) осуществляется при более высоких температурах, чем предэкспозиционная. Она превышает температуру задубливания резиста и необходима как для восстановления набухшего после проявления сформированного из негативного ФР рисунка, так и для придания любому ФР механической и химической устойчивости к последующим воздействиям.

Во время задубливания преднамеренно вносятся химические и физические изменения для упрочнения резиста. При задубливании происходят термохимические реакции (термолиз) с участием смолы, остаточного растворителя, воздуха и других компонентов, присутствующих в резисте. В зависимости от типа используемых резистов и требуемых свойств, послеэкспозиционная термообработка может проводиться в широком температурном интервале (90...160 °С). Задубливание – это в большинстве случаев компромисс между стабилизацией резиста, то есть сохранением его резистивных свойств, и плавлением. Лучший результат – когда задубливание не осложнено плавлением резиста, хотя слабое размягчение смолы оказывает благоприятное влияние, поскольку оно действует подобно клею-расплаву, герметизируя границу раздела резист-подложка и препятствуя приподниманию края маски при жидкостном травлении. Дополнительным преимуществом оплавления резиста может послужить способность к затягиванию небольших проколов.

Позитивная роль задубливания сказывается и на улучшении адгезии, так как в этих условиях растворители и влага удаляются, и связь смолы с подложкой становится прочнее. Максимальная адгезия к поверхности достигается лишь тогда, когда испарится весь остаточный растворитель. Однако это произойдет лишь тогда, когда будет

достигнута точка кипения растворителя. На практике эти условия могут быть реализованы далеко не для всех ФР.

Если оптимизация процесса задубливания некоторых типов резистов все-таки сопровождается оплавлением, то это может привести к расплыванию изображения и округлению под действием поверхностного натяжения резких контуров. Для предотвращения оплавления краев фоторезистов термообработку, особенно для толстых слоев, рекомендуется проводить при плавном или ступенчатом нагреве.

Термическому задубливанию могут служить некоторые альтернативные способы отверждения резиста при комнатной температуре: облучение или химическая обработка.

Некоторые разновидности ФР, в состав которых входят высокомолекулярные крезольные новолаки или р-винилфенол, оказываются стабильными до 200 °С. Они наилучшим образом подходят для сухого травления и ионной имплантации и не требуют ни задубливания, ни отверждения изображения.

Можно ожидать, что в будущем будет разработана полностью сухая литография, не требующая циклов нагрева или сушки. Однако для снятия напряжений в пленке полимерного резиста ее необходимо нагреть до температуры, превышающей температуру остеклования T_g .

5.5. Технология изготовления литографических шаблонов

Фотошаблоны представляют собой такое устройство (трафарет, фотомаска), которое несет информацию о конфигурации и размерах того или иного слоя ИМС. Фактически ФШ является модулятором светового потока. Простейший ФШ состоит из прозрачного основания (подложки, маски) и расположенного на его поверхности маскирующего покрытия в виде того или иного рисунка. В зависимости от

конструктивного оформления подложки могут быть стеклянными (кварцевыми), пленочными или масочными.

Масочный ФШ (трафарет) представляет из себя относительно тонкую пленку со сквозными отверстиями, обеспечивающими формирование необходимого рисунка из ФР. Использование таких ФШ не может обеспечить высокий уровень интеграции изготавливаемых структур.

Пленочные ФШ обычно представлены оптически прозрачной пленкой с нанесенным на нее фоточувствительным эмульсионным слоем.

Наибольшее распространение получили подложки шаблонов из стекла или кварца. Применение кварцевых подложек обеспечивает минимальное тепловое расширение. Подложки шаблонов покрываются с одной стороны каким-либо непрозрачным для данного вида излучения оптически плотным материалом, который может быть сформирован из:

- фотоэмульсии (серебряная эмульсия);
- металлических пленок (Cr, Ge, Si);
- оксидных пленок (оксид железа или европия).

В качестве непрозрачного материала, исходя из литературных данных, может быть использован также обработанный ионами резист, диазидные полимеры, отоженный полиакрилонитрил.

Качественный ФШ имеет резкий край пропускания (рис. 84). Такой ФШ обладает высокой оптической плотностью (низким пропусканием) в ультрафиолетовой области (300...400 нм) и низкой оптической плотностью (высоким пропусканием) в красной области спектра (480...700 нм). В зависимости от материала фотомаски ФШ разделяют на:

- эмульсионные;
- металлические;
- цветные.

При этом ФШ с эмульсионными и металлическими фотомасками относятся к группе непрозрачных ФШ, а цветные ФШ, изготавливаемые, например, на основе оксида железа Fe_2O_3 , относятся к группе селективно-прозрачных, то есть полупрозрачных.

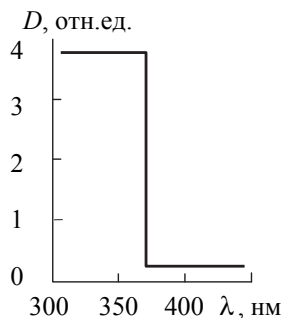


Рис. 84. Изменение оптической плотности D идеального ФШ в видимом диапазоне длин волн

Технологический процесс изготовления ФШ относится к одному из наиболее сложных в микроэлектронике. На первых этапах развития фотолитографического метода применялись только эмульсионные фотошаблоны (ЭФШ) с толщиной фотоэмульсионного слоя от 1,5 до 5 мкм. Нижний предел устанавливается технологическими ограничениями при нанесении фотоэмульсионного слоя. Именно поэтому для лучших ЭФШ разрешающая способность не превышает 2 мкм или 250 линий на 1 мм. Очередным недостатком ЭФШ является малый срок службы, ограниченный 15...20 операциями совмещения, и нечеткое изображение края рисунка.

В связи с этим стали использовать в качестве оптически плотного слоя не фотоэмульсии, а более износостойкие покрытия из металла, например хрома. Такие покрытия имеют несравненные преимущества перед фотоэмульсией. Они:

- в 200...700 раз более стойкие к истиранию и царапанию;
- в 10...40 раз меньше по толщине;
- обладают значительно большей разрешающей способностью;

- имеет более четкие края изображения при травлении;
- более устойчивы к воздействию органических растворителей.

Появление хромированных шаблонов значительно продвинуло вперед развитие микроэлектроники. Маскирующие металлизированные покрытия ФШ формируются преимущественно методами термического вакуумного испарения и ионного распыления. Перед металлизацией проводят химическую очистку стеклянных подложек. Напыление Cr может проводиться в 1...3 приема с последующей обработкой поверхности пленки в ультразвуковой ванне для вскрытия дефектных участков, залечиваемых при повторном осаждении. Для химического и электрохимического травления хрома используется насыщенный или концентрированный раствор AlCl_3 . Применяются и методы щелочного травления. Для обеспечения высокого фотолитографического разрешения по всей площади металлизированного слоя следует создать надежную равномерность травления всей пленки. Однако и хромированные пленки обладают рядом недостатков, основным из которых является паразитное интенсивное отражение (до 70 % света) от пленки хрома.

Так, большая часть УФ-излучения, проходя через ФР, отражается от поверхности подложки под углом, достаточным для его вторичного отражения от хромового покрытия снова в резистивную пленку (рис. 85а).

Процесс многократного отражения продолжается до полного поглощения энергии излучения и несет ответственность за уменьшение разрешающей способности при экспонировании ФР, следовательно, и резкости изображения. Это явление особенно вредно при использовании тонких резистивных пленок, применяемых для получения рисунков с высокой разрешающей способностью.

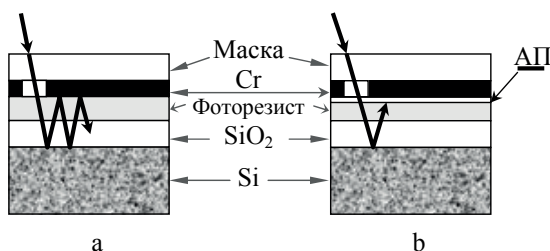


Рис. 85. Схема многократного отражения в хромированных фотошаблонах с нанесенным фоторезистом (а) и антирефлекторным покрытием (АП) (b)

Для снятия паразитного отражения на хромовой пленке создают неотражающую матовую поверхность (рис. 85b) или специальное противорефлексное покрытие на отражающей стороне металлизированного слоя. Иногда заменяют хром на другие материалы (W, Mo), обладающие меньшим коэффициентом отражения.

К серьезным недостаткам эмульсионных и металлизированных ФШ следует отнести и невозможность визуального наблюдения за процессом совмещения рисунков подложки и ФШ из-за непрозрачности эмульсионных или хромовых покрытий.

Всех этих недостатков лишены цветные ФШ, относящиеся к группе селективно-прозрачных. Эти материалы имеют высокую оптическую плотность в ультрафиолетовой области (300...400 нм) и низкую оптическую плотность в красной (580...700 нм) видимой области светового спектра. В связи со своей полупрозрачностью, такие материалы позволяют наблюдать рисунок подложки под участками ФШ, непрозрачными для УФ-света, что значительно облегчает операцию совмещения перед экспонированием, например, методом лазерной интерферометрии.

Применение цветных ФШ исключительно важно при формировании многослойных структур ИМС.

5.5.1. Контроль параметров фотошаблонов, основные виды дефектов и корректировка топологии фотошаблонов

Качество изготовления ФШ в значительной степени определяет экономическую эффективность производства дискретных полупроводниковых приборов и ИМС. Между тем в производстве СБИС выход годных кристаллов по отношению к полному их числу может составлять всего несколько процентов. Именно поэтому непрерывно идет борьба за высокий выход готовой продукции при все возрастающей производительности процесса. Конечная цель оправдывает колоссальные затраты на обновление сложнейшего оборудования, поддержание высокой культуры производства и чистоты помещений.

К одной из ответственных операций относится контроль качества изготавливаемых шаблонов. Оценка совмещаемости фотошаблонов, измерение ширины линий и плотности дефектов дают информацию о пригодности ФШ.

Так, методы контроля совмещаемости ФШ основаны на их наблюдении с помощью микроскопа сравнения, обеспечивающего оптическое наложение друг на друга двух ФШ, окрашенных в дополнительные цвета (красный и зеленый). Совмещенные участки изображений имеют нейтральный цвет, несовмещенные – окрашенные цвета.

Качество ФШ во многом определяет основные технико-экономические показатели технологического процесса производства ИМС, так как дефекты фотошаблонов автоматически переносятся на структуры ИМС. Число дефектов в ФШ возрастает по мере увеличения степени интеграции и снижения размеров элементов.

Все дефекты ФШ условно можно разбить на три группы. К первой из них относятся погрешности размеров рисунка, ко второй –

«лишние» участки маскирующего покрытия на светлом поле ФШ типа «недотрав», «выступ», «перемычка», «закоротка» и т.д.; к третьей – ненужные отверстия на темном поле ФШ типа «прокол», «разрыв», «вырыв», «отслаивание» и т.д.

Контроль размеров элементов, ширины линий и локальных дефектов ФШ осуществляется следующими методами:

- оптическим наложением изображения, то есть непосредственным сравнением двух модулей одного и того же ФШ (точность 0,5 мкм);
- путем анализа разности сигналов, поступающих от лучей, синхронно сканирующих модули ФШ (точность 0,2 мкм);
- телевизионной микроскопией, заключающейся в сравнении оцифрованного изображения модуля ФШ, выведенного через микроскоп на телеэкран, с данными о бездефектном модуле, записанными в память запоминающего устройства системы (точность 0,3 мкм).

Разработаны и разрабатываются другие, например интерференционные, методы контроля локальных дефектов ФШ.

Так как в процессе ФЛ при переносе рисунка шаблона на пластину создаются новые дефекты, то именно все вместе взятые процессы ФЛ в значительной степени определяют выход годных ИМС.

Поэтому полный литографический процесс не должен приводить к появлению дефектных изделий. Если хотя бы 10 % кристаллов будут дефектными в каждом процессе переноса (то есть выход годных кристаллов при каждом процессе литографии составит 90 %), то после 11 литографических операций окажется годным только 31 % кристаллов. А так как дефекты могут вводиться на всех других стадиях технологии, то выход годных кристаллов может упасть до нуля,

если не будет уделено соответствующего внимания проблеме ограничения дефектов.

Для восстановления хрома практикуются нанесение в соответствующие места через трафареты непрозрачных пятен, осаждение металла взрывной литографией, имплантация ионов галлия и химическое газовое осаждение

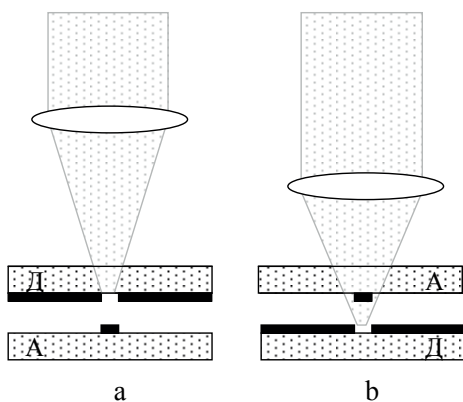


Рис. 86. Схема прямого (а) и обратного (б) локального лазерного переноса вещества. Д – донорная пластина, А – акцепторная

хрома и алюминия, стимулированное лазерным излучением. Непрозрачные дефекты удаляются бомбардировкой в сканирующем ионном микроскопе или термическим испарением в лазерном микроскопе. На рис. 86 приведена схема прямого и обратного локального лазерного переноса вещества.

5.5.2. Технология формирования топологического рисунка на фотошаблоне

На первой стадии изготовления шаблонов для каждого топологического слоя ИМС вычерчивают сложный геометрический рисунок, воспроизводящий топологию фрагментов или элементов модуля ИС данного уровня с 100...2000-кратным увеличением. Рисунок формируется на двухслойной полимерной пленке или на бумаге (стекле) с нанесенным на поверхность слоем черной краски. Вычерчивание проводят с помощью управляемого ЭВМ координатографа с подвижным

резцом, который, подрезая слой краски или один из слоев двухслойной полимерной пленки, формирует контуры заданных фигур.

Разработка чертежа (рисунка) осуществляется только для одного кристалла (чипа) или его фрагмента, который содержит полную топологию схемы соответствующего уровня шаблона. Точность фигур, вырезаемых с помощью координатографа, не выходит за пределы ± 50 мкм, и при последующем проекционном уменьшении в 100...2000 раз ошибка уменьшения геометрических размеров элементов на рабочем ФШ не превысит сотых долей микрометра.

Полученный оригинал (см. 1-й вариант на рис. 87) фотографическим методом переносится на эмульсионную фотопластину с высокой разрешающей способностью, которая называется *первичным*, иногда *промежуточным*, фотооригиналом (ПФО). Геометрические размеры перенесенного топологического рисунка в 10 раз превышают истинные линейные размеры формируемых интегральных схем. Следовательно, первичный фотооригинал является уменьшенной копией увеличенного оригинала.

Время, необходимое для изготовления ПФО, зависит от типа генератора изображения и сложности топологического рисунка. Для используемых в настоящее время генераторов оно может меняться от десятков минут до нескольких часов.

Рисунок ПФО представляет собой полную топологическую схему фрагмента данного слоя одного кристалла, в то время как на кремниевой подложке может разместиться значительно большее число не только фрагментов, элементов или модулей ИМС, но и самих кристаллов (чипов). Возникает естественная необходимость в мультиплицировании данного рисунка с рабочими (фактическими) размерами на всю поверхность ФШ. Этот процесс сопровождается состыковкой

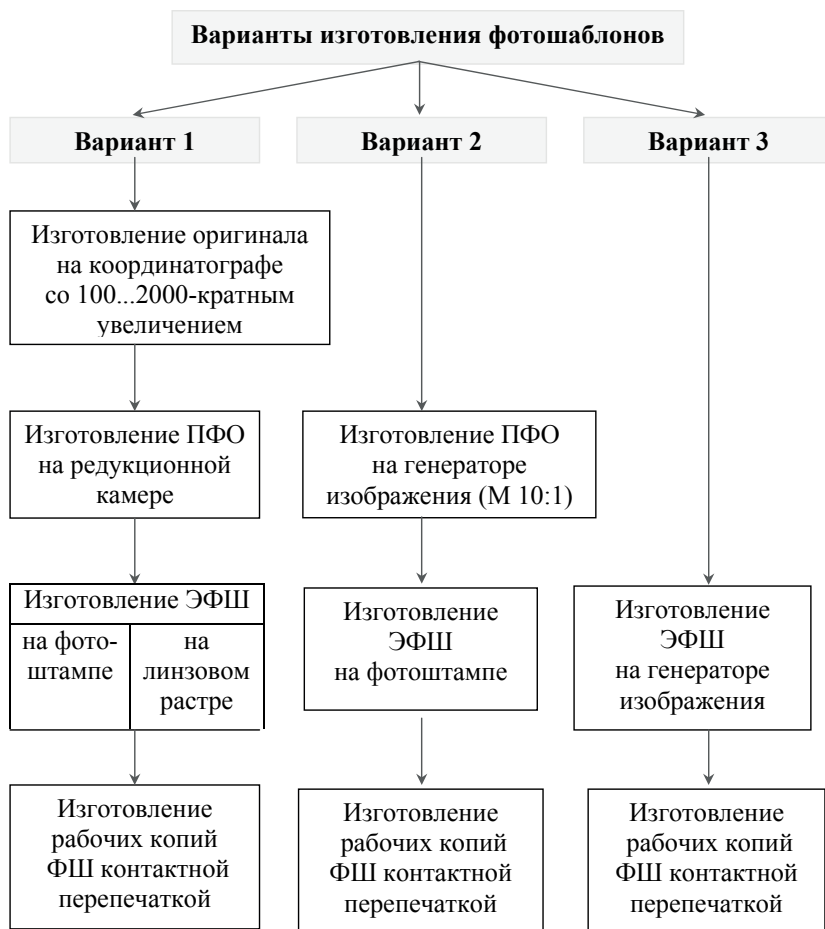


Рис. 87. Структурно-технологическая схема процесса изготовления фотошаблонов

фрагментов ПФО в законченную топологическую схему всей ИМС. Операция размножения рисунка с первичного фотооригинала на *эталонный* ФШ осуществляется с помощью фотоповторителей с пошаговым экспонированием (мультиплицированием) по всему рабочему

полю. При этом масштаб рисунков уменьшается на порядок, и их размеры соответствуют истинным, переносимым на кремниевые пластины.

Наряду с механической мультипликацией иногда используют и оптическую. Применяемые здесь линзовые растры представляют собой множительную оптическую систему, состоящую из большого количества объективов, встроенных по определенному закону в единую основу в виде прозрачной пластины. Разрешающая способность процесса с использованием линзовых растров невысока и значительно уступает разрешающей способности процесса мультипликации с использованием фотоштампов.

Для каждого типа ИМС требуется свой набор первичных фото-оригиналов и эталонных ФШ всех уровней. Поэтому последующим размножением эталонных шаблонов получают партию так называемых *рабочих*, которые непосредственно и используются в производстве ИМС. По мере их изнашивания по находящимся на хранении эталонным шаблонам вновь изготавливаются их дубликаты – рабочие ФШ.

Рассмотренный выше маршрут изготовления ФШ с помощью увеличенного чертежного оригинала относительно прост, но не практичен при создании сложных ИС, особенно СБИС. Узким местом является контактная перепечатка, обычно сопровождаемая механическими повреждениями поверхности эталонного и пленки резиста рабочего ФШ. Поэтому большие усилия были направлены на разработку так называемых систем машинного проектирования, с помощью которых сразу изготавливают первичный фотооригинал (вариант 2, рис. 87) в масштабе 10 : 1, либо эталонный ФШ в масштабе 1 : 1 (вариант 3, рис. 87).

В этом методе координаты топологического чертежа кодируют и записывают на какой-либо носитель информации, например магнитный диск. Записанную информацию проверяют путем вывода ее на графический цветной дисплей и, в случае обнаружения ошибки, производят необходимую коррекцию на информационном носителе.

Проверенный и откорректированный носитель информации вводят в генератор изображения, с помощью которого на светочувствительном слое ФШ создается рисунок в соответствующем масштабе 1 : 1 по отношению к истинным рабочим размерам с последующим стандартным маршрутом прохождения вплоть до получения рабочих шаблонов.

5.6. Элионные методы литографии

В традиционной ФЛ экспонирование ФР осуществляется фотонами ультрафиолетового диапазона. При этом основными ограничивающими факторами являются дифракционные эффекты, устанавливающие предел разрешающей способности в оптическом и субоптическом диапазонах. Классическая ФЛ по разрешающей способности достигла своего теоретического предела, ограничивая ширину линий 0,8...1 мкм.

Для повышения разрешающей способности микроскопов в настоящее время используются более коротковолновые излучения типа электронного, ионного или рентгеновского. Аналитические приборы, работающие на этом принципе, составили основу литографических установок для создания устройств нанометрового масштаба. Этот вид литографии объединен общим названием *элионная литография*.

На начальной стадии развития элионной литографии первой областью применения таких экспонирующих систем было производство

и восстановление первичных фотооригиналов и эталонных ФШ. Однако в настоящее время сканирующие системы такого типа широко используются и для прямой литографии по кремнию, чем полностью исключают все операции, связанные с изготовлением ФШ.

В табл. 11 представлены основные характеристики используемых элионнолитографических процессов.

Таблица 11

Основные характеристики элионнолитографических процессов

Вид излучения	Энергия, кэВ	Длина волны λ , нм	Промышленное применение	Размер экспонируемой области
Электронный пучок	2...100	$3 \cdot 10^{-2} \dots 4 \cdot 10^{-3}$	Есть	5×5 мм
Ионный пучок (In)	10...300	$4,0 \cdot 10^{-5} \dots 7,5 \cdot 10^{-6}$	Ограниченное	1×1 мм
Рентгеновское излучение	0,3...3	0,1...10,0	Ограниченное	100 см ²
Гамма-излучение	1000	0,01	Есть	1000 см ²

5.6.1. Электронно-лучевая литография

Рассматривая методы изготовления шаблонов, нельзя пройти мимо электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ). Этот метод находит все более широкое применение, поскольку позволяет получать ФШ с существенно лучшими параметрами, исключает обязательную для ФЛ операцию фотоуменьшения, обладает повышенной разрешающей способностью, позволяет формировать рисунки на резистах толщиной менее 1 мкм, подвержен более полной автоматизации и т.д. Кроме того, этот метод позволяет формировать и мультиплицировать топологический рисунок ИМС непосредственно на пластине, без участия ФШ.

ЭЛЛ представлена двумя принципиально различными системами: проекционной и сканирующей.

В первом (проекционном) варианте специальное электронно-оптическое устройство освещает свободно подвешенную маску и формирует ее сильно уменьшенное изображение на пластине. При десятикратном уменьшении диаметр обрабатываемого поля составляет 3 мм, а минимальная ширина линии при благоприятном подборе режимов – 0,25 мкм. Воспроизведение всего рисунка и его размножение осуществляются сканирующим режимом работы проекционной установки, совмещением и мультиплицированием. Однако необходимость изготовления масок сдерживает развитие проекционного метода в производстве ИМС.

Сканирующая ЭЛЛ широко применяется в микротехнологии. Используемый здесь принцип основан на сканировании луча и ничем не отличается от сканирующего луча телевизора, где роль экрана играет некоторая площадка ФШ или небольшой участок пластины, отведенный под кристалл (чип).

Рассмотрим один из вариантов формирования рисунков, для чего обратимся к схематическому изображению электронно-лучевой литографической установки (рис. 88).

Пластина с фоточувствительным слоем закрепляется на столике с пошаговым перемещением. Для обеспечения стока электронов (в случае высокоомных основ) между пластиной и электронным резистом наносится металлическая пленка. Включение, сканирование и синхронизация луча осуществляются по сигналам ЭВМ в соответствии с закодированными на носителе информации данными об одном чипе или его фрагменте. После формирования закодированного эле-

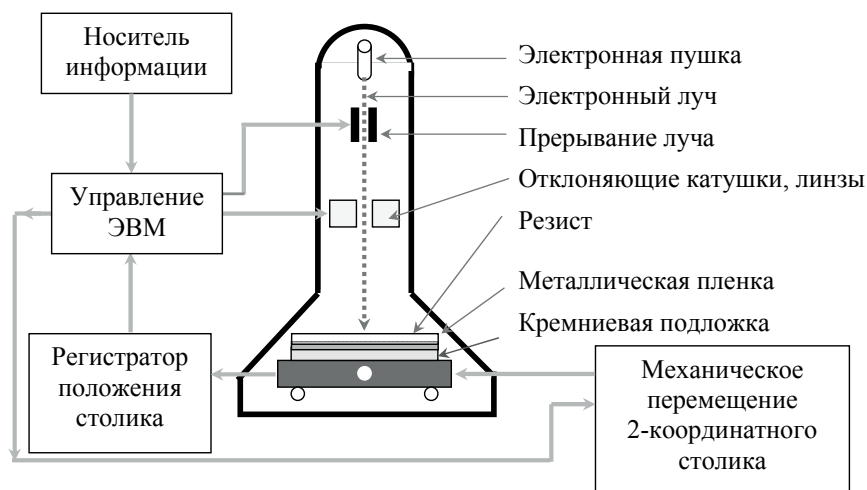


Рис. 88. Принципиальная схема электронно-лучевой литографической установки

мента автоматически происходит смещение пластины на один шаг, и процесс сканирования повторяется.

С целью экономии времени на перемещение луча и пластины используют векторное сканирование, при котором движение электронного луча ограничено только теми участками кристалла, где создается рисунок.

Электронно-лучевые литографические установки обычно используются только там, где необходимы очень высокие разрешающая способность и точность. Для создания субмикронной технологии на резисте электронный луч должен быть сфокусирован в пятно диаметром $0,01 \dots 0,5$ мкм и меньше. При проявлении воспроизводятся элементы приблизительно в пять раз большего диаметра по отношению к экспонирующему электронному лучу.

Разрешающая способность ЭЛЛ достигает $0,5$ мкм с гарантированной точностью не менее 10% , хотя, по научным публикациям,

сформированные с помощью электронного луча наименьшие структуры имели размер от 1 до 10 нм. Минимальный размер элементов изображения зависит от формы сечения входного пучка, его энергии и области простираения обратно рассеянного излучения.

Электронно-лучевые генераторы, при несравненно более высокой разрешающей способности, хотя и затрачивают до 8 часов на обработку одной пластины с элементами ИМС субмикронных размеров, все-таки остаются гораздо производительнее оптико-механических генераторов. Кроме того, с помощью ЭЛЛ создаются шаблоны для всех остальных видов литографии: с ультрафиолетовым, рентгеновским и ионным экспонированием. В настоящее время ЭЛЛ не только дополняет оптическую литографию, но и становится доминирующей в субмикронной технологии.

Эффекты близости. Проникновение электронного луча в резист и расположенную под ним подложку сопровождается упругим и неупругим рассеянием электронов. Если упругие столкновения с атомами резиста и подложки вызывают лишь изменение направления движения электронов, то неупругие столкновения приводят к постепенной потере энергии.

Часть обратно рассеянных в подложке электронов передают резисту энергию излучения на расстоянии в $1 \dots 10$ мкм от центра экспонирующего луча (рис. 89). Обратно рассеянные электроны могут попадать в резист как со стороны подложки, так и со стороны свободной поверхности. Рассеянные электроны, покинув резист, отталкиваются полем падающего потока электронов обратно в резист, засвечивая его (этот вид рассеяния не показан на рисунке).

Следовательно, доза облучения близко лежащих штрихов из-за суммирования вкладов прямой и обратно рассеянной энергии будет

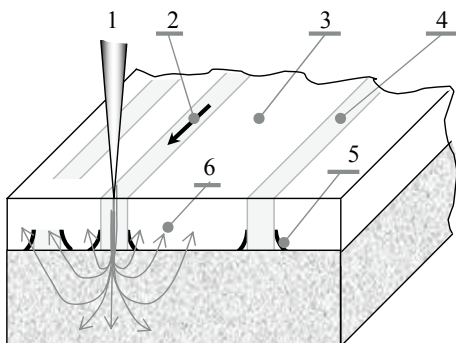


Рис. 89. Проявление эффектов близости при экспонировании электронным лучем подложки, покрытой резистом: 1 – электронный луч; 2 – направление сканирования; 3 – резист; 4 – формируемый штрих на фоторезисте; 5 – действительное изображение резиста; 6 – рассеянные электроны

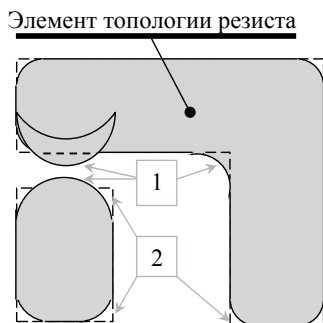


Рис. 90. Внешние (1) и внутренние (2) эффекты близости, вызванные рассеянием электронов

характеризоваться повышенным значением, воздействуя на процесс экспонирования соседних штрихов (линий). Это явление называют *эффектом близости*.

Линейная топология (позиция 4, рис. 89), представленная на рисунке затемненными областями, сформирована сканированием электронного луча вдоль трех штрихов. Проявленное изображение, особенно в контактирующих с подложкой областях, имеет значительно большие размеры по сравнению с прямоугольной геометрией участка, обработанного падающим потоком электронов. За счет дефектного уширения облучаемых участков и происходит ограничение ширины воспроизводимой линии.

Очевидно, что суммарная поглощенная резистом энергия зависит от близости соседних экспонируемых областей. При близком

расположении штрихов (см. первые две линии на рис. 89) происходит экспонирование соседями друг друга и пространства между ними. Неэкспонированные области между штрихами засвечиваются обратно рассеянными электронами. Этот вид эффекта близости называется *взаимным*, или *внешним эффектом близости*. Наряду со сближением, он отчетливо проявляется и при пересечении штрихов (1, рис. 90).

Так как изображение на резисте обычно проявляется до тех пор, пока ширина элемента рисунка не станет равной ширине заложенной в конструкции схемы, то становится очевидным появление еще одного вида дефекта, называемого *внутренним эффектом близости* (2, рис. 90).

Его появление связано с тем, что углы штрихов получают значительно меньшую энергию экспонирования, нежели остальные части штриха, поскольку при сканирующем облучении электронным лучом воспроизводятся элементы примерно в 5 раз большие, нежели минимальный размер (диаметр) луча.

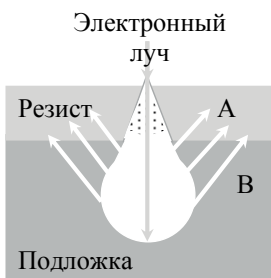


Рис. 91. Обратное рассеяние электронов, когда глубина проникновения пучка равна толщине резиста (А) или превышает ее (В)

Наибольшее влияние на уровень проявления эффектов близости оказывают толщина резиста и энергия электронного луча. Если энергия электронов (порядка 10 кэВ) и толщина резистных пленок малы ($\sim 0,2$ мкм), то и эффекты близости оказываются минимальными (рис. 91). При экспонировании электронами высоких энергий (50...100 кэВ) уширение линий главным образом обусловлено размытием

контуров штрихов обратно рассеянными электронами на границе раздела резиста с подложкой (позиция 5, рис. 89).

К рассмотренным недостаткам ЭЛЛ следует отнести и малую, по сравнению с обычной ФЛ, производительность процесса (5...10 пластин в час при разрешении 0,5...1 мкм), сложное и дорогостоящее оборудование.

5.6.2. Рентгеновская и ионно-лучевая литография

Рентгеновская и ионно-лучевая литография обычно предусматривают использование бесконтактных экспонирующих систем с теневыми шаблонами. Несмотря на это, как и в ЭЛЛ, благодаря малой длине волны используемого излучения практически отсутствует проявление дифракционных и интерференционных эффектов.

Рентгеновская литография. Источником рентгеновских лучей обычно служит рентгеновская трубка. В большинстве современных установок используются мишени, генерирующие рентгеновские лучи, из алюминия (средняя длина волны рентгеновского излучения 0,934 нм), Мо (0,54 нм) или Pd (0,44 нм). Из-за малого поглощения рентгеновских квантов в резисте время экспонирования чрезвычайно велико. Даже при пошаговой печати требуется около нескольких минут на засветку одного кристалла. Поэтому дальнейшее совершенствование рентгеновской печати с зазором должно быть связано с подбором и созданием:

- высокочувствительных резистов;
- интенсивных коллимированных источников рентгеновского излучения;
- точных и надежных систем совмещения;
- прозрачных и стабильных шаблонов.

Возникновение полутеней при экспозиции служит сильным ограничивающим фактором в рассматриваемых литографических процессах, поскольку размытие края изображения на резисте (рис. 92 а, б) из-за наличия зазора Δh между шаблоном и пластиной приводит к ошибкам в передаче изображения с шаблона.

Для типичных значений $\Delta h = 40$ мкм, $H = 50$ см и точечного источника рентгеновских лучей диаметром $D = 3$ мм размытие изображения δ составляет величину порядка 0,2 мкм, а уход изображения Δd

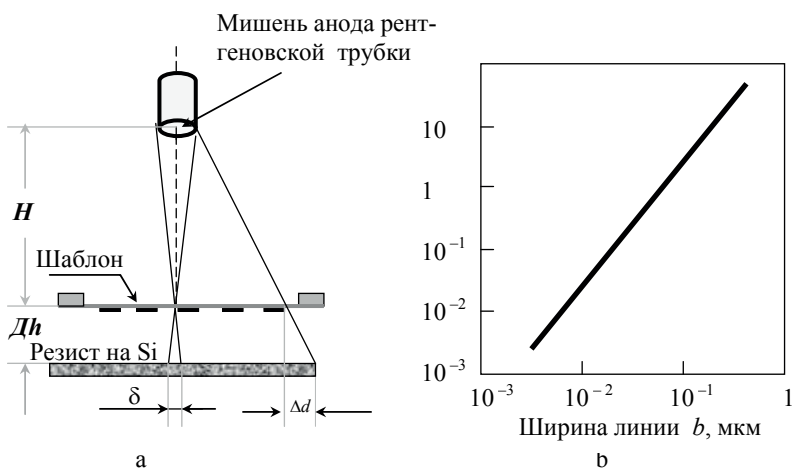


Рис. 92. Эффект полутени δ и смещения изображения Δd в рентгеновской теневой печати, обусловленный недостаточной коллимацией пучка (а); зависимость ширины линии b после проявления от расстояния Δh между поверхностью резиста и рентгеновским шаблоном (б)

к периферии может достигать 5 мкм на краю пластины диаметром 125 мм. Так что величина зазора между шаблоном и пластиной вносит значительную погрешность как в ширину проявленной линии, так и в уход изображения.

Как видно из рис. 92b, субмикронная печать обеспечивается при зазоре $\Delta h \approx 1$ мкм. Искривление кремниевой пластины, возникающее в

ходе многих стандартных технологических процессов, делает такой зазор труднодоступным. Связанные с зазором ошибки можно частично устранить, если перейти к пошаговому экспонированию либо повысить чувствительность резиста до 1 мДж/см^2 , что позволит удалить источник излучения от пластины.

Используемые в рентгеновской литографии шаблоны характеризуются наличием тонких ($1 \dots 12 \text{ мкм}$) прозрачных для излучения мембран-подложек и поглощающих рентгеновское излучение масок. Мембраны обычно изготавливаются из *органических* (полиамид) либо *неорганических* (Be, Si, SiO_2 , Si_3N_4 , SiC, Al) материалов и их комбинаций. В процессе изготовления шаблон для рентгенолитографии проходит сложный технологический маршрут.

Рассмотрим основные этапы этого маршрута на примере трехслойной мембраны $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiO}_2\text{--Si}_3\text{N}_4$, коэффициент термического расширения которой наилучшим образом согласуется с Si. Схематическое изображение одного из участков такого шаблона представлено на рис. 93а.

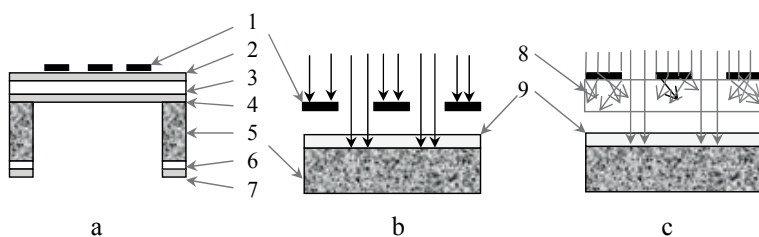


Рис. 93. Фрагменты шаблонов для рентгеновского (а) и ионно-лучевого (б, в) экспонирования. б – трафаретный шаблон, в – шаблон на сверхтонкой мембране: 1 – пленка Au; 2, 4, 7 – пленка Si_3N_4 толщиной $0,2 \text{ мкм}$; 3, 6 – пленка SiO_2 толщиной 1 и $0,2 \text{ мкм}$ соответственно; 5 – ребра жесткости пластины Si (100); 8 – деканализирующий элемент ($0,1 \text{ мкм}$); 9 – резист

На рабочую поверхность стандартной кремниевой пластины плазмохимическим методом из смеси силана SiH_4 и аммиака NH_3 при 1050 К наносят пленку нитрида кремния толщиной 0,2 мкм. Затем ВЧ-распылением осаждают пленку SiO_2 толщиной 1 мкм, поверх которой вновь формируют пленку нитрида кремния толщиной 0,2 мкм. Общая толщина формирующейся трехслойной мембраны не превышает 1,5 мкм. Поглощающим слоем служит электрохимически осажденная 0,5 мкм пленка золота с титановым подслоем толщиной 0,1 мкм (подслой Ti на рис. 93а не показан).

Окончательное формирование трехслойной оксидно-нитридной мембраны осуществляется путем полного вытравливания Si с обратной стороны пластины в виде прямоугольных сот. Такое травление необходимо для придания жесткости шаблону, поскольку по периметру каждого чипа формируется система укрепляющих ребер шириной приблизительно 0,5 мм при размере кристалла $2 \times 2 \text{ мм}^2$. Травление кремния осуществляют в 30%-м водном растворе КОН в течение часа. Через такую мембрану проходит 80% видимого света, что облегчает операцию совмещения. Однако ширина линий, полученных на такой маске, не превышает 1 мкм. Примеры микромеханических устройств, изготовленных при помощи рентгеновской литографии, приведены в приложении.

Ионно-лучевая литография. Высокоинтенсивными источниками пучков протонов и положительно заряженных ионов Si, B, P, Ga и In могут служить пушки ионных микроскопов и имплантаторов. Главным достоинством ионных пучков, по сравнению с электронными, является малое обратное рассеяние, следовательно, минимальный эффект близости, роль которого возрастает при усилении ион-

ионного рассеяния. Этому подвержены наиболее тяжелые ионы, например Ga.

При ионной литографии могут использоваться шаблоны, конструктивно не отличающиеся от вышерассмотренных, если используются легкие ионы, обладающие малым обратным рассеянием. Однако различные коэффициенты поглощения рентгеновского и ионного излучений и особенности каналирования ионов в монокристаллах определяют конструктивные особенности оформления шаблонов для ионной литографии.

Так, при облучении более тяжелыми ионами используются трафаретные шаблоны (рис. 93b) и шаблоны с деканализирующими элементами, играющими роль масок (рис. 93c). В качестве мембран используются тонкие пленки Si (6 мкм), ориентированные в благоприятном для каналирования направлении $\langle 110 \rangle$.

Однако эти шаблоны пока не могут конкурировать с шаблонами, используемыми при электронно-лучевой литографии. Основным сдерживающим фактором широкого внедрения этого метода является не столько малый ток ионного пучка, сколько невозможность обеспечения большой плотности ионного тока из-за уширения пучка под действием кулоновского отталкивания составляющих его частиц. Этот эффект особенно сильно проявляется в пучках с высоким отношением массы частиц к их заряду. Обработка одной 200-миллиметровой пластины сканирующим ионным пучком требует примерно 50 часов, в то время как оценочная производительность ЭЛЛ-установки при формировании рисунка с 0,5-микрометровыми элементами составляет 5...10 пластин в час. Поэтому сканирующие ионные пучки в настоящее время преимущественно используются лишь для исправления дефектных ФШ.

Глава 6

Физические основы формирования тонких поликристаллических пленок

Пленки металлов, полупроводников и диэлектриков, осажденные на различные материалы, широко используются при создании микроэлектронных устройств в качестве функциональных элементов резисторов, конденсаторов, биполярных и полевых транзисторов, приборов на акустических поверхностных волнах и магнитных доменах, с зарядовой связью и т. д.

Механизм процессов формирования пленок во многом определяет их электрофизические, физико-химические и механические свойства. Именно поэтому необходимо четкое представление и рассмотрение физических основ зарождения и роста пленок новой фазы.

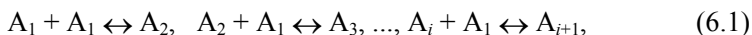
Пленки создаются на поверхности подложек при взаимодействии этих поверхностей с потоком частиц осаждаемых веществ. Потоки частиц могут представлять собой атомарные (молекулярные) или ионные направленные пучки, потоки газовой или жидкой сред. Сами процессы зарождения могут протекать как в объеме, так и на границах различных фаз: жидкость – твердое тело, газ (пар) – твердое тело, жидкость – газ (пар).

6.1. Теория гомогенного образования зародышей

Под гомогенным будем понимать образование зародышей на индифферентной подложке или в объеме какой-либо фазы, не облегченное структурными дефектами, ионизированными или незаряженными чужеродными частицами и т. д.

В настоящем разделе рассмотрим начальную стадию формирования пленок при конденсации пара на теоретически чистой атомно-гладкой поверхности. В случае индифферентной подложки начальная стадия осаждения пленок всегда начинается с флуктуационного образования зародышей, требующих значительного начального пересыщения пара.

Процесс образования зародышей заключается в возникновении и росте агрегатов молекул в результате последовательных бимолекулярных реакций по следующей схеме:



где A_1, A_2, \dots, A_i – агрегаты, состоящие из i молекул или атомов, $i = 1, 2, 3, \dots$

Агрегат, содержащий определенное число молекул $i = i_{\text{кр}}$, рассматривается как зародыш критического размера с 50%-й вероятностью роста, который в общем случае может как расти, так и испаряться (растворяться). Как видно из (6.1), другими механизмами образования зародышей, например одновременным столкновением $i_{\text{кр}}$ молекул или нескольких агрегатов размерами меньше критического, пренебрегается, так как они возможны только для потоков, имеющих высокую плотность.

Энергия образования сферического зародыша новой фазы определяется его поверхностным членом $4\pi r^2\sigma$ и объемным $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \sigma_{3-г} + \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 \Delta G_v, \quad (6.2)$$

где r – радиус сферического зародыша; $\sigma_{3-г}$ – удельная поверхностная энергия зародыша на границе с газом; ΔG_v – свободная энергия образующейся фазы единичного объёма (мольного), практически равная энергии испарения. Для изотермического процесса эта энергия в расчете на один моль определяется известным уравнением

$$\Delta G_v = -\frac{RT}{V} \ln \left(\frac{p_r}{p_\infty} \right) = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \quad (6.3)$$

где $V = M / d$ – мольный объём (M – молекулярная масса, d – плотность); p_r – давление пересыщенного пара над зародышем радиуса r ; p_∞ – равновесное давление пара над плоской поверхностью ($r \rightarrow \infty$); $\Omega = V / N_A$ – объём, приходящийся на одну молекулу (N_A – число Авагадро).

Видно, что $\Delta G_v < 0$, так что характер изменения поверхностной и

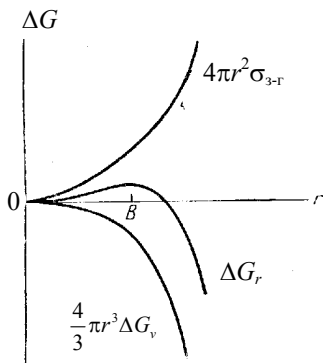


Рис. 94. Изменение энергии Гиббса ΔG_r и её составляющих при образовании сферического зародыша

объёмной составляющих, представленных на рис. 94, предопределяет экстремальный ход результирующей кривой ΔG_r . Свободная энергия образования зародыша растёт с увеличением r до значения $\Delta G_{кр}$ при $r = r_{кр}$ (точка В на оси абсцисс рис. 94), а затем быстро убывает. Агрегаты радиусом $r < r_{кр}$ считаются нестабильными, а радиусом $r > r_{кр}$ – стабильными зародышами новой фазы.

Определив максимум функции (6.2) из условия $\partial \Delta G_i / \partial r = 0$, найдем величину критического радиуса:

$$r_{\text{кр}} = -\frac{2\sigma_{\text{з-г}}}{\Delta G_v}, \quad (6.4)$$

который с учетом уравнения (6.3) предопределяет необходимость пересыщения пара по отношению к равновесному давлению над плоской (бесконечной) поверхностью того же вещества:

$$RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma_{\text{з-г}}}{r_{\text{кр}}} \quad \text{или} \quad p_r = p_\infty \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{з-г}} V}{r_{\text{кр}} RT}\right). \quad (6.5)$$

Таким образом, парциальное давление пара над агрегатом должно возрасти при уменьшении его радиуса.

С другой стороны, использование приведенных выше выражений (6.4) и (6.2) позволяет произвести оценку энергии образования критического зародыша, как это впервые сделал Дж. У. Гиббс:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma_{\text{з-г}}^3}{3\Delta G_v^2}; \quad \Delta G_{\text{кр}} = \frac{1}{3}\sigma_{\text{з-г}} S_{\text{кр}}, \quad (6.6)$$

где $S_{\text{кр}} = 4\pi r_{\text{кр}}^2$ – площадь сферической поверхности критического зародыша.

Для различных веществ $r_{\text{кр}} = 1 \dots 50$ нм. Тогда создание стабильного зародыша критического размера может быть обеспечено лишь определенным числом молекул, объем каждой из которых соответствует Ω :

$$i_{\text{кр}} = \frac{4\pi r_{\text{кр}}^3}{3\Omega}. \quad (6.7)$$

Начальная стадия формирования пленки связана с возникновением некоторого количества критических ядер, поверхностную кон-

центрацию которых обозначим символом $n_{кр}$. Эта концентрация находится в метастабильном равновесии с поверхностной концентрацией адсорбированных молекул $n_{ад}$ и, согласно изотерме реакции Вант-Гоффа, может быть представлена уравнением

$$n_{кр} = n_{ад} \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}\right). \quad (6.8)$$

Тогда скорость образования зародышей J может быть выражена через скорость молекулярных столкновений w со всеми ядрами, общая площадь которых $\Sigma S = n_{кр} \cdot S_{кр}$:

$$J = wn_{кр} \cdot S_{кр}. \quad (6.9)$$

Скорость молекулярных столкновений w определяется числом молекул, сталкивающихся с плоской поверхностью единичной площади в течение 1 секунды. Представим себе площадку указанного размера, выбранную на плоскости xu . Если средняя скорость движения молекул вдоль оси z равна \bar{u} , то в течение 1 секунды о рассматриваемую площадку ударятся все молекулы, находящиеся внутри параллелепипеда высотой u . При концентрации молекул, равной n_G , m^{-3} , их число в объеме параллелепипеда равно $n_G \cdot \bar{u}$. Так что частота ударов молекул массой m о стенку также равна $n_G \bar{u} = w$. Но из кинетической теории газов известно, что

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

Подставляя это выражение в уравнение для $w = n_G \bar{u}$ и учитывая, что $p = n_G kT$, получим

$$w = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}. \quad (6.10)$$

Следовательно, уравнение (6.9) может быть представлено в таком виде:

$$J = \alpha \cdot 4\pi r_{\text{кр}}^2 \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} n_{\text{ад}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right), \quad (6.11)$$

в котором α – коэффициент конденсации, учитывающий долю захваченных поверхностью молекул. Уравнение (6.11) не учитывает ряда факторов, например потерю критических ядер за счет перехода их в иное (сверхкритическое или докритическое) состояние. Введение в (6.11) дополнительного множителя

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{3\pi \cdot i_{\text{кр}}^2 kT}} \approx 10^{-2}, \quad (6.12)$$

получившего название *неравновесного* фактора, устраняет этот недостаток.

6.2. Гетерогенное зародышеобразование

Основные идеи, относящиеся к гомогенному зародышеобразованию, могут быть применены и к гетерогенному образованию зародышей на любой поверхности. Действительно, условие превращения дозародыша ($r < r_{\text{кр}}$) в критический зародыш сводится к тому, чтобы его радиус достиг критической величины, соответствующей определенной степени пересыщения. Если падающие на подложку молекулы имеют большие силы связи с нею, то они должны адсорбировать и прийти в термическое равновесие с поверхностью. Большей энергии взаимодействия соответствует большая концентрация адсорбированных атомов.

При изотропной свободной поверхностной энергии $\sigma_{\text{з-г}}$ зародыш имеет форму шарового сегмента. Действительно, любая система стремится к минимуму свободной энергии, которая для критического зародыша определяется (см. (6.6)) значением $1/3 \cdot \sigma_{\text{кр}} \cdot S_{\text{кр}}$. Поэтому от-

клонение от сферической формы увеличивает удельную (на единицу объема) поверхность, как и $\Delta G_{\text{кр}}$. Следовательно, критический зародыш должен округляться, принимая форму шарового сегмента. При анизотропных свойствах агрегата образуются другие конфигурации зародышей.

Устойчивость зародыша на твердой поверхности зависит от радиуса кривизны r . Как это видно из рис. 95, это условие удовлетворяется, если уравниваются горизонтальные составляющие поверхностных (межфазных) натяжений:

$$\sigma_{\text{п-г}} = \sigma_{\text{з-п}} + \sigma_{\text{з-г}} \cdot \cos \varphi, \quad (6.13)$$

где равновесный контактный угол φ относится к $\sigma_{\text{п-г}}$, $\sigma_{\text{з-п}}$ и $\sigma_{\text{з-г}}$ – межфазным натяжениям на границах подложка-газ, зародыш-подложка и зародыш-газ. Величина отношения поверхностных энергий

$$(\sigma_{\text{п-г}} - \sigma_{\text{з-п}}) / \sigma_{\text{з-г}} = \cos \varphi$$

служит мерой тенденции зародыша распространяться по поверхности кристалла. По мере приближения $\cos \varphi$ к 1 ($\varphi \rightarrow 0$) объем критического зародыша уменьшается по отношению к гомогенному зародышеобразованию того же критического

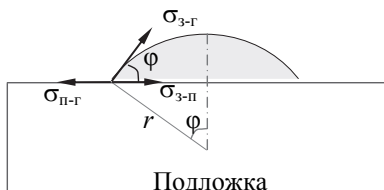


Рис. 95. Зависимость между краевым углом φ и межфазными натяжениями. r – радиус зародыша

размера $r_{\text{кр}}$. При этом критический радиус зародыша, соприкасающегося с газовой фазой, не зависит от присутствия затравки. Так как из-за энергетической выгоды меньшее число молекул получают возможность сформировать критический зародыш заданного размера.

Учитывая это и рис. 95, найдем энергию образования зародышей, содержащих i атомов:

$$\Delta G = \pi r^2 \sin^2 \varphi \cdot (\sigma_{3-л} - \sigma_{л-г}) = 4\pi r^2 f_1(\varphi) \cdot \sigma_{3-г} + \frac{4}{3} \pi r^3 f_2(\varphi) \Delta G_v, \quad (6.14)$$

где f_1 и f_2 – соответствующие геометрические функции контактного угла φ ; ΔG_v – дается уравнением (6.3). В этом уравнении первое слагаемое учитывает выигрыш энергии за счет контактного взаимодействия зародыша (контактная площадь $\pi r^2 \sin^2 \varphi$) с подложкой, а второе и третье слагаемые – за счет уменьшения свободной поверхности и объема шарового сегмента при локализации зародыша на подложке.

Для сферического (куполообразного) агрегата свободная энергия гетерогенного образования критического зародыша находится из условия максимума уравнения (6.14)

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma_{3-г}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot f(\varphi) = \frac{4\pi r_{кр}^2}{3} \cdot \sigma_{3-г} \cdot f(\varphi), \quad (6.15)$$

$$\text{где } f(\varphi) = \frac{2 - 3\cos\varphi + \cos^3\varphi}{4}.$$

Следовательно, если равновесный контактный угол $\varphi = 0$, то есть поверхность полностью смачивается конденсатом, $\Delta G_{кр} = 0$ и зародышеобразование происходит очень быстро. Если $\varphi = 180^\circ$, то есть подложка индифферентна по отношению к кристаллу, то $f(\varphi) = 1$ и уравнение (6.15) переходит в (6.6) – выражение для гомогенного зародышеобразования. Надо отметить, что критический радиус шарового сегмента не зависит от присутствия подложки. Меняется лишь объем критического зародыша при сохранении его радиуса.

Механизм гетерогенного образования зародышей отличается от гомогенного тем, что в первом случае рост происходит не только за счет прямого перехода атомов из пара, но и в результате поверхност-

ной диффузии ад-атомов. Причем процесс поверхностной диффузии является преобладающим. В соответствии с этим скорость гетерогенного зародышеобразования может быть представлена лишь адсорбционной составляющей:

$$J = Z\omega n_{\text{кр}}, \quad (6.16)$$

где $n_{\text{кр}}$ и Z описываются уравнениями (6.8) и (6.12); ω – частота присоединения адатомов к ядру критического размера, в результате чего зародыш превращается в стабильное ядро.

Частота ω может быть оценена произведением:

$$\omega = n_{\text{ад}} l \cdot 2\pi r_{\text{кр}} \sin\varphi \left\{ \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}^{\text{пл}}}{kT}\right) \right\}, \quad (6.17)$$

где l – длина диффузионного скачка молекулы к поверхности агрегата; $\Delta G_{\text{кр}}^{\text{пл}}$ – свободная энергия активации поверхностной диффузии; ω_0 – предэкспоненциальный множитель, соответствующий частоте поверхностных колебаний; $r_{\text{кр}} \sin\varphi$ – контактный радиус зародыша с подложкой. Множитель $n_{\text{ад}} l \cdot 2\pi r_{\text{кр}} \sin\varphi$ перед фигурной скобкой в (6.17) отражает вероятность присоединения окружающих зародыш ад-атомов к ядру критических размеров, второй (в фигурных скобках) – частоту присоединения ад-атомов к ядру.

Подставляя выражения для ω и Z в уравнение (6.16) и упрощая его, можно получить выражение для скорости гетерогенного зародышеобразования:

$$J = pC \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{кр}}^{\text{дес}} - \Delta G_{\text{кр}}^{\text{пл}} - \Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right), \quad (6.18)$$

где C – некоторая сложная функция $\Delta G_{\text{кр}}$, l , $r_{\text{кр}}$, φ , T и других параметров.

6.3. Влияние технологических параметров на структуру пленок

Как было отмечено ранее, гетерогенное осаждение из газовой фазы не оказывает никакого влияния на радиус критического зародыша, но сильно влияет на его объем. В результате контактная площадь шарового сегмента оказывается зависящей только от контактного угла. Это предопределяет многие свойства осаждаемой пленки.

Действительно, скорость образования зародыша зависит от значений поверхностной энергии, контактного угла, температуры, скорости конденсации и энергии активации поверхностной диффузии. Эти характеристики являются параметрами технологического процесса и исходных материалов, поэтому необходимо иметь представление об их влиянии на стадии образования зародышей и формирования первых монокристаллических слоев.

Исходя из вышеприведенных уравнений, текстурой пленки (размером зерна) можно управлять через скорость зародышеобразования. Наиболее эффективными управляющими параметрами являются парциальные давления осаждаемых компонентов и температура. Так, с увеличением степени пересыщения ($p_r \gg p_\infty$) резко возрастает скорость зародышеобразования, следовательно, и число зародышей.

Пленка, сформированная при малом пересыщении относительно p_r над ядром критического размера, должна быть крупнозернистой, и ее сплошность может быть обеспечена лишь при значительной толщине пленки.

Увеличение центров кристаллизации, следовательно и скорости образования ядер, происходит при повышенных парциальных давлениях и способствует образованию более мелкозернистой структуры пленки.

Что касается роли краевых углов в механизме формирования осаждаемых пленок, то здесь следует отметить, что при одинаковых пересыщениях чем меньше ϕ , тем больше радиус сферического сегмента данного объема. Так что если зародыши, построенные из одинакового количества атомов при гомогенном образовании, еще не достигнут критического размера, то на подложке с определенным ϕ шаровой сегмент этого же радиуса будет критическим. А при $\phi \rightarrow 0$ рассматриваемого количества атомов будет достаточно для построения зерна «бесконечных» размеров ($r \rightarrow \infty$). При этом рост одинаковых по объему кристаллов на различных подложках может быть обеспечен лишь при давлениях $p > p_r$, $p = p_r$ и $p_r \gg p = p_\infty$ соответственно.

Численное значение $\phi \rightarrow 0$ указывает на практическое отсутствие энергетического барьера при зародышеобразовании. Поэтому образование сплошной пленки может происходить при нанесении на металлическую или полупроводниковую пластину даже нескольких моноатомных слоев. Такое явление часто используется в технологии для создания промежуточных адгезионных подслоев, облегчающих осаждение пленок на чужеродных подложках.

Влияние поверхностной диффузии на размеры критического зародыша аналитически определить нельзя. Однако скорость образования критических зародышей должна зависеть от способности ад-атомов диффундировать и сталкиваться друг с другом. Эта скорость уменьшается экспоненциально с увеличением энергии активации поверхностной диффузии. Если энергия активации велика, то диффузия протекает медленно, и зародыши растут только за счет столкновения с ними атомов газовой фазы. Энергию активации диффузии часто принимают равной $1/4$ энергии активации десорбции в газовую фазу.

Энергия связи осаждаемых атомов с пластиной $\Delta G_{ад}$, как показано ранее, влияет на значение $\Delta G_{кр}$. Поэтому при энергетической неоднородности поверхности пластин, где $\Delta G_{ад}$ заметно изменяется от участка к участку, различны и $\Delta G_{кр}$, что не может не сказаться на однородности осаждаемой пленки. Именно поэтому в технологии полупроводниковых приборов весьма важно иметь подложки с однородной и чистой поверхностью.

6.4. Методы нанесения тонких пленок в вакууме

Основным методом формирования тонких пленок в технологии микросхем до недавнего времени было вакуумное нанесение материалов на поверхность подложек, осуществляемое при давлении $p = 10^{-3} \dots 10^{-5}$ Па. В этом случае длина свободного пробега молекул во много раз превышает расстояние между подложкой и испарителем, и осаждаемые атомы перемещаются по прямолинейным траекториям без столкновения с молекулами остаточной газовой среды. В настоящее время существует два основных способа вакуумного осаждения пленок: термовакuumное испарение и катодное распыление. Оба метода используют для осаждения проводящих, резистивных и диэлектрических пленок.

Метод термовакuumного испарения основан на создании направленного потока пара вещества и его последующей конденсации на поверхности подложки, имеющей температуру ниже температуры источника пара. Для нагрева источника используют джоулево тепло, электронный луч, лазер и высокочастотное поле. Скорости осаждения пленок этим способом могут меняться от величин, меньших $1 \text{ \AA}/\text{с}$, до величин, больших $1000 \text{ \AA}/\text{с}$.

Термическое испарение материалов производится из испарителей косвенного подогрева: проволочных (W, Ta) (рис. 96а), ленточных (Mo, Ta) (рис. 96б) или тигельных (кварц, графит, керамика, Pt) (рис. 96с). Эти материалы слабо взаимодействуют со многими испа-

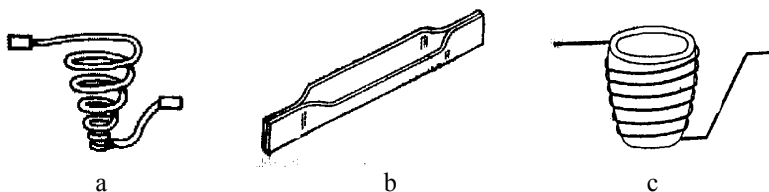


Рис. 96. Конструкции термических (резистивных) испарителей: а – проволочный в виде спирали; б – ленточный в виде каноя; с – тигельный с нагревателем в виде проволочной спирали

ряемыми веществами и не загрязняют молекулярный поток. Форма испарителей зависит от агрегатного состояния испаряемого материала. Порошкообразные вещества испаряют из тиглей и лодочек, что особенно удобно для несмачивающих материалов. Если испаряемый материал относится к числу смачиваемых, то применяют ленточные или спиральные проволочные испарители. Металл навешивают на них в виде гусариков или навивают тонкой проволочной спиралью. Подложки обычно располагают над испарителем, что предотвращает случайное попадание на них капель расплавленного вещества.

При электронно-лучевом (ЭЛ) испарении поток электронов в электрическом поле ускоряется до высоких энергий 5...25 кэВ и фокусируется на материал (рис. 97). При столкновении большая часть кинетической энергии электрона превращается в тепловую энергию, и при этом могут быть получены температуры свыше 3000 °С. Так как энергия передается заряженными частицами, то она может быть

сконцентрирована только на поверхности испаряемого вещества, в то время как сам испаритель остается при более низкой температуре. Следовательно, взаимодействие между испаряемым веществом и испарителем значительно уменьшается.

В устройствах, основанных на принципе электронной бомбардировки, применяются электронные пушки (1, рис. 97). В качестве источника электронов обычно используют катод из вольфрамовой проволоки, поскольку этот материал сохраняет механическую прочность и форму при высоких температурах, необходимых для получения значительной электронной эмиссии. Срок службы такого катода ограничен возможными реакциями с парами испаряемого материала и катодным распылением, обусловленным бомбардировкой катода положительными ионами высоких энергий. Испарители, в которых ускоряющее поле прикладывается между катодом и испаряемым материалом, называются испарителями с испаряемым анодом (рис. 97). В другом типе испарителей используются электронные пушки с независимыми анодами. Они имеют отдельный анод с отверстием, через который электроны попадают в зону испарения.

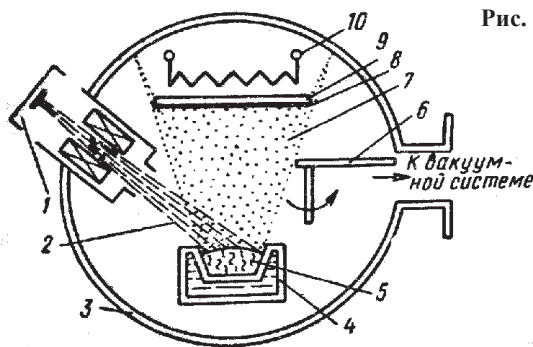


Рис. 97. Конструкция установки электронно-лучевого испарения: 1 – электронная пушка; 2 – электронный пучок; 3 – кожух вакуумной камеры; 4 – водоохлаждаемый тигель; 5 – испаряемый материал; 6 – заслонка испарителя; 7 – поток пара; 8 – напыленный слой; 9 – подложка; 10 – подогреватель подложки

Катодное распыление. Явление катодного распыления обусловлено передачей ускоренным ионом атому мишени энергии, превышающей пороговую энергию смещения (5,6...59,0 эВ), последующим перемещением этого атома в направлении поверхности мишени, вылетом из нее и конденсацией на подложке. Основным механизмом катодного распыления является процесс передачи импульса либо путем непосредственного столкновения ускоренного иона с атомом мишени, либо путем ряда вторичных столкновений первично смещенных атомов. Очевидно, что при нормальном падении ионного пучка на мишень распыление может происходить только при последовательных вторичных столкновениях. Физическое распыление вещества количественно характеризуется коэффициентом распыления K (ат/ион) – числом атомов, выбиваемых из мишени одним падающим на нее ионом.

Наиболее распространенным в настоящее время является магнетронное распыление, в котором скорость нанесения пленок достигает 2 мкм/мин. В магнетронных системах распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа (обычно аргона), образующимися в плазме тлеющего разряда. Высокая скорость распыления достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у поверхности распыляемой мишени с помощью поперечного магнитного поля.

Принцип действия магнетронной распылительной системы (МРС) ясен из рис. 98. Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

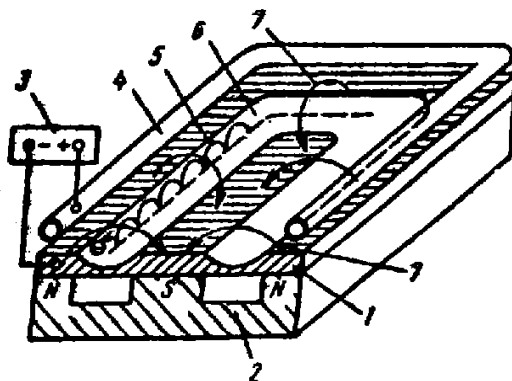


Рис. 98. Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью:

- 1 – скатод (мишень); 2 – магнитная система; 3 – источник питания;
- 4 – анод; 5 – траектория движения электрона; 6 – зона распыления;
- 7 – силовая линия магнитного поля

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (земля) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждается плазма. Наличие замкнутого магнитного поля позволяет локализовать плазму непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны совершают в магнитном поле сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны циклируют до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая энергия электрона, прежде чем он попадет на анод, расходуется на ионизацию и возбуждение, что приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности мишени. Это, в свою очередь, обуславливает увеличение интенсивности ионной бом-

бардировки мишени и значительный рост скорости распыления, а следовательно, и скорости осаждения пленки.

Катодное распыление имеет следующие преимущества перед термическим:

- большая площадь распыления материала, что обеспечивает получение более равномерных по толщине покрытий;
- возможность распыления тугоплавких металлов и сплавов без изменения состава;
- отсутствие разогретых деталей в камере;
- возможность предварительной ионной очистки непосредственно в камере поверхности подложки;
- универсальность метода: могут быть распылены металлы с различными свойствами, например вольфрам и золото;
- возможность получения многослойных пленок последовательным распылением нескольких мишеней;
- безынерционность: распыление материала происходит только при наличии высокого напряжения, ускоряющего ионы, и сразу же прекращается после его снятия;
- возможность точной регулировки толщины пленки изменением напряжения на электродах, временем процесса, а также давлением ионообразующего (обычно инертного) газа.

Недостатки катодного распыления в сравнении с термическим испарением:

- сложные источники питания и конструкция электродов;
- высокие требования к чистоте газов;
- сравнительно низкий вакуум и возможность загрязнения пленок.

В настоящее время существует две модели гетерогенного образования зародышей конденсированной фазы: термодинамическая (макроскопическая) Гиббса–Фольмера и кинетическая (микроскопическая) Френкеля–Родина. Первая исходит из условий термодинамического равновесия в системе пар (газ) – зародыш – подложка. Такой подход оправдан при небольших перенасыщениях пара, когда критический зародыш состоит из большого количества молекул, а следовательно, к нему применимы законы термодинамики. Однако во многих реальных процессах критический зародыш оказывается состоящим всего из одной молекулы. Описывать столь малые агрегаты можно лишь в рамках кинетического подхода.

Глава 7

Общие закономерности технологии интегральных микросхем

Процесс формирования любой ИС состоит из множества этапов, неоднократно повторяющихся на всем пути технологического маршрута. Эти этапы представлены ионной имплантацией, диффузией, эпитаксией, окислением, литографией и травлением. Все они необходимы для создания прецизионно контролируемых примесных областей в полупроводнике, на основе которых формируются отдельные компоненты схем: блок активных (диоды, транзисторы) и пассивных (конденсаторы, резисторы) элементов, а также тонкопленочных покрытий, используемых для коммутации этих компонентов в ИС.

Технологические этапы, выполняющиеся в строго определенной последовательности, составляют общий технологический процесс формирования ИС. Все этапы этого процесса тесно связаны между собой. Взаимосвязь всех технологических этапов требует жесткого выполнения следующего правила: *ни один из этапов установленного технологического процесса нельзя изменять произвольным образом*. Так что попытка внедрения новых материалов в отработанный технологический процесс обязательно нарушает взаимосвязь между его различными этапами и может явиться критическим фактором. На-

пример, получение желаемого профиля распределения примесей требует обязательного учета всех этапов термических обработок, связанных с окислением, диффузией, эпитаксией, геттерированием и оплавлением фосфорно-силикатного стекла. Другой пример. Как известно, скорость окисления зависит от типа проводимости Si, вида примеси, кристаллографической ориентации, поли- или монокристалличности окисляемого слоя и т. д. Поэтому при имплантации примесей через окисные слои необходимо учитывать маскирующие свойства более толстых участков окисных пленок, что требует корректирования процесса имплантации, то есть увеличения ускоряющего напряжения. Поэтому при разработке технологических процессов, использующих новые материалы и операции, установление взаимосвязи между различными этапами представляется весьма важным фактором.

Когда все этапы технологического процесса выполнены, каждая подложка подлежит разделению на чипы с последующей посадкой годных кристаллов на кристаллодержатели, разводкой и герметизацией в корпусах.

7.1. Технология биполярных ИМС

Область применения биполярных ИС прежде всего связывается с быстродействующими запоминающими устройствами и логическими схемами, используемыми в вычислительных системах. Более того, биполярные структуры нашли свое дальнейшее развитие в устройствах интегральной инжекционной логики (I^2L), широко используемой в запоминающих устройствах и логических схемах малой мощности.

Поэтому рассмотрим подробнее особенности и последовательность технологических этапов формирования биполярных ИС.

7.1.1. Формирование активных и пассивных компонентов ИС

Основными активными элементами биполярных ИМС являются кремниевые биполярные транзисторы (БиП-транзисторы), благодаря которым и получили название ИМС этого типа.

Общий вид структуры n - p - n -транзистора биполярной кремниевой ИМС представлен фрагментом а на рис. 99. Этим рисунком наглядно представлена роль скрытого слоя, снижающего рассеиваемую мощность на коллекторе и способствующего более равномерному распределению силовых линий электрического поля.

Наряду с транзисторами, к активным компонентам ИМС относятся и диоды. Они формируются, как правило, в двух вариантах: с низким пробивным напряжением, эквивалентным переходу эмиттер-база стандартного биполярного транзистора, и со средним пробивным напряжением, эквивалентным переходу коллектор-база того же транзистора.

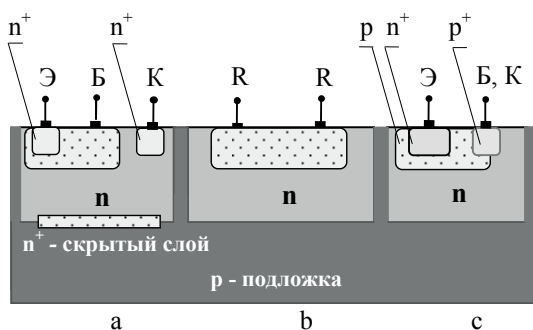


Рис. 99. Структура биполярной кремниевой ИМС: а – биполярный транзистор; б – диффузионный резистор; в – диод, созданный замыканием областей базы и коллектора

Представленный на рис. 99с диод сформирован путем замыкания областей базы и коллектора и изолирован, как и другие компоненты ИМС, р–п-переходом. Видно, что сформированная структура имеет низкое пробивное напряжение. Для создания диода со средним пробивным напряжением следовало на рис. 99а исключить эмиттерную область путём короткого замыкания эмиттера и коллектора.

Рассмотрим теперь пассивные элементы ИМС. Резисторы в полупроводниковых ИМС формируют путем создания высокоомных слоев в толще эпитаксиального слоя (рис. 99b). Если это возможно, резистивный слой формируется одновременно с базой. В противном случае доза имплантируемого легирующего компонента корректируется маскирующими покрытиями заданной толщины, например пленкой диоксида кремния. Эта корректировка, однако, сильно усложняет технологический процесс и удорожает приборы за счет введения дополнительных процессов окисления, фотолитографии, ионной имплантации.

Сопротивление резистора, создаваемого таким образом, зависит от концентрационного профиля примеси, протяженности диффузионной зоны и геометрических размеров диффузионного участка. Для увеличения длины резистивного участка обычно формируют зигзагообразную (плоскоспиральную) структуру.

Конденсаторы в ИМС бывают двух типов:

1. Диффузионный конденсатор (рис. 100), в качестве которого используется емкость р–п-перехода. Варьировать емкость можно изменением как площади р–п-переходов, так и уровня легирования.

2. Тонкопленочный конденсатор (рис. 101), изготавливаемый на специальных участках поверхности кремниевой пластины. Суть процесса формирования емкости заключается в создании n^+ -слоя в пред-

варительно изготовленном изолирующем р-слое. В последнем случае в качестве диэлектрика используется диоксид кремния, полученный термическим окислением или химическим осаждением. Обкладками конденсатора служат сильнолегированный Si и пленка алюминия.

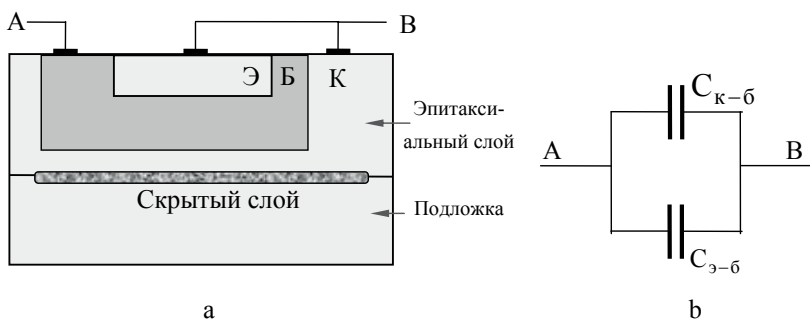


Рис. 100. Структура диффузионного конденсатора (а) и его эквивалентная схема (b) при параллельном их включении

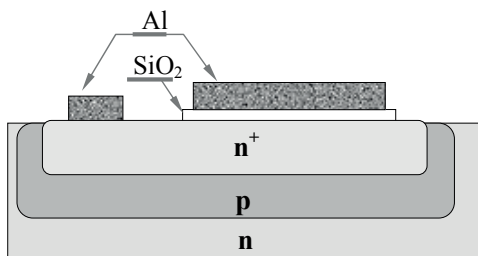


Рис. 101. Пленочный конденсатор типа металл – окисел – полупроводник

При толщине слоя диоксида 0,08 мкм емкость такого конденсатора составляет 0,25 пФ на площади алюминиевой пленки 600 мкм². Максимальное рабочее напряжение соответствует 20 В. Отметим, что на поперечном срезе человеческого волоса (\varnothing 100 мкм, $S = 7850$ мкм²) можно разместить 13 таких конденсаторов.

7.1.2. Пример технологического процесса производства биполярных ИМС

В более ранних технологических схемах электрическая изоляция биполярных ИС основывалась на обратно смещенных р-п-переходах, которые располагались вокруг активных приборов, как это показано на рис. 99 а, с. Этот способ изоляции занимает большие площади в ИС и характеризуется повышенными паразитными емкостями по сравнению с методами изоляции окислом. Несмотря на это, способ изоляции р-п-переходом пока не изжил себя и на сегодняшний день довольно широко применяется в технологической практике.

На рис. 102 приведена схема биполярного п-р-п-транзистора, в котором для изоляции использован толстый слой двуокиси кремния. В качестве исходного материала используют слаболегированные подложки Si р-типа (10^{15} см^{-3}), обычно ориентированные по плоскости (111) или (100).

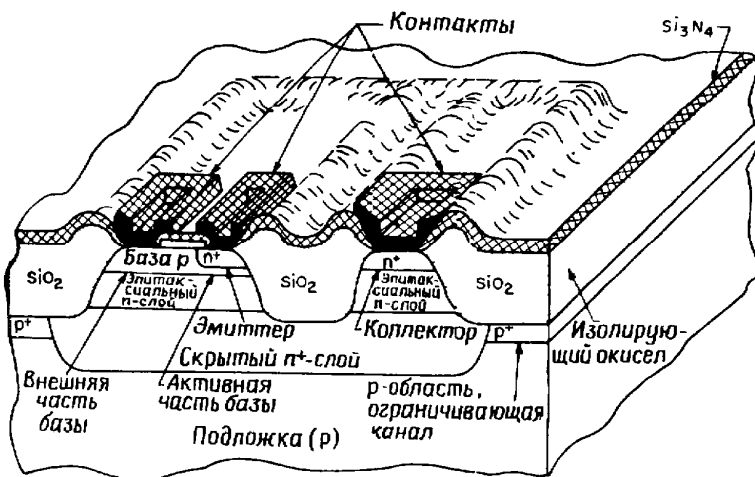


Рис. 102. Трехмерное изображение биполярного транзистора с изоляцией окислом [38]

7.1.3. Формирование коллектора

Методами термического окисления и фотолитографии на Si (рис. 103а) формируются маскирующие покрытия с вытравленными окнами под диффузию скрытых n^+ -слоев, которые являются сильно легированной частью коллектора и предназначены для уменьшения его последовательного сопротивления и электрического соединения высокоомных частей.

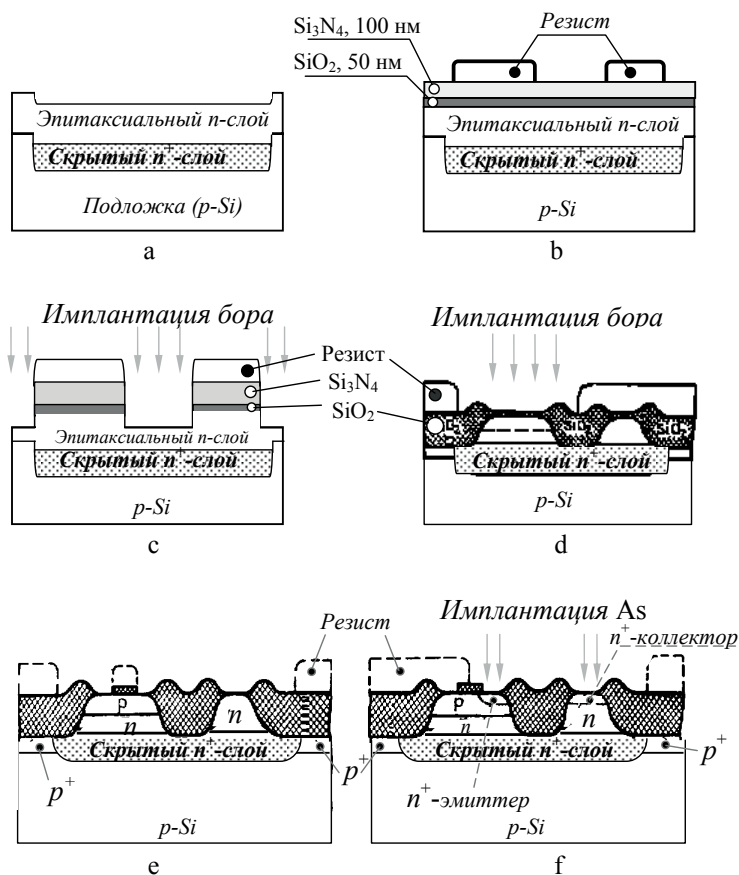


Рис. 103. Поперечное сечение биполярного транзистора на различных этапах его формирования

Поэтому на первом этапе диффузии (загонке) поверхностное сопротивление скрытых слоев необходимо уменьшать до предельно возможных значений. Это осуществляется методом ионной имплантации примеси (мышьяка или сурьмы) через вскрытые окна в окисле.

Затем имплантированный слой с помощью термической обработки в окисляющей атмосфере разгоняется вглубь подложки для расширения легированного профиля и понижения первоначально высокого значения поверхностной концентрации примеси. Типичное поверхностное сопротивление скрытого слоя составляет $15...20 \text{ Ом}/\square^1$. Вследствие разницы в скоростях окисления кремния под маскирующим покрытием и во вскрытых окнах, на поверхности Si формируются ступеньки: скрытые слои оказываются несколько заглубленными по отношению к остальной поверхности подложки.

Затем окисел удаляют со всей поверхности подложки и проводят эпитаксиальное наращивание слоя n-Si (рис. 103а), уровень легирования которого ограничивается $(1...10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Образующаяся по периметру скрытого слоя ступенька (рис. 103а) воспроизводится на поверхности эпитаксиального слоя и служит в качестве метки совмещения при последующих литографических процессах.

Чем слабее легирован эпитаксиальный слой, тем меньшей барьерной емкостью C обладает переход коллектор-база:

$$C = S \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{2} \cdot \frac{q N_a N_d}{(N_a + N_d)} \cdot \frac{1}{(V_k - V_{cm})} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (резкий p-n-переход)}, \quad (7.1)$$

¹ Под поверхностным сопротивлением понимается сопротивление поверхностного слоя толщиной h , имеющего форму квадрата. Сопротивление единицы площади слоя обозначается $\text{Ом}/\square$.

$$C = S \left(\frac{qa (\varepsilon \varepsilon_0)^2}{12 (V_k - V_{cm})} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ (плавный р-п-переход)}. \quad (7.2)$$

Здесь ε – относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_0 – электрическая постоянная, S – площадь р-п-перехода, q – заряд носителей, N_d, N_a – концентрация примеси в n- и р-областях соответственно, $a = \frac{dN}{dx}$ – градиент концентрации примеси в области р-п-перехода, V_k и V_{cm} – контактная разность потенциалов и напряжение смещения.

Барьерная емкость является основной паразитной емкостью, ограничивающей быстродействие биполярных транзисторов. По этой же причине необходимо выращивать достаточно толстые эпитаксиальные слои, чтобы диффундирующая из скрытого слоя примесь не достигла базовой области и тем самым не увеличила бы паразитную емкость коллекторного перехода. Однако слишком низкий уровень легирования эпитаксиального слоя (высокоомный эпитаксиальный слой) очень сложно проконтролировать из-за автолегирования примесью из скрытого слоя через газовую фазу в процессе роста. Кроме того, при высоких значениях коллекторного тока проводимость слаболегированной части эпитаксиального коллектора модулируется коллекторным током, что сопровождается более глубоким проникновением перехода коллектор-база в эпитаксиальный слой, приводя к ухудшению коэффициента усиления и частотных характеристик транзистора. Чтобы избежать эффекта углубления базовой области, уровень легирования коллектора должен быть выше, чем

$$N_d = \frac{j}{qV_s}, \quad (7.3)$$

где j – коллекторная плотность тока; V_s – скорость насыщения ($\sim 10^7$ см/с).

После эпитаксиального роста методом термического окисления выращивают тонкую (50 нм) промежуточную пленку диоксида кремния (рис. 103b), на которую затем осаждают 100-нанометровую пленку нитрида кремния (Si_3N_4). Нитрид кремния устойчивее окисла, поэтому он плохо окисляется, предохраняя тем самым от окисления лежащие под ним слои Si. При этом промежуточная тонкая пленка окисла выступает в роли буферного слоя, предназначенного для защиты кремния от возникновения дефектов, обусловленных упругими напряжениями, в ходе последующего этапа высокотемпературного окисления.

Очередная технологическая операция должна быть связана с созданием изолирующего кольца из обратнo смещённого p–n–перехода и толстого окисного слоя. Для этого определенные участки нитрида кремния защищаются фоторезистом (рис. 103b) и с помощью травления удаляются (рис. 103c):

- слои нитрида кремния;
- промежуточный окисел кремния;
- примерно половина толщины эпитаксиального слоя.

По завершении этих операций проводится ионная имплантация бора в протравленные участки эпитаксиального Si (рис. 103c). Цель этой операции заключается в создании изолирующего кольца (изоляция p–n–переходом), которое после диффузионного отжига пронизывает всю оставшуюся от травления толщину эпитаксиальной пленки, приводя к ее инверсии. Так что замкнутый, сильно легированный участок p⁺-типа простирается от поверхности Si через эпитаксиальный слой n-типа к исходной подложке p-типа. При этом концентрация

р-примеси в подложке под изолирующим кольцом эпитаксиального слоя резко возрастает. Тем самым предотвращается инверсия типа проводимости поверхности слаболегированной р-подложки, что могло бы привести к электрической связи скрытых слоев различных приборов.

Легирование бором среднего участка, разделяющего ещё не созданные высокоомные части коллектора над скрытым слоем, не вносит никаких возмущений, поскольку вся толща оставшегося эпитаксиального слоя на очередном этапе технологического маршрута будет переработана в окисел.

После удаления фоторезиста подложки подвергаются термическому окислению до тех пор, пока весь эпитаксиальный слой, не защищенный нитридом кремния, не превратится в диоксид кремния (рис. 103d). При этом окислению подвергается и небольшая толщина самой подложки. Важно, чтобы толщина выращенного окисла обеспечивала совпадение ее верхней плоскости с поверхностью эпитаксиального кремния, защищенного нитридной пленкой. Это необходимо для уменьшения микрорельефа поверхности. Однако по периметру активных участков кремниевой подложки возникают сложные образования, связанные как с боковым подкислением под пленку нитрида кремния (образования типа «птичий клюв»), так и с ростом окисла в углах вытравленных участков кремния (образования типа «птичья голова»), создающих непланарный микрорельеф поверхности. Это наглядно видно из рис. 103 d–f, где окисные пленки представлены четырьмя птичьими головами с клювами.

Формированием толстого окисного слоя не только завершена электрическая изоляция каждого транзистора интегральной схемы, но и обеспечено разделение высокоомных областей коллектора, элек-

трическая связка которых будет осуществляется через p^+ -скрытый слой. Такое разделение даст в дальнейшем равномерное распределение плотности тока по всей площади коллекторного p - n -перехода. Окончательное же формирование коллектора будет завершено на этапе построения эмиттера и подготовки контактных площадок.

Отметим, что все рассмотренные до этого длительные циклы термообработки проводятся перед формированием активных областей транзистора. За счет этого в дальнейшем удастся избежать слишком глубокой разгонки мелких p - n -переходов, необходимых при производстве ИС.

Теперь, после длительного окисления незащищенных нитридом участков кремния, слой Si_3N_4 может быть удален с сохранением промежуточного окисного слоя.

7.1.4. Формирование базы

Для формирования базовой области p -типа кремниевая пластина может быть вновь окислена, после чего на ее поверхности методом фотолитографии формируется маска (рис. 103d) для ионной имплантации бора в базовую область. В принципе, под базовую диффузию могут быть вскрыты окна в окисной пленке. Однако из-за повышенной дефектности бомбардируемых слоев это требует проведения дополнительного (послеимплантационного) отжига в окисляющей атмосфере.

Имплантация примеси, как это показано на рис. 103d, может быть проведена и через тонкую пленку окисла, скорректированную по толщине первым окислением после снятия пленки Si_3N_4 . Здесь процесс каналирования имплантированных ионов резко ослабевает, в

результате чего и отпадает необходимость в послеимплантационном отжиге.

Очередной этап технологического маршрута (рис. 103е) связан со вскрытием в окисной плёнке контактных окон к намеченным областям базы, эмиттера и коллектора. Эта операция осуществляется одновременно, при использовании одного шаблона.

База является связующим звеном между эмиттером и коллектором. Поэтому от уровня легирования и характера распределения примеси в этой области сильно зависят электрические характеристики полупроводникового прибора. При этом суммарный заряд базовой области может быть оценен по числу Гумеля, под которым подразумевается количество примеси в соответствующей области, отнесенное к единице ее площади:

$$Q_b = q \int_0^W N(x) dx, \quad (7.4)$$

где W – ширина базы.

Более того, протяженность эмиттерной, коллекторной и базовой областей (рис. 104) ограничивается областями пространственных зарядов, а не эмиттерно-базовых и коллекторно-базовых р–п-переходов.

В высокочастотных биполярных транзисторах базовая область легируется таким образом, чтобы концентрация электрически активной примеси уменьшалась в направлении от эмиттера к коллектору (рис. 104). Такой профиль распределения примеси приводит к созданию встроенного электрического поля, облегчающего перенос неосновных носителей заряда через базовую область.

На практике используются три основные схемы включения транзисторов в ИМС (рис. 105):

- схема с общей базой (ОБ), где база является общей точкой входа и выхода;
- схема с общим эмиттером (ОЭ);
- схема с общим коллектором (ОК).

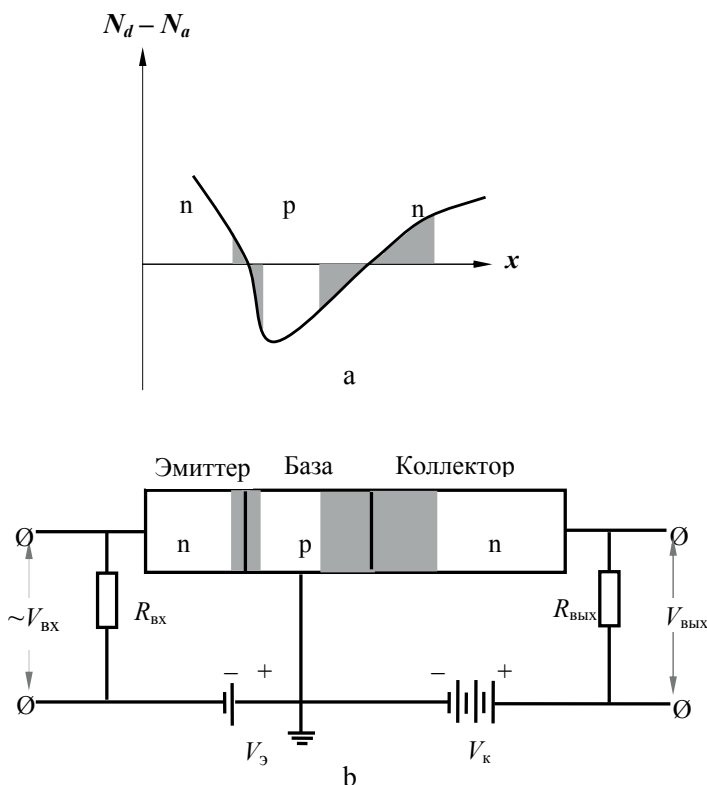


Рис. 104. Профиль легирования транзистора с градиентом концентрации примеси в базе (а) и область пространственного заряда (б) биполярного транзистора, включённого по схеме с общей базой. $N = N_d - N_a$ – концентрация электрически активной примеси

Наиболее распространенной является схема с общим эмиттером, так как в этом случае достигается эффект усиления по току и мощно-

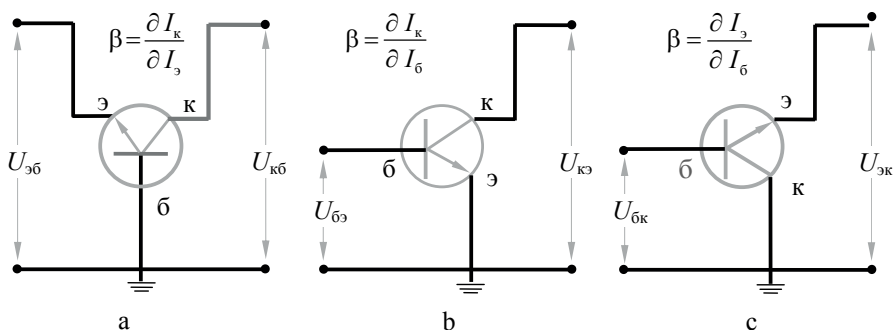


Рис. 105. Схемы включения п–р–п-транзистора: а – схема с общей базой; б – схема с общим эмиттером; с – схема с общим коллектором

сти. При этом коэффициент усиления по току представляет собой отношение изменения тока коллектора $dI_{\text{к}}$ к вызвавшему его изменению тока базы $dI_{\text{б}}$ при постоянном напряжении на коллекторе:

$$\beta = \left(\frac{I_{\text{к}}}{I_{\text{б}}} \right)_{U_{\text{к}}} \quad (7.5)$$

и составляет десятки единиц, как и в схемах с общим коллектором. Более низкому суммарному заряду области активной базы (низкое число Гумеля), следовательно и $I_{\text{к}}$, соответствует более высокий коэффициент усиления по току. Для обычно используемых базовых областей число Гумеля лежит в пределах $(1 \dots 10) \cdot 10^{12} \text{ 1/см}^2$.

Однако если заряд в базовой области слишком мал, то невозможно поддержать необходимое напряжение обратного смещения на коллекторно-базовом и (или) эмиттерно-базовом переходах, что приводит к возникновению нежелательного тока прокола базы за счет смыкания областей эмиттера и коллектора.

Чем уже базовая область, тем короче время диффузии неосновных носителей заряда через нее. В тех случаях, когда базовая область для улучшения характеристик транзистора делается более узкой, необходимо повысить уровень ее легирования для предотвращения прокола базы при смыкании обедненных областей переходов эмиттер-база и база-коллектор.

Внешний участок области базы должен легироваться таким образом, чтобы уменьшить последовательное сопротивление между контактом к базе и активной областью базы. Однако если эту часть базовой области легировать слишком сильно, то возникающая на границе эмиттерного кармана с сильно легированным участком базы слишком высокая паразитная емкость эмиттерно-базового перехода может привести к значительному снижению обратных пробивных напряжений этого перехода.

7.1.5. Формирование эмиттера

Формирование транзисторной структуры в рассматриваемых ИС должно быть завершено созданием эмиттерных и достройкой сильно легированных коллекторных n - и базовых p -областей (рис. 103f).

Эмиттерная область транзистора создается имплантацией в p -слой донорной (As) примеси через расположенное с правой стороны окошечко. В рассматриваемом варианте имплантация мышьяка происходит одновременно в область эмиттерного и коллекторного контактов.

Однако для этого необходимо удалить показанный на рис. 103e фоторезист, нанести новый слой резиста и, используя фотошаблон следующего уровня, защитить базовый контакт от проникновения имплантируемой донорной примеси (рис. 103f). Эта защита ненадежна

на для ионов большой энергии, в то время как соответствующий слой окисла дал бы желаемый результат. Но этот путь оказывается нерациональным, поскольку вводит дополнительный высокотемпературный процесс, размывающий любой диффузионный фронт.

Использование фоторезиста в качестве маски допустимо лишь при имплантации ионов с малой энергией. Для обеспечения необходимого уровня легирования доза имплантации должна быть большой.

Очевидно, что подвергаемая ионной имплантации площадь эмиттера определяется размером вскрытого в окисле окна на поверхности немаскированной фоторезистом базовой области (рис. 103f).

Для обеспечения высокого коэффициента усиления по току и небольшого сопротивления эмиттера, эмиттерная область транзистора должна быть сильно легирована. Действительно, в эмиттерной области толщиной 0,5 мкм при типичном уровне легирования $(N_d - N_a) = 2 \cdot 10^{20} \text{ 1/см}^3$ сосредоточен суммарный заряд $Q_3 = 10^{16} \text{ 1/см}^2$, определяемый произведением этих величин. Напомним, что общий заряд активной части базовой области обычно равен $Q_6 = 10^{12} \text{ 1/см}^2$. Так как коэффициенты усиления по току с ОЭ и ОК практически равны:

$$\beta_{\text{ос}} = \frac{\partial I_{\text{к}}}{\partial I_{\text{б}}}; \quad \beta_{\text{ок}} = \frac{\partial I_{\text{э}}}{\partial I_{\text{б}}} \approx \frac{\partial (I_{\text{к}} + I_{\text{б}})}{\partial I_{\text{б}}} = (\beta_{\text{ос}} + 1), \quad (7.6)$$

то коэффициент усиления по току такого транзистора, включенного по схеме с общим эмиттером, мог бы составить $\beta_{\text{ос}} = \beta_{\text{ок}} = Q_3 / Q_6 = 10^4$. Однако на практике такие величины не наблюдаются, поскольку в реальной ситуации оказывает негативное влияние сужение ширины запрещенной зоны сильно легированного полупроводника и ударная оже-рекомбинация электронов.

Область эмиттера не должна быть чрезмерно протяженной, поскольку в противном случае фиксируются плавные концентрацион-

ные профили, характеризующиеся пониженной концентрацией суммарного заряда в активной области эмиттера, контактирующего с базой. Очень резкие и мелкие профили легирования эмиттерных областей, как отмечалось выше, можно получить при использовании в качестве легирующей примеси As, поскольку его коэффициент диффузии сильно зависит от концентрации.

Однако для мелких эмиттерных областей существенно возрастает роль контактирующего материала и способа его создания. Эту роль проще всего оценивать по коэффициенту усиления по току в схемах с ОЭ при заданном и одинаковом для всех контактирующих материалов уровне инжекции¹ $U_{бэ}$.

Дело в том, что при заданном уровне инжекции $U_{бэ}$ и неизменном коллекторном токе I_k коэффициент усиления по току, в силу уравнения (7.6), однозначно определяется током базы, инжектирующим неравновесные носители заряда (дырки) в эмиттерную область. Они рекомбинируют с основными носителями заряда (электронами) этой области, в результате чего в эмиттере устанавливается некоторый градиент дырок, концентрация которых падает при удалении от эмиттерно-базового перехода в направлении контактной площадки. Следовательно, градиент концентрации дырок в эмиттере определяет величину тока базы и коэффициент усиления по току.

7.1.6. Подготовка контактных площадок

В дальнейшем выбранный вариант технологического цикла может быть связан с достройкой уже рассмотренных и почти сформиро-

¹ Повышение концентрации неосновных носителей в n- и p-областях полупроводника под действием внешнего приложенного электрического поля получило название инжекции неосновных носителей заряда.

ванных коллекторных и базовых областей (рис. 103f). Эта достройка связана с введением дополнительной операции по локальной ионной имплантации фосфора в область коллекторного контакта (p^+ -коллектор). Фосфор, проникая в эпитаксиальный слой, снижает вертикальную составляющую сопротивления коллектора.

Кроме того, локальная имплантация примеси с высокой дозой имплантированных ионов может быть проведена во внешние области базы для того, чтобы снизить контактное сопротивление базы и уменьшить горизонтальное сопротивление базовой области на внешнем участке. При этом эмиттерный и коллекторный контакты должны быть защищены маской из фоторезиста. Обычно эта часть внешнего базового слоя может иметь поверхностное сопротивление от 50 до 200 Ом/□.

После ионной имплантации эмиттерной области примесь разгоняется на желаемую глубину в почти инертной атмосфере. В результате на поверхности контактных областей к эмиттеру, базе и коллектору образуется очень тонкая пленка окисла, которая легко удаляется в разбавленном растворе HF. При этом толщина более толстых слоев диоксида практически не изменяется, и они не теряют своих функциональных свойств.

После удаления с контактных областей тонкого слоя окисла, на поверхность подложки можно нанести слой Si_3N_4 . Этот слой защищает поверхность прибора от попадания таких подвижных ионов, как ионы натрия, которые могут диффундировать сквозь пленку диоксида, приводя к возникновению токов утечки p - n -переходов и инверсии типа проводимости поверхности. В этом герметизирующем слое нитрида кремния окна для формирования контактов могут быть вскрыты с использованием еще одного процесса фотолитографии или с приме-

нением самосовмещения. Сущность этого термина будет ясна из следующего примера.

При электрохимической анодной поляризации Si (анодировании) в местах непосредственного контакта Si_3N_4 с полупроводником происходит превращение нитрида в диоксид. При этом расположенный на поверхности окисного слоя Si_3N_4 остается неизменным. Анодированный окисел удаляется в разбавленном растворе плавиковой кислоты. Оставшийся нитрид кремния при этом остается в неприкосновенности, а вскрытые окна оказываются точно совмещёнными с контактными областями эмиттера, базы и коллектора (рис. 103f).

На заключительном этапе происходит осаждение слоя металлизации и формирование топологического рисунка, как это показано на рис. 102. Для металлизации могут быть использованы различные металлы и интерметаллиды.

7.1.7. Токи утечки между коллектором и эмиттером

Одним из наиболее сильных факторов, ограничивающих выход годных ИМС, является возникновение тока утечки между эмиттером и коллектором. Чаще всего кристаллографический дефект, появившийся в эмиттерной области только одного транзистора биполярной ИС, приводит к отказу всей схемы. Такой вид отказа наблюдается только у биполярных схем и не свойственен МОП ИС. Поэтому процент выхода годных МОП ИС выше, чем у биполярных ИС.

На рис. 106а приведено схематическое изображение структуры идеального биполярного транзистора и его вольт-амперные характеристики (ВАХ). Эмиттер и коллектор такого прибора изолированы, и при нулевом токе базы ток коллектора пренебрежимо мал.

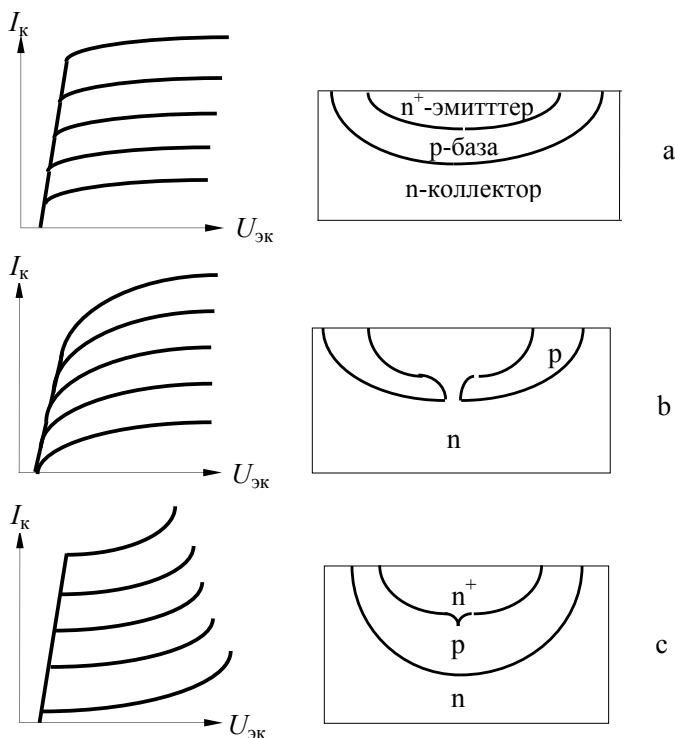


Рис. 106. Зависимость тока коллектора от напряжения эмиттер-коллектор для пяти уровней тока базы биполярных n - p - n -транзисторов и схематический разрез структуры этих приборов: а – идеальный случай; б – эмиттерно-коллекторная трубка; с – несквозная эмиттерно-коллекторная трубка

На рис. 106b показан транзистор, эмиттер и коллектор которого закорочены. Видно, что эмиттер пронизывает базовую область на локальном участке в месте так называемой эмиттерно-коллекторной трубки. Это приводит к возникновению эффективной связи между коллектором и эмиттером. При нулевом токе базы ток коллектора может составлять несколько миллиампер при напряжении между коллектором и эмиттером порядка нескольких вольт. На рис. 106с показан эффект

частичного закорачивания эмиттера и коллектора. Примесь, легирующая область эмиттера, частично проникает в базу. Это способствует тому, что при низких напряжениях $V_{кэ}$ между коллектором и эмиттером возникает ток прокола базовой области.

Эмиттерно-коллекторные трубки образуются в основном за счет локально-ускоренной диффузии эмиттерной примеси вблизи таких кристаллографических дефектов, как дислокации. Для структур с узкой базовой областью и мелким эмиттером проблема шунтирования коллектора и эмиттера становится особенно острой, поскольку узкая базовая область закорачивается легче, а мелкие эмиттеры более чувствительны к поверхностным дефектам.

Окислительные дефекты упаковки (ОДУ) идентифицируются с кристаллографическими дефектами, возникающими в кремнии во время окисления. Если ОДУ возникают в активной области эмиттера, то они могут привести к возникновению короткого замыкания эмиттера и коллектора. Однако, как показали специальные исследования, эти дефекты полностью ликвидируются, а их образование прекращается, если надлежащим образом выбрать температуру окисления и ориентацию подложки.

Другим типом дефектов кристаллической структуры являются скользящие дислокации, которые возникают за счет термических градиентов в подложке в процессе эпитаксиального роста. Они также могут быть ликвидированы улучшением процесса эпитаксиального роста.

Источником дислокаций служит и процесс локального окисления Si. Следует отметить, что более толстым промежуточным окислам и более тонким осажденным слоям нитрида кремния отвечает меньшая вероятность возникновения дислокаций в кремнии в ходе

глубокого локального окисления. К сожалению, корректирование толщины диэлектриков с целью уменьшения плотности структурных дефектов приводит к увеличению бокового подкисления с образованием «птичьего клюва».

7.1.8. Основные варианты электрической изоляции в технологии ИМС

Основной тенденцией развития ИС является повышение степени интеграции, плотности компоновки элементов и быстродействия. В решении этих задач, помимо уменьшения размеров элементов, определяющую роль играет разработка методов их изоляции, позволяющих существенно уменьшить размеры изолирующих областей и электрическую связь между элементами. Необходимость более пристального внимания к этому вопросу продиктована также тем, что качество и процент выхода годных полупроводниковых ИМС в значительной мере определяются совершенством методов изоляции.

7.1.8.1. Изоляция обратносмещенным р–n-переходом

Пример изоляции интегрального n–p–n-транзистора обратносмещенным p–n-переходом приведен на рис. 107 а–d. Из-за простоты технологичности процесса, а также малой стоимости изготовления изделий этот вариант относится к наиболее распространенным методам изоляции.

При реализации этого метода применяется кремниевая пластина p-типа (10 Ом·см) с эпитаксиальным n^+ -слоем (0,1...2,5 Ом·см, толщина 5...15 мкм) и скрытым n-слоем (толщина 7...8 мкм, поверхностное сопротивление слоя 10...75 Ом/□).

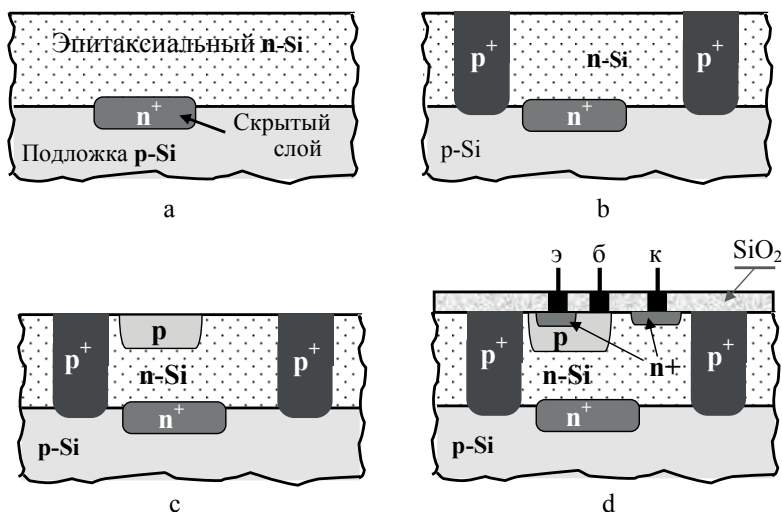


Рис. 107. Схема изготовления биполярных ИМС с изоляцией обратносмещенным $p\text{-}n$ -переходом: а – осаждение эпитаксиального n -слоя на p -подложке со скрытым n^+ -слоем; б – формирование n -областей («карманов») методом изолирующей диффузии; в – базовая диффузия; д – схематическое изображение биполярного $n\text{-p-n}$ -транзистора после совмещенной эмитерной и коллекторной диффузии (n^+ -области), подготовки контактных площадок и коммутации контактов

Легирующая примесь для скрытых n^+ -областей должна иметь высокую растворимость в кремнии при малой глубине диффузии. Поверхностная концентрация скрытого слоя не должна быть слишком высокой, так как это увеличивает диффузию в растущий эпитаксиальный слой, а также механические напряжения и плотность дислокаций, вызванные несоответствием атомных радиусов кремния и примеси. В связи с этим для получения скрытого n^+ -слоя применяют сурьму и мышьяк, которые имеют меньшие, чем фосфор, коэффициенты диффузии. Однако при использовании мышьяка в скрытых слоях наблюдается большое количество дефектов. Поэтому для создания высоко-

вольтных биполярных микросхем скрытые слои легируют преимущественно сурьмой.

Изолирующий р-п-переход (рис. 107 б-d) создается диффузией акцепторной примеси на глубину, обеспечивающую смыкание диффузионной p^+ -области с р-подложкой. Таким образом, происходит разделение эпитаксиального п-слоя на отдельные, изолированные друг от друга п-области («карманы») в которых и создаются потом транзисторы. Эти области будут электрически изолированы только в том случае, если образовавшиеся р-п-реходы имеют обратное включение. Это достигается, если потенциал подложки п-р-п-транзистора будет наименьшим из потенциалов точек структуры. В этом случае обратный ток через р-п-переход незначителен и практически исключается связь между п-областями («карманами») соседних транзисторов.

Очевидно, что плотность элементов ИС зависит от размеров разделительных диффузионных р-областей. Размер этих областей, то есть расстояние между двумя изолирующими р-п-переходами, определяется размером вскрытого окна в маскирующей пленке SiO_2 и глубиной боковой диффузии, примерно равной толщине эпитаксиального слоя. В простых ИС это расстояние составляет 35...40 мкм при толщине слоя ~10 мкм и ширине окна 10 мкм.

Таким образом, в биполярных ИМС большая часть площади кристалла занята изолирующими диффузионными областями. Площадь областей дополнительно возрастает за счет допусков на процессы совмещения при фотолитографических процессах и допусков на боковую диффузию под края маски. Все это усугубляется использованием в некоторых случаях большой толщины (5...10 мкм) эпитаксиальных слоев. Поэтому на современном этапе развития микроэлек-

троники возможности рассматриваемого метода практически полностью исчерпаны.

При его реализации не удастся избавиться от таких недостатков, как наличие больших паразитных емкостей, значительных токов утечки, возникновение структур паразитных транзисторов¹, низкой радиационной стойкости.

Совершенствование технологии эпитаксиального наращивания, в частности подавление автолегирования и уменьшение скорости диффузии примеси из скрытого слоя, привело к возможности существенного снижения толщины эпитаксиальных слоев до 1...2 мкм, что не только позволило повысить плотность элементов при изоляции р-п-переходом, но и привело к созданию новых методов изоляции.

К таким методам следует отнести коллекторную изолирующую диффузию (КИД), которую удалось реализовать после появления возможности наращивания тонких (1...2 мкм) эпитаксиальных слоев. При реализации КИД экономится значительная часть площади кристаллов, так что применяемые здесь технологические приемы формирования транзисторных структур представляют собой практический подход к созданию БИС. Более того, в технологии биполярных ИМС с коллекторной изолирующей диффузией требуется всего пять фотолитографических операций вместо девяти в технологии обычных бип-ИМС. Из-за меньшего числа технологических операций значительно повышается выход годных изделий.

КИД-процесс (рис. 108) начинается с формирования сильно легированного n^+ -скрытого слоя в р-подложке под каждым транзистором, диодом и резистором. Потом сверху наращивается высокоомный

¹ Имеется в виду реализация условий, при которых диод и изолирующий р-п-переход начинают функционировать как транзистор.

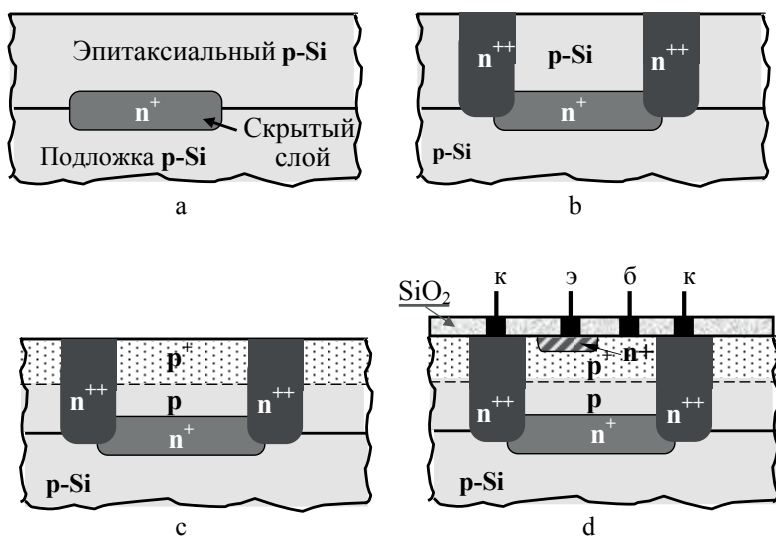


Рис. 108. Иллюстрация метода коллекторной изолирующей диффузии (КИД-метод): а – осаждение эпитаксиального р-слоя на р-подложке со скрытым n⁺-слоем; б – формирование р-областей («карманов») методом изолирующей диффузии; в – базовая р⁺-диффузия (проводится без SiO₂-маски); г – эмиттерная диффузия донорной примеси (n⁺-область) с последующим вскрытием контактных окон и созданием металлизации

р-эпитаксиальный слой толщиной 1,5 мкм того же типа проводимости, что и подложка (рис. 108а). Уровень легирования и толщина эпитаксиального слоя подбираются с учетом необходимых пробивных напряжений.

Затем через р-слой с помощью маски¹ проводится сквозная диффузия n⁺⁺-примеси до контакта со скрытым слоем по всему его периметру (рис. 108б). Этот приём позволяет не только обеспечить изоляцию р–п-переходом, но и ограничить пока еще не сформированные базовые и резисторные области.

¹ При сокращённом описании этого процесса не рассматриваются этапы формирования масок из SiO₂, предусматривающих окисление и фотолитографию.

После изолирующей диффузии снимается маска и проводится очередная диффузия (без маски) для формирования тонкого легированного p^+ -слоя по всей поверхности пластины (рис. 108с). Уровень легирования этого слоя определяется значениями сопротивлений резисторов в готовых ИМС.

На пятом (заключительном) этапе формируется эмиттер транзистора с помощью неглубокой диффузии n -примеси в легированный p^+ -слой (рис. 108d).

В отличие от МОП, в КИД-технологии применяются только термически выращенные оксиды. Поэтому в них практически отсутствуют поры. Кроме того, эти оксиды, играющие роль маски при неглубокой эмиттерной диффузии, имеют небольшую толщину, порядка 150 нм, по сравнению с толщиной 1 мкм в МОП-ИМС.

Поскольку выход годных изделий в немалой степени зависит от качества оксида, то отмеченные преимущества позволяют надеяться, что КИД-ИМС станет конкурентоспособной МОП-ИМС.

7.1.8.2. Изоляция ИМС диэлектрическим слоем

Изоляция диэлектрическими пленками может быть реализована различными технологическими методами. В настоящее время одним из основных методов создания оксидной диэлектрической изоляции является ЭПИК-процесс (рис. 109), сущность которого заключается в следующем.

На исходной пластине n -кремния выращивается эпитаксиальный p^+ -слой (рис. 109а), затем наносится маска (рис. 109b) и с помощью анизотропного (селективного) травления формируются V-образные канавки глубиной 20...30 мкм. Рельефная поверхность затем термически окисляется, в результате чего на поверхности Si получается

Именно поэтому в подобных процессах используют пластины Si, ориентированные в плоскости (100). При этом необходимо помнить, что границы окон в пленке SiO₂ следует располагать по направлению пересечения плоскостей (111) с поверхностью, то есть по направлению [110].

На очередном (третьем) технологическом этапе на сформированную поверхность SiO₂ стандартными методами эпитаксиального наращивания наносится слой поликристаллического кремния толщиной 200...250 мкм (рис. 109d). Затем исходный монокристалл кремния (подложка) сошлифовывается до тех пор, пока не вскрыется дно вытравленных меза-канавок (рис. 109e).

Таким образом, в поликристаллическом кремнии образуются изолированные друг от друга слоем диоксида монокристаллические области исходного Si. В дальнейшем в этих областях создаются элементы ИС (рис. 109f).

Существенным недостатком этого метода изоляции является необходимость прецизионной шлифовки. Иногда на слой SiO₂ наносится пленка нитрида кремния. Его высокая твердость улучшает точность контроля процесса шлифовки, поскольку ее скорость резко снижается с момента вскрытия Si₃N₄.

Еще одним недостатком ЭПИК-процесса является прогиб пластин после таких высокотемпературных обработок, как окисление и выращивание поликремния. Он приводит к тому, что после шлифовки отдельные области исходного монокристалла имеют значительный разброс по толщине.

7.1.8.3. Комбинированная изоляция

При таком варианте изоляция на поверхности прямоугольных или V-образных канавок осуществляется слоем SiO_2 , а изоляция р–п-переходом выполняется внизу структуры. Сравнение различных способов изоляции приведено в табл. 12.

Таблица 12

Сравнение основных способов изоляции в технологии ИМС

Наименование способа	Достоинства	Недостатки
Изоляция р–п-переходом	– технологически простая и дешевая технология	– наличие больших паразитных емкостей и токов утечки; – возникновение структур паразитных транзисторов; – завышенная потребность в площадях при изоляции отдельных областей
Изоляция диэлектрическими слоями	– меньше паразитные емкости и токи утечки; – более высокое пробивное напряжение	– затрудненный теплоотвод; – технологически более сложен; – более высокая стоимость процесса
Комбинированная изоляция	– уменьшаются паразитные емкости и токи утечки; – хорошие условия для теплоотвода; – наиболее перспективна для получения высоких плотностей компоновки элементов	– сложная практическая реализация; – дороговизна технологического процесса

Таким образом, комбинированная изоляция элементов совмещает преимущества планарной и меза-технологии: она позволяет избежать неоднородности электрического поля на периферии р–п-перехода, снизить паразитные емкости между активными областями структуры, повысить качество изоляции и степень интеграции ИМС.

7.2. Технологические особенности формирования МДП-структур и ИМС на их основе

Все большую роль в современных ИМС высокой степени интеграции играют МДП-структуры. Благодаря отсутствию специально создаваемых изолирующих переходов площадь МДП-транзистора намного меньше площади, занимаемой на подложке биполярным «со-братом» такой же мощности. Кроме этого, при создании полевого транзистора нет необходимости формировать внутри коллекторной эмиттерную и тонкую базовую области, что значительно упрощает технологическую цепочку производства ИМС в целом. Еще одним существенным преимуществом полевых транзисторов является их предельно малая энергоемкость: токи, протекающие во входной цепи такого усилителя, сравнимы с токами насыщения закрытого р–п-перехода. Все вышеперечисленное позволяет значительно повысить уровень интеграции ИМС при использовании МДП-структур по сравнению с биполярными ИМС.

Перспективу использования полевых транзисторов в современных ИМС предопределяет также их высокое входное сопротивление и хорошие шумовые характеристики. Перед рассмотрением технологических особенностей изготовления МДП-структур остановимся кратко на принципах работы полевого транзистора.

7.2.1. Физика работы МДП-транзисторов

Физика работы полевых транзисторов основана на эффекте поля, то есть влиянии внешнего электрического поля на электропроводность полупроводника. Для управления током в полевых транзисторах используется зависимость электрического сопротивления токопроводящего слоя полупроводника от напряженности поперечного электрического поля.

Рассмотрим устройство и принцип работы МДП-транзисторов на примере транзистора с индуцированным n-каналом¹, изображенного на рис. 110.

При отсутствии напряжения на затворе², когда канал отсутствует, сопротивление между истоком и стоком³, определяемое двумя включенными навстречу друг другу p-n-переходами, оказывается очень высоким. При некотором положительном напряжении в полупроводнике возникает сильное поперечное электрическое поле. Оно теснит дырки от поверхности, образуя обедненную зону, и

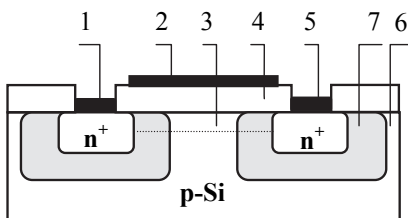


Рис. 110. Полевой транзистор с индуцированным n-каналом: 1 – исток; 2 – затвор; 3 – канал; 4 – подзатворный диэлектрик; 5 – сток; 6 – подложка; 7 – ОПЗ

¹ Слой полупроводника, в котором регулируется поток носителей заряда, называется каналом.

² Затвором называется расположенный над каналом электрод, с помощью которого создается управляющее электрическое поле. Затвор, как правило, электрически изолирован от канала.

³ Исток и сток – сильнолегированные области, с помощью которых канал включается в цепь управляемого тока. Через исток в канал попадают основные носители.

притягивает неосновные носители из подложки, в результате чего увеличивается концентрация электронов в приповерхностном слое полупроводника. При некотором критическом значении затворного напряжения реализуется условие инверсии – уровень Ферми пересекает собственный уровень Ферми, и в приповерхностной области появляется тонкий ($0,1 \dots 0,3$ мкм) слой с отличным от подложки типом проводимости. Такой слой называется индуцированным каналом, который в случае, изображенном на рис. 110, имеет n-тип проводимости, а структура называется n-канальной. Повышение положительного напряжения на затворе способствует росту проводимости канала, что и обеспечивает полевое управление выходным током транзистора.

Существуют полевые транзисторы с индуцированным, встроенным каналом, а также с управляющим p–n-переходом. В последнем случае роль канала выполняет тонкий слой полупроводника, изолированный от находящегося над ним затвора p–n-переходом. Прикладывая к затвору обратное или прямое напряжение, можно изменять ОПЗ p–n-перехода. При этом ОПЗ, проникая на большую или меньшую глубину в канал, изменяет его действующую толщину и, следовательно, его электрическую проводимость. В результате будет изменяться величина тока, протекающего по каналу.

Рассмотрим далее технологию изготовления различных МДП-структур.

7.2.2. Базовый технологический процесс формирования МДП-ИМС

Несмотря на большое число технологических методов изготовления МДП-ИМС, базовой технологией остается процесс изготовле-

ния МОП-ИМС с каналами n- и p-типа¹. В этой технологии для формирования заданной структуры используются те же физико-химические процессы, что и в технологии биполярных ИМС.

Рассмотрим технологический процесс формирования интегрального МОП-транзистора с индуцированным p-каналом.

Для формирования структуры используются пластины кремния диаметром 50...250 мм. После тщательной обработки на поверхности пластины формируется слой окисла, толщина которого (0,1...0,5 мкм) выбирается в зависимости от условий последующих диффузионных отжигов (1, рис. 111).

После выращивания слоя окисла проводится первая фотолитография (2, рис. 111), формирующая диффузионный барьер, а затем диффузия, определяющая области стока и истока (3, рис. 111). Акцепторные области формируются при 1000...1100 °С. В качестве источника бора, как правило, используется диборан (B_2H_6) либо галогениды бора (BCl_3 , BBr_3). В последнем случае, во избежание травления поверхности кремния галогенидами бора, применяется окислительная диффузия. Первая стадия – предварительная диффузия (загонка) – осуществляется из тонкого стекловидного слоя окислов кремния и бора ($SiO_2 \cdot B_2O_3$). Собственно диффузия (разгонка), как правило, совмещается с выращиванием защитного слоя окисла. Если используется диффузия из твердотельного источника, то источник диффузанта наносится в виде пасты или суспензии на всю пластину, и диффузия осуществляется через окна для стока и истока. Полученный слой диоксида служит маской для последующей фотолитографии. При ис-

¹ Речь идет о структурах типа металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-транзистор), где в качестве диэлектрика используется оксид кремния (МОП-транзистор).

пользовании диборана необходимо дополнительное высокотемпературное окисление под вторую фотолитографию.

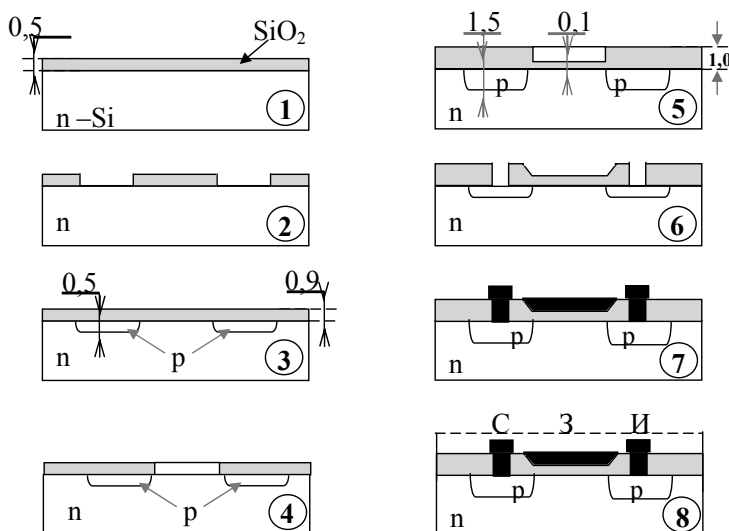


Рис. 111. Последовательность технологических операций при производстве р-канальных МДП-ИМС с алюминиевыми затворами:

1 – окисление кремниевой пластины n-типа; 2 – фотолитография для вскрытия окон под области стоков, истоков и диффузионных шин;
3 – локальная загонка примеси р-типа в поверхностную область будущих стоков и истоков методом ионного легирования и второе окисление с одновременной разгонкой примеси; 4 – фотолитография для удаления окисла с подзатворных областей; 5 – формирование подзатворного диэлектрика окислением в сухом кислороде и дополнительная разгонка примеси в областях стоков и истоков; 6 – фотолитография для вскрытия окон под контакты к областям стока, истока и диффузионным шинам;
7 – нанесение пленки алюминия и фотолитография для создания рисунка разводки; 8 – нанесение пассивирующего слоя ФСС (фосфорно силикатное стекло) с последующим фотолитографическим вскрытием окон над контактными площадками и областями скрайбирования

Вторая фотолитография и травление оксида проводятся для создания области затвора (4, рис. 111). Эта операция требует тщательно-

го совмещения с диффузионными областями стока и истока. Допуск на несовмещенность определяется величиной перекрытия затвором областей стока и истока и боковой диффузии из этих областей в дальнейших высокотемпературных операциях.

Жесткие требования накладываются также и на последующую операцию по снятию окисла. Травление проводят, избегая образования клина на краях слоя оксида после травления. Это необходимо для формирования затвора заданных размеров.

После выполнения описанных технологических процессов производят формирование подзатворного диэлектрика (5, рис. 111). Диэлектриком затвора в базовом технологическом процессе служит слой термически выращенного диоксида кремния. Наличие в нем примесей и дефектов может привести к нестабильности объемной и поверхностной плотности заряда, пробивного напряжения и диэлектрической проницаемости. Поэтому к качеству подзатворного диэлектрика, от которого зависят основные параметры МОП-структур, накладываются очень жесткие требования.

Формирование окисла под затвором является последним высокотемпературным процессом. Поэтому после его завершения окончательно формируются области стока и истока (5, рис. 111).

Третья фотолитография проводится для вскрытия окон под контакты к областям стока и истока (6, рис. 111). После этого пластина металлизруется алюминием (реже молибденом) толщиной до 1 мкм, и в местах соединения с кремнием образуются омические контакты (7, рис. 111).

Следующая операция заключается в нанесении пассивирующего слоя, например ФСС (фосфорно-силикатное стекло), с последующим фотолитографическим вскрытием окон над контактными площадками и областями скрайбирования (8, рис. 111).

Четвертая фотолитография необходима для создания заданного рисунка коммутации изготавливаемого МОП-прибора. От точности, разрешающей способности и тщательности проведения последней операции зависит плотность упаковки элементов МОП-БИС, а также деградационная стойкость слоев металлизации. Формирование как гибких, так и жестких контактов относится к процессам монтажа и сборки.

Рассмотренная технология МОП-СБИС позволяет получать активные структуры со следующими характеристиками: минимальная эффективная длина канала 5...10 мкм; пробивное напряжение р-п-переходов ~30 В; поверхностное сопротивление диффузионных областей $R_S = 50...100 \text{ Ом}/\square$.

Очевидный недостаток базовой технологии с оксидным диэлектриком – значительное перекрытие электродом затвора областей стока и истока. Это вызывает существенное увеличение емкостей обратной связи затвор-сток и затвор-исток и снижение быстродействия схем. Поэтому существует несколько модификаций базовой технологии, повышающих качество МОП-структур. Остановимся на некоторых из них.

7.2.3. Толстооксидные МОП-ИМС

Рассмотрим наиболее простой типовой процесс изготовления микросхем с металлическим затвором на базе толстой пленки окисла. Эта технология уменьшает паразитные емкости, а также дает некоторые другие преимущества перед тонкопленочной базовой технологией.

Проанализируем технологический маршрут изготовления МОП-структуры с р-каналом. Первоначальная подготовка и обработка подложек осуществляются по стандартной планарной технологии полупроводниковых приборов.

После окисления и первой фотолитографии осуществляется локальная диффузия, которая может быть совмещена с выращиванием толстого оксида кремния. Толщина конечного окисла над активными областями истоков и стоков около 1 мкм, над исходной поверхностью *n*-кремниевой пластины – 1,5 мкм. Наиболее сложным является проведение фотолитографии для вскрытия окон под тонкий слой подзатворного оксида и последующее травление толстого окисла.

Благодаря наличию толстого окисла под металлизацией, параметры микросхем существенно улучшаются. Однако проблема получения минимального перекрытия областей истоков и стоков затворами не решается, поскольку совмещение каналов с затворами выполняется с помощью фотолитографии и затруднено из-за неопределенности расположения боковых границ *p*–*n*-переходов, а также из-за необходимости травить толстый окисел. При толщине подзатворного окисла 0,1 мкм перекрытие канала затвором составляет 2...3 мкм. Несмотря на это, рассмотренная технология достаточно проста, обеспечивает большой процент выхода годных изделий и низкую себестоимость.

7.2.4. Технология МОП-ИМС с кремниевым затвором

Замена алюминиевых затворов кремниевыми повышает быстродействие ИМС, значительно снижает пороговое напряжение (0,4 В) и уменьшает почти вдвое площадь прибора.

Основное отличие данной технологии от обычной МОП-технологии состоит в том, что вместо алюминия для создания электродов затвора используют сильно легированный поликристаллический кремний (рис. 112).

Уменьшение размеров приборов с кремниевыми затворами приводит к повышению выхода годных изделий за счет возможности

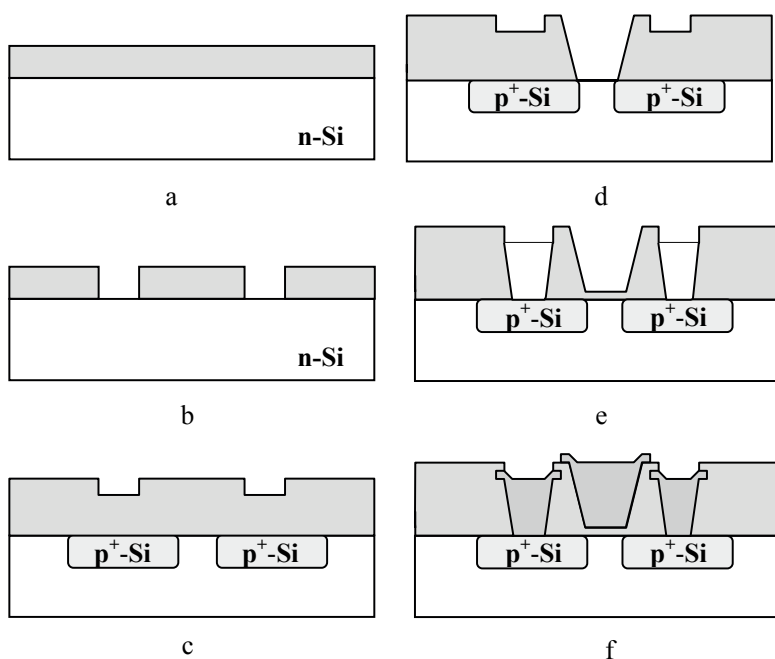


Рис. 112. Схема маршрута изготовления толстооксидных МОП-ИМС с р-каналом: а – выращивание маскирующего оксида; б – первая фотолитография; в – локальная диффузия, выращивание толстого оксида; г – вторая фотолитография; е – выращивание подзатворного диэлектрика; ф – третья фотолитография (формирование затворов и металлизации)

размещения на пластине большего числа ИМС. Поскольку число дефектов на пластине остается неизменным, то, соответственно, меньше схем окажутся бракованными.

При изготовлении ИМС с каналами р-типа и кремниевыми затворами, как и в случае обычных МОП-ИМС, требуется четыре операции маскирования. Исходным материалом служит пластина кремния n -типа. Её окисляют и в оксиде вытравливают окна для каждого МОП-транзистора. После первой операции маскирования выращивают тонкий слой оксида и всю пластину покрывают слоем поликри-

сталлического кремния (рис. 113а). Этот слой маскируют и травят, в результате чего создаются области затворов и первого слоя межсоединений. Затем травят слой оксида над будущими областями стоков и истоков. Именно на этом этапе реализуется одно из преимуществ ИМС с кремниевыми затворами – самосовмещение: роль маски выполняют участки, покрытые поликристаллическим кремнием; они предохраняют оксид над каналом от травления.

Следующий этап – диффузия бора для образования областей истока и стока (рис. 113б). Одновременно поликристаллический крем-

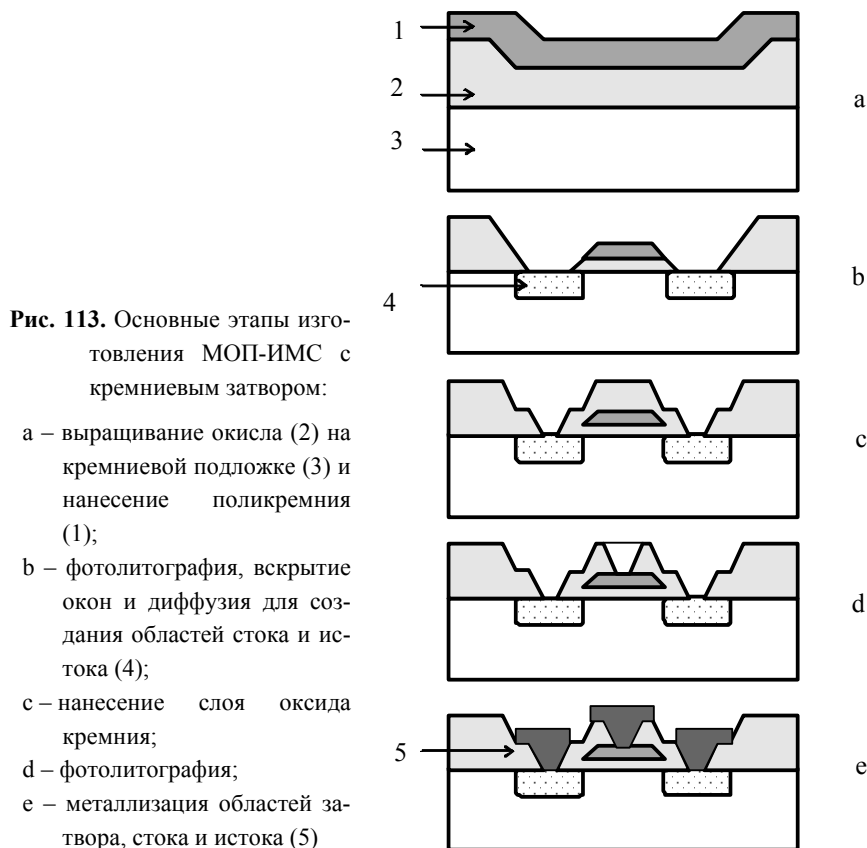


Рис. 113. Основные этапы изготовления МОП-ИМС с кремниевым затвором:

- а – выращивание оксида (2) на кремниевой подложке (3) и нанесение поликремния (1);
- б – фотолитография, вскрытие окон и диффузия для создания областей стока и истока (4);
- с – нанесение слоя оксида кремния;
- д – фотолитография;
- е – металлизация областей затвора, стока и истока (5)

ний легируется бором и превращается в низкоомный материал р-типа, что обеспечивает необходимую проводимость слоев из поликристаллического кремния.

Затем наносят еще один слой оксида кремния и проводят вскрытие контактных окон к истоку, стоку и затвору (рис. 113 с, d). После этого всю поверхность покрывают алюминием, который маскируют и травят для формирования второго слоя межсоединений и омических контактов к областям приборов (рис. 113е).

Процесс изготовления ИМС с кремниевыми затворами обладает большими возможностями, чем процесс создания обычных МОП-ИМС, так как поликристаллический кремний и наносимый на него слой оксида кремния защищают тонкий слой подзатворного оксида над каналом. Это позволяет реализовать одно из преимуществ ИМС с кремниевыми затворами – совместить изготовление биполярных и МОП-структур на одном кристалле с помощью обычных методов.

7.2.5. Особенности МДП-технологии с многослойным подзатворным диэлектриком

В стандартных МОП-транзисторах в качестве диэлектрика затвора используется оксид, полученный термическим окислением кремния. Однако этот диэлектрик проницаем для ионов щелочных металлов, вносимых во время технологической обработки пластин и являющихся источником нестабильностей и неконтролируемого временного дрейфа электрических параметров прибора, в частности порогового напряжения. Кроме того, оксид кремния обладает сравнительно невысокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 4$), а его толщина превышает 0,1...0,2 мкм. Указанные недостатки оксидного диэлектрика обусловили поиск новых диэлектрических материалов для затвора.

В качестве материала для второго диэлектрического слоя затвора перспективными являются аморфные нитрид кремния Si_3N_4 ($\varepsilon = 7,5$), оксинитрид кремния и оксид алюминия Al_2O_3 ($\varepsilon = 9$).

В первых экспериментах по созданию МОП-транзисторов с нитридным диэлектриком его наносили непосредственно на открытую протравленную поверхность кремния. Однако вскоре было обнаружено, что при этом на границе раздела нитрид-кремний при больших (порядка 30 В) напряжениях на затворе могут находиться и удерживаться после снятия напряжения неподвижные заряды соответствующих знаков, захватываемые граничными энергетическими состояниями. Такое явление приводило к неоднозначности порогового напряжения прибора и гистерезису, устранить которые удалось, формируя диэлектрик затвора в виде сэндвича, полученного осаждением слоя нитрида на термически выращенный слой оксида кремния толщиной около 0,5 мкм либо на слой оксинитрида кремния. Пассивирующая способность нитрида в этом случае полностью сохраняется, а эквивалентная толщина диэлектрика затвора, приведенная к толщине оксида, уменьшается по сравнению с базовой технологией примерно в 1,5 раза.

Кроме того, в таких структурах обнаружился устойчивый гистерезис порогового напряжения, который оказался весьма полезным для новых приборов – запоминающих транзисторов со структурой металл-нитрид-оксид-полупроводник (МНОП), обладающих свойством долговременной малоразрушающейся памяти. В таких приборах промежуточный слой оксида обычно делается достаточно тонким (порядка 0,002 мкм), что существенно облегчает накопление и удаление зарядов на границе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiO}_2$ при подаче соответствующих напряжений на затвор прибора. Переключение МНОП-транзисторов из од-

ного состояния в другое осуществляется подачей на затвор импульсов соответствующей полярности с амплитудой 20...40 В. Такие приборы могут быть использованы для создания оперативных запоминающих устройств.

Применение оксида алюминия Al_2O_3 (алунд) в качестве подзатворного диэлектрика обусловлено его способностью создавать на границе алунд-полупроводник неподвижные отрицательные заряды, что дает возможность изготавливать n-канальные МАОП-транзисторы, работающие в режиме обогащения с пороговыми напряжениями около +1 В. Интегральные МОП-микросхемы, изготовленные с применением алюминия, обладают большей стабильностью при воздействии температуры. Однако до настоящего времени Al_2O_3 не нашел широкого применения в массовом производстве МОП-ИМС вследствие сложности процесса его осаждения и обработки.

7.3. Изопланарная технология

Этот вид технологии предусматривает совместное использование как диэлектрических слоев, так и изолирующих p–n-переходов. Изопланарную технологию следует отнести к быстроразвивающимся перспективным технологиям ИМС.

На рис. 114 представлена структура транзистора ИС, изготавливаемого по этой технологии. Исходной является пластина p-Si с эпитаксиальной n-пленкой (1 мкм) и скрытым n-слоем.

Перед формированием изолирующих областей на кремний наносится пленка Si_3N_4 (рис. 114a), которая играет роль маскирующего покрытия при последующем локальном окислении. Затем в нитриде кремния вскрываются окна (рис. 114b) и подтравливается кремний с таким расчетом, чтобы в процессе последующего термического окис-

ления свободная граница диоксида была бы на уровне эпитаксиального кремния (рис. 114с). После создания изолированных областей формируется структура транзистора.

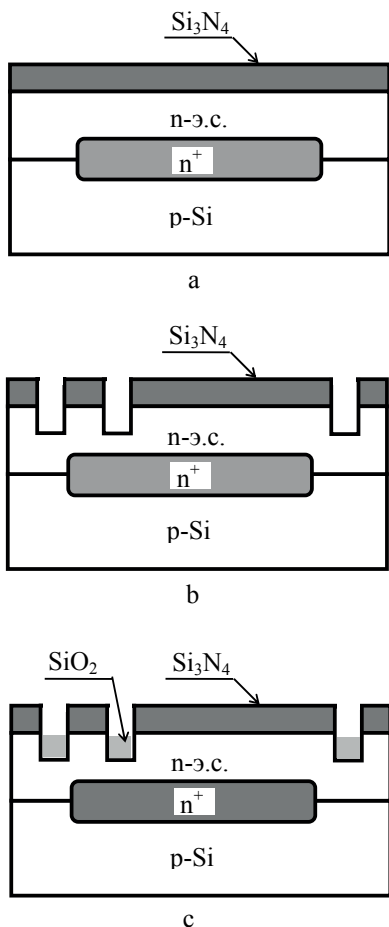


Рис. 114. Схема изопланарного процесса:

- а — маскирование кремния слоем нитрида кремния;
- б — вскрытие окон в Si_3N_4 и вытравливание U-образных канавок;
- в — окисление Si для создания диэлектрической изоляции

Так как изоляция создается локальным окислением эпитаксиального слоя по всей его толщине, то для сохранения разумной продолжительности окисления его толщина не должна превышать 1 мкм.

Таким образом, методом изопланарной технологии формируются изолирующие области, которые оказываются ограниченными снизу обратносмещенными р-п-переходами (смотри границу перехода р-подложки и скрытого n-слоя) и слоем SiO_2 на боковых стенках.

В силу того что база транзистора может примыкать непосредственно к изолирующей области SiO_2 , общая площадь, занимаемая транзистором, снижается. Эта особенность изопланарной технологии является исключительно важной при изготовлении БИС, когда задачи повышения плотности компоновки элементов становятся особенно значимыми.

При больших толщинах эпитаксиальных слоев (до 3 мкм) с целью уменьшения площади разделительных канавок, образующихся при травлении монокристаллического кремния, используется метод вертикального травления (VIP-процесс), отличающийся от только что рассмотренного классического изопланарного метода наличием V-образных канавок, защищенных (как и вся планарная поверхность, за исключением контактных площадок) пленкой термического диоксида и осажденного нитрида кремния. Провалы в V-образной канавке заполняются поликристаллическим кремнием методами химического осаждения с последующим использованием фотолитографических процессов.

7.4. Интегральные микросхемы на непроводящих подложках

Паразитные емкости между отдельными элементами и емкости между элементами и подложкой снижают быстродействие ИС. Эти емкости можно существенно уменьшить заменой полупроводниковой подложки непроводящей. К настоящему времени разработано несколько методов изготовления ИМС на непроводящих подложках.

К одному из них привело развитие технологии гетероэпитаксиального наращивания, в том числе на диэлектрических подложках, например кремний на сапфире (КНС). Структура элемента с изоляцией по методу КНС представлена на рис. 115.

В качестве исходного материала обычно используется гетероэпитаксиальная структура Si (1...3 мкм) на искусственном сапфире или шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 115a). «Островки» создаются локальным подтравливанием Si до подложки (рис. 115b).

В схемах на непроводящих подложках изоляция между отдельными элементами может создаваться толстыми слоями диэлектрического материала (обычно стекла или стеклокерамики), для получения которых используется метод горячего прессования.

В таких случаях изоляция кремниевых островков, каждый из которых предназначен для отдельной транзисторной структуры, может осуществляться на трех различных стадиях: до формирования транзисторной структуры, после ее создания (перед формированием межсоединений) и после процесса металлизации.

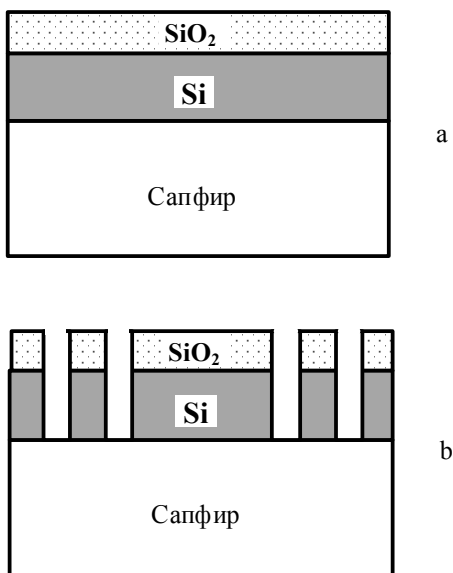


Рис. 115. Последовательность операций над гетероэпитаксиальной структурой КНС:
а – пассивация поверхности Si;
б – травление кремния до сапфира

Глава 8

Сборка и контроль качества полупроводниковых приборов и ИМС

Уровень производства изделий микроэлектроники определяется прежде всего развитием их технологии. Важнейшим этапом изготовления полупроводниковых приборов и ИМС является сборка, под которой понимается монтаж кристаллов в корпуса, на платы или ленты и присоединение к их контактным площадкам электродных выводов, а также герметизация. При производстве ИМС примерно 50 % их стоимости составляют затраты на сборочные операции. При этом количество отказов, вызванных нарушением межсоединений (электродных выводов), примерно равно 10 % и уступает лишь количеству отказов из-за нестабильности электрических характеристик ИМС.

8.1. Разделение пластин и подложек

Сборке предшествуют такие подготовительные операции, как разбраковка структур по электрическим параметрам на полупроводниковых подложках и разделение подложек на отдельные кристаллы. При разбраковке, которую выполняют на автоматических зондовых установках, измеряют электрические параметры структур и маркируют бракованные, чтобы отделить их от годных.

Важным для последующей сборки является сохранение после разделения ориентации, то есть взаимного расположения кристаллов, плат. Именно поэтому пластины помещают на липкие эластичные ленты и разделяют не на всю толщину, а резкой или скрайбированием наносят механически ослабляющие материал риски (скрайбирование произошло от английского *scribe* – царапать). На этой же ленте выполняют разламывание пластин на кристаллы, гидромеханическую очистку от загрязнений деионизированной водой, сушку, визуальный контроль. В процессе автоматического контроля отсортировывают отмеченный маркерной краской брак по электрическим параметрам, а также образцы с механическими повреждениями, отслаиваниями пленок, остатками фоторезиста и т. д. При равномерном растяжении эластичной ленты кристаллы раздвигаются, что делает их удобными для перемещения на следующую операцию – монтаж кристаллов.

Основные требования к процессу разделения связаны с:

- необходимостью точной ориентации линий реза между площадками, занятыми единичными структурами;
- обеспечением целостности элементов и металлизации микросхем за счет сведения к минимуму механических напряжений на линии реза;
- получением строго вертикального реза;
- обеспечением воспроизводимых размеров и формы кристаллов, что важно для автоматической сборки;
- получением минимальной ширины реза для увеличения выхода структур с данной площадью подложки.

Для разделения подложек и пластин применяют медно-алмазные диски, абразивную обработку, обработку лазерным лучом и химическое травление.

Применяемые при разделении подложек способы абразивных обработок аналогичны ранее рассмотренным (см. раздел 1.4.4) и не будут здесь рассматриваться.

Разделение с помощью лазерного излучения относится к бесконтактным способам и может выполняться либо с предварительным получением рисок (лазерное скрайбирование), либо путем прохода всей толщи материала (лазерная резка). Образование рисок происходит в результате испарения материала сфокусированным лазерным лучом большой мощности. Применение лазерного скрайбирования позволяет в 4...5 раз по сравнению с абразивным скрайбированием повышать производительность процесса. Размеры рисок в этом процессе определяются диаметром лазерного луча, скоростью перемещения пластины, мощностью, частотой и длительностью импульсов излучения. Обычно ширина рисок составляет 25...40 мкм, зона оплавления по периферии кристалла – около 10 мкм. К недостаткам лазерного разделения относятся: необходимость защиты поверхности специальной пленкой от загрязнения продуктами испарения и возникновения зоны со структурными нарушениями кремния.

Разделение путем сквозного химического травления применяется в настоящее время сравнительно редко и предусматривает соответствующее предварительное маскирование поверхности, для чего проводится процесс фотолитографии. Применение пластин большого диаметра – 150 мм и более, производство на них сверхбольших ИМС требуют немеханических способов разделения. В настоящее время происходит активный поиск новых и совершенствование существующих способов скрайбирования.

8.2. Методы сборки

Пайка, сварка и склеивание являются основными методами выполнения сборочных операций: монтажа кристаллов и плат, подсоединения проволочных выводов, герметизации корпусов.

8.2.1. Пайка

Процесс получения неразъемного соединения деталей путем нагрева и последующего охлаждения при наличии между ними промежуточного материала – припоя – называется пайкой.

Пайка металла с металлом. При нагреве до температуры плавления припоя между ним и соединяемыми деталями одновременно происходят: растворение соединяемых материалов в жидком припое, диффузия припоя в соединяемые материалы с образованием твердого раствора, химическое взаимодействие припоя с материалами соединяемых деталей с образованием интерметаллических соединений.

Пайка характеризуется *смачиваемостью* и *паяемостью*. Свойство соединяемых материалов вступать в физико-химическое взаимодействие с расплавленным припоем называют смачиваемостью, а их способность соединяться между собой – паяемостью.

Для возникновения адгезии необходимо, чтобы расплавленный припой смочил соединяемые металлические поверхности, которые должны быть чистыми.

Степень смачиваемости обычно оценивается по краевому углу (внутреннему углу) смачивания¹, расположенному между касательной в точке контакта капли с горизонтальной поверхностью и прямой, соединяющей исходную точку касательной с центром контактной пло-

¹ Смотри раздел 6.2.

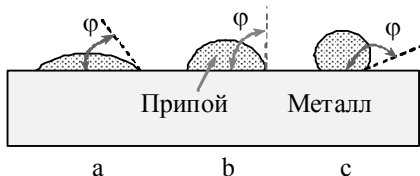


Рис. 116. Смачивание расплавленным припоем поверхности металла:

а – хорошее ($\varphi \rightarrow 0^\circ$),

б – удовлетворительное ($\sim 90^\circ < \varphi < 120^\circ$),

с – плохое ($\sim 120^\circ < \varphi < 180^\circ$)

щади. Смачиваемость считается хорошей, когда краевой угол φ близок к 0 (рис. 116а). Однако она быстро ухудшается с увеличением φ (рис. 116 б, с) и полностью отсутствует при $\varphi = 180^\circ$. Обычно плохая смачиваемость свидетельствует

о наличии загрязнений между металлом и припоем. Кроме того, смачиваемость зависит от вида контактируемых металлов, состояния поверхности (наличие оксидной пленки, шероховатости), а также условий пайки (температура, газовая среда, продолжительность) и свойств припоя (его жидкотекучесть и возникающие силы межфазного натяжения).

В зависимости от температуры плавления припоев различают пайку низкотемпературную (до 450°C) и высокотемпературную (свыше 450°C).

К мягким, или низкотемпературным, припоям относятся сплавы олова со свинцом (ПОС-40: 40% Sn + 60% Pb; ПОС-61: 61% Sn + + 38,2% Pb + 0,8% Sb), олова с висмутом (ПОВи-05: 99,6...99,4% Sn + + 0,4...0,6% Bi) и др. К низкотемпературным припоям относятся также широко применяемые в производстве полупроводниковых приборов и ИМС сплавы 88% Au + 12% Ge ($T_{\text{пл}} = 356^\circ\text{C}$) и 98% Au + 2% Si ($T_{\text{пл}} = 370^\circ\text{C}$). При охлаждении припоя в момент, соответствующий эвтектической температуре, происходит скачкообразный переход обоих компонентов сплава из жидкой фазы в твердую. Затвердевание со-

проводяется выделением мелких, хорошо связанных между собой кристаллов и этим обеспечивает качественный паяный шов.

К твердым, или высокотемпературным, припоям относятся сплавы на основе серебра (ПСр-45: 45 % Ag + 30 % Cu + 25 Zn; Ср-72: 72 % Ag + 28 % Cu) и др.

Припои для выполнения пайки применяются в виде таблеток, прокладок покрытий на соединяемые детали или локальные участки. Пайка совместима с толстопленочной технологией, припойные пасты можно наносить трафаретной печатью. Интенсификацию пайки обеспечивают флюсы, восстановительные среды, давление на спаиваемые детали, УЗ-колебания, колебания промышленной частоты, струя нагретого газа.

Флюсы в процессе пайки удаляют поверхностные оксиды, предотвращают новое оксидирование и снижают поверхностное натяжение припоя. Однако флюсы в процессе пайки вносят загрязнения. Поэтому в большинстве случаев пайку выполняют без флюса, но в восстановительной (водород, смесь водорода с азотом – форми́ргаз) или инертной (аргон, криптон, гелий) среде.

Пайка керамики с металлом. В последнее время в полупроводниковой технологии широкое применение находят спаи керамики с металлом, которые обеспечивают более надежную герметизацию интегральных схем.

Для получения паяных соединений керамики с металлом ее предварительно металлизуют. Металлизация проводится с помощью специальных паст, которые наносят на поверхность керамической детали. Необходимую адгезию металлизированного слоя с поверхностью керамики обеспечивают высокотемпературным отжигом (вжиганием). При вжигании паст растворитель пасты улетучивается, а

металлические частицы прочно соединяются с поверхностью керамики. Толщина слоя металла составляет обычно несколько микрометров. Нанесение и вжигание пасты иногда повторяют, при этом толщина слоя увеличивается, а качество улучшается. Полученную таким образом металлизированную керамику можно паять обычными припоями.

В современной технологии также возникает необходимость осуществить **пайку стекла с металлом**. Стекло ни с одним из чистых металлов не спаивается, так как чистая поверхность металлов не смачивается или плохо смачивается жидким стеклом.

Однако если поверхность металла покрыта слоем оксида, то смачивание улучшается, поскольку оксид частично растворяется в жидком стекле, обеспечивая после охлаждения герметичное соединение. Основная трудность при изготовлении таких спаев состоит в подборе компонентов стекла и металла, которые должны иметь близкие значения коэффициентов термического расширения во всем диапазоне: от температуры плавления стекла до рабочей температуры полупроводникового прибора. Даже небольшое различие в коэффициентах термического расширения может привести к образованию микротрещин и разгерметизации готового прибора.

Важным фактором для получения герметичных спаев стекла с металлом являются также способы нагрева исходных деталей: в пламени газовой горелки, с помощью токов высокой частоты, в муфельных или силитовых печах. Во всех случаях процесс проводят на воздухе, так как наличие оксидной пленки способствует процессу пайки.

Итак, достоинства пайки являются простота процесса, отсутствие расплавления и относительно невысокий нагрев соединяемых деталей, возможность соединения деталей сложной конфигурации.

Для выполнения операций сборки микросхем применяют пайку в водородных печах; электропаяльником; за счет теплопередачи от импульсного нагреваемого электротокотом инструмента; ультразвуком; электросопротивлением за счет джоулева тепла, выделяемого в месте соединения деталей; погружением в припой; излучением.

Контролируют качество паяных изделий несколькими способами, простейшим из которых считается визуальный. В паяном шве не должно быть отверстий, щелей, непропаянных мест, мениск припоя должен быть видимым, а растекание – ограниченным, чтобы не возникали закоротки. В тех случаях, когда визуальный контроль недостаточен, изготавливают шлиф, при анализе которого обращают внимание на наличие пор (пустот), микротрещин, а также качество растекания припоя по соединяемым поверхностям. При необходимости применяют также ультразвуковые и рентгенографические методы контроля паяных соединений.

8.2.2. Сварка

При сборке микросхем сварка постепенно вытесняет пайку. Это объясняется высоким качеством сварных соединений и меньшим воздействием на параметры структур. Сваркой называется процесс получения неразрывных соединений деталей без участия припоя в результате их сближения на расстояния атомного воздействия. В процессе сварки материалы в зоне контакта подвергаются пластической деформации, плавлению и последующей кристаллизации.

Для выполнения операций сборки микросхем наиболее часто применяют следующие способы сварки: термокомпрессионную, косвенным импульсным нагревом, ультразвуковую, лазерную точечную и шовную, электронно-лучевую, холодную, электроконтактную, аргоно-дуговую.

8.2.3. Склеивание

Клеевые соединения не требуют сложного оборудования, легко выполняются, но не всегда обеспечивают хорошее качество контакта. Этим объясняется их применение в основном для микросхем пониженной мощности, работающих в щадящих условиях эксплуатации.

Различают токонепроводящие и токопроводящие клеи. Для получения соединений клей дозированно наносят на поверхности, приводят их в контакт и при наличии или без сжимающих усилий проводят отверждение клея.

Токонепроводящие клеи обеспечивают высокую механическую прочность соединений, которая возникает при наличии внешнего сжимающего усилия. Однако при этом появляется вероятность прохождения электрического тока по металлическим пятнам касания деталей путем просачивания электронов через тонкую прослойку клея, а также по проводящим каналам, полученным диффузией металла по дефектным участкам. Соединения с помощью токопроводящих клеев обладают большей электропроводностью, но меньшей механической прочностью.

Количество дефектов в слое клея увеличивается с его толщиной, прочность его соединения уменьшается. Поэтому рекомендуют слой клея ограничивать толщиной 0,05...0,1 мм. Для операции сборки применяют клеи на основе эпоксидных смол, полиамида и др.

8.3. Монтаж кристаллов и плат

Монтаж кристаллов в корпуса или на платы должен обеспечить прочное механическое соединение, надежный электрический контакт, хороший теплоотвод. Выбор способа монтажа зависит от

конструкции, назначения и условий эксплуатации полупроводниковых приборов и ИМС.

При монтаже кристаллов используют четыре метода их присоединения: стеклом, пластмассой, низкотемпературную (мягкими припоями), эвтектическую и высокотемпературную пайку. При этом эвтектическая пайка может относиться как к низкотемпературной, так и к высокотемпературной пайке.

Между металлизированными поверхностями обратной стороны кристалла и основания корпуса или подложки размещают кусочек фольги припойного сплава или эвтектики толщиной около 50 мкм. Для соединения кристалла с основанием корпуса используют эвтектические сплавы Au с Ge и Au с Si. Для соединения кристалла с подложкой микросхемы и соединения основания и крышки керамических и металлокерамических корпусов используют сплав 80 % Au + 20 % Sn. При монтаже часто применяют нагрев горячим газом, пайку импульсным нагревом. Оптимальный режим эвтектической пайки: температура 390...420 °С, время 3...5 с, давление 4...5 Н/мм². Способы монтажа, основанные на применении легкоплавких припоев и эвтектик, дают наилучшие показатели по прочности и вибропрочности соединений и обеспечивают хороший теплоотвод.

8.4. Присоединение электродных выводов

Способы соединения материалов в микроэлектронике имеют определенные особенности, обусловленные их малыми геометрическими размерами и разнородностью. Соединения, как правило, миниатюрны: диаметр проволок 20...100 мкм, плоские детали имеют толщину 10...200 мкм, размеры контактных площадок 50...200 мкм

при толщине пленок 0,05...5,00 мкм. Соединяемые материалы – это золото, алюминий, ковар (сплав Fe, Ni и Co), покрытый тонким слоем золота, и др. Малые размеры требуют высокой точности позиционирования инструмента, а необходимость защиты соединяемых материалов от внешних воздействий – проведения операций сборки с использованием осушенного воздуха или инертных газов.

Соединения должны быть прочными и надежными, иметь хорошие электрофизические параметры (например, низкое значение электрического сопротивления); воздействие технологических режимов сборки не должно ухудшать параметров микросхем, контроль качества соединения должен быть простым и надежным.

Разработаны следующие способы микросварки: давление с подогревом (термокомпрессия), ультразвуковая, микроконтактная, лазерная и др. Наибольшее применение нашли термокомпрессионная и ультразвуковая микросварки.

Термокомпрессия – это процесс соединения двух материалов, находящихся в твердом состоянии, при воздействии на них теплоты и давления. Температура нагрева соединяемых термокомпрессией материалов не должна превышать температуру образования их эвтектики, и один из материалов должен быть пластичным.

Присоединение проволочных выводов методом термокомпрессии осуществляется, как правило, в двух местах: один конец вывода приваривают к контактной площадке кристалла, другой – к выводу корпуса или контактной площадке платы гибридной микросхемы (рис. 117). При соединении золотой проволоки с золотом, напыленным на пленку двуокиси кремния, температура нагрева должна быть 250...370 °С, давление – 60...100 Н/мм², а время – 0,05...2,00 с.

Основное достоинство термокомпрессионной сварки – соединение без применения флюса и припоев металлов в твердом состоянии при сравнительно низких температурах и малой их деформации (10...30 %) как на воздухе, так и в атмосфере защитного газа. Термокомпрессией сваривают такие пластичные металлы, как алюминий с тонкими нанесенными на полупроводники металлическими пленками, проводниками (медью, коваром) и диэлектриками (ситаллом).

Недостатки термокомпрессии – ограниченное число пар свариваемых металлов, высокие требования к качеству соединяемых поверхностей и сравнительно низкая производительность труда (обычно сварку выполняют под микроскопом).

При соединении термокомпрессией золотой проволоки с алюминиевой контактной площадкой в месте контакта могут образоваться хрупкие, плохо проводящие электрический ток интерметаллические соединения. Для соединения этих материалов, а также при соединении двух алюминиевых деталей применяют ультразвуковую сварку.

Ультразвуковая сварка – это процесс соединения двух материалов, находящихся в твердом состоянии, при незначительном нагреве с приложением определенного давления и колебаний ультразвуковой частоты.

При подключении обмотки возбуждения к УЗ-генератору (рис. 118) электрические колебания с помощью магнитострикционного преобразователя трансформируются в продольные механические колебания, которые с помощью волновода-концентратора усиливаются по амплитуде до 0,5...2,0 мкм и через инструмент передаются деталям. В материале соединяемых деталей возникает сложное напряженное состояние, приводящее к деформации в зоне действий инструмента, где одновременно, за счет трения, выделяется тепло. Имею-

щаяся на поверхности алюминия пленка окисла при воздействии ультразвука разрушается, обнажая чистые поверхности, которые и соединяются между собой.

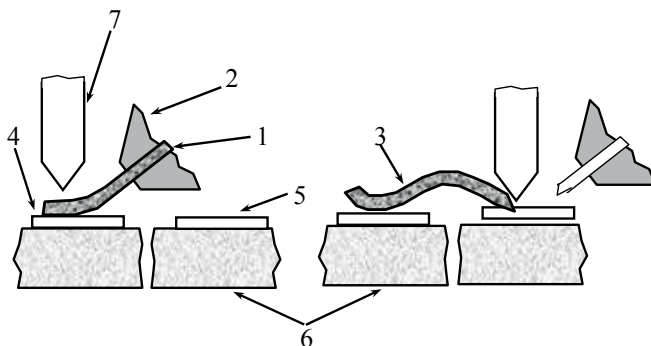


Рис. 117. Схема термокомпрессионной сварки клином: 1 – электродная проволока; 2 – капилляр; 3 – электродный вывод; 4 – кристалл; 5 – контактная площадка; 6 – корпус (подложка); 7 – клин

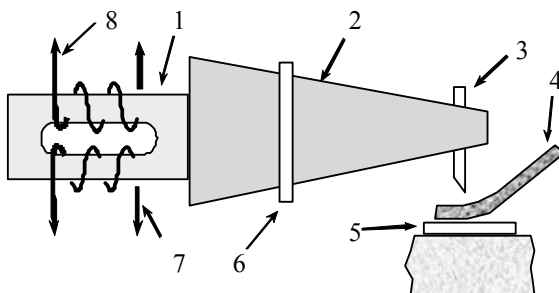


Рис. 118. Схема ультразвуковой сварки: 1 – преобразователь (вибратор); 2 – концентратор; 3 – инструмент; 4 – электродный вывод; 5 – кристалл; 6 – устройство крепления; 7 и 8 – обмотки возбуждения и подмагничивания

К основным параметрам УЗ-сварки относятся амплитуда колебаний 0,5...2,0 мкм, частота 60...80 кГц и давление 20...450 Н/мм². Чтобы избежать проскальзывания, рабочей поверхности инструмента

придают специальную форму. Ограничением метода является необходимость высокой пластичности материала проводника, так как его относительная деформация в месте сварки составляет 40...60 %.

Лазерный и электронно-лучевые методы относятся к сварке плавлением. В результате воздействия острогофокусированного или электронного луча происходит расплавление металлов в зоне их контакта с последующей кристаллизацией. Эти виды сварки чаще используют при соединении металлических основания и крышки корпуса металlostеклянных и металлокерамических корпусов.

Сборка микросхем на ленты-носители (рис. 119) является автоматизированным методом соединений выводов кристаллов микросхем, при котором заранее изготовленные химическим травлением медной или коваровой фольги лепестки выводов присоединяют термокомпрессионной сваркой или с помощью припоя 80 % Au + 20 % Sn одновременно ко всем контактным площадкам.

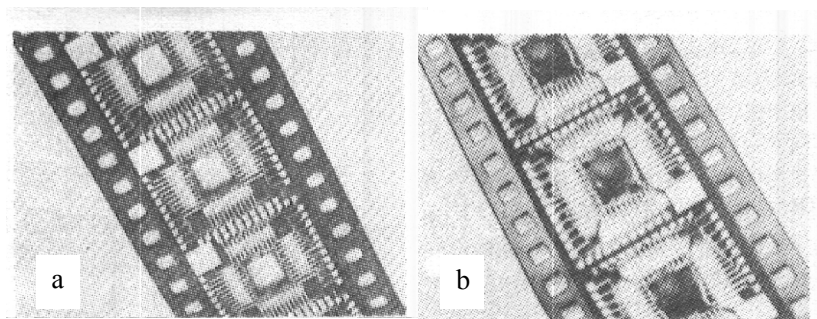


Рис. 119. Ленты-кристаллы с пучковыми выводами: а — гибкая лента со сформированными из фольги выводами; б — лента-носитель с установленными кристаллами БИС и присоединенными выводами

8.5. Герметизация полупроводниковых приборов и ИМС в корпусах

Под герметизацией понимают способность замкнутой конструкции не пропускать газ (жидкость). Герметичность характеризуется допустимой утечкой (течью) газа или жидкости, измеряемой в единицах потока. Поток газа или жидкости через микроотверстия выражают единицей объема при определенном давлении за определенное время ($\text{м}^3 \cdot \text{Па} / \text{с}$).

Корпуса полупроводниковых приборов и ИМС считаются герметичными при натекании гелия не более $1,32 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} / \text{с}$. Герметизация является одной из важнейших заключительных операций технологического процесса производства полупроводниковых приборов и ИМС, так как обеспечивает их надежность и долговечность при механических и климатических воздействиях в условиях эксплуатации. Кроме того, герметизация является заключительной операцией сборки, и от качества ее выполнения зависит выход годных изделий.

В настоящее время установлено, что конструктивное исполнение корпусов и их герметизация не менее сложны, чем создание электронно-дырочных переходов. Исследования показали, что проникновение в процессе эксплуатации в корпус транзистора даже ничтожно-го количества влаги может вызвать нестабильность его параметров.

В настоящее время для герметизации схем наиболее широко используют пластмассовые и керамические корпуса. Пластмассовые применяются для герметизации микросхем широкого применения, эксплуатируемых в условиях закрытого отапливаемого помещения. Сборка микросхем в пластмассовые корпуса осуществляется двумя способами. В первом система выводная рамка – кристалл запрессовы-

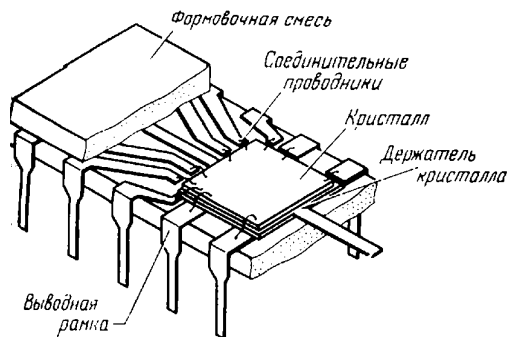


Рис. 120. Кремниевый кристалл в пластмассовом корпусе с двухрядным расположением выводов

вається в термореактивну пластмасу, исходным сырьем для которой являются эпоксидные смолы или кремнийорганические соединения (рис. 120). Во втором способе предварительно прессуют пластмассовый корпус с углублением и пло-

щадкой для размещения кристалла. После монтажа кристалла и присоединения выводов корпус закрывается пластмассовой крышкой и герметизируется клеем на основе эпоксидных смол или полимеров.

Керамические корпуса на основе окисла алюминия Al_2O_3 применяются для герметизации микросхем, к которым предъявляются требования высокой надежности в жестких условиях эксплуатации и при повышенной влажности окружающей среды. На первом этапе изготовления керамического корпуса готовят сметанообразную пасту из порошка Al_2O_3 , растворителя и смолы-пластификатора. Из этой пасты отливают тонкие листы, которые после сушки разрезают, механически пробивают в них переходные отверстия, наносят методом трафаретной печати проводящие дорожки на основе паст, содержащих порошки молибдена или вольфрама, и заполняют этой пастой переходные отверстия. Листы собирают в пакет в определенной последовательности, спрессовывают и отжигают при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ для образования монолитного основания корпуса, содержащего углубле-

ние для размещения кристалла и выходы проводящих дорожек вблизи посадочного места кристалла и снаружи. Для подготовки присоединения выводов кристалла к выводам корпуса на Мо или W наносят никель. Выводы изготавливают из ковара со слоем гальванически нанесенного золота в местах контактов. Технологии производства керамических корпусов присущи три недостатка: сложность процесса изготовления из-за большой усадки керамики во время обжига, высокая диэлектрическая проницаемость керамики, недостаточная ее теплопроводность.

Бескорпусная герметизация микросхем. При разработке современных микросхем и микропроцессоров предусматривают их поставку потребителю в корпусах или без них. В последнем случае предусматривается защита кристаллов микросхем, иногда называемая бескорпусной герметизацией. Надо отметить, что защита от воздействия внешней среды таких кристаллов с помощью корпуса тоже непременно осуществляется, но уже в составе изделия, изготовленного на основе бескорпусных микросхем. Бескорпусная герметизация является, таким образом, временной защитой микросхем от внешних воздействий.

8.6. Контроль качества сборки

8.6.1. Контроль качества сварных и паяных соединений

Качество паяных и сварных соединений контролируют различными методами. Так, качество монтажа кристаллов пайкой проверяют с помощью холестерических жидких кристаллов – веществ, изменяющих свой цвет под действием температуры. Для этого их наносят на поверхность полупроводникового кристалла, затем подают напря-

жение и наблюдают через микроскоп, изменяется ли цвет жидких кристаллов (тепловое поле). Место изменения цвета соответствует расположению дефекта монтажа полупроводникового кристалла.

Инфракрасное (ИК) излучение также может служить индикатором для обнаружения дефектов монтажа кристаллов пайкой. Контроль с помощью ИК-лучей основан на зависимости спектральной полосы и длины волны максимума излучения от температуры и лучеиспускательной способности поверхности тела. Характер нарушений и место их расположения определяют из сравнения термограммы с эталонной, отражающей исправное состояние и заранее известные дефекты.

Качество монтажа кристаллов, особенно при изготовлении мощных приборов, проверяют, измеряя тепловое сопротивление между кристаллом и основанием корпуса и сравнивая его с тепловым сопротивлением эталонного образца. Существенная разница значений (более 20 %) свидетельствует о низком качестве пайки – наличии воздушных прослоек (непропаев).

Качество присоединения электродных выводов контролируют методами обдува, электромагнитным и воздействием линейных ускорений. При испытаниях методом обдува исследуемое изделие зажимают в оправке и, измеряя его параметры, обдувают электродные выводы воздушным потоком. При электромагнитном методе на электродные выводы полупроводниковых приборов или ИМС, помещенных в сильное магнитное поле, воздействуют силы, выталкивающие их при прохождении тока. Испытание приборов и ИМС на воздействие линейных ускорений выполняют на центрифуге.

8.6.2. Контроль герметичности корпусов

Как уже отмечалось, герметичность корпусов является важнейшей характеристикой надежной и долговечной работы полупроводниковых приборов и ИМС при различных условиях их эксплуатации. Чтобы убедиться, что корпуса действительно обладают требуемой герметичностью, их подвергают контролю. Применяемые методы и средства контроля герметичности корпусов можно разделить на три группы.

Компрессионно-термический (масляный), компрессионный и вакуумно-жидкостный методы относятся к первой группе. При этих методах утечку газа (жидкости) через неплотности или микроотверстия определяют созданием в контролируемом объеме корпуса давления выше атмосферного.

Радиоактивный и масс-спектрометрический методы относятся ко второй группе. При этих методах непосредственно определяют герметичность контролируемых корпусов или, помещая их в вакуумную камеру, регистрируют изменение предварительно созданного разрежения, происходящего из-за проникновения пробного газа.

Радиоактивный метод основан на индикации гамма-излучения радиоактивного газа, проникающего через неплотности внутрь корпуса, предварительно спрессованного в камере сжатым радиоактивным газом. Этот метод контроля герметичности является разновидностью масс-спектрометрического, наиболее совершенного и распространенного в производстве полупроводниковых приборов и ИМС.

Бомбовый, ацетоновый и влажностный методы, относящиеся к третьей группе, основаны на изменении (ухудшении) электрических параметров полупроводниковых приборов или ИМС при попадании жидкости в их корпуса.

Рассмотренные методы контроля герметичности обладают различной чувствительностью. Так, самым чувствительным является радиоактивный метод, которым обнаруживают течи с газовым потоком до $1,32 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$.

8.7. Контроль качества полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники

Разработка, производство и эксплуатация полупроводниковых приборов и ИМС сопровождаются большим количеством контрольно-измерительных операций. Несмотря на то что в основу этих операций положены одни и те же физические методы, назначение и методика их проведения на разных этапах создания и применения изделий микроэлектроники различны.

В зависимости от этапа производства и применения изделий микроэлектроники используют различные виды контроля. На этапе эскизного проектирования – это контроль, с помощью которого обосновывается применимость технологического процесса для производства данных изделий и осуществляется выбор материалов.

На этапе технического проектирования изделий – это контроль технической документации – электрической принципиальной или функциональной схемы на соответствие проектным нормам (технологическим и конструктивным).

На этапе изготовления – это производственный контроль и контроль готовых изделий.

8.7.1. Производственный контроль качества

Производственный контроль качества является составной частью типового технологического процесса и сводится к определению

двух составляющих: явных дефектов, характеризующих процент выхода годных изделий, и скрытых дефектов, снижающих надежность изделий. В обоих случаях контроль может носить как активный (диагностирующий) характер, так и пассивный. Контроль, при котором получают информацию о природе дефектов, позволяющую вносить необходимые коррективы в производство, называют *диагностирующим (диагностикой)*. Контроль, при котором регистрируют только факт существования дефекта, не вскрывая его механизма, по принципу годно или не годно изделие, называют *пассивным*.

Целью производственного контроля является не только своевременная отбраковка дефектных изделий на различных этапах изготовления, но и получение требуемого их качества, которое обеспечивается контролем технологических операций и процессов. При этом измеряют параметры структур, сформированных в результате проведения технологических операций или процессов, а также контролируют их технологические режимы и параметры. Производственный контроль состоит из комплекса различных физических, химических и электрических методов измерений, предназначенных для проверки как параметров материалов, полуфабрикатов, структур и готовых изделий, так и технологических режимов и параметров отдельных операций и процессов, и подразделяется на входной, пооперационный (межоперационный) и финишный.

Входной контроль проводят для оценки качества материалов, полуфабрикатов, вспомогательных и комплектующих изделий, поступающих на данную операцию.

Пооперационный контроль производят для оценки качества выполняемых операций: очистки, эпитаксиального наращивания, окисления, диффузии, нанесения металлизации, напыления пленок, фото-

литографии, разделения подложек на кристаллы, монтажа и др. По-операционный контроль проводят либо после выполнения технологической операции, либо в ходе ее. Причем контролируемые объектами являются как изготовленные структуры, так и технологические режимы и среды.

Поскольку качество готовых изделий микроэлектроники определяется главным образом электрофизическими свойствами сформированных слоев, соблюдением требуемых размеров и совершенством топологии (минимумом дефектов и повреждений), контролируемые при тестовом контроле параметры подразделяют на электрофизические, геометрические и структурные.

Финишный контроль проводят для оценки параметров изделий по завершении определенного этапа их изготовления. При этом проверяют параметры пассивных элементов и коммутационных плат гибридных ИМС, полупроводниковые ИМС на функционирование на неразделенной подложке и др. На завершающем этапе изготовления изделий финишный контроль совпадает с контролем готовых изделий.

8.7.2. Контроль качества готовых изделий

Данный этап является завершающей контрольно-измерительной операцией в типовом технологическом процессе их изготовления. Кроме того, этот контроль применяют при использовании изделий микроэлектроники (например, перед их установкой в аппаратуру) или при их исследовании (например, при испытаниях и в процессе анализа отказов).

Контроль качества изготовленных полупроводниковых приборов и ИМС состоит в измерении электрических параметров, характе-

ризующих их функциональное назначение. Измерения выполняют либо при нормальных условиях окружающей среды, либо в режимах, имитирующих условия эксплуатации. Во втором случае электрические параметры изделий контролируют после испытаний.

Контроль качества готовых изделий может быть сплошным, при котором проверяют 100 % изделий, или выборочным, при котором проверяют определенную часть изделий, а результаты статистически обрабатывают и переносят на всю партию.

Глава 9

Новые перспективные технологии

Рассмотрим вначале основные проблемы, которые надо решить, чтобы обеспечить дальнейшее развитие полупроводниковой технологии.

Прежде всего речь идет о технологиях дальнейшей миниатюризации элементов (разработка и внедрение новых видов литографии; переход от планарных методов к 3D-технологии изготовления чипов; разработка и применение новых материалов).

Уменьшение топологических размеров элементов микросхем приводит с каждым своим шагом к удельному уменьшению цены одного транзистора в разы. За счет увеличения количества транзисторов в одной микросхеме увеличивается количество функций, которые она может выполнять и, соответственно, уменьшается удельная цена одной функции. Именно экономика, наряду с ростом функциональных возможностей, является двигателем процесса миниатюризации. Кроме того, стремление к дальнейшей миниатюризации – 20 нм и меньше – связано с тем, что с увеличением количества транзисторов повышаются универсализм и производительность чипов.

Следует также подчеркнуть существенное расширение в последнее время сфер применения полупроводниковых технологий, например переход к нанотехнологиям, создание микроэлектромеханических устройств.

Сегодня микроэлектромеханические системы – это технологии и устройства, объединяющие в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты, которые изготавливают на кремниевой подложке с помощью технологий изготовления однокристалльных интегральных микросхем, которые обсуждались выше. Типичные размеры микромеханических элементов лежат в диапазоне от 1 до 100 мкм (рис. 121). Но и здесь наблюдается стремление к дальнейшей миниатюризации. В настоящее время эти технологии уже применяются (см. приложение) для изготовления различных миниатюрных датчиков, таких как акселерометры, датчики угловых скоростей, гироскопы, магнитометрические датчики, барометрические датчики, анализаторы среды (например, для оперативного анализа крови).

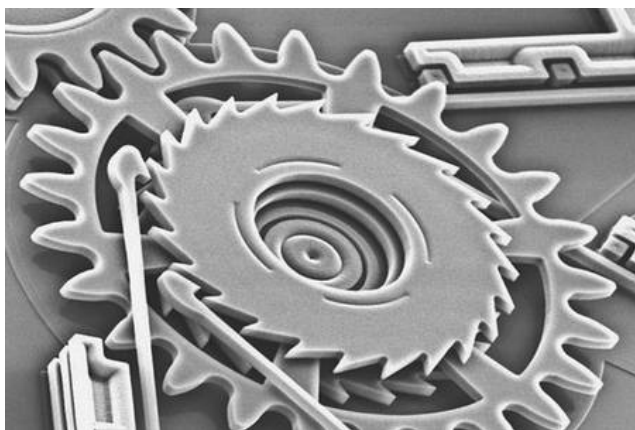


Рис. 121. Фотография микромеханического механизма фокусировки цифровой камеры. Увеличение 800^x. Источник: mems.sanda.gov

Еще недавно считалось, что совокупность технических проблем, стоящих перед микроэлектроникой, не позволит достичь проектных

норм меньше 10 нм. Потом этот предел отодвинули до 6 нм, однако недавно было высказано мнение, что достижимы и 2 нм.

Но реализация таких проектных норм требует и новых технологий. Одно из решений связано с переходом от традиционной планарной КМОП-технологии к так называемой FinFET (FinType Field Effect Transistor) технологии. Полевой транзистор FinFET (известный еще как 3D-транзистор, или транзистор с трехмерной структурой затвора) имеет объемную, трехмерную структуру расположения элементов, благодаря которой удаётся уменьшить его размеры, токи утечки и время задержки и увеличить плотность размещения элементов. Согласно оценкам компании Intel, производительность 22-нанометровых FinFET-транзисторов на 37% выше производительности планарных 32-нанометровых структур. При этом их энергопотребление на 50% меньше. Специалисты считают, что FinFET-технология, которую Intel собирается представить в этом (2014) году в рамках нового техпроцесса с нормами 22 нм, скорее всего, определит развитие всей микроэлектроники на ближайшие пять-десять лет.

Причем развитие полупроводниковых технологий связано не только с дальнейшей миниатюризацией систем на кристалле, но и с расширением возможности чипов, а также появлением новых технологий их изготовления.

В отличие от систем на кристалле эти направления физически реализуются как системы в корпусе, то есть комбинация нескольких активных электронных компонентов различной функциональности, например пассивные элементы, оптические компоненты, микромеханические системы, собранные в едином корпусе. В результате конструкция становится меньше, легче, надежнее и дешевле. Другим вариантом нового конструктивного исполнения электронных устройств

является 3D-интеграция, то есть расположение кристаллов друг над другом с созданием вертикальных соединений между ними. Еще один вариант конструкции – встраивание активных и пассивных компонентов в печатные платы, которое позволяет отказаться от разварки выводов компонентов.

Кроме того, в последнее время большое внимание уделяется так называемым адаптивным элементам (мемристоры), электрическая проводимость которых зависит от полярности приложенного напряжения и от заряда, который протекал через структуру ранее. На них можно строить так называемые нейронные вычислительные системы, которые отличаются способностью к обучению и адаптации.

Таким образом, сочетание достижений в разных областях микроэлектроники позволяет уже сегодня создавать интеллектуальные системы, связанные с распознаванием речи, образа, то есть системы, создающие вокруг человека искусственную окружающую среду. На их основе уже сейчас появляются новые бытовые приборы, а также новые системы анализа, управления и контроля, способные решать сложнейшие технические, научные и оборонные задачи.

Рекомендуемая литература

1. Александров С. Е. Технология полупроводниковых материалов / С. Е. Александров, Ф. Ф. Греков. – М. : Лань, 2012. – 240 с.
2. Афонский А. А. Электронные измерения в нанотехнологиях и микроэлектронике / А. А. Афонский, В. П. Дьяконов. – М. : ДМК Пресс, 2011. – 688 с.
3. Барыбин А. А. Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники / А. А. Барыбин, В. И. Томилин, В. И. Шаповалов. – М. : Физматлит, 2011. – 784 с.
4. Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы / А. А. Барыбин. – М. : Физматлит, 2008. – 424 с.
5. Глазов В. М. Физико-химические основы легирования полупроводников / В. М. Глазов, В. С. Земсков. – М. : Наука, 1967. – 371 с.
6. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : Металлургия, 1988. – 574 с.
7. Готра З. Ю. Технология микроэлектронных устройств / З. Ю. Готра. – М. : Радио и связь, 1991. – 528 с.
8. Ефимов И. Е. Основы микроэлектроники / И. Е. Ефимов, И. Я. Козырь. – М. : Лань, 2008. – 384 с.
9. Каменская А. В. Технологические процессы в микроэлектронике : учеб.-методич. пособие / А. В. Каменская, Р. П. Дикарева. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2004. – 47 с.

10. Каур И. Диффузия по границам зерен и фаз : пер. с англ. / И. Каур, В. Густ. – М. : Машиностроение, 1991. – 446 с.
11. Киреев В. Ю. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В. Ю. Киреев, А. А. Столяров. – М. : Техносфера, 2006. – 192 с.
12. Коледов Л. А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок / Л. А. Коледов. – М. : Радио и связь, 1989. – 400 с.
13. Крапухин В. В. Технология материалов электронной техники / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М. : МИСИС, 1995. – 493 с.
14. Крапухин В. В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов / В. В. Крапухин, И. А. Соколов, Г. Д. Кузнецов. – М. : Metallurgia, 1982. – 352 с.
15. Курносов А. И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. И. Курносов, В. В. Юдин. – М. : Высш. шк., 1986. – 368 с.
16. Маллер Р. Элементы интегральных схем : пер. с англ. / Р. Маллер, Т. Кейминс. – М. : Мир, 1989. – 630 с.
17. Малышева И. А. Технология производства интегральных микросхем / И. А. Малышева. – М. : Радио и связь, 1991. – 344 с.
18. Марголин В. И. Физические основы микроэлектроники / В. И. Марголин, В. А. Жабров, В. А. Тупик. – М. : Академия, 2008. – 400 с.
19. Моро У. Микролитография : в 2 ч. : пер. с англ. / У. Моро. – М. : Мир, 1990. – Ч. 1. – 605 с.; Ч. 2. – 632 с.

-
20. Моряков О. С. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники : в 10 кн. Кн. 9. Сборка / О. С. Моряков. – М. : Высш. шк., 1990. – 126 с.
 21. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС / Ш. Мьюрарка. – М. : Мир, 1986. – 176 с.
 22. Нашельский А. Я. Производство полупроводниковых материалов / А. Я. Нашельский. – М. : Металлургия, 1989. – 272 с.
 23. Нитрид кремния в электронике / под ред. А. В. Ржанова. – М. : Наука, 1987. – 187 с.
 24. Основы технологии кремниевых интегральных схем. Окисление, диффузия, эпитаксия / под ред. Р. Бургера, Р. Донована. – М. : Мир, 1969.
 25. Палатник Л. С. Эпитаксиальные пленки / Л. С. Палатник, И. И. Папилов. – М. : Наука, 1971. – 380 с.
 26. Парфенов О. Д. Технология микросхем / О. Д. Парфенов. – М. : Высшая школа, 1986. – 320 с.
 27. Пичугин И. Г. Технология полупроводниковых приборов / И. Г. Пичугин, Ю. М. Таиров. – М. : Высш. шк., 1984. – 288 с.
 28. Плазменная технология в производстве СБИС : пер. с англ. с сокращ. / Д. Толливер [и др.] ; под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. – М. : Мир, 1987. – 472 с.
 29. Румак Н. В. Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике / Н. В. Румак, В. В. Хатько. – Минск : Навука і техника, 1990. – 192 с.
 30. Седаков А. Ю. Тонкопленочные элементы в микроэлектронике. Основы проектирования и изготовления / А. Ю. Седаков, В. К. Смолин. – М. : Радиотехника, 2011. – 168 с.

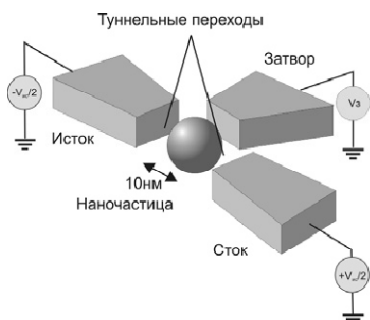
-
31. Семенов Ю. Г. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники : в 10 кн. Кн. 10. Контроль качества / Ю. Г. Семенов. – М. : Высш. шк., 1990. – 112 с.
 32. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И. А. Случинская. – М. : Мир, 2002. – 376 с.
 33. Смирнов Ю. А. Основы микроэлектроники и микропроцессорной техники / Ю. А. Смирнов, С. В. Соколов, Е. В. Титов. – М. : Лань, 2013. – 496 с.
 34. Степаненко И. П. Основы микроэлектроники : учеб. пособие для вузов / И. П. Степаненко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Лаборатория Базовых Знаний, 2001. – 488 с.
 35. Стриха В. И. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике / В. И. Стриха, Е. В. Бузанева. – М. : Радио и связь, 1987. – 256 с.
 36. Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – М. : Высшая школа, 1990. – 423 с.
 37. Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов / Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков. – СПб. : Лань, 2002. – 424 с.
 38. Технология СБИС : пер. с англ. / под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1986. – Т. 1, 2.
 39. Фельдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок : пер. с англ. / Л. Фельдман, Д. Майер ; под ред. В. В. Белошицкого. – М. : Мир, 1989. – 342 с.
 40. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М. : Metallurgia, 1968. – 288 с.

-
41. Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров / В. Н. Черняев. – М. : Радио и связь, 1987. – 464 с.
 42. Чистяков Ю. Д. Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. – М. : Металлургия, 1979. – 408 с.
 43. Шумахер У. Полупроводниковая электроника : справочник / У. Шумахер. – Infineon Technologies AG, 2004. – 590 с.
 44. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах : пер. с англ. / П. Шьюмон; под ред. Б. С. Брокштейна. – М. : Металлургия, 1966. – 196 с.
 45. Электронные свойства дислокаций в полупроводниках / Ю. А. Осипьян [и др.]. – М. : Эдиториал УРСС, 2000. – 285 с.

Приложение

Ниже представлены последние достижения (на 2014 год) в области нанoeлектроники, наномеханики и микромеханики. Уровень практической реализации показанных объектов отражён в комментариях.

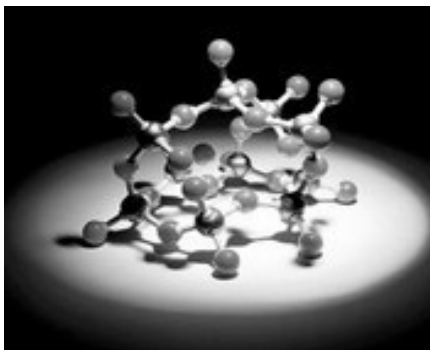
Схема одноэлектронного транзистора



В 1986 году советскими учеными К. К. Лихаревым и Д. В. Авериным был предложен одноэлектронный транзистор на эффекте кулоновской блокады.

www.nano-edu.ulsu.ru

Модель молекулярного нанокomпьютера



Один из таких уникальных нанокomпьютеров уже создан и испытан в Японии. Он состоит всего лишь из 17 молекул органического вещества и имеет размеры порядка 20 нм. Считается, что на этом принципе когда-нибудь будет создан настоящий искусственный интеллект, способный к самопознанию и саморазвитию.

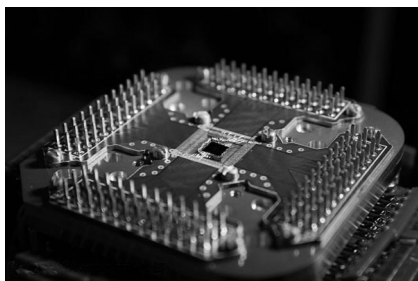
<http://wiki.iteach.ru/index.php>

Браслет-компьютер, созданный на основе нанотехнологий



Для иллюстрации достижений в области компьютерных нанотехнологий представлен один из существующих уже вариантов браслета-компьютера, созданного в Японии. Вполне возможно, что скоро айфоны и прочие подобные им устройства станут атавизмом, а широкое распространение получат подобные браслеты.

Нанокomпьютер

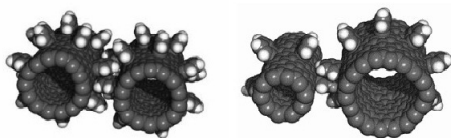


<https://sites.google.com/site/qerqreqte>

Нанокomпьютер — вычислительное устройство на основе электронных (механических, биохимических, квантовых) технологий с размерами логических элементов порядка нескольких нанометров.

Сам компьютер, разрабатываемый на основе нанотехнологий, также имеет микроскопические размеры. На данный момент создан нанотранзистор — основа нанопроцессора.

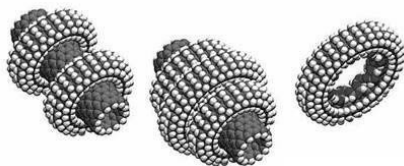
Модели молекулярных шестерен



<http://ru.wikipedia.org/wiki>

Валами шестеренок в коробке передач могут служить углеродные нанотрубки, а зубцами – молекулы бензола. Характерные частоты вращения наносестеренок составляют несколько десятков гигагерц. Устройства работают либо в глубоком вакууме, либо в инертной среде при комнатной температуре.

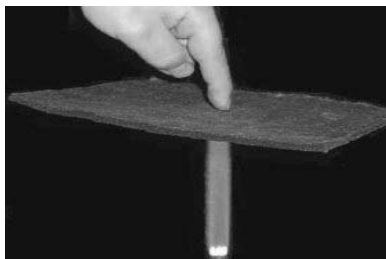
Различные варианты наноподшипников



<http://dytiscience.narod.ru>

Американские ученые, занимающиеся исследованиями в области нанотехнологий и созданием различных наномеханизмов, изготовили сверхминиатюрный наноавтомобиль, который по своим характеристикам значительно превосходит все ранее изготовленные подобные образцы. На рисунке представлены варианты наноподшипников такого автомобиля.

Теплоизолирующий материал с нанопорами

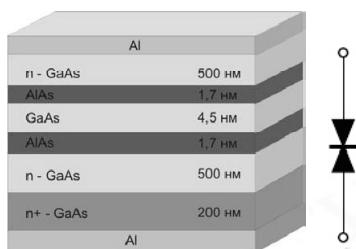


<http://nano-edu.ulsu.ru>

Важным элементом альпинистской и туристической обуви является утеплительный материал для обувных стелек. Материал на основе полимера с нанопорами обладает уникальными теплоизоляционными свойствами.

На рис. показано, как стелька из такого материала не позволяет сильно повысить температуру на верхней ее поверхности, если нижняя подогревается пламенем газовой горелки с температурой 1000 °С.

Структура и схемное обозначение резонансно-туннельного диода

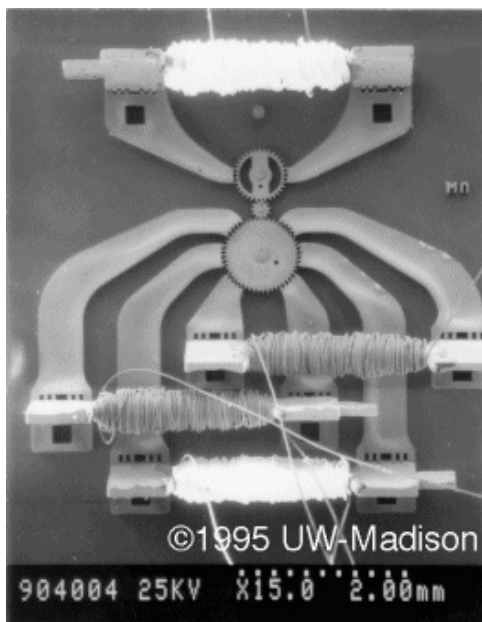


www.nano-edu.ulsu.ru

Резонансно-туннельный диод представляет собой сложную плоско-слоистую полупроводниковую структуру, помещенную между металлическими электродами. Размеры некоторых внутренних слоев полупроводника, играющих роль потенциальных барьеров, составляют всего лишь несколько нанометров. Условное обозначение резонансно-туннельного диода приведено рядом с рисунком.

Ниже представленные микромеханические устройства изготовлены в University of Wisconsin – MicroElectroMechanical Systems. Все образцы созданы при помощи глубокой рентгеновской литографии, которая использовалась для достижения необходимой точности отдельных устройств и механизмов в целом. Экспозиция осуществлялась при помощи источника синхротронного излучения в национальной лаборатории Бруклина высокоэнергетическими рентгеновскими лучами в течение 30 минут. Допуск в размерах всех представленных устройств не превышал единиц микрометров.

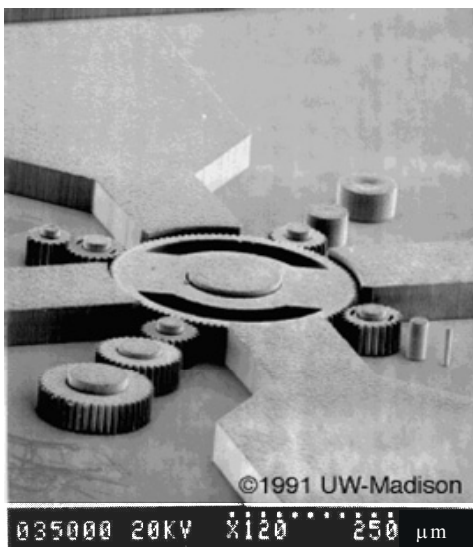
Фотографии использованы с любезного разрешения профессора Henry Guckel и могут быть найдены всеми желающими на сайте <http://mems.engr.wisc.edu>.



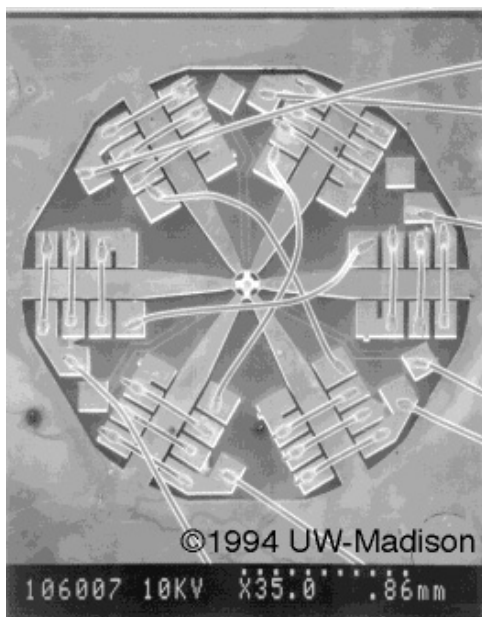
Микродинамометр с мощностью менее 1 мВт, рабочим током 5 мА и частотой вращения ротора 8000 оборотов в минуту. В настоящее время существуют разработки, в которых частота вращения ротора достигает 150 000 об/мин. Микродинамометры широко используются как сенсор внешних магнитных полей, давления и скоростей газовых потоков.



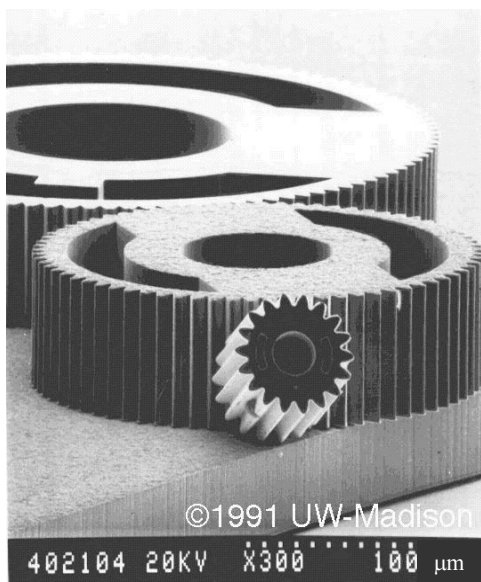
Фотография шестерни в микродинамометре.



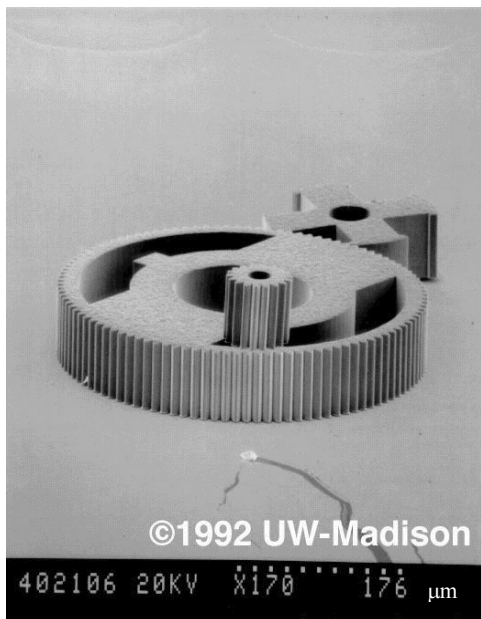
Микродвигатель с частотой вращения 150 000 об/мин. Ротор микродвигателя имеет 140 мкм в диаметре и изготовлен на основе никеля.



Электростатическое реле, изготовленное при помощи глубокой рентгеновской литографии и процесса электрометаллизации.



Три шестерни из никеля с толщиной 100 мкм.



Две шестерни и ротор из никеля суммарной толщиной 100 мкм.

Учебное издание

А. М. Орлов, Б. М. Костишко, А. А.Скворцов

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ
И ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ**

Учебное пособие

Второе издание,
переработанное и дополненное

Директор Издательского центра *Т. В. Филиппова*
Редактор *Е. Г. Туженкова*
Подготовка оригинал-макета *Р. А. Водениной*
Дизайн обложки *Н. В. Пеньковой*

Подписано в печать 05.06.2014.
Формат 60х84/16. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 24,5. Уч.-изд. л. 21,0.
Тираж 500 экз. Заказ № 53/

Оригинал-макет подготовлен
в Издательском центре
Ульяновского государственного университета

Отпечатано в ООО «Колор-Принт»
432063, г. Ульяновск, ул. Ленина, 75