МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Карпатський національний університет імені Василя Стефаника

Фізико-технічний факультет

Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки

В.І. Мандзюк

Технології мікроелектроніки

Курс лекцій

Івано-Франківськ

2025

УДК 621.382
Ман-23

Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету Карпатського національного університету імені Василя Стефаника (протокол №2 від 11вересня 2025 року)

Рецензенти:

***Когут Ігор Тимофійович*,** завідувач кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки Карпатського національного університету імені Василя Стефаника, доктор технічних наук, професор

***Никируй Любомир Іванович*,** завідувач кафедри фізики та астрономії Карпатського національного університету імені Василя Стефаника, кандидат фізико-математичних наук, професор

Мандзюк В.І. Технології мікроелектроніки. Курс лекцій: [Електронний ресурс] / Володимир Ігорович Мандзюк / Фізико-технічний факультет, Карпатський національний університет імені Василя Стефаника. – Івано-Франківськ, 2025. – 359 с.

Режим доступу: https://lib-repo.pnu.edu.ua/

Навчально-методичний посібник є розробкою лекційного курсу з Технологій мікроелектроніки, в якому описуються основні технологічні процеси, що використовуються при виготовленні пристроїв інтегральної електроніки. Детальна увага приділена історії розвитку електроніки та фізичним основам базових процесів формування мікроелектронних пристроїв і методам їх реалізації. Навчально-методичний посібник буде корисним для студентів, аспірантів та викладачів технічного та природничого напрямів.

© Мандзюк В.І.
© Карпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2025

ЗМІСТ

Вступ. Етапи розвитку електроніки.

Лекція 1. Механічна обробка напівпровідникових злитків і пластин для пристроїв інтегральної електроніки.

Лекція 2. Хімічна обробка напівпровідникових пластин для пристроїв інтегральної електроніки.

Лекція 3. Формування діелектричних плівок на напівпровідникових пластинах.

Лекція 4. Основи літографічних процесів.

Лекція 5. Дифузія в напівпровідниках та методи її проведення.

Лекція 6. Іонна імплантація в технології мікроелектроніки.

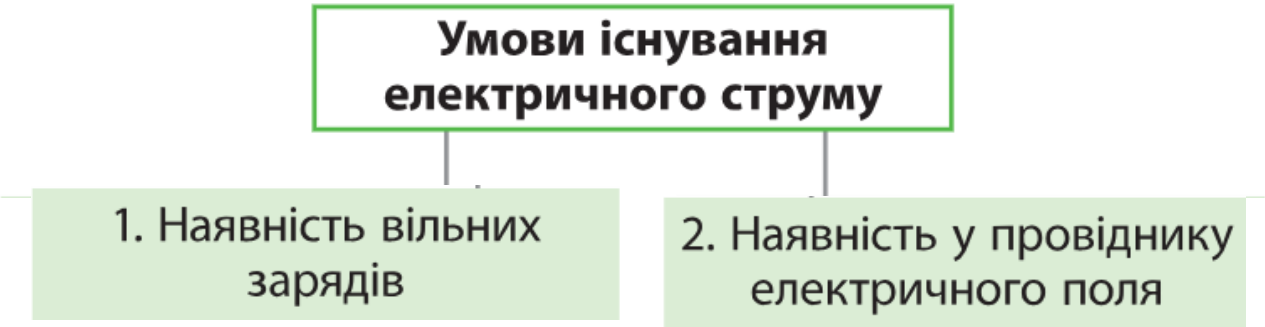
Лекція 7. Технологія епітаксійних шарів та методи її проведення.

Лекція 8. Методи отримання тонких плівок.

Вступ. Етапи розвитку електроніки.

Електроніка – наука про взаємодію електронів з електромагнітними полями і про методи створення електронних приладів і пристроїв, в яких ця взаємодія використовується для перетворення електромагнітної енергії, в основному для передачі, обробки і зберігання інформації.

Також ***електроніка*** – це галузь фізики та техніки, в якій досліджуються електронні процеси, що пов'язані з ***утворенням*** та ***керуванням руху*** вільних електронів та/або інших заряджених частинок в різноманітних середовищах та на їх границях, а також проблеми і методи розробки електронних приладів різного призначення.

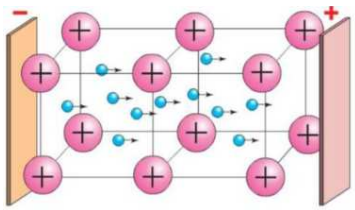


Середовища, в яких проходить електричний струм

- Метали
- Електроліти
- Вакуум
- Гази
- Напівпровідники

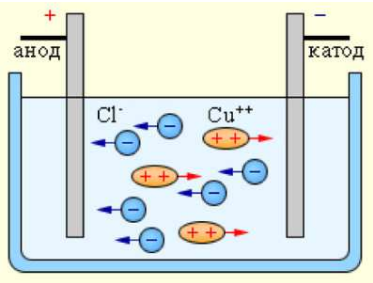
Носії заряду???

електрони

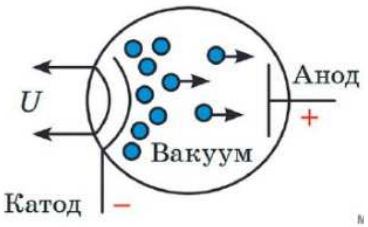


+ іони

– іони



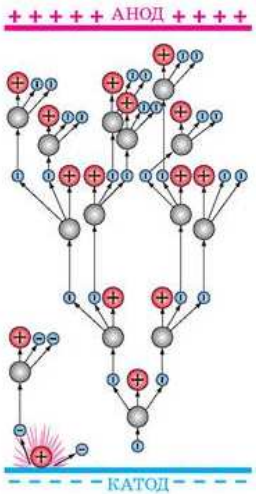
електрони



електрони

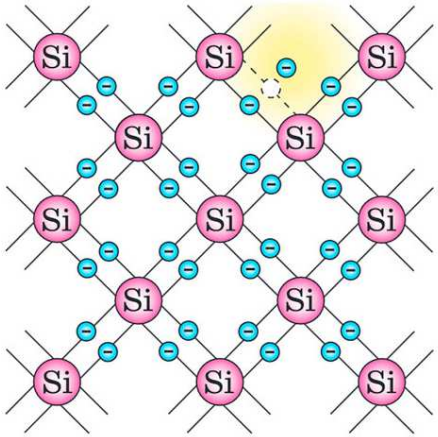
+ іони

– іони



електрони

дірки



На даний час інтегральна електроніка базується на досягненнях мікроелектроніки, для якої характерна органічна єдність фізичних, конструкторсько-технічних і схемотехнічних аспектів.

Мікроелектроніка – це підрозділ електроніки, пов'язаний з вивченням та виробництвом електронних компонентів з геометричними розмірами характерних елементів порядку кількох мікрометрів та менше. Даний напрям динамічно розвивається і охоплює питання дослідження, розробки і принципів застосування інтегральних мікросхем.

Інтегральна мікросхема – це сукупність електрично пов'язаних компонентів (транзисторів, діодів, резисторів та ін.), виготовлених в єдиному технологічному циклі на єдиній напівпровідниковій основі (підкладці).

Інтегральна мікросхема виконує певні функції обробки (перетворення) інформації, заданої у вигляді електричних сигналів: напруг або струмів. Електричні сигнали можуть представляти інформацію в неперервній (аналоговій), дискретній і цифровій формі.

Етапи розвитку електроніки

1. Закладення наукових основ електроніки.
2. Поява перших електронних приладів.
3. Перший етап розвитку електроніки.
4. Другий етап розвитку електроніки.
5. Третій етап розвитку електроніки.
6. Четвертий етап розвитку електроніки.

1. Закладення наукових основ електроніки.

1600 р. Перша робота про магнітні та електричні явища написана англійським ученим У. Гільбертом (1544-1603), у якій він увів у науку термін «електрика», назвавши «електричними» тіла, що здатні електризуватися.

Уільям Гільберт

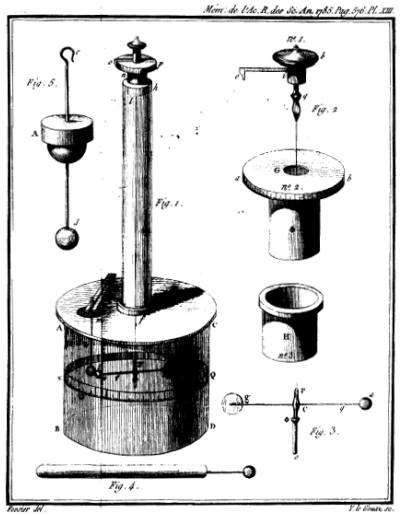
1745 р. голландський професор Пітер ван Мюсхенбрук (1692-1761) та німецький вчений Евальд Георг фон Клейст (1700-1748) незалежно один від одного створили лейденську банку (конденсатор).

Пітер ван Мюсхенбрук

Рання лейденська банка

1785 р. Шарль Огюстен Кулон (1736-1806) уперше використовував крутильні ваги для електричних і магнітних вимірювань.

Шарль Огюстен Кулон



Крутильні ваги

Кінець XVIII ст. Установлено закон взаємодії електричних зарядів і магнітних полюсів (закон Кулона), відкрите явище електростатичної індукції.

Кінець XVIII - початок XIX ст. У численних наукових працях описувалися різноманітні електростатичні машини й прилади, призначені для електролікування.

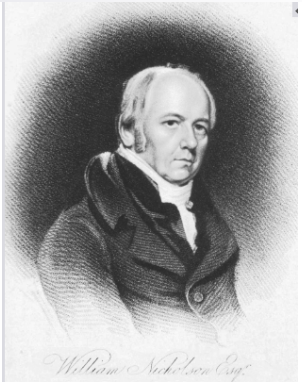
1799 р. Італійський учений Алессандро Вольта (1745-1827) створив перше джерело постійного електричного струму – вольтів стовп.

Алессандро Вольта

Вольтів стовп

1800 р. Англійський вчений Антоні Карлейл (1768-1842) і Уільям Нікольсон (1753-1815) уперше здійснили електроліз води.

Антоні Карлейл



Уільям Нікольсон

1807 р. Відкриття британським фізиком Гамфрі Деві (1778-1829) електролітичного способу одержання лужних металів – калію й натрію, раніше невідомих у чистому вигляді.

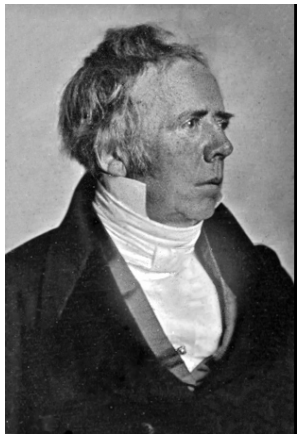
Гамфрі Деві

1820 р. Датський фізик Ханс Ерстед (1977-1851) встановив зв'язок магнітного поля з його струмом.

Французький фізик Домінік Франсуа Араго (1786-1853) виявив явище намагнічування провідника із струмом та дослідив соленоїд.

Французькі вчені Жан-Батіст Біо (1774-1862) та Фелікс Савар (1791-1841) встановили закон дії струму на магніт.

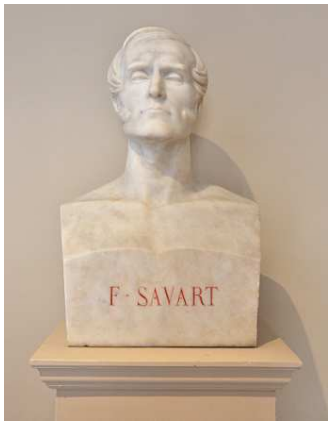
1821 р. Відкриття термо-електрики німецьким фізиком Томасом Зеєбеком (1770-1831) .



Ханс Ерстед

Д.Ф. Араго

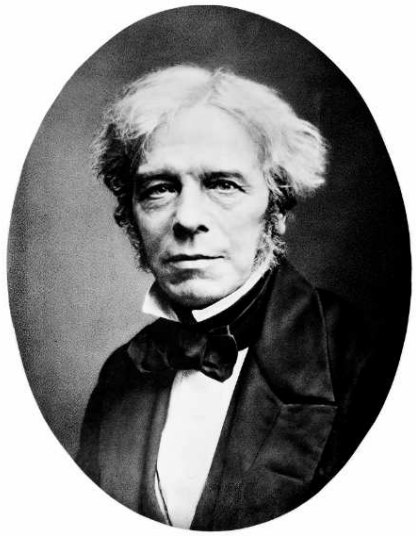
Жан-Батіст Біо



Фелікс Савар

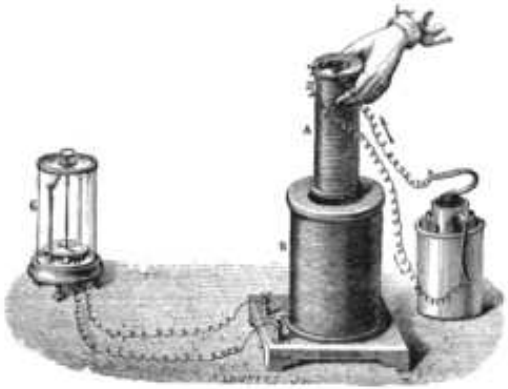
Томас Зеєбек

1821 р. Англійський фізик Майкл Фарадей (1791-1867) встановив, що електричний струм, який проходить по провіднику, може змусити цей провідник обертатися навколо магніту або викликати обертання магніту навколо провідника.

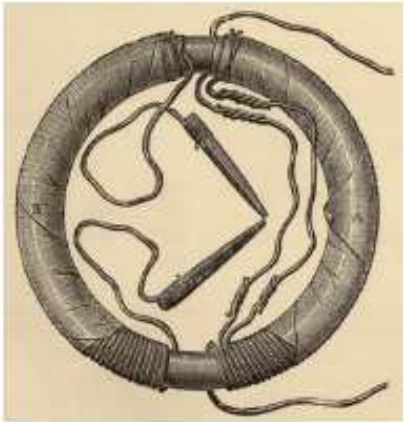


Майкл Фарадей

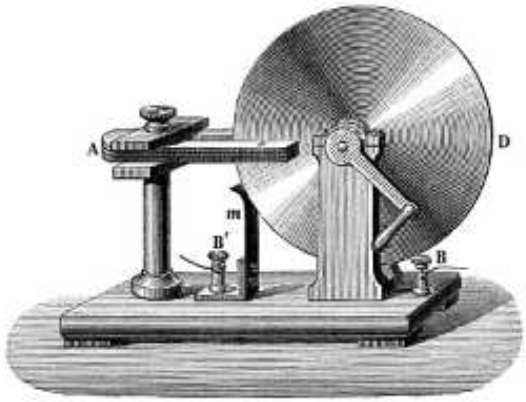
Досліди Фарадея з індукції



При русі магнітного осердя всередині дротяної котушки в ній виникає струм



«Трансформатор Фарадея»: при включенні або виключенні струму в одній обмотці реєструється струм в іншій



Диск Фарадея, перший уніполярний генератор

1826 - 1827 р. Розробка основ електродинаміки й встановлення електричної природи магнетизму французьким фізиком Андре-Марі Ампером (1775-1836).

Андре-Марі Ампер

1827 р. Німецький фізик Георг Сімон Ом (1789-1854) установлює відомий закон електричного кола, що носить його ім'я.

Георг Сімон Ом

1831 р. М. Фарадей показав можливість “перетворення магнетизму в електрику”, відкривши явище електромагнітної індукції. Через півроку це ж явище спостерігалося незалежно від Фарадея американським фізиком Джозефом Генрі (1797-1878).

Джозеф Генрі

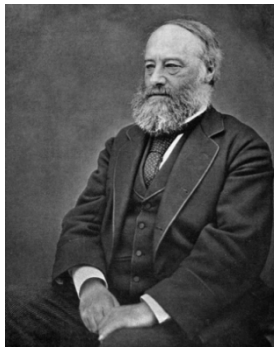
1832 р. Встановлення Е. Х. Ленцем (1804-1865) закону про напрямок індукційного струму, відомого на даний час як правило Ленца.

Е. Х. Ленц

1833-1834 р. Відкриття М. Фарадеєм законів електролізу, ним же запропонована основна термінологія: електрод, анод, катод.

1834 р. Американський фізик Дж. Генрі побудував електродвигун. У цьому пристрої вперше зроблена спроба використовувати притягання різнойменних і відштовхування однойменних магнітних полюсів для одержання безперервного руху.

1841 - 1842 р. Англійський учений Джеймс Прескот Джоуль (1818-1889) знайшов кількісні характеристики теплової дії струму.



Джеймс Прескот Джоуль

1844 р. Створено першу дугову лампу з ручним регулюванням довжини дуги французьким фізиком Ж. Б. Л. Фуко (1819-1868).

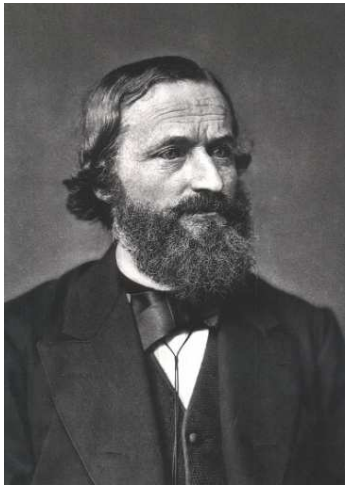
Жан Бернар Леон Фуко

1844 рік. Американський художник Семюел Морзе (1791-1872) з апарату власної конструкції надіслав з Вашингтона депешу «What hath God wrought» («Що творить Бог»), яка стала першою в історії телеграмою. У Балтиморі її прийняв Альфред Вейл (1809-1859), американський винахідник пристрою для запису, розшифрування і друкування телеграфних повідомлень.

Семюел Морзе

Альфред Вейл

1847 р. Німецьким фізиком Г. Р. Кірхгофом (1824-1887) були сформульовані два закони для розгалужених електричних кіл (закони Кірхгофа).



Густав Роберт Кірхгоф

1850 р. Б.С. Якобі (1801-1874) сконструював телеграфний апарат синхронної дії з безпосередньою (без розшифрування) індикацією в приймачі літер і цифр.

Борис Семенович Якобі

2. Поява перших електронних приладів.

Одними з перших винаходів електроніки є винахід лампи розжарювання та радіо.

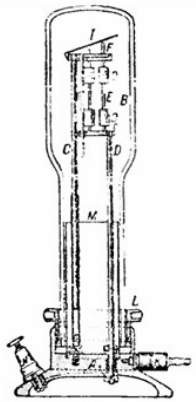
На питання **«Хто винайшов лампочку?»** або **«Хто винайшов радіо?»** відповісти досить складно. Оскільки в тому вигляді, якими ми бачимо їх зараз винаходило декілька людей і кожен вніс своє удосконалення.

1874 р.

Олександр Миколайович Лодигін
(1847-1923)

Як нитку розжарювання використав вугільний стержень, поміщений у вакуумну посудину.

1875 р.

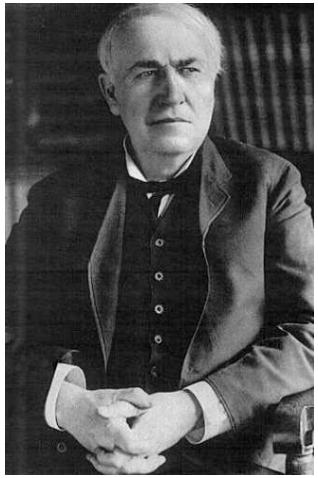


Василь Федорович Дідріхсон
(1851-1930)

Удосконалив лампу А.М. Лодигіна, здійснивши відкачування повітря з неї і застосувавши декілька волосків, таким чином збільшився термін роботи лампи.

1879 р. Т. Едісон (1874-1931) також вів дослідження в цій області. У 1879 р. він запатентував лампу із платиновою ниткою, але її вартість була занадто великою.

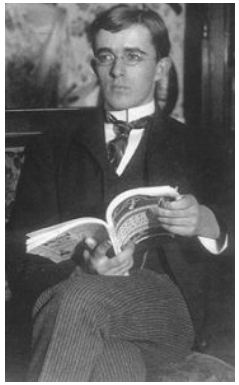
1880 р. Він повертається до вугільного волокна і створює лампу з тривалістю роботи 40 годин, що істотно збільшило тривалість їх роботи і підвищило світло здатність. Нитка розжарення для лампи була розроблена з волокон бамбука. Одночасно Т. Едісон винайшов патрон і цоколь.



Томас Едісон та перша успішна модель лампи

1906 р. О.М. Лодигін продає патент на вольфрамовий волосок компанії «General Electric».

1909 р. І. Ленгмюр (1881-1957) вирішив проблему із швидким випаровуванням нитки у вакуумі, запропонувавши наповнювати лампу аргоном.



Ірвінг Ленгмюр

1910 р. В.Д. Кулідж (1873-1975) винаходить ефективніший метод виробництва вольфрамового волоска.
Поступово лампи розжарювання з вольфрамовими волосками витіснили інші моделі ламп.

Вільям Девід Кулідж

«Хто винайшов радіо?»

1872 р. Перший патент на бездротовий зв'язок отримав американець М. Луміс (1826-1886), який у 1866 р. заявив про те, що він відкрив спосіб бездротового зв'язку.

Малон Луміс

1874 р. Німецький учений К. Ф. Браун (1850-1918) відкрив випрямляючий ефект в контакті метал-напівпровідник. Використання цього ефекту для детектування сигналу дало можливість створити першій радіоприймальні пристрої.

Карл Фердінанд Браун

В різних країнах поширені різні дані стосовно винахідника першого працюючого радіоприладу.

Німеччина – Г. Герца (1888 р.)

США – Д. Хьюза (1878 р.), Т. Едісона (1875 р., патент 1885 р.),

США і низка балканських країн – Н. Тесла (1891 р.)

білорусія – Я. Наркевіч-Іодко (1890 р.)

Франція – Е. Бранлі (1890 р.)

Індія – Дж. Чандра Боше (1894)

Англія – О. Д. Лодж (1894 р.)

Бразилія – Л. де Муру (1893-1894 р.)

росія – О. Попов (1895 р.)

Італія – Г. Марконі (1896 р.)

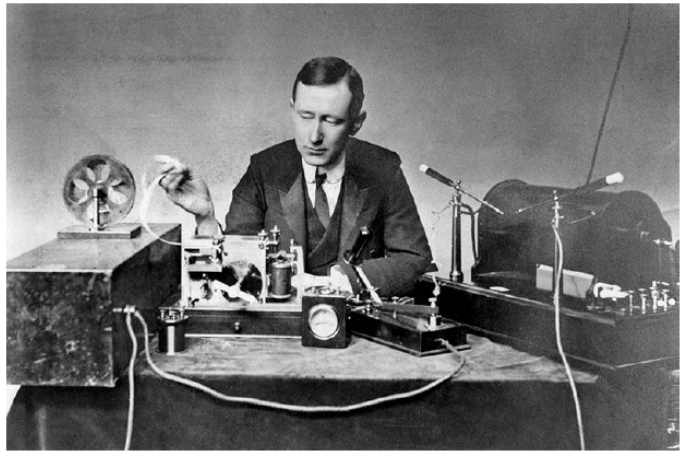


Фото Г. Марконі з його радіопередавачем

Нобелівський комітет у 1909 році присудив Нобелівську премію з фізики «за видатний внесок у створення бездротової телеграфії» Г. Марконі та Е. Брауну.

3. Перший етап розвитку електроніки.

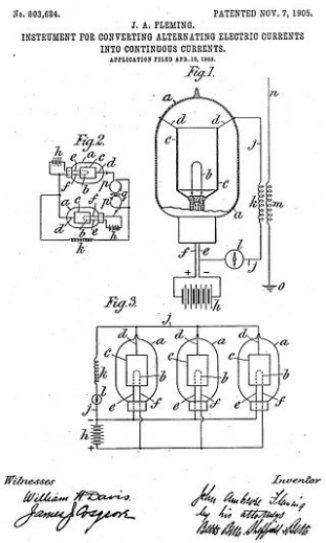
ЕЛЕКТРОВАКУУМНІ ПРИЛАДИ

1904 р. Англійський учений Д.А. Флемінг (1849-1945) сконструював першу електронну лампу з термокатодом, яка була названа кенотроном або ***електровакуумним діодом***. Основними його частинами є два електрода, що перебувають у вакуумі.

Джон Амброз Флемінг

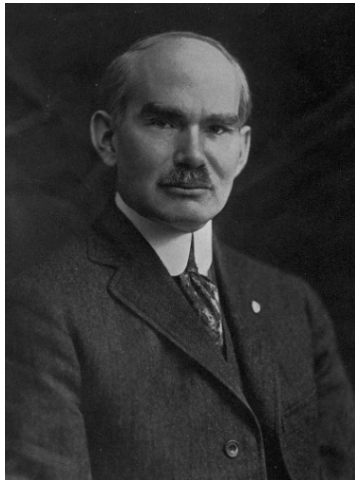
Зовнішній вигляд першого діоду

Металевий анод і металевий катод нагріваються електричним струмом до температури, коли виникає термоелектронна емісія. При високому вакуумі розрядження газу між електродами таке, що довжина вільного пробігу електронів значно перевищує відстань між електродами, тому за позитивної, щодо катода, напруги на аноді електрони рухаються до аноду, викликаючи струм I_a в анодному колі. При негативній напрузі на аноді електрони, що емітуються, повертаються на катод – і струм в анодному колі нульовий. Отже, електровакуумний діод має односторонню провідність, що використовується при випрямленні змінного струму.



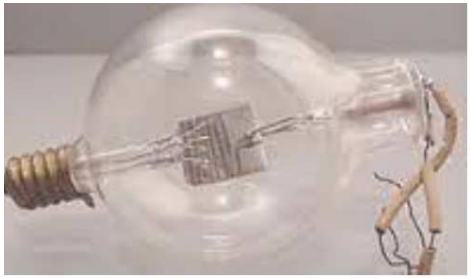
Патент США на вентиль Флемінга

1907 р. Американський інженер Лі де Форест (1873-1961) запропонував помістити між катодом і анодом металеву сітку. Подаючи на неї напругу, можна керувати анодним струмом практично без інерції і з малою витратою енергії. Так з'явилася перша електронно-підсилювальна лампа – ***тріод***.



Лі де Форест

Її властивості як приладу підсилення і генерування високо-частотних коливань зумовили швидкий розвиток радіозв'язку.



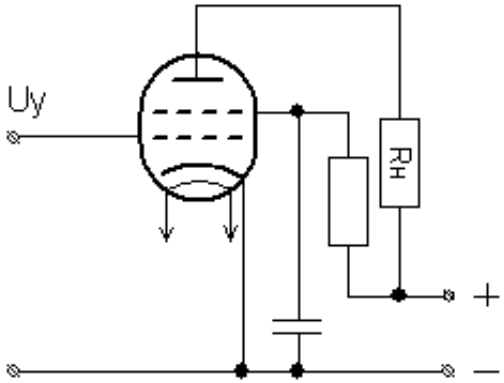
Зовнішній вигляд лампового тріоду

1913-1919 рр. – період різкого розвитку електронної техніки.

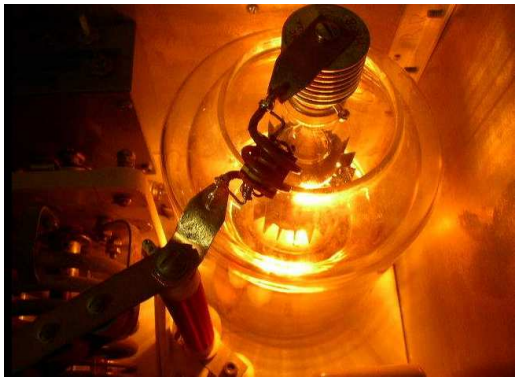
1913 р. Німецький інженер А. Мейснер розробив схему лампового регенеративного приймача і з допомогою тріода отримав незатухаючі гармонійні коливання. Нові електронні генератори дозволили замінити іскрові і дугові радіостанції на лампові, що практично вирішило проблеми радіотелефонії. З цього часу радіотехніка стає ламповою. Перехід від довгих хвиль до коротких та середніх та розвиток радіомовлення зажадали розробки більш вдосконалених ламп, ніж тріоди.

1924 р. Американець А. Халл (1880-1966) розробив екрановану лампу з двома сітками (***тетрод***), а в **1926 р.** вдосконалив її.

Альберт Халл



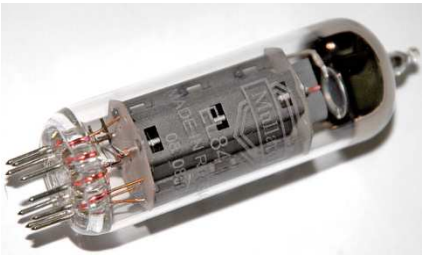
Типове підключення екрануючої сітки



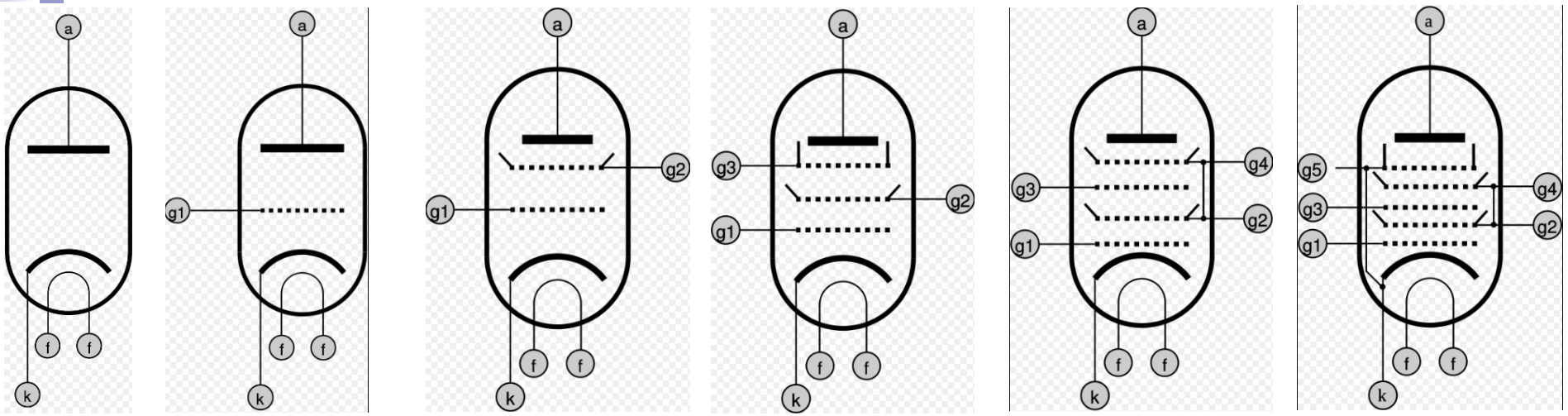
Зовнішній вигляд тетроду

Бернард Теллеген

1926 р. Нідерландький електротехнік та винахідник Б. Теллеген (1900-1990) розробив електровакуумну лампу із трьома сітками (***пентод***), вирішили завдання підвищення робочих частот радіомовлення. Пентоди стали найпоширенішими радіолампами.



Пентод EL84



Діод Тріод Тетрод Пентод Гексод Гептод

Сучасні електровакуумні лампи

а

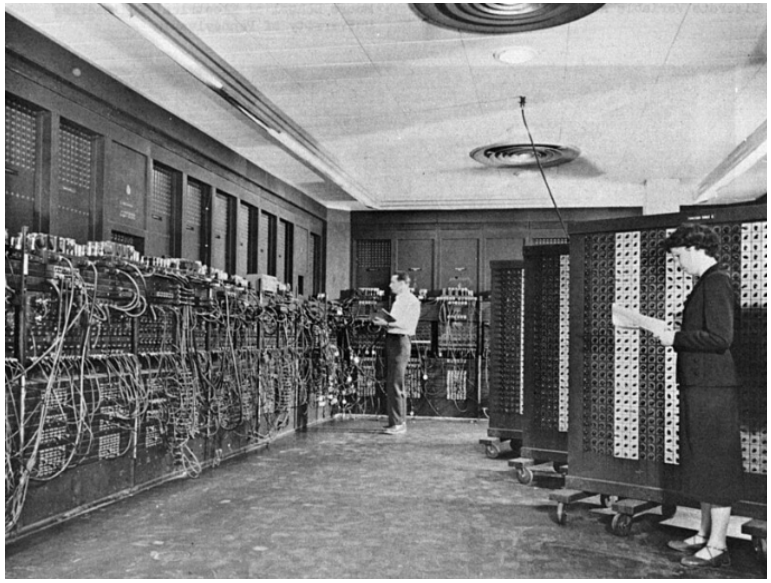
б

Приклад сучасних ламп тліючого розряду (а) та неонових мініатюрних ламп (б)

Трубка осцилографа

Кінескоп 61ЛК4Ц

ENIAC (англ. Electronic Numerical Integrator and Computer) – перший у світі програмований комп’ютер, створений у 40-х роках 20-го століття в США.



Глен Бек (на задньому плані) і Бетті Снайдер (на передньому плані) програмують ENIAC.

Вцілілі частини ENIAC'а в кабінеті № 100 Інституту електроніки Пенсильванського університету

На створення ENIAC пішло **200 000 людино-годин** та **486 804,22 доларів США**. Всього комплекс включав **17 468 ламп** 16 різних типів, **7200** кремнієвих діодів, **1500** реле, **70 000** резисторів і **10 000** конденсаторів.

Призначення: використовувалася переважно для розрахунків, пов'язаних із задачами балістики, виробництвом ядерної зброї, прогнозуванням погоди, проєктуванням аеродинамічних труб і досліджень космічного випромінювання. Машина також використовувалася для вивчення та аналізу випадкових помилок округлення.

Характеристики:

маса – 30 т;

площа – 167 м^2;

споживана потужність – 174 кВт;

обчислювальна потужність – 357 операцій множення або 5000 операцій додавання на секунду;

тактова частота – 100 кГц, тобто один імпульс кожні 10 мкс. Основний обчислювальний такт складався з 20 імпульсів та займав 200 мкс. Додавання виконувалося за 1 такт, множення – за 14 тактів (множення замінювалося багаторазовим додаванням, так що 1 множення дорівнювало 14 операціям додавання і виконувалося, таким чином, за 2800 мкс).

пристрій введення-виведення даних – табулятор перфокарт компанії IBM: 125 карт/хв. на введення, 100 карт/хв. на виведення.

Переваги

Інженери досягли того, щоб ENIAC працював щонайменше 20 годин між поломками – не так багато за нинішніми мірками, але за кожні 20 годин роботи ENIAC виконував місячний обсяг роботи механічних обчислювачів.

Недоліки електронно-вакуумних пристроїв

- ✓ значні маса та об’єм;
- ✓ велика споживана потужність;
- ✓ низька швидкодія;
- ✓ занадто багато точок відмов (наприклад, для ENIAC існувало 1,8 мільярда різних варіантів відмови у кожну секунду);
- ✓ механічна нестійкість ламп;
- ✓ невисокий ККД ламп через великі теплові втрати на аноді;
- ✓ малий термін роботи ламп (наприклад, для ENIAC за тиждень згоряло приблизно 2-3 лампи, а середній час роботи лампи становив 2500 годин ≈ 104 дні);
- ✓ значна кількість контактів та міжз’єднань – “тиранія” міжз’єднань.

4. Другий етап розвитку електроніки.

НАПІВПРОВІДНИКОВІ ДИСКРЕТНІ ЕЛЕМЕНТИ

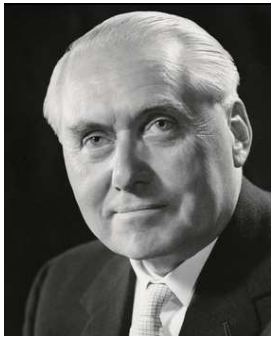
Напівпровідники далеко не одразу відкрили перед людиною свої чудові властивості. Довгий час в електротехніці використовувалися виключно провідники та діелектрики. Велика група матеріалів, які займали проміжне положення між ними, не знаходила жодного застосування, і лише окремі дослідники, вивчаючи природу електрики, іноді виявляли інтерес до їх електричних властивостей.

1874 р. К.Ф. Браун виявив явище випрямлення струму в місці контакту свинцю і піриту і створив перший кристалічний детектор.

Іншими дослідниками було встановлено, що істотний вплив на провідність напівпровідників надають домішки, що містяться в них. Наприклад, Беддекер у **1907 р.** виявив, що провідність йодистої міді зростає у 24 рази за наявності домішки йоду, який сам по собі не є провідником.

Але це були випадкові відкриття, яким було неможливо дати наукового обгрунтування. Систематичне вивчення напівпровідників, зокрема і для їх використання в електроніці, почалося в 30-ті роки XX ст.

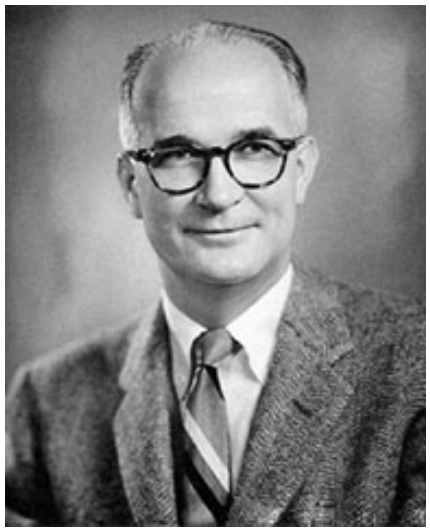
1931 р. Англійський фізик А. Вільсон (1906-1995) запропонував класифікувати кристали на метали, напівпровідники і діелектрики, ввів розподіл напівпровідників на власні і домішкові, сформулював уявлення про донорні та акцепторні провідності, проаналізував провідність домішкових напівпровідників, побудував квантову теорію напівпровідників.



Алан Вільсон

У 40-х роках було налагоджено виробництво германієвих та кремнієвих діодів, напівпровідникових терморезисторів і фоторезисторів.

1942 р. У лабораторії “Bell Telephone” було створено групу на чолі з В.Б. Шоклі (1910-1989), яка проводила дослідження властивостей напівпровідників кремнію (Se) та германію (Ge). Група проводила як теоретичні, так і експериментальні дослідження фізичних процесів на межі розділу двох напівпровідників з різними типами електричної провідності.



Вільям Бредфорд Шоклі

Успіх припав на **23 грудня 1947 р.**, коли співробітники лабораторії “Bell Telephone” (а саме Дж. Бардін (1908-1991) і У. Браттейн (1902-1987), під керівництвом В.Б. Шоклі внаслідок численних варіантів отримали працюючий напівпровідниковий прилад – **транзистор**. Інформація про винахід з'явилася у журналі “The Physical Review” у липні 1948 р.

Джон Бардін

Уолтер Браттейн

Д. Бардін, В. Шоклі і В. У. Браттейн

Перший транзистор

1956 р. Нобелівська премія з фізики

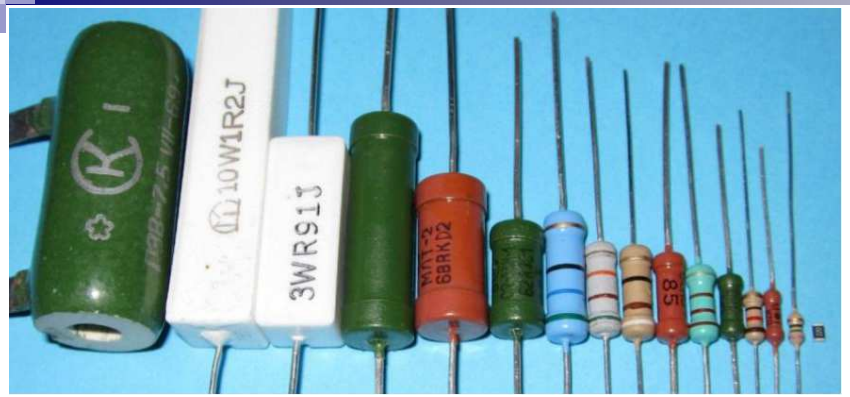
1950-ті рр. Стрімкий розвиток напівпровідникової електроніки

Зародження і формування **Кремнієвої долини** - регіону в Каліфорнії, що пов'язаний із зосередженням провідних університетів, великих міст, джерел фінансування нових компаній, що працювали в сфері інформаційних технологій та напівпровідникової електроніки.

1956 р. В. Шоклі створив компанію Shockley Semiconductor Laboratory для роботи над так званими 4-шаровими діодами і залучив до неї 12 молодих вчених, що займалися в різних фірмах над розробкою германієвих і кремнієвих транзисторів.

1957 р. Вісім вчених покинули компанію та об'єдналися, заснувавши компанію ***Fairchild Semiconductor***. Компанія почала розробку технології масового виробництва кремнієвих транзисторів за методом подвійної дифузії і хімічного травлення. Ця технологія дозволяла одночасно отримувати на одній пластині відразу сотні транзисторів. Імена більшості цих людей стали в подальшому знаковими для електронної галузі: Г. Мур, Ш. Робертс, Є. Клайнер, Р. Нойс, В. Грінвіч, Дж. Бланк, Дж. Хоерні і Дж. Ласт.

Пам'ятна дошка поряд з колишнім будинком Shockley Semiconductor в Маунтін-В'ю.

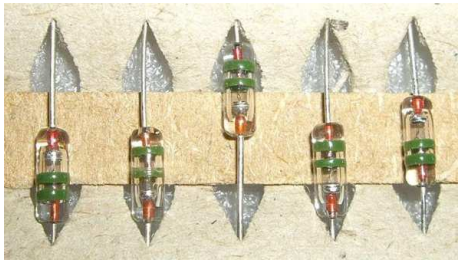


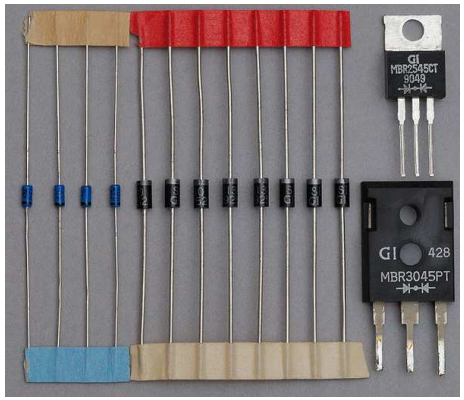
Зовнішній вигляд резисторів
різного номіналу

Зовнішній вигляд котушки індуктивності
без (а) та з кільцевим осердям (б)

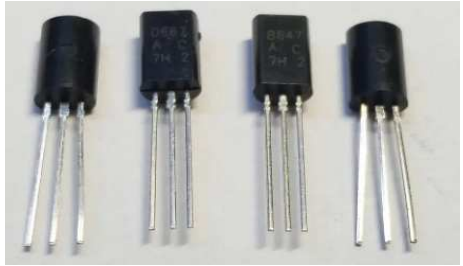
Зовнішній вигляд конденсаторів
різного номіналу

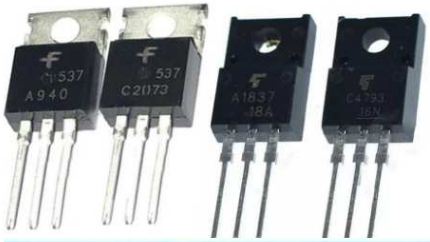
Зовнішній вигляд котушок індуктивності
різного типу

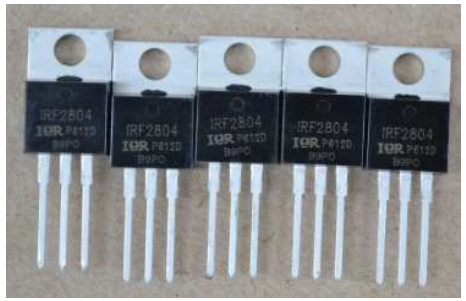




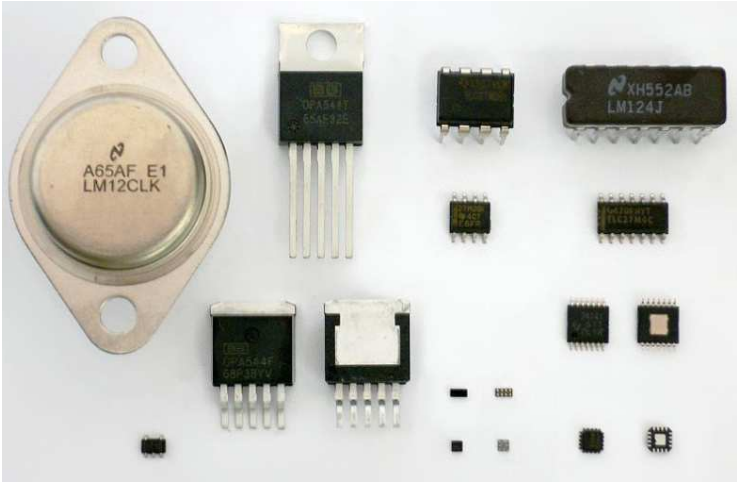
Напівпровідникові діоди







Напівпровідникові транзистори



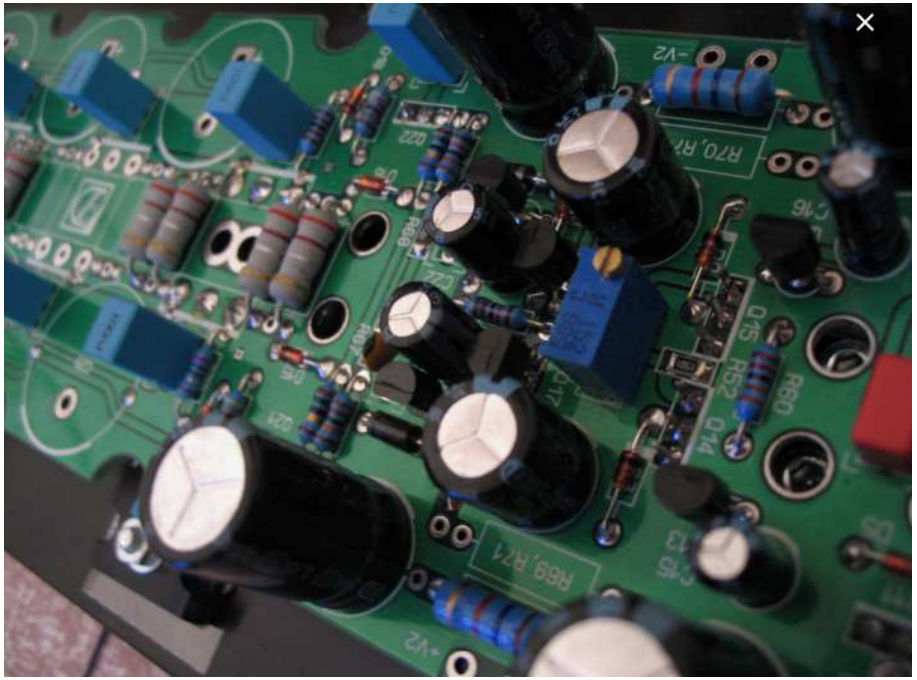
Операційні підсилювачі

Напівпровідникові тиристори

Переваги

- ✓ зменшення розмірів;
- ✓ зменшення споживаної потужності;
- ✓ збільшення швидкодії;
- ✓ підвищена надійність;
- ✓ збільшення ККД пристроїв;
- ✓ зменшилася, проте все ж залишалася “тиранія” міжз’єднань.

Приклад навісного монтажу



Приклад друкованої плати

Однак і в схемотехніці другого покоління мініатюрність, енергоспоживання й надійність швидко вичерпали межі своїх можливостей.

ПРИКЛАД

Нехай треба створити компактний електронний пристрій, наприклад, блок пам'яті об'ємом усього 0,5 Мбіт, який містить 10^6 компонентів з середньою потужністю 15 мВт, середньою масою 0,5 г, середнім об'ємом 1 $см^3$ та ймовірністю відмов $10^{-5}год^{-1}$.

Результат буде наступним:

– потужність, яка розсіюється у середині пристрою, становитиме 15 кВт;

– об'єм досягне 1 $м^3$;

– маса дорівнюватиме 500 кг;

– середня частота відмов досягне 10 $год.^{-1}$, тобто 10 разів за годину.

Як бачимо, пристрій є далеко не компактним, з недопустимою потужністю розсіювання і, саме головне, непрацездатним, бо відмовляє 10 разів за годину.

З урахуванням того, що сучасні електронні пристрої складніші набагато порядків, стане зрозумілою неможливість їхнього створення засобами дискретної транзисторної техніки.

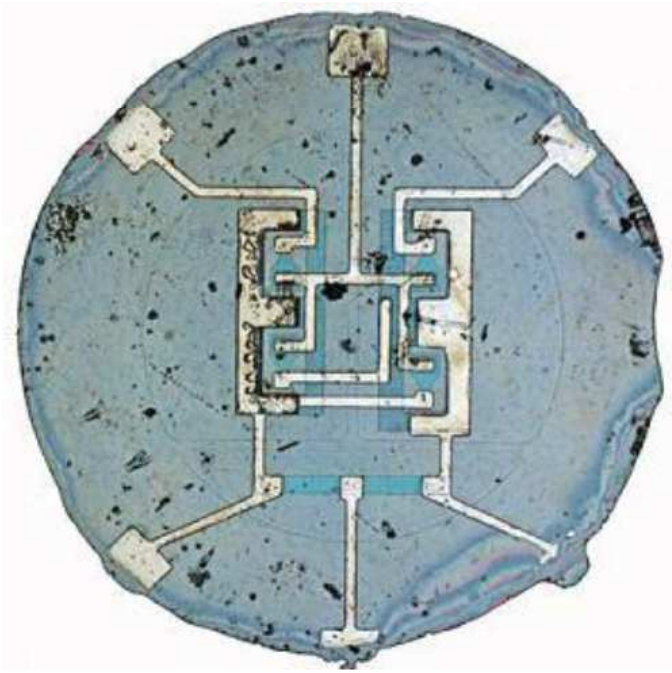
5. Третій етап розвитку електроніки.

ІНТЕГРАЛЬНІ МІКРОСХЕМИ

Основною проблемою при створенні електроприладів на основі дискретних напівпровідникових елементів стало катастрофічне зниження надійності. До 50 % готової продукції великих виробництв електроприладів вибраковувалася вже на стадії виготовлення. Іншою перешкодою розвитку електроніки ставала складність створення, налагодження та ремонту великих електронних схем реалізованих методом так званого «навісного монтажу».

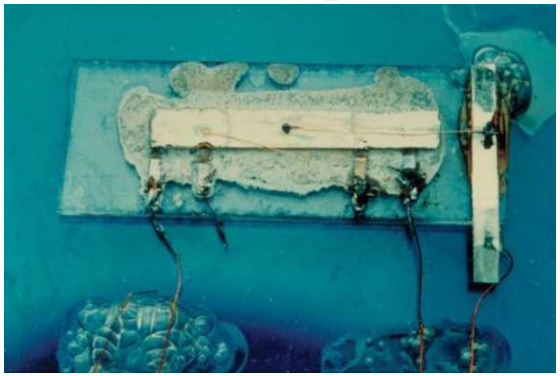
1959 р. Р. Нойс (1927-1990) з фірми **Fairchild Semiconductor** запропонував і запатентував ідею монолітної інтегральної схеми (Патент США 2981877) і, застосувавши планарну технологію, виготовив перші кремнієві монолітні інтегральні схеми.

Роберт Нойс



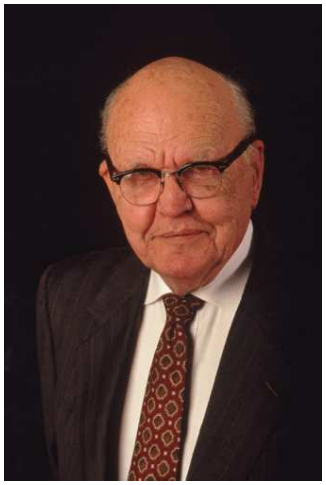
Одна із перших мікросхем Р. Нойса

Одночасно Дж. Кілбі (1923-2005) з фірми Texas Instruments виготовив тригер з одним кристалом германію, виконавши сполуки золотими контактами. Така технологія отримала назву – технологія гібридних інтегральних схем.



Перша мікросхема Дж. Кілбі

2000 р. Нобелівська премія з фізики



Джек Кілбі

Лютий 1960 р. Фірмою Fairchild Semiconductor було випущено сімейство монолітних транзисторно-транзисторних логічних елементів з чотирма і більше біполярними транзисторами з одним кристалом кремнію, яке отримало назву “**мікрологіка**”.

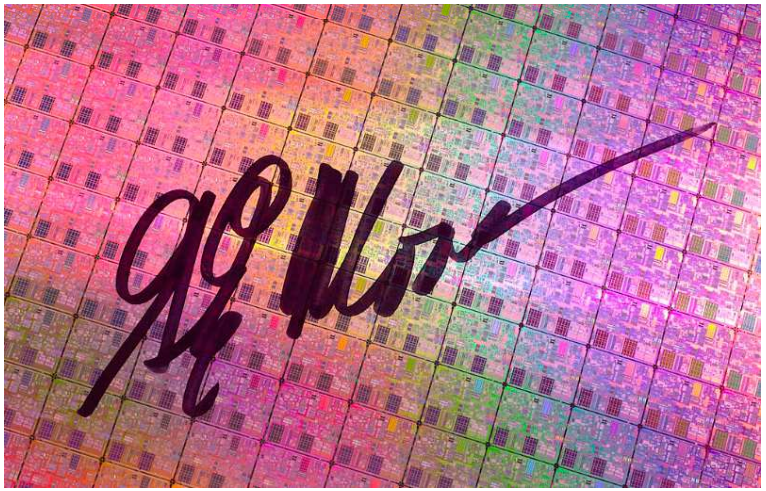
Планарна технологія Дж. Кілбі та монолітна технологія Р. Нойса заклали в 1960 р. фундамент розвитку інтегральних мікросхем спочатку на біполярних транзисторах, а потім у 1965 – 1985 рр. на польових транзисторах і комбінаціях тих та інших.

1968 р. Г. Мур (1929-2023) (автор закону Мура) і Р. Нойс пішли з відділення напівпровідників фірми Fairchild Semiconductor.

28 червня 1968 р. Вони організовують крихітну фірму **Intel**. У 1997 р. Е. Гроув (1936-2016) (співзасновник) став “людиною року”, а очолювана ним компанія Intel, стала однією з головних в Кремнієвій долині і виробляла мікропроцесори для 90% всіх персональних комп'ютерів планети. У 1999 р. щомісяця фірма виробляла 4 квадрильйона транзисторів.

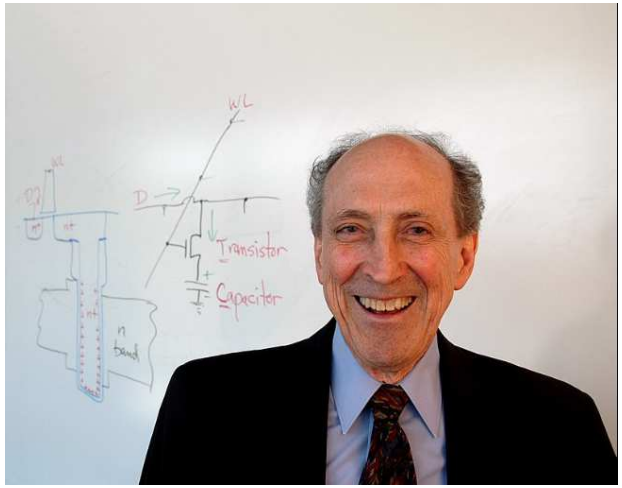
Гордон Мур

Енді Гроув



Кремнієва пластина, підписана Г. Муром на 40-річчя закону Мура, з процесорами Pentium 4, виготовлена корпорацією Intel (2005).

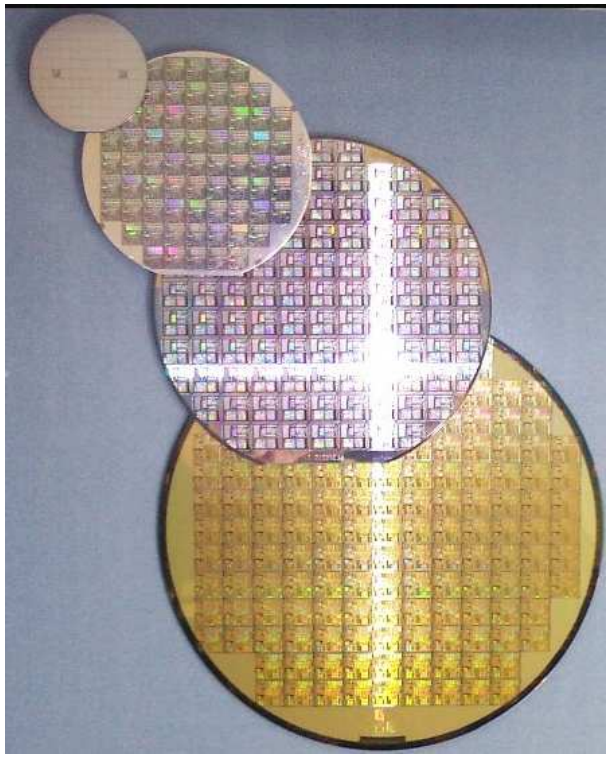
У 1960-ті рр.. набирає оберти історія створення електронних запам’ятовуючих пристроїв. Вона бере свій початок з винаходу в 1968 р. Р. Деннардом (1932-…) динамічної пам’яті з довільною вибіркою на основі транзисторів (DRAM). Цей винахід справив сильний і тривалий вплив на всю електронну промисловість.

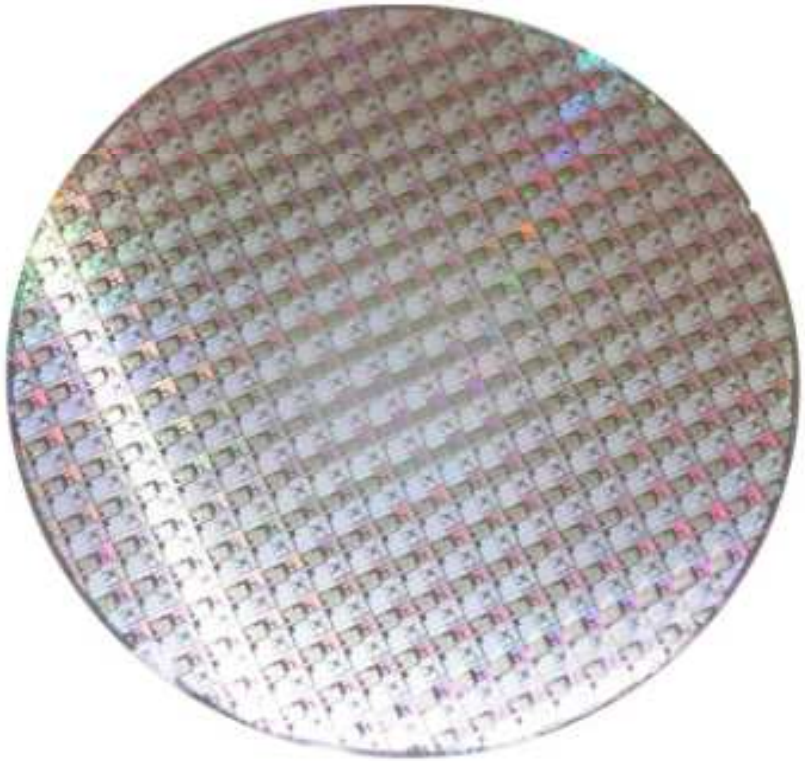


Роберт Деннард

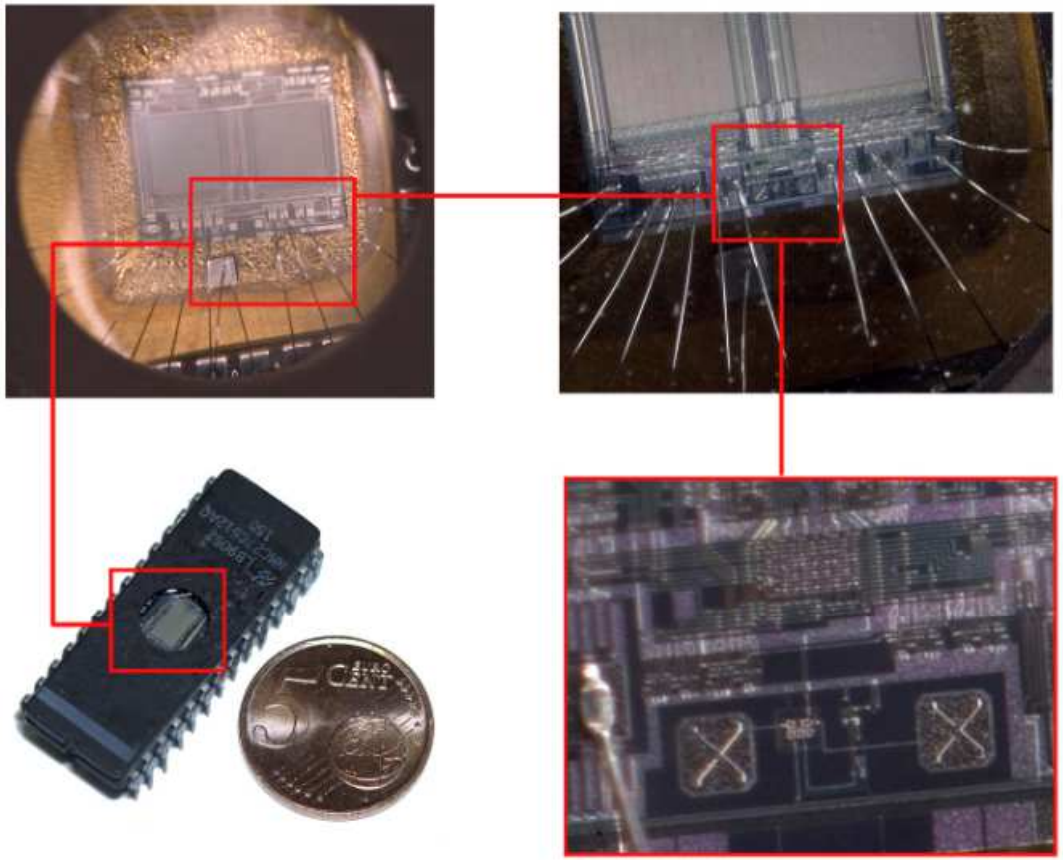
Його вплив за загальним визнанням порівнюють з винаходом самого транзистора. Фірма **IBM** (м. Нью-Йорк, США) для розробки електронних обчислювальних машин (ЕОМ) застосувала не феромагнітні запам'ятовувальні пристрої, а електронні запам'ятовувальні пристрої на основі n-канальних польових транзисторів (метал-оксид-напівпровідник – МОН). Результатом успішного виконання цього плану був випуск у 1973 р. універсальної ЕОМ– IBM-370/158.

Протягом 1970 – 1990-х років вся електроніка розвивалася під впливом стрімкого розвитку мікроелектроніки, технологій зберігання інформації та мікропроцесорної і комп'ютерної техніки. За цей час змінилися декілька поколінь мікросхем та процесорів. Цей розвиток відбувався за рахунок постійного зменшення фізичних розмірів окремих мікроелектронних елементів в напівпровідниковому кристалі, що відкривало все нові можливості для збільшення ступеня інтеграції мікросхем та підвищення їх працездатності.

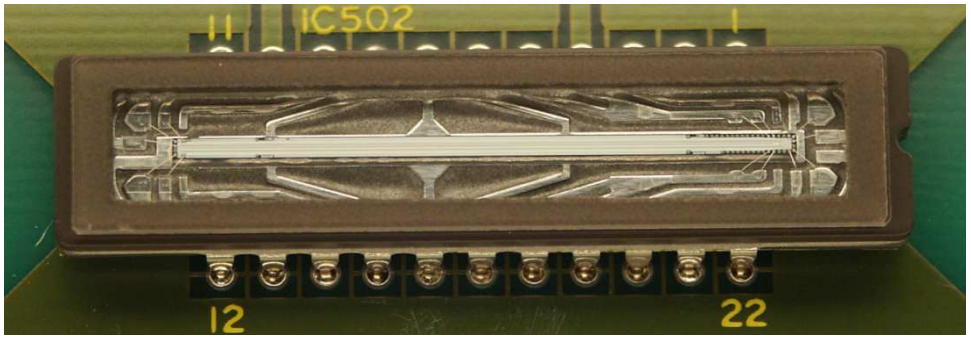




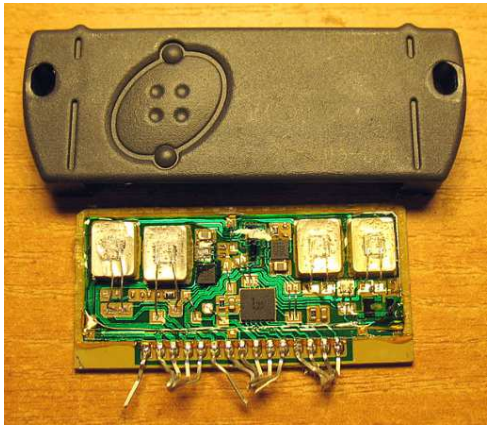
Напівпровідникові кремнієві пластини з кристалами



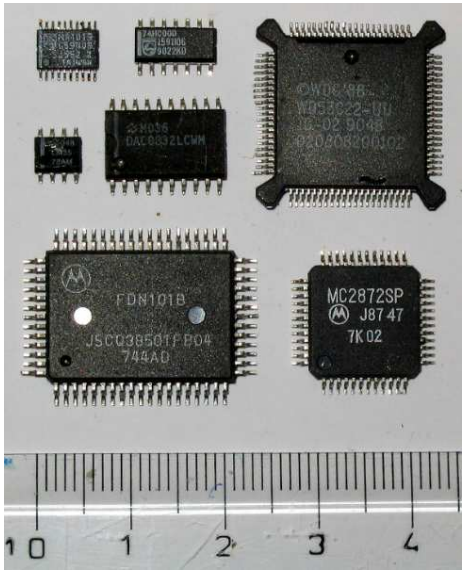
Збільшене зображення кристала EPROM 27C512



ПЗЗ-лінійка з факсу



Гібридна мікрозбірка STK403-090, витягнута з корпусу



Корпуси інтегральних мікросхем, призначені для поверхневого монтажу

Проте в **2000-х роках** темпи розвитку мікроелектроніки помітно зменшилися оскільки технологічний процес виробництва мікросхем досяг так званої “напівпровідникової межі”.

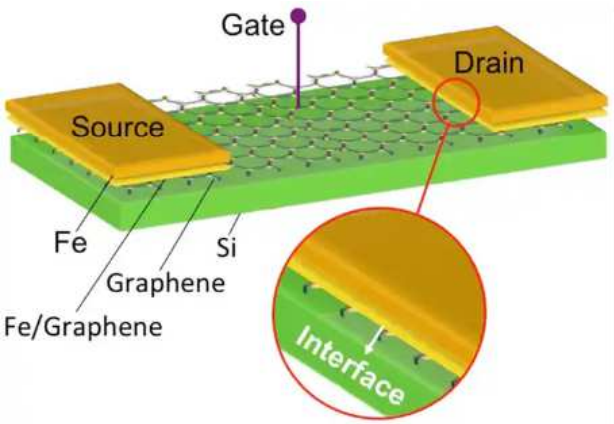
Виявлялося, що подальше збільшення швидкодії та потужностей великих мікросхем технічно і фінансово дуже важко реалізувати за рахунок лише зменшення розмірів транзисторів.

Крім того у розробників виникли проблеми з фізичними принципами роботи окремих напівпровідникових елементів дуже малих розмірів (менше за 100 нм). При радикальному зменшенні лінійних розмірів відбувається реальна зміна якості роботи, так як властивості самих електричних сигналів в наносвіті виявляються суттєво іншими, ніж в мікросвіті. Електричний струм не можна представляти у вигляді «електронного газу», оскільки в наносвіті на перший план виходить квантованість електричного заряду.

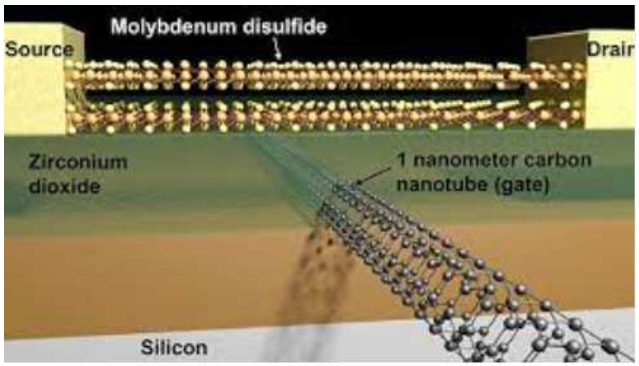
6. Четвертий етап розвитку електроніки.

НАНОЕЛЕКТРОНІКА

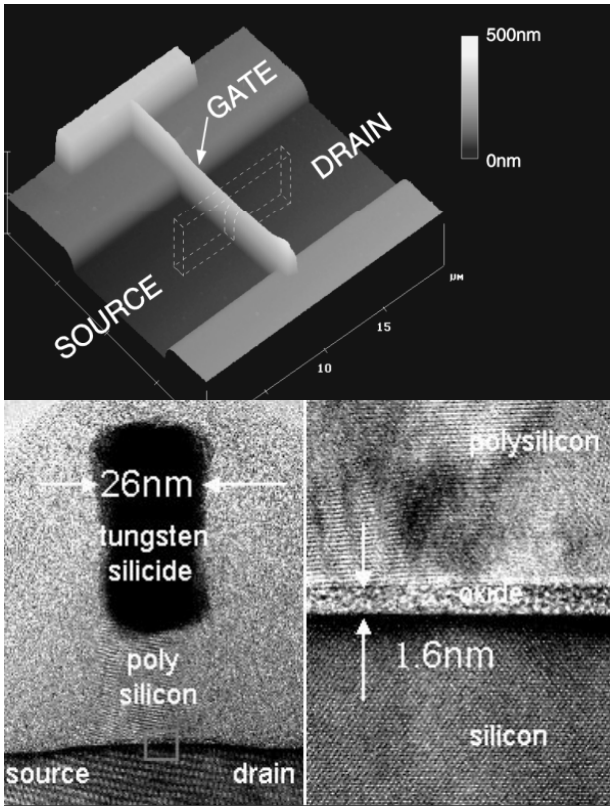
Криза напівпровідникової електроніки та перехід до електронних елементів з розмірами ~ 10^{-9} нм починаючи з 1990-х років поклало початок новому етапу розвитку електроніки – наноелектроніці. Основою наноелектронних пристроїв є нанотранзистор.



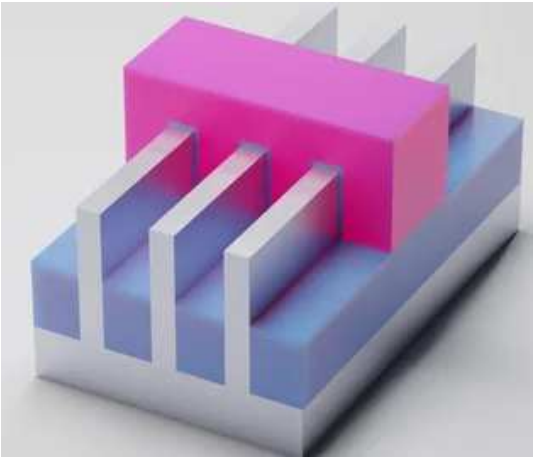
Нанотранзистор на основі графену



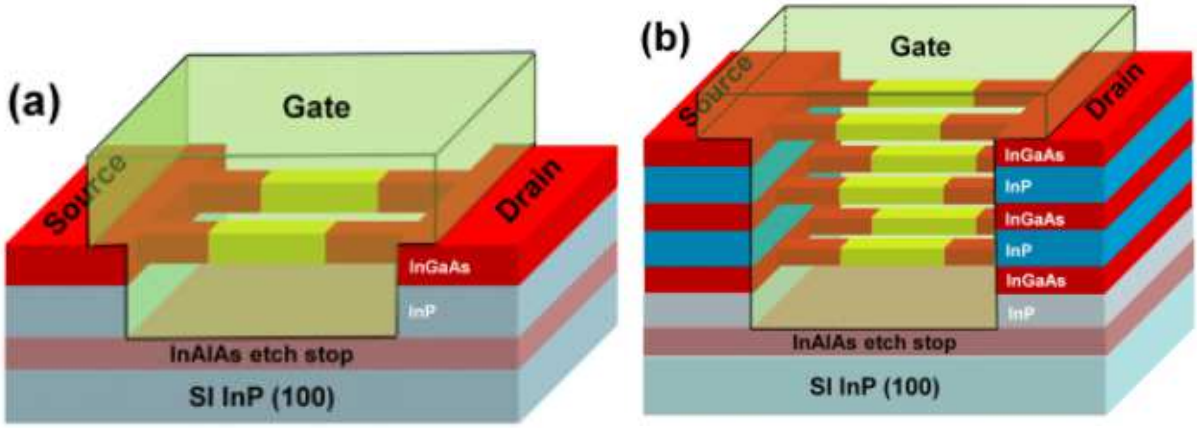
Нанотранзистор на основі сульфіду молібдену і вуглецевої нанотрубки



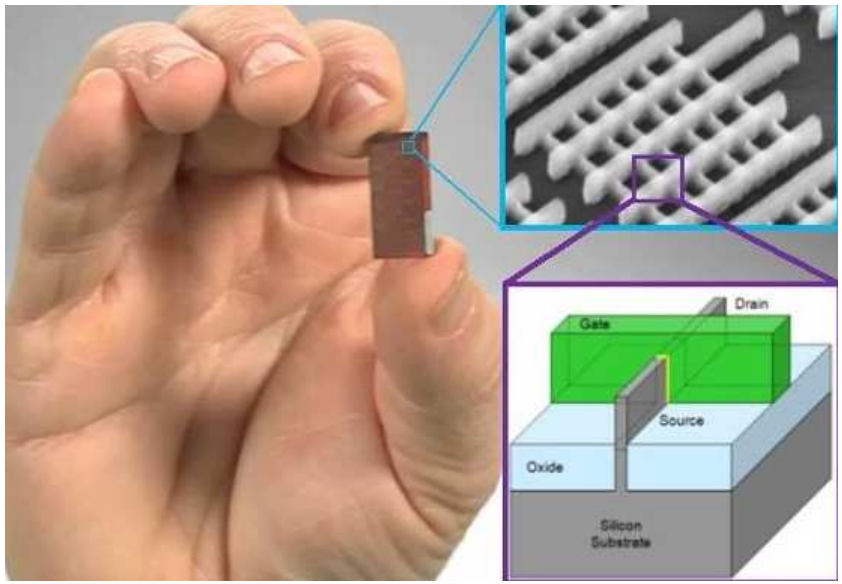
MOSFET нанотранзистор

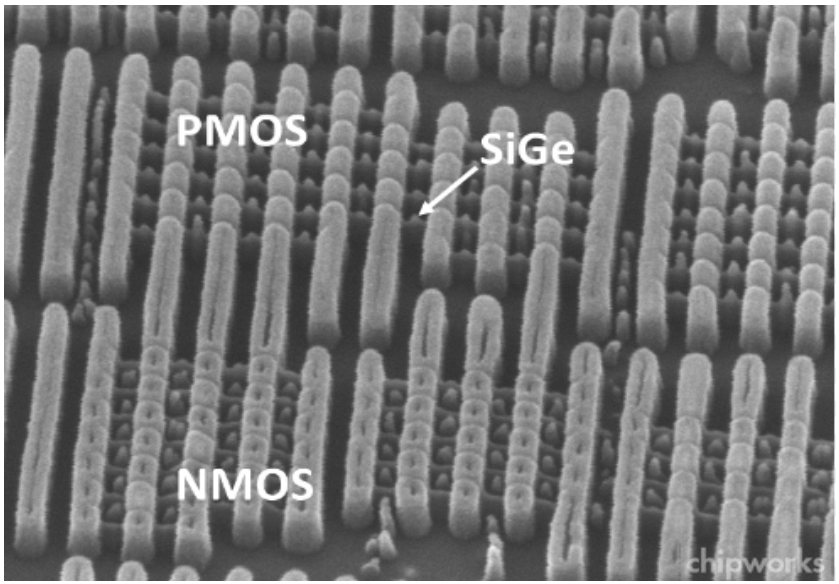


FinFET транзистор



Схематична діаграма 3D і 4D транзисторів





22-нм трьохзатворний транзистор (Intel)

ПЕРЕВАГИ

- ✓наномініатюрність, що дозволяє збільшити ступінь інтеграції ІМС;
- ✓низьке енергоспоживання;
- ✓збільшення швидкодії;
- ✓технологічність виготовлення;
- ✓Надійність;
- ✓низька собівартість;
- ✓температурна стійкість;
- ✓працездатність в умовах радіації.

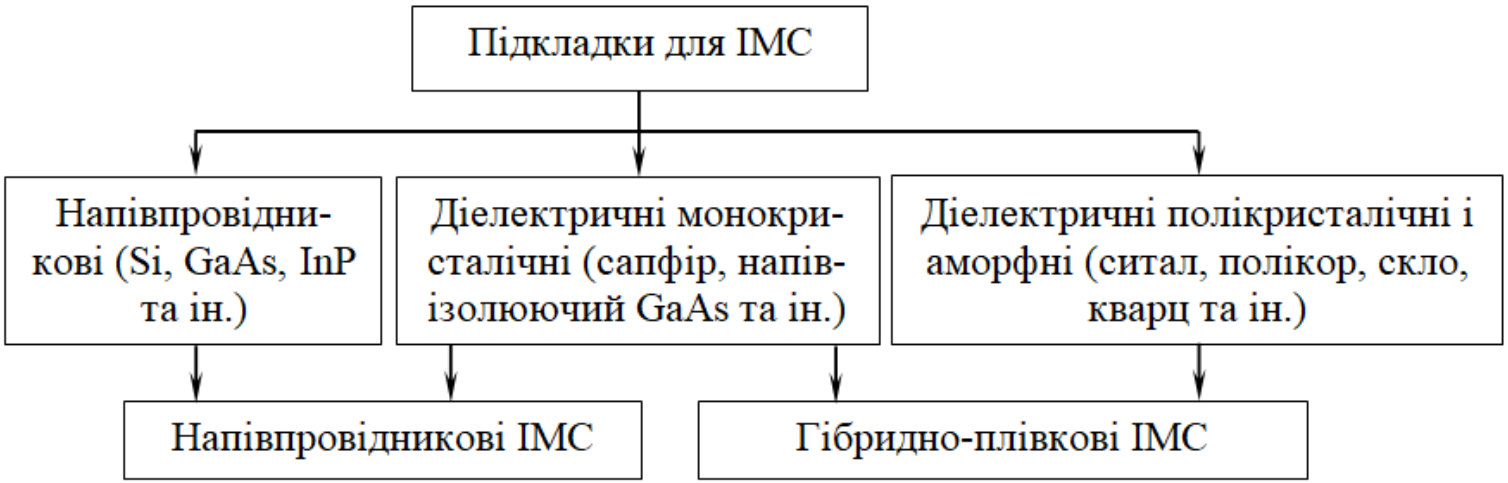
Лекція 1. Механічна обробка напівпровідникових злитків і пластин для пристроїв інтегральної електроніки.

1. Типи і основні характеристики підкладок.
2. Структура підкладок та їх маркування.
3. Отримання монокристалічного кремнію.
4. Різання злитків і пластин.
5. Шліфування і полірування пластин.
6. Скрайбування і розламування пластин.

1. Типи і основні характеристики підкладок

Підкладка – найважливіший конструктивний елемент при виробництві пристроїв інтегральної електроніки. На поверхні пластини формуються активні мікроструктури, при цьому сама пластина виконує ще роль несучої основи при виконанні багаточисельних операцій групової обробки. Проходячи весь технологічний процес, вона піддається складним механічним, термічним, фізичним і хімічним впливам, які позначаються на властивостях функціональних елементів ІМС, сформованих на підкладках.

Напівпровідникові підкладки



Варіант класифікації підкладок

Вимоги до підкладок напівпровідникових ІМС

1. Поверхня підкладок повинна бути особливо чистою і гладкою (13-14 клас чистоти – висота мікронерівностей менше 0,01 мкм).
2. Мати досконалу структуру (густина дефектів не більше 10^2 см $^{-2}$).
3. Володіти строго заданими електрофізичними параметрами із мінімальним розкидом.

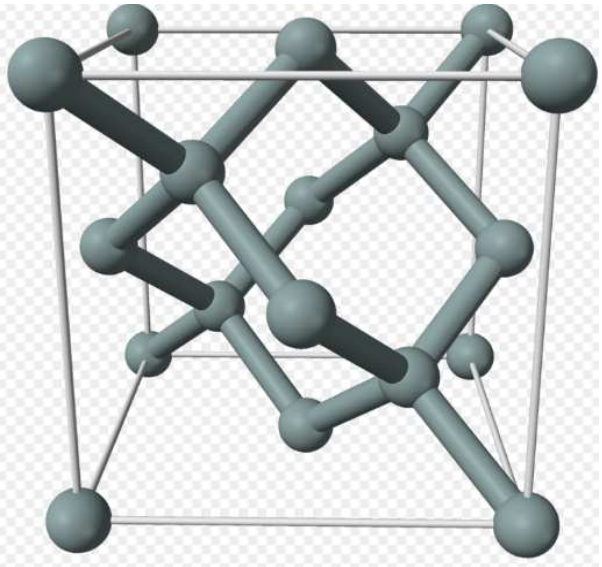
При виготовленні тонко- і товстоплівкових ІМС застосовуються відповідно і керамічні підкладки, які, як правило, проходять тільки хімічне очищення.

Функції підкладок

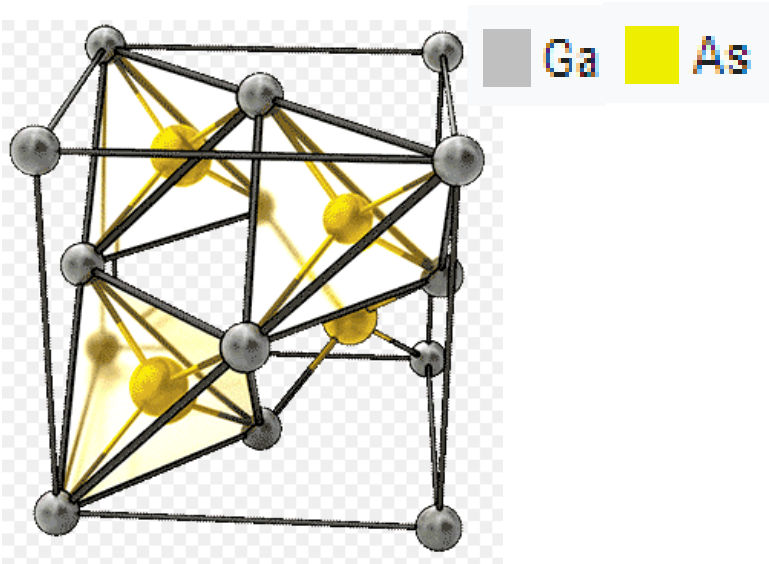
1. Несучі конструкції.
2. Середовище для перенесення носіїв заряду.
3. Вихідна поверхня для дифузії чи осадження епітаксійного шару.
4. Електрична ізоляція між елементами і компонентами ІМС.

2. Структура підкладок та їх маркування

Монокристали кремнію володіють кубічною ґраткою типу алмазу. Положення атомів в алмазних ґратках можна зобразити у вигляді двох гранецентрованих кубів, що частково перетинаються, початок координат яких зміщений один відносно одного по всіх осях на 1/4. В результаті кожен атом оточений чотирма симетрично розташованими в просторі сусідніми атомами. Арсенід галію володіє ґраткою, яка відрізняються від ґратки алмазу тим, що в її вузлах атоми миш'яку чергуються з атомами галію.

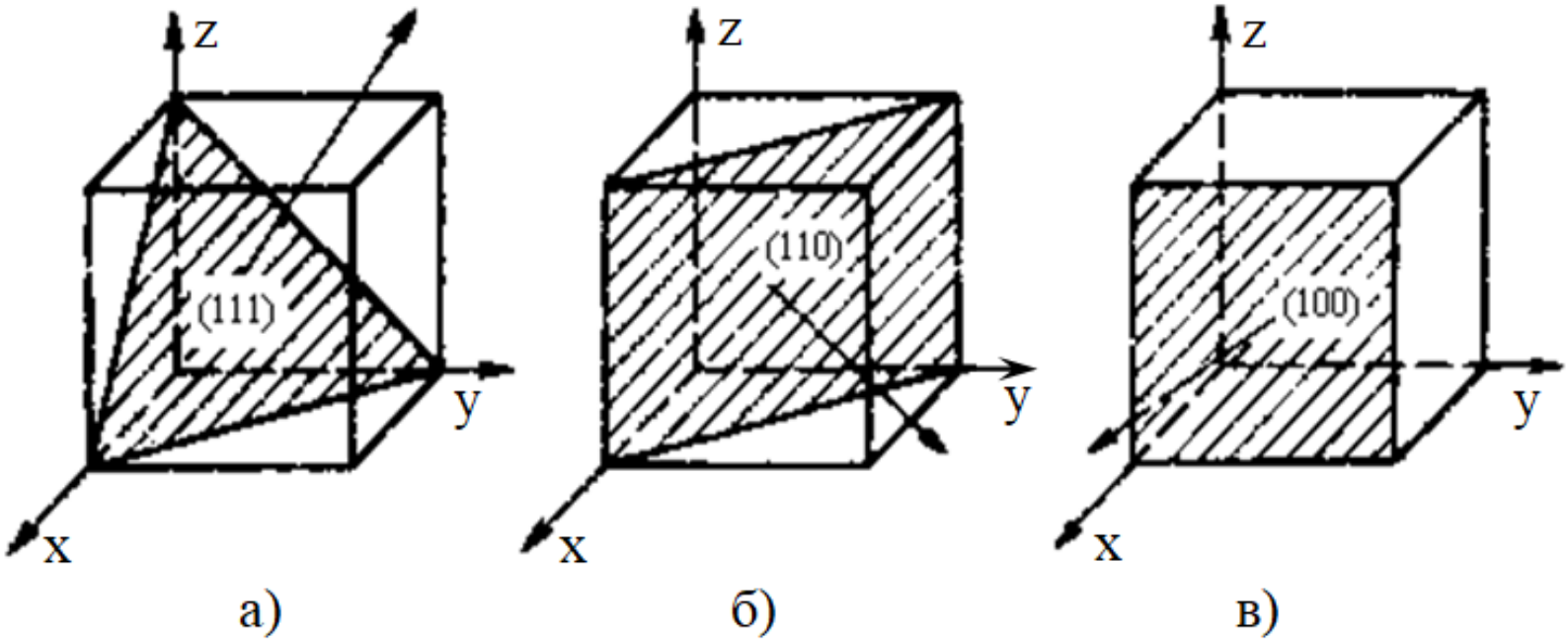


Кристалічна ґратка кремнію.



Кристалічна ґратка арсеніду галію.

Монокристалічні матеріали володіють анізотропією фізичних, електричних і механічних властивостей, тобто відмінністю цих властивостей в різних кристалографічних площинах і напрямах. Вузли, площини і напрями в кристалічній решітці позначаються індексами Міллера.

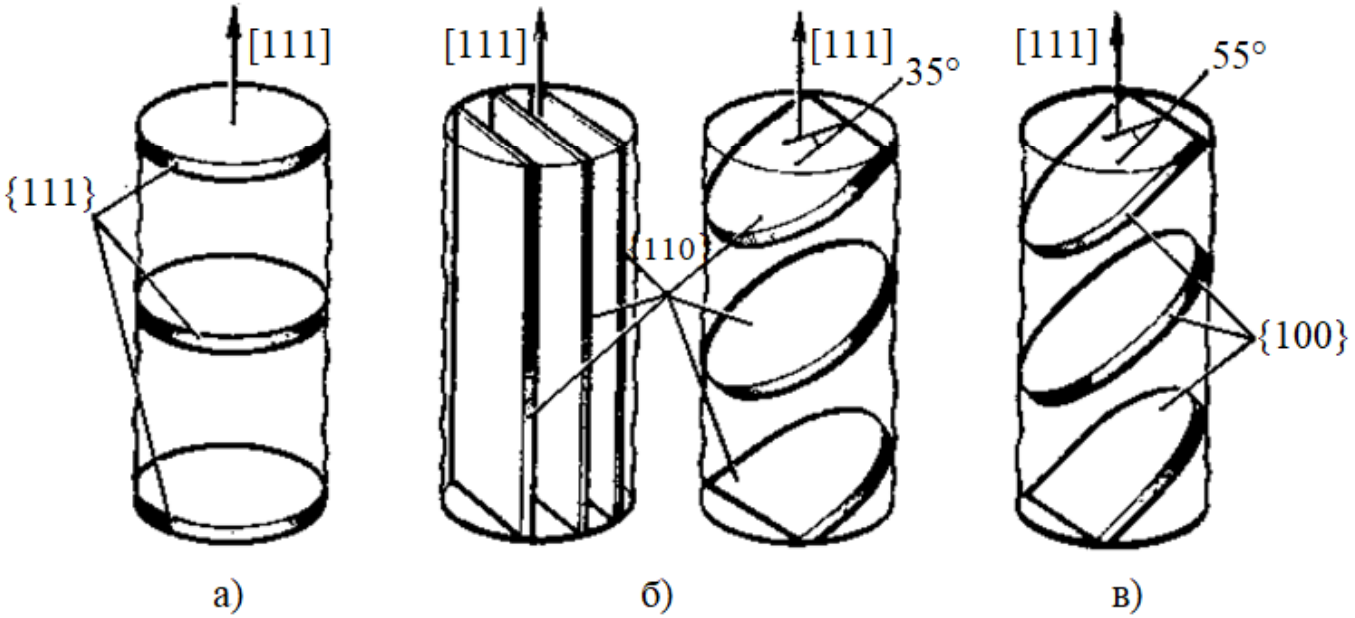


Умовні позначення кристалографічних площин і напрямків для кристалів з кубічною ґраткою:
а) площина (111) з напрямком [111]; б) площина (110) з напрямком [110]; в) площина (100) з напрямком [100].

Позначення індексів:

[111] - кристалографічний напрям; <111> - сукупність еквівалентних напрямів; (100) – кристалографічна площина; {100} - сімейство еквівалентних площин.

Напівпровідникові матеріали вирощують так, щоб їх осі співпадали з напрямом [111]. Як видно з рисунка, з такого злитка можна вирізувати пластини з будь-якою площиною орієнтації.



Форма пластин з різною кристалографічною орієнтацією, вирізаних із злитку, вирощеного в напрямку [111]:
а – пластини з орієнтацією (111); б – пластини з орієнтацією (110);
в – пластини з орієнтацією (100).

Маркування злитка характеризує злиток за типом провідності, значенням і розкидом питомого опору, видом легуючої домішки і деякими іншими параметрами.

Маркування містить:

1. Буквені позначення, що відносяться до матеріалу злитка і способу його вирощування: К - кремній, вирощений методом Чохральського; БК - кремній, вирощений методом безтигельної зонного плавлення; АГН - арсенід галію, отриманий горизонтально направленою кристалізацією; АГЧ – арсенід галію, вирощений методом Чохральського витягуванням з-під шару флюсу.

2. Тип провідності: Е (електронна, *n*-тип) і Д (діркова, *p*-тип).

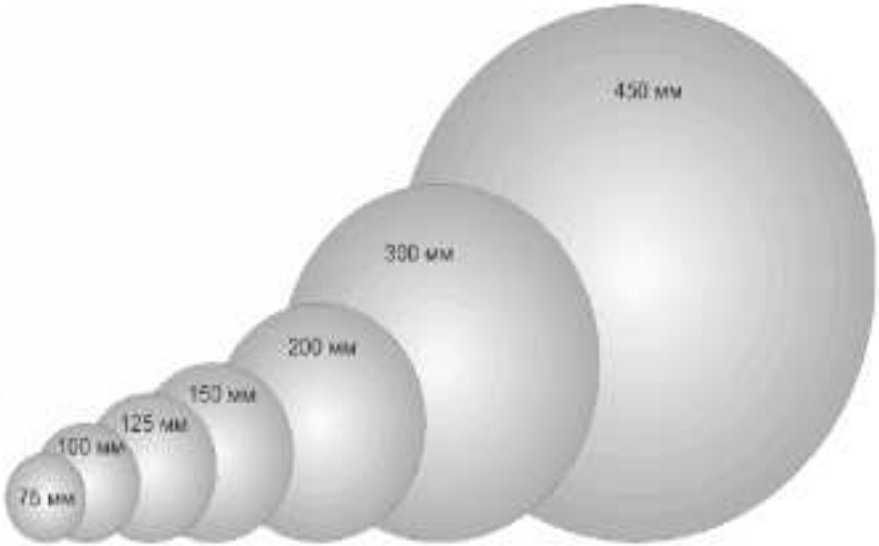
3. Наступна буква є початковою в назві легуючого елементу (Ф - фосфор, Б - бор, С - сурма, Г - галій, Т - телур, О - олово, Ц - цинк).

Для позначення марок напівізолюючого арсеніду галію використовуються букви П (напівізолюючий) і М (для модуляторів).

У маркуванні кремнію після буквених позначень слідує дріб, чисельник якого вказує номінал питомого опору, а знаменник – дифузійну довжину неосновних носіїв заряду або час їх життя. Цифри, що стоять після дробу, вказують діаметр злитка.

Змішані цифрові і буквені позначення, що стоять перед позначенням матеріалу, характеризують групи і підгрупи марок, що відрізняються інтервалами діаметрів злитків, орієнтацією при вирощуванні і деякими спеціальними електрофізичними властивостями.

Наприклад, маркування 1А5б КДБ 7,5/0,1-76 означає: кремній, вирощений методом Чохральського, діркової провідності, легований бором, з питомим опором 7,5 Ом·см, з дифузійною довжиною неосновних носіїв заряду 0,1 мм, групи 1А, підгрупи 5б, діаметр злитка 76 мм.

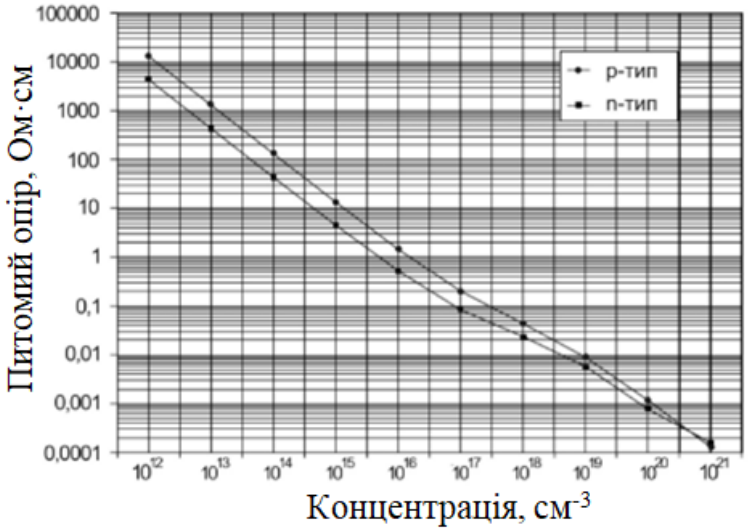


Зовні кремнієві монокристалічні пластини виглядають як тонкі диски темно-сірого кольору, у яких принаймні одна сторона відполірована до дзеркального блиску.

Залежно від виду виробництва можуть використовуватися підкладки різного діаметра – від 75 до 300 (450) мм.

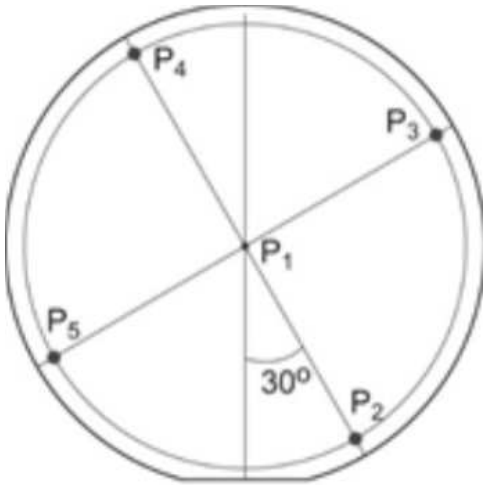
Кремнієві пластини повинні задовольняти комплексу досить жорстких, іноді безпрецендентних вимог до широкого спектру параметрів, насамперед *електричних* та *геометричних*.

Електричні параметри



Пластини можуть мати *p*- або *n*-тип провідності, що визначається видом легуючого елемента:
p-тип: B - бор, *n*-тип: P - фосфор, Sb - сурма, As - миш'як.

Ступінь легування визначає питомий електричний опір пластин, що зазвичай вимірюється в Ом·см. При збільшенні концентрації домішки (підвищення ступеня легування) опір кремнію зменшується.



Важливим параметром є радіальна зміна питомого опору від середнього значення по пластині, що визначає розкид параметрів структур, що формуються на ній. Для вимірювання, як питомого електричного опору, і його радіального градієнта, використовується 4-х зондовий метод. Вимірювання проводяться у п'яти точках на пластині. Значення P1 у центрі приймається за питомий електричний опір, а його градієнт (RRG - Resistivity Radial Gradient) у відсотках обчислюється за формулою:1

$$RRG = \frac{\left(P_2 + P_3 + P_4 + P_5\right)/4 - P_1}{P_1} \cdot 100\%$$

Геометричні параметри

У цю групу параметрів входять розміри пластин (діаметр, товщина) і допуски на них, а також відхилення форми пластин - прогин, жолоблення, неплощинність та ряд інших.

Діаметр кремнієвих пластин постійно збільшується, дозволяючи розміщувати на робочому полі дедалі більшу кількість кристалів.

Допуск на діаметр пластин важливий при орієнтації та базуванні пластин на ряді технологічних операцій, його величина становить ±(0,1-0,2 мм).

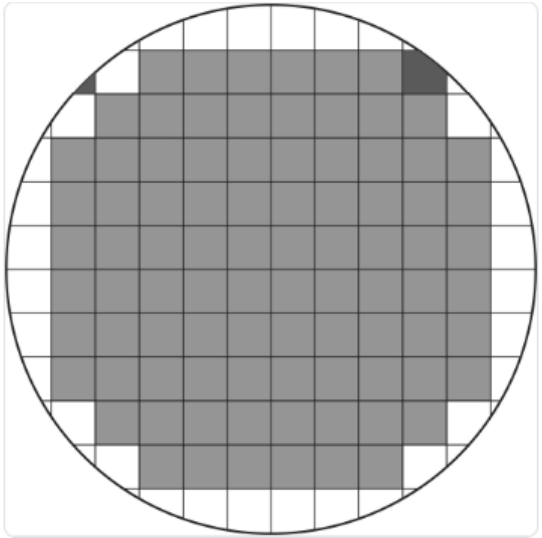
Число кристалів

Наближено кількість кристалів, що містяться на пластині заданого діаметра, можна визначити за формулою:

$$N_D = \frac{\pi\left(D_W/2\right)^2}{S_D} - \frac{\pi \cdot D_W}{\sqrt{2S_D}}.$$

Перший доданок формули – це відношення площі пластини (Wafer) з діаметром D_W до площі кристала S_D (Die). Другий доданок оцінює кількість кристалів, що не помістилися повністю на круглій пластині.

Для визначення кількості кристалів на пластині можна скористатися електронним ресурсом http://www.silicon-edge.co.uk/j/index.php/resources/die-per-wafer .



При збільшенні діаметра пластини від 200 до 300 мм кількість кристалів збільшується практично в 2,5 рази.

Зрізи на пластині

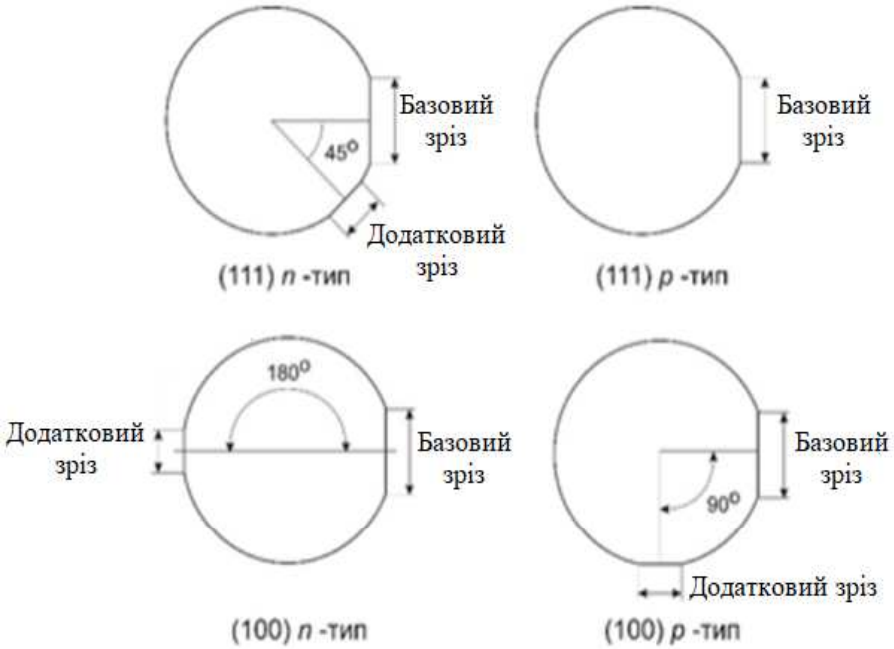
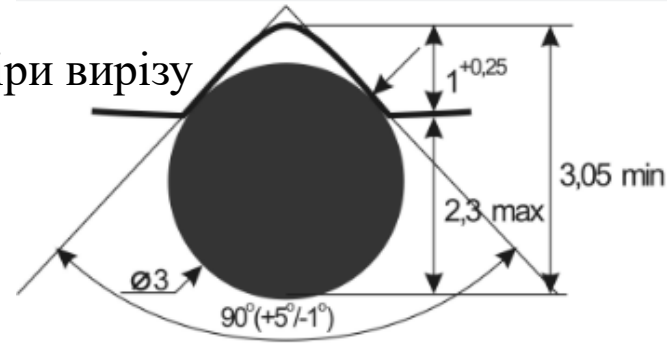


Схема базування пластин

Зрізи призначені для ідентифікації кристалографічної орієнтації та типу провідності пластини. Вони також можуть використовуватися для орієнтації та базування пластини у технологічному оснащенні. Базові та додаткові зрізи використовуються на пластинах діаметром до 150 мм включно.

Починаючи з пластин діаметром 200 мм, замість базового зрізу використовують виріз (notch) трикутної форми. Вирізи, також як базові зрізи, використовуються для орієнтації та базування пластин, проте вони вже не можуть ідентифікувати тип провідності та кристалографічну орієнтацію пластин.

Розміри вирізу



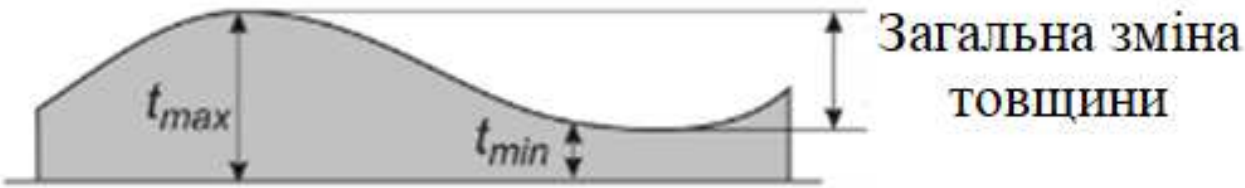
Товщина пластин

Товщина пластин, на перший погляд, здається непропорційно малою порівняно з їх діаметрами. Проте, активні мікроструктури формуються в приповерхневому шарі завтовшки всього 6-10 мкм, що становить 1-2 % від загальної товщини пластини. Тому значення товщини пластин у діапазоні 380-800 (925) мкм можна вважати компромісом між вимогами до жорсткості та міцності підкладки та вартістю монокристалічного кремнію.

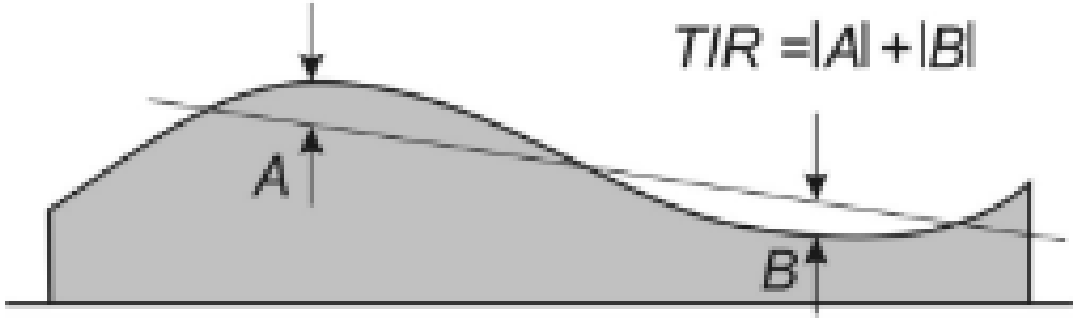
Параметри пластин за товщиною

Товщина пластин вимірюється, як правило, в її центрі. При виконанні ряду вимірювань в декількох точках можна визначити *загальну зміну товщини* пластини (Total Thickness Variation - TTV), яка рівна різниці між максимальним t_{max} і мінімальним t_{min} значенням виміряної товщини:

$$TTV = t_{\max} - t_{\min}.$$



Повний виміряний показ (Total Indicated Reading - TIR) – максимальне відхилення поверхні пластини вверх і вниз від базової площини. Найчастіше як базову площину використовують фокальну площину, тому цей параметр має еквівалентну назву *відхилення фокальної площини* (Focal Plane Deviation - FPD).

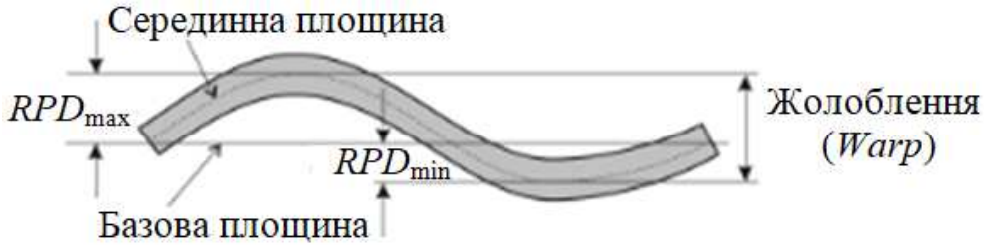


Прогин (Bow) – відхилення центральної точки серединної площини пластини у вільному стані від базової площини.

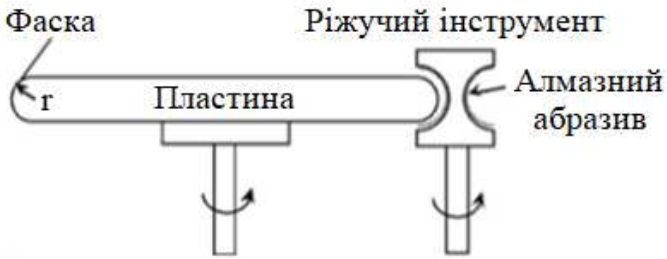
Жолоблення (*Warp*) - різниця максимального і мінімального відхилень серединної площини пластини у вільному стані від базової площини.

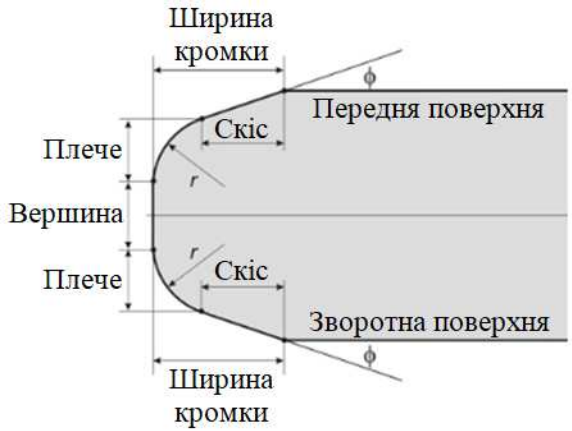
На відміну від прогину (Bow), який вимірюється тільки в центрі пластини, жолоблення (Warp) оцінює деформації всієї серединної площини і враховує максимальні (RRD_{max} – Reference Plane Deviation) і мінімальні (RRD_{min}) відхилення серединної площини вверх і вниз від базової площини.

$$Warp = RPD_{\max} - RPD_{\min}.$$



Для зменшення мікросколів, внутрішніх напруг і потовщень функціональних шарів на краях (кромках) пластини профільним шліфуванням формується фаска.





Параметри контуру для пластини діаметром 450 мм

Параметр	Значення
Ширина кромки (edge width), мкм	350
Кут скосу ϕ (bevel angle), град	22,5
Радіус плеча r (shoulder radius), мкм	202,5

3. Отримання монокристалічного кремнію

Кремній – елемент IV групи періодичної системи з атомним номером 14. Після кисню кремній – найпоширеніший елемент у природі. Він становить приблизно чверть маси земної кори. Найбільш поширеною сполукою кремнію є діоксид кремнію SiO_2, який зустрічається головним чином як мінерал – кварц. У вільному стані кремній у природі не зустрічається. Кристалічний кремній – темно-сіра речовина, тверда та крихка з металевим блиском, хімічно досить інертна. При кімнатній температурі хімічно стійкий, у воді не розчинний.

Технологія отримання монокристалічного напівпровідникового кремнію включає наступні ***основні етапи***:

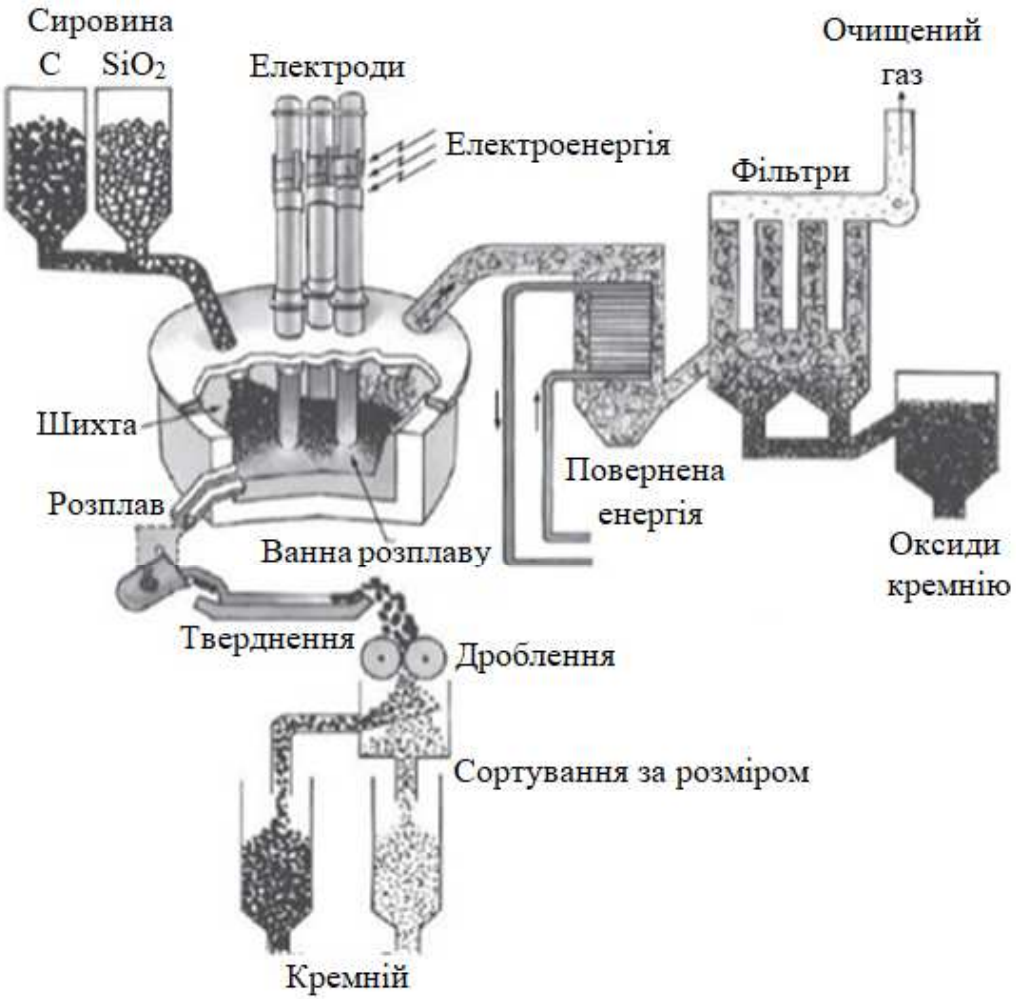
- отримання технічного (металургійного) кремнію;
- перетворення технічного кремнію в газоподібну сполуку та її подальше очищення;
- отримання полікристалічного кремнію методом водневого відновлення;
- вирощування монокристалів.

Отримання технічного кремнію

У промисловості виробнича ланка отримання кремнію починається з діоксиду кремнію (кремнезему) SiO_2. Кремнезем широко розповсюджений у природі у вигляді піску, кварцу і глини. Відновлення кремнію із SiO_2 здійснюється карботермічним процесом за рахунок взаємодії діоксиду кремнію з вуглецем за температури близько 1800°C:

$$SiO_2\ (тв) + 2C\ (тв) = Si\ (тв) + 2CO\ (газ).$$

Вихідна сировина вноситься в склад шихти у виді кварциту – кварцового піску, який містить не менше 98 % SiO_2. Кремній випускається із плавильної печі в чавунні виливниці, облицьовані вугільними блоками, за температури 1500 – 1600 °C.



Маса злитків сягає 1200 кг. Потім він подрібнюється на куски розміром близько 10 см. Чистота технічного (металургійного) кремнію становить 98-99 % Si, його вартість 1,5-2 $/кг. За кордоном такий кремній позначається як MG-Si (Metallurgical Grade Silicon).

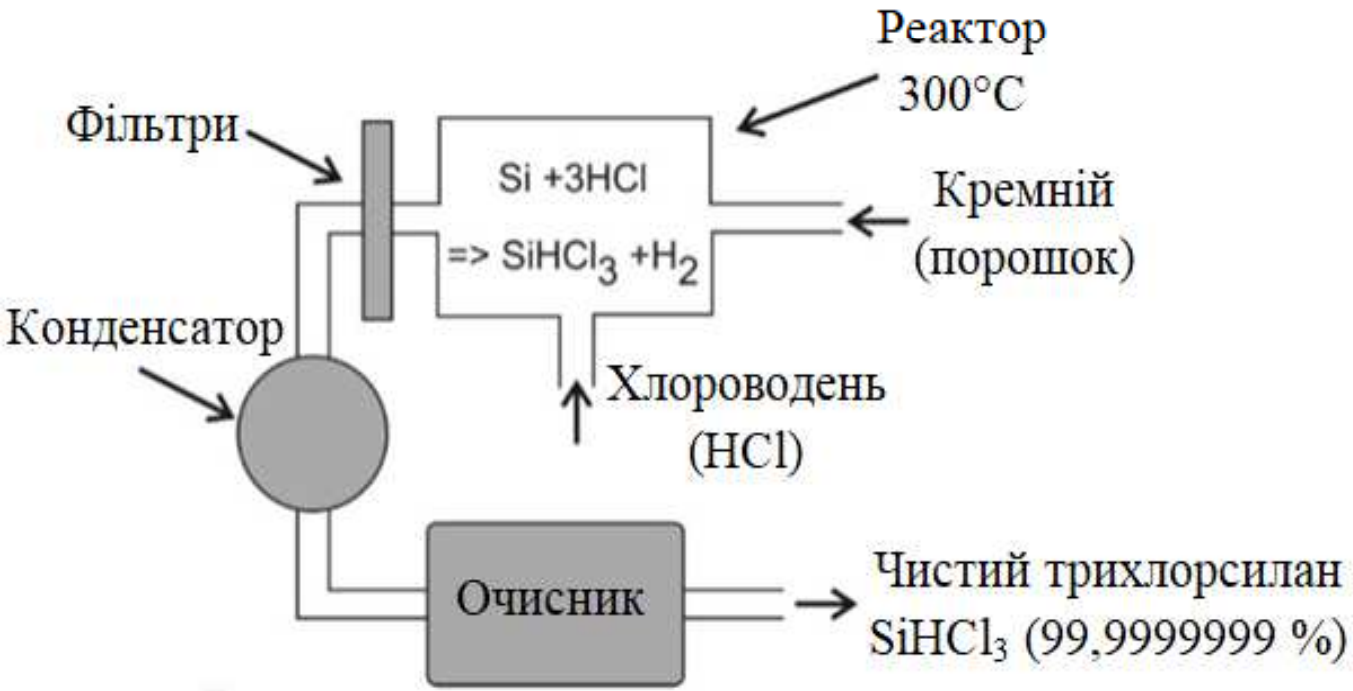
Отримання та очищення трихлорсилану

Для подальшого очищення кремній перетворюють на газоподібну сполуку: його хлорують до отримання газоподібного трихлорсилану (ТХС) $SiHCl_3$:

$$Si\ (тв) + 3HCl\ (газ) \rightarrow SiHCl_3\ (газ) + H_2\ (газ).$$

Газоподібний ТХС пропускається через циклони та фільтри для видалення твердих частинок. Далі парогазова суміш надходить на конденсацію, дистиляційний поділ та багаторазову обробку в ректифікаційних колонах.

Ректифікат ТХС містить сумарну кількість домішок не більше 10^{-6} %, а окремих, наприклад бору, до 10^{-9} %.

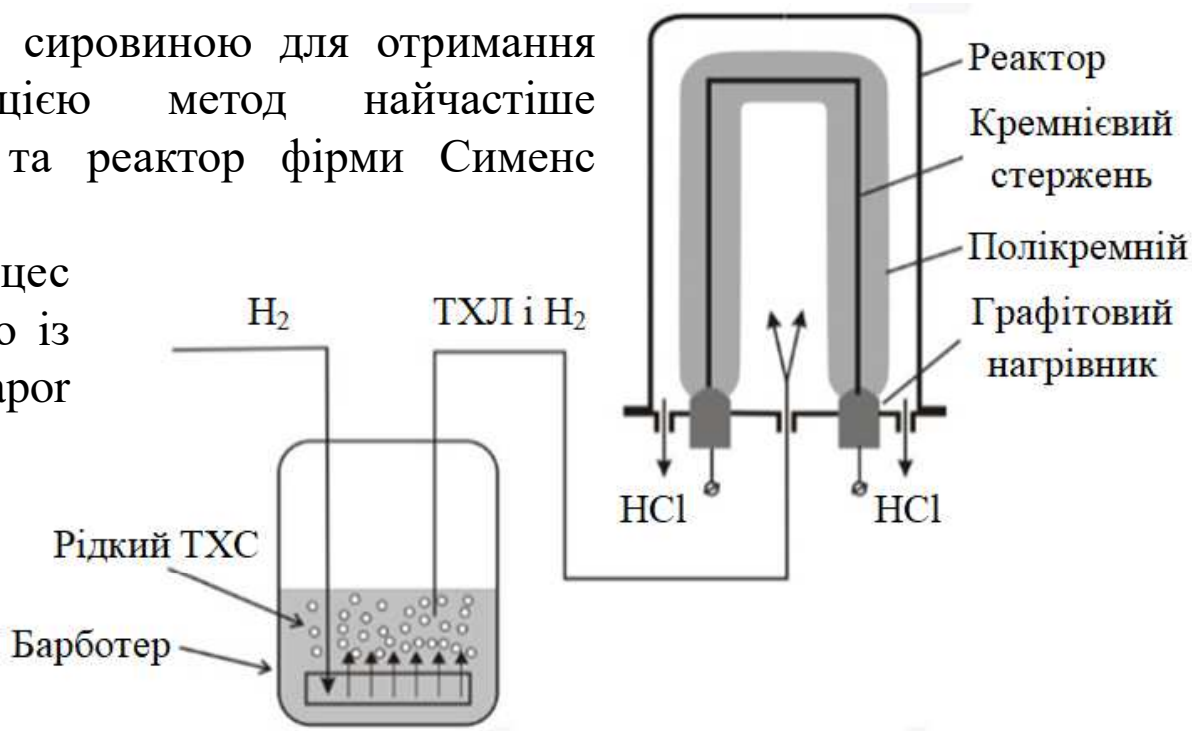


Отримання полікремнію методом водневого відновлення

Очищений ТХС є основною сировиною для отримання чистого полікремнію. Із цією метод найчастіше використовують сименс-процес та реактор фірми Сименс (Siemens).

Сименс-процес - це процес хімічного осадження полікремнію із газової фази (chemical vapor deposition, CVD).

Газоподібний ТХС і водень подаються в реактор, в якому розміщені стержні-затравки кремнію високої чистоти.



Стержні нагріті до температури 1200-1300 ° С, тому саме на їх поверхні ТХС реагує з воднем, розкладається і осаджується у вигляді полікремнію.

$$2SiHCl_3 \text{ (газ)} + 2H_2 \text{ (газ)} \rightarrow 2Si \text{ (тв)} + 6HCl \text{ (газ)}.$$

Для легування отримуваного полікремнію в реактор разом з ТХС і воднем подаються також легуючі домішки, частіше за все у вигляді газоподібного AsH_3 і PH_3.

Полікремній для майбутніх заготовок ІМС очищується до рівня 99,9999999 – 99,999999999 %, тобто 9..11 дев'яток. Цей тип кремнію позначається як EG-Si (Electronic Grade Silicon)

Особливості сименс-процесу

• Для отримання надчистого кремнію всі матеріали, включаючи гази, повинні бути надчистими.

• Застосовувані у процесі хімічні реактиви належать до особливо небезпечних.

• Водень і ТХС - легкозаймисті, а при нагоді і вибухові речовини, HCl в газоподібному стані ще небезпечніший, ніж у рідкому і до того є надзвичайно активною корозійною речовиною. Тому застосування цих хімікатів вимагає ретельної підготовки систем безпеки, утилізації відходів та побудови виробництва із замкненого циклу.

• При контролі процесу доводиться враховувати, що потік водню може становити 100 л/хв, в той час як потік легуючих газів, не перевищує декількох мл/хв, при цьому їх загальний потік повинен бути однорідним в зоні протікання реакції на кремнії.

• Сименс-процес не дуже продуктивний (близько 1 кг/год) і тому не дешевий - вартість полікристалічного кремнію суттєво вища, ніж технічного і становить 50-100 $/кг.

Основні методи вирощування монокристалів

1. Отримання монокристалів із розплаву:

а) метод Чохральського;

б) метод Бріджмена-Стокбаргера;

в) метод Кірополуса;

г) метод направленої кристалізації:

– горизонтальний;

– вертикальний;

д) метод Степанова;

е) метод Вернейля;

є) метод зонного плавлення:

– тигельного;

– безтигельного;

2. Отримання монокристалів із розчину.

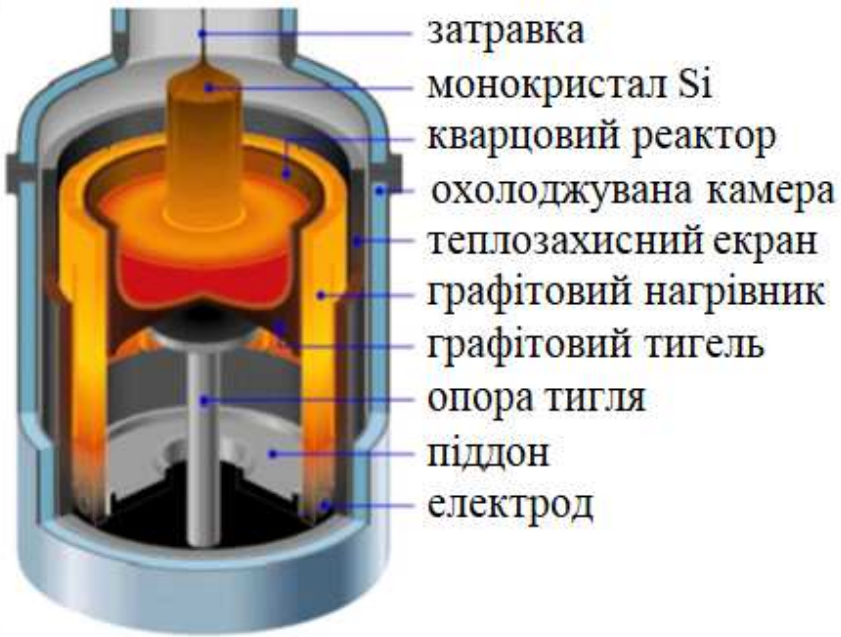
3. Отримання монокристалів із газу.

У промислових умовах монокристалічні злитки кремнію отримують методом Чохральського (до 80-90 % споживаного електронною промисловістю) і в меншій мірі методом безтигельного зонного плавлення.

Метод Чохральського

Ідея методу отримання монокристалів цим методом полягає у рості монокристалу за рахунок переходу атомів із рідкої фази речовини в тверду фазу на межі розділу фаз.

У методі Чохральського торець монокристалічної затравки заданої кристалографічної орієнтації приводиться в дотик до поверхні розплавленого кремнію. Контактуючий із затравкою шар розплаву кремнію кристалізується, причому структура твердої фази кремнію, що утворюється, повністю повторює структуру затравки. Обертаючи кристал-затравку і одночасно переміщуючи її вгору, можна витягнути з розплаву монокристалічний злиток кремнію циліндричної форми. На даний час освоєно технологію отримання злитків діаметром до 300 мм, готується перехід на зливки діаметром 450 мм.



$$C_s = C_0 k_0 (1 - f)^{k_0 - 1} \quad f = V_s / V_0$$

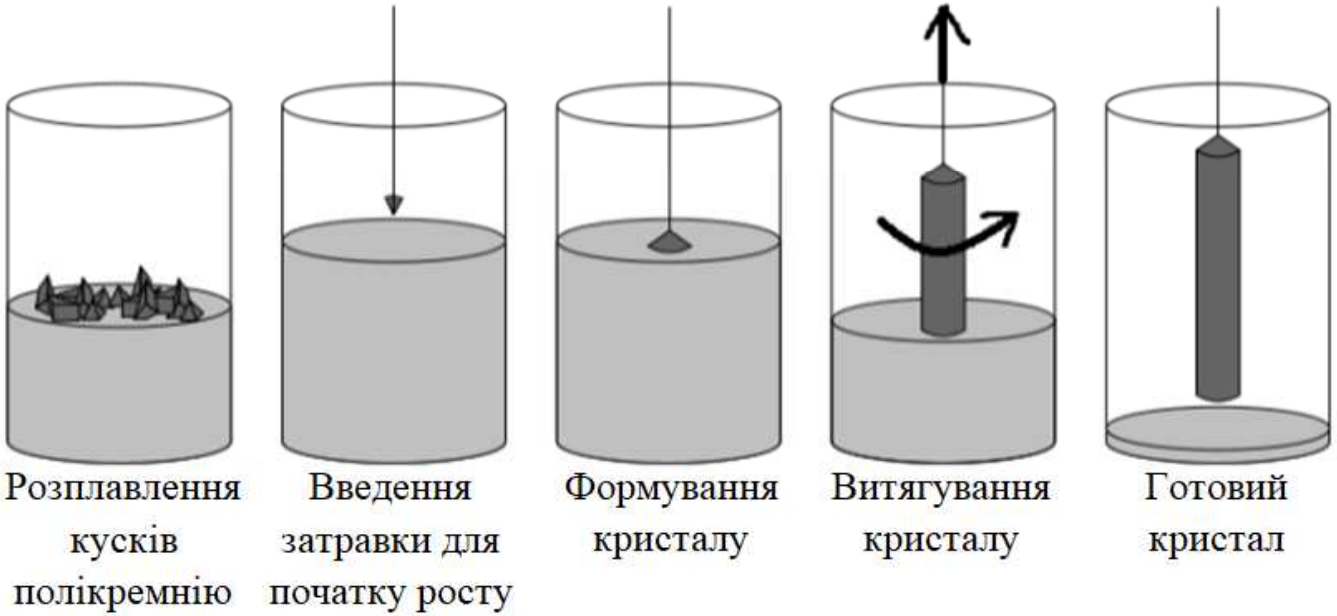
Вираз дозволяє оцінити концентрацію домішки за її початковим значенням в розплаві C_0, її коефіцієнтом сегрегації k_0 і відносним об'ємом затверділого злитку f.

Легування злитку здійснюється шляхом додавання в розплав сильнолегованих гранул кремнію. На однорідність розподілу домішкових атомів по злитку сильно впливає явище сегрегації, яке обумовлене різною розчинністю атомів в рідкій і твердій фазі.

Температура і швидкість витягування регулюються так, щоб на початку процесу формувалася тонка шийка діаметром 4...8 мм і довжиною 200...300 мм, що запобігає утворенню дислокацій через температурний шок у момент торкання затравки і розплаву.

Швидкість витягування на цьому етапі становить 2…4 мм/хв.

Далі формується ділянка з великим діаметром (плече), а потім йде рівномірне витягування злитка заданого діаметра зі швидкістю близько 1 мм/хв.

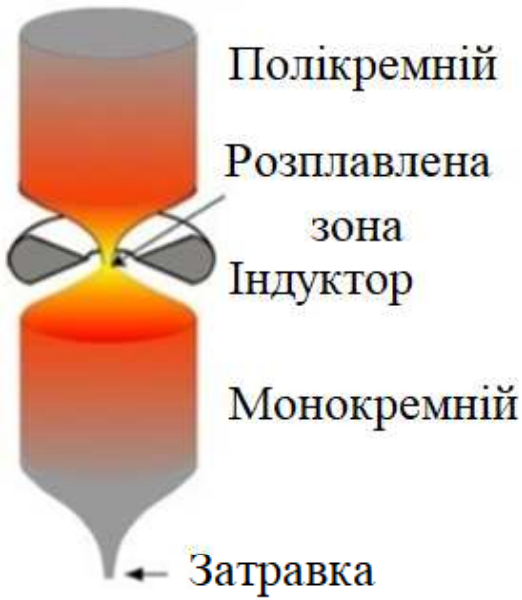


Метод безтигельного зонного плавлення

Метод базується на проплавленні у вихідному злитку кремнію вузької зони і переміщення її вздовж злитку. При цьому виключений контакт розплаву кремнію з тиглем, що дозволяє отримати більш тонке очищення, ніж метод Чохральського.

Розплавлена зона формується кільцевим нагрівачем, наприклад, індукційною котушкою, що переміщається вздовж осі зливка. При використанні кристалу-затравки з потрібною кристалографічною орієнтацією можна одночасно з очищенням формувати з вихідного полікремнію монокристалічні злитки.

Зауважимо, що зона розплаву утримується в злитку тільки силами поверхневого натягу і зазвичай не перевищує діаметр 20...30 мм. Тому для отримання злитків прийнятного діаметра використовується метод, який отримав назву пропускання злитку через вушко голки (needle eye). Область контакту злитку полікристалічного кремнію з монокристалічним кристалом-затравкою розігрівається до плавлення за допомогою НВЧ-індуктора, після чого вузька зона розплаву переміщається по стержню до протилежного кінця, залишаючи монокристалічний кремній. Внаслідок явища сегрегації разом із зоною розплаву переміщається і значна частка домішкових атомів.



$$C_s = C_0\left[1-\left(1-k_0\right)e^{-\frac{x k_0}{L}}\right]$$

За відомою концентрацією домішки C_0 та її коефіцієнтом сегрегації k_0 можна оцінити її розподіл за довжиною злитку, задаючи відносні координати x/L.

Вибираючи відповідну швидкість переміщення зони розплаву можна регулювати діаметр монокристалу, що формується, проте отримати злитки з діаметром більше 150 мм поки не вдалося. Переміщаючи зону розплаву по всьому злитку кілька разів, можна домогтися того, що більшість домішкових атомів накопичуватиметься поблизу верхнього торця злитка. Ця область відрізається і в результаті отримується монокристалічний злиток із малим вмістом домішкових атомів.

Порівняння методів

Метод зонного плавлення забезпечує, порівняно з методом Чохральського, більш високий питомий опір монокремнію та меншу кількість домішок, особливо кисню.

Характеристика	Метод	
	Чохральського	Зонного плавлення
Швидкість росту, мм/хв	1…2	3…5
Наявність тигля	є	немає
Вартість розхідних матеріалів	висока	низька
Час нагрівання/охолодження	великий	малий
Осьова рівномірність питомого електричного опору	гірша	краща
Вміст кисню, ат/см^3	$> 1\cdot10^{18}$	$> 1\cdot10^{16}$
Вміст вуглецю, ат/см^3	$> 1\cdot10^{17}$	$> 1\cdot10^{16}$
Домішки металів	більше	менше
Час життя неосновних носіїв заряду, мс	5…100	1000…20000
Діаметр злитків, мм	150…300 (450)	100…150
Вимоги до кваліфікації оператора	менші	більші

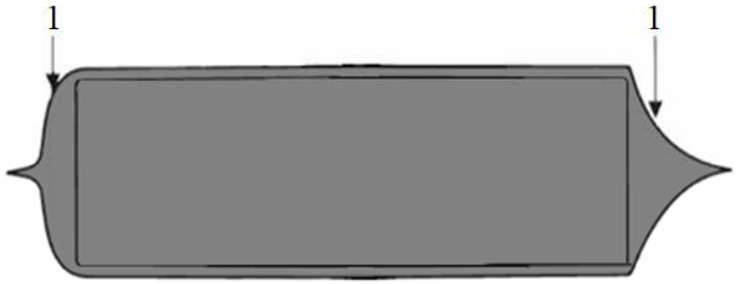
З іншого боку, необхідність попереднього формування вихідного злитку (у методі Чохральського використовуються просто шматки полікремнію), обмеження діаметром (до 150 мм проти 200, 300 і навіть 450 мм) обмежують застосування зонного плавлення для виробництва спеціальних напівпровідникових приладів, наприклад, детекторів або силових приладів.

4. Різання злитків і пластин

Монокристалічні злитки кремнію, отримані та очищені методами Чохральського чи зонного плавлення, є основними заготовками для отримання кремнієвих пластин.

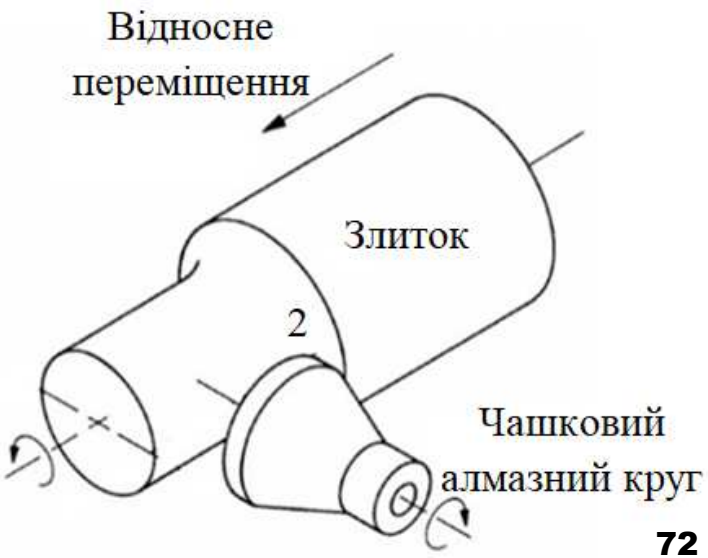
Попередньо злиткам надається належна форма:

1. З обох кінців відрізаються хвостовики.
2. Проводиться калібрування злитку за діаметром.
3. Формується базовий зріз.



Відрізання хвостовиків виконується на тому ж обладнанні, що і наступне різання злитків на пластини.

Калібрування і кругле шліфування злитку за діаметром необхідне для вирівнювання його поверхні і отримання в подальшому пластин рівного діаметра. Проводиться на шліфувальних станках чашковими алмазними кругами. Попередньо до торців злитку клейкою мастикою приклеюються центри. При шліфуванні злиток охолоджується водою.



Перед формуванням базової площини та різанням злитка на пластини необхідно провести його орієнтацію, тобто встановити величину і напрям відхилення його торця від заданої кристалографічної площини.

Для орієнтації злитків і пластин використовують два методи:

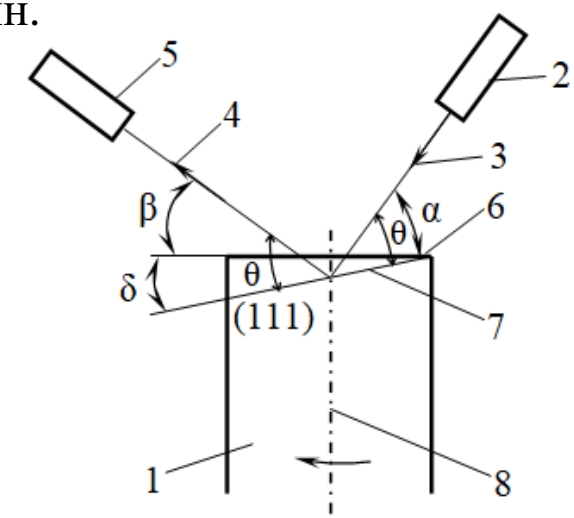
– Х-променевий (дифрактометричний і Лауе);

– оптичний (метод світлових фігур).

Х-променевий дифрактометричний метод орієнтації базується на особливості розсіювання Х-променів атомами кристалічної ґратки. При падінні пучка паралельних монохроматичних променів з довжиною хвилі λ під кутом θ до поверхні торця злитка пучок буде відбиватися під тим же кутом, якщо виконується умова Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

де n – ціле додатне число, рівне 1, 2, 3... і т.д. (зазвичай приймають n = 1); d – відстань між атомними площинами, якщо кристал розглядати як сукупність паралельних атомних площин.



$$\delta = \frac{\alpha - \beta}{2}$$ – кут відхилення

1 – злиток; 2 – Х-променева трубка; 3 – падаючий промінь; 4 – відбитий промінь; 5 – лічильник Гейгера; 6 – площина торця злитка; 7 – площина (111); 8 – вісь обертання зразка.

Після орієнтації на торці злитка твердосплавним інструментом наносять стрілку, напрям якої показує, в яку сторону від торця злитка відхилена шукана площина. Значення кута δ вказують у супровідному паспорті злитка.

Оптичний метод орієнтації, більш простий і прийнятний у виробничих умовах, базується на відмінності швидкостей травлення напівпровідникових матеріалів в різних кристалографічних напрямах. При використанні селективних травників на поверхні матеріалу з'являються фігури травлення, конфігурація яких залежить від кристалографічного напрямку цієї поверхні. Так, на поверхні кремнію, близькій до площини (111), видно трьохгранні піраміди, а близької до (100) – чотирьохгранні. При освітленні протравленої поверхні паралельним пучком світла на екрані установки для оптичної орієнтації можна побачити фігури, показані на рисунку. Якщо поверхня має відхилення від відповідної кристалографічної площини, отримані фігури будуть несиметричні. Змінюючи положення злитка по відношенню до світлового пучка, можна досягти симетричного розташування фігур. Ступінь розорієнтації поверхні визначається значенням зсуву фігур. Виконавши орієнтацію, на торець злитка наносять відповідну стрілку.

а) б) в)

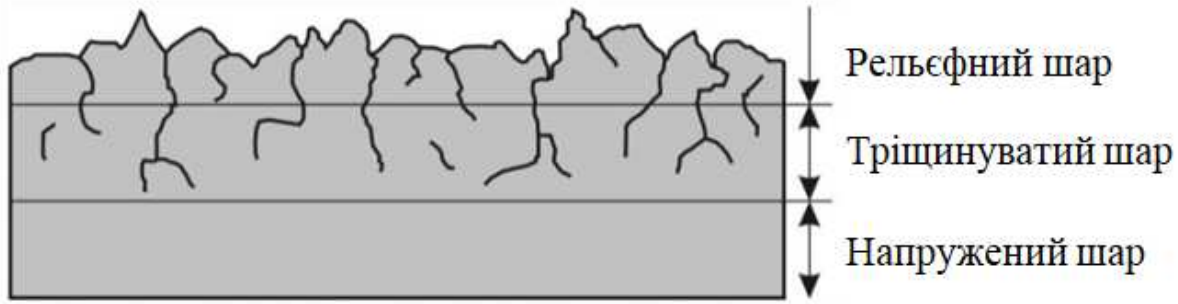
Фігури, отримані на екрані при відбиванні світлового пучка від різних кристалографічних площин кремнію:
а) від площини (111); б) від площини (110); в) від площини (100).

Формування базових зрізів виконується чашковими алмазними кругами того ж типу, що і калібрування злитків.

Подальше розділення злитка на пластини і їх механічну обробку можна вважати першими операціями із технологічного процесу виробництва мікростуктур.

Саме на цих операціях забезпечується досягнення комплексу фізичних, електричних, геометричних параметрів, які забезпечують кремнієвій пластині властивості технологічної підкладки.

Особливості механічної обробки кремнієвих злитків і пластин визначаються високою твердістю і крихкістю кремнію. Тому обробка ведеться з використанням абразивів – як у зв'язаному стані (алмазні диски і шліфувальники), так і вільному (абразивні суспензії і алмазні пасти). При абразивній обробці кремнію відбувається порушення досконалості кристалічної гратки приповерхневого шару кремнію – на поверхні пластини виникає механічно порушений шар, структура якого може бути розділена на три зони.



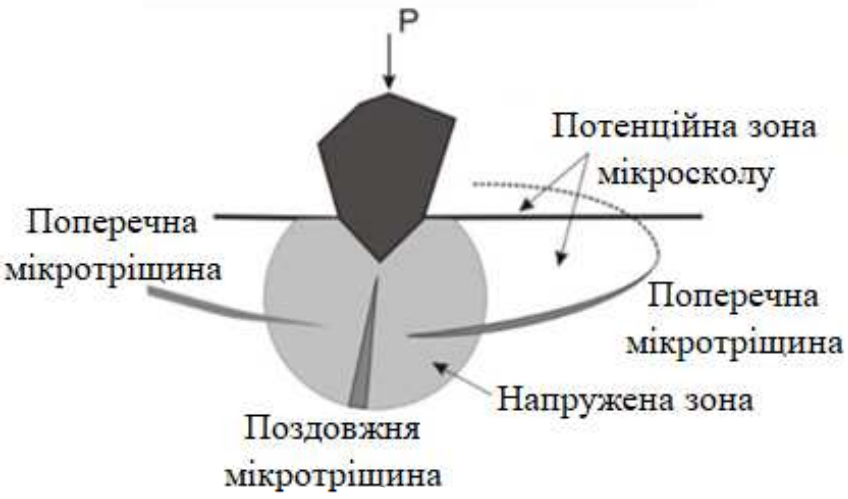
Перша зона – *порушений шар*, який складається із хаотично розташованих виступів і впадин.

Нижче розташована зона, яка характеризується одиночними сколами, які йдуть на всю її глибину тріщинами – *тріщинуватий шар*.

Третя зона представляє собою монокристалічний шар без механічних пошкоджень, але із пружними деформаціями – *напружений шар*.

Обробка вільним і зв'язаним абразивом

Частинки вільного абразиву, вдавлюючись в поверхню кремнію, викликають утворення в ній мікротріщин (рис.). У процесі обробки вони збільшуються і поширюються в глибину від поверхні, формуючи сітку мікротріщин, які, з'єднюючись, викликають сколи окремих ділянок кремнію - мікросколи. Частини, які відкололися з поверхні, видаляються, тобто відбувається пошарове видалення матеріалу.



Вільний абразив подається в зону обробки у вигляді рідких абразивних суспензій – абразивний порошок знаходиться у взваженому стані і рівномірно розподілений в ній.

Рідина переносить нову порцію абразивних зерен, які поступають із дозатора, і виносить із зони обробки зруйновані частинки матеріалу, зменшуючи перегрівання поверхонь, які обробляються. При використанні як рідини лужних чи кислотних розчинів при абразивній обробці також забезпечується хімічна дія на кремній, який обробляється.

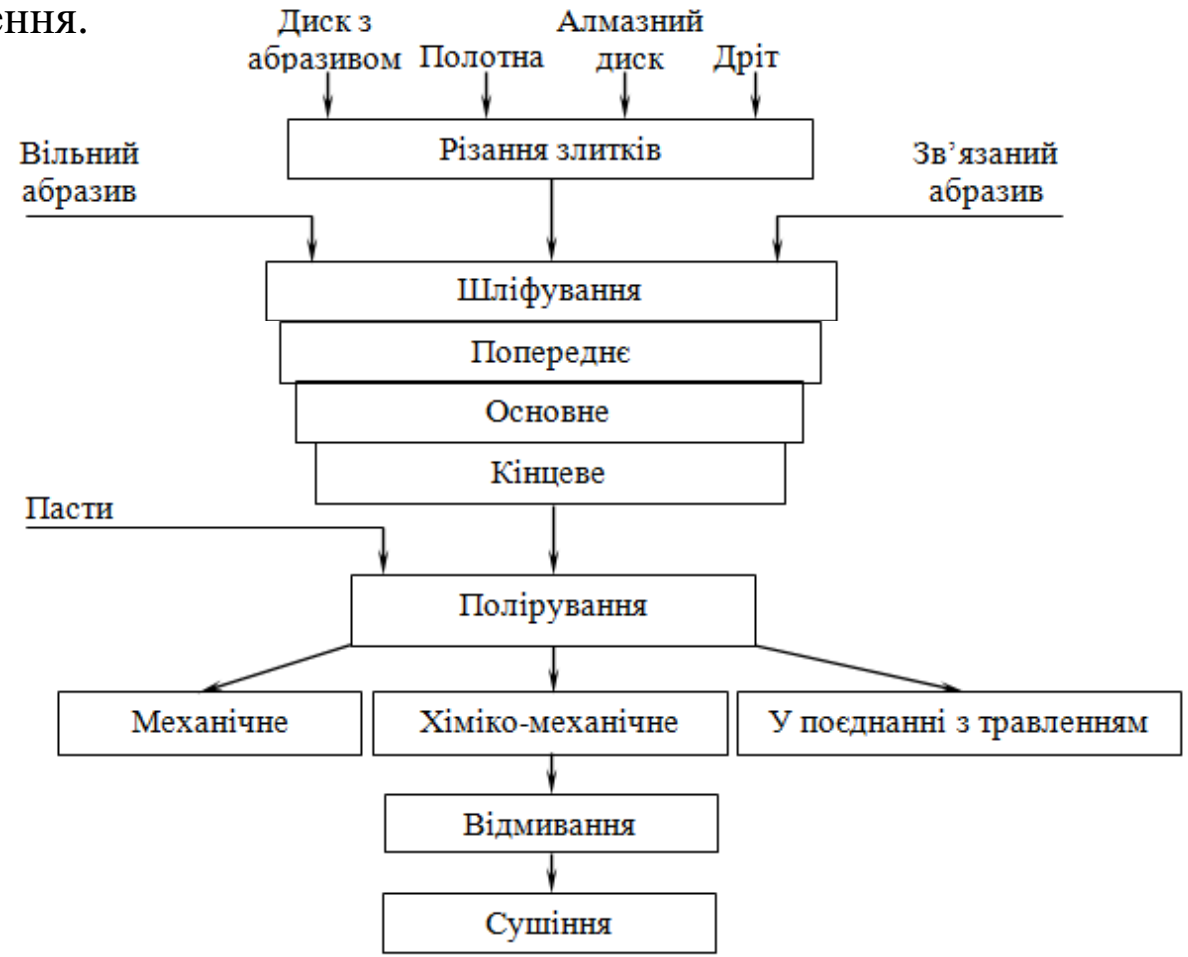
При обробці зв'язаним абразивом, крім нормальної сили, спрямованої перпендикулярно поверхні (обробка вільним абразивом), додається дія сили зсуву, спрямованої вздовж поверхні пластини. Це забезпечує зрізання мікровиступів поверхні закріпленим зерном абразиву.

При обробці вільним абразивом ударне зусилля спрямоване всередину кремнію і абразивні зерна викликають сильне порушення поверхневого шару. При обробці зв'язаним абразивом основна частина зусиль спрямована не всередину, а вздовж поверхні, яка обробляється, що викликає меншу глибину руйнування вихідного матеріалу при тій же товщині порушеного шару.

При певному поєднанні швидкості різання і зусилля подачі абразиву можливе формування продуктів різання кремнію не у вигляді мікроуламків, а у вигляді пластичної стружки. При цьому трансформований шар в зоні різання не перевищує частот мікрометра, що робить такий режим обробки найбільш ефективним. Проте досягнення таких режимів поки не відпрацьовано до рівня, придатного для промислового використання.

Типовий технологічний процес виготовлення пластин, який відповідає сформульованим вище вимогам, містить наступні операції:

- різання злитків на пластини;
- шліфування пластин;
- полірування пластин;
- фінішне очищення.



Послідовність технологічної обробки пластин

Різання злитків на пластини

У виробництві ІМС напівпровідникові матеріали ріжуть двічі: злитки – на пластини і пластини після формування на них ІМС – на кристали.

Найбільшого поширення набули наступні методи різання:

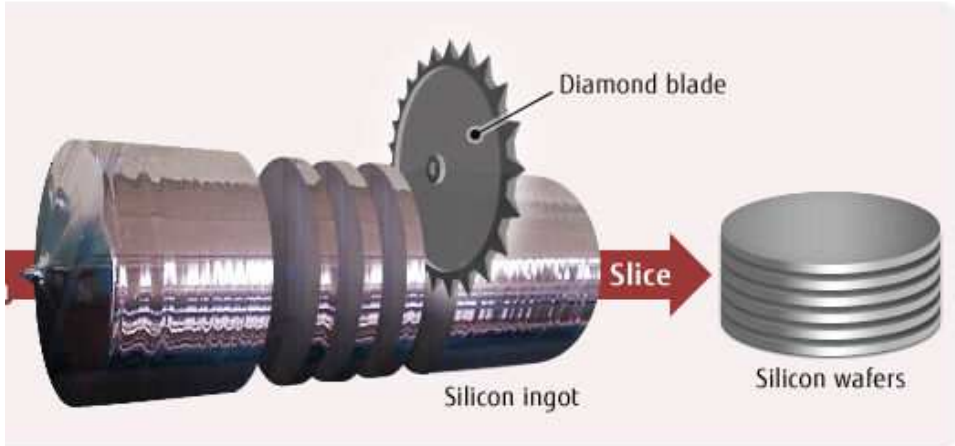
- злитків на пластини і пластин на кристали дисками із зовнішньою алмазною ріжучою кромкою;
- злитків на пластини дисками з внутрішньою алмазною ріжучою кромкою;
- злитків і пластин сталевими полотнами і дротом із застосуванням абразиву;
- нанесення рисок на пластини (скрайбування) з подальшим розламуванням їх на кристали.

Різання злитків на пластини перша формоутворююча операція на етапі отримання підкладок. Враховуючи високу твердість кремнію (7 за шкалою Мооса), його різання пов’язане з високими навантаженнями і температурою в зоні обробки. Саме на цьому етапі формується максимальний за глибиною порушений шар, який в подальшому зазнає шліфування та полірування.

Різання диском із зовнішньою ріжучою кромкою – найбільш простий спосіб різання. Кромка диска володіє високою ріжучою здатністю, оскільки кожне алмазне зерно, закріплене на основі диска, є мікрорізцем, який знімає найдрібніші стружки з поверхні матеріалу, що обробляється. При високих швидкостях різання (частота обертання диска зазвичай складає близько 5000 хв$^{-1}$) і одночасній участі в різанні великого числа алмазних зерен досягається висока продуктивність обробки. В процесі різання відбувається деформація матеріалу, що розрізається, і тертя об нього алмазних зерен, за рахунок чого виділяється значна кількість тепла. Тому алмазний диск необхідно безперервно охолоджувати, використовуючи воду або спеціальні охолоджуючі рідини. З метою підвищення продуктивності обробки часто застосовують відразу декілька ріжучих дисків, перемежаючи їх прокладками, товщину яких вибирають залежно від необхідної товщини пластин.

Недолік диска із зовнішньою ріжучою кромкою – його невисока жорсткість, яка залежить від співвідношення товщини і зовнішнього діаметру диска. Під дією сил різання, що виникають при різанні, тонкі нежорсткі диски згинаються, зменшуючи точність обробки. Диски в процесі різання починають вібрувати в осьовому напрямі, що приводить до утворення дефектів на поверхні, що обробляється (сколів, тріщин, подряпин), і збільшення ширини пропилу.

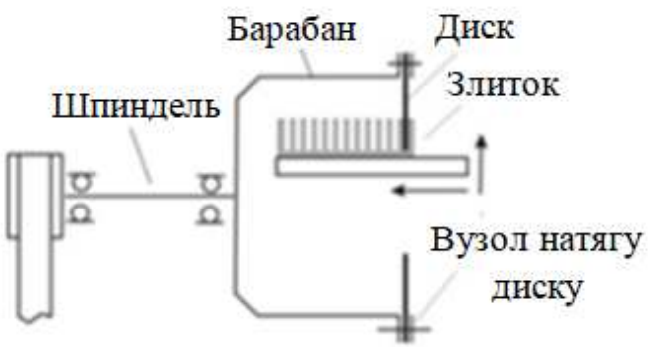
Необхідно визначати оптимальні розміри диска, що дозволяють отримувати якнайкраще співвідношення між втратами при різанні і дефектами обробки. Співвідношення між товщиною використовуваного для різання диска і його зовнішнім діаметром складає зазвичай від 1/150 до 1/300. При різанні напівпровідникових злитків використовують диски з товщиною основи 0,3 ... 0,7 мм і діаметром 80 ... 125 мм. Мінімальний проріз при цьому виходить рівним близько 0,45 мм.

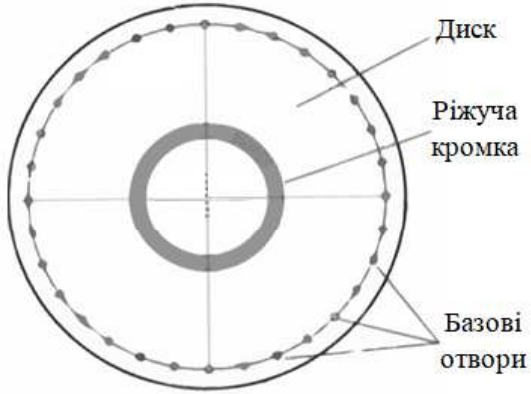


Застосування дисків із зовнішньою кромкою для різання злитків на пластини економічно невигідне, оскільки глибина прорізу невелика, а для забезпечення необхідної жорсткості дисків доводиться збільшувати їх товщину. Тому такі диски застосовують в основному при різанні пластин на кристали і для виконання прорізів в різних касетах (човниках), призначених для утримання пластин.

Різання диском з внутрішньою алмазною ріжучою кромкою набуло найбільшого поширення при різанні напівпровідникових злитків на пластини, оскільки цей метод забезпечує вищу продуктивність і якість обробки і менший пропил при різанні, а отже, і меншу втрату матеріалу, ніж попередній метод.

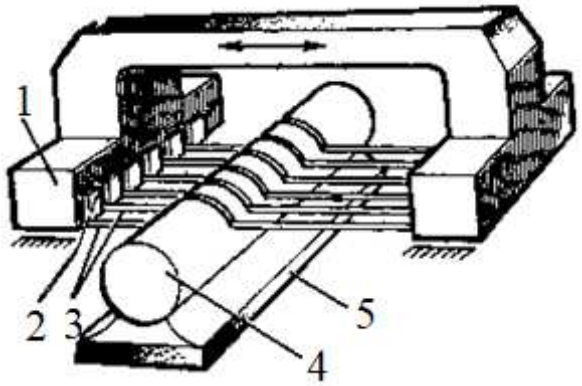
Ріжучим інструментом є тонкий металевий диск з центральним отвором, на кромку якого нанесений алмазний шар.





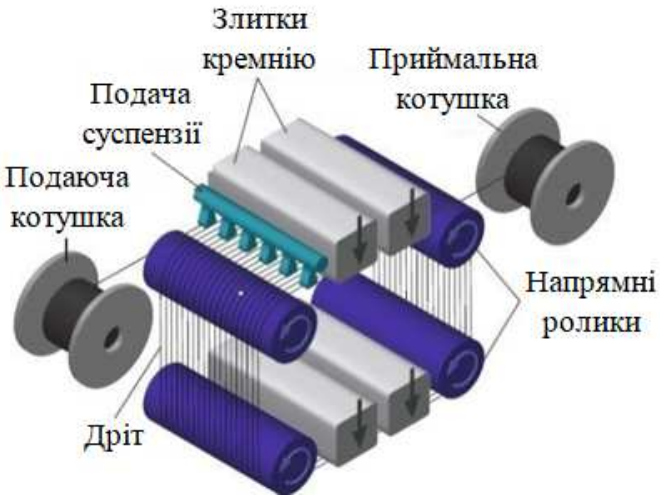
Диски з внутрішньою ріжучою кромкою мають основу значно меншої товщини (0,1 ... 0,15 мм), ніж диски із зовнішньою кромкою. Необхідна при різанні жорсткість дисків забезпечується особливим способом їх кріплення, що дозволяє зменшити вібрації і отримати шорсткість обробленої поверхні напівпровідникової пластини в межах 7 – 8-го класів без глибоких подряпин, сколів і тріщин. Застосовувані диски з внутрішньою ріжучою кромкою, утворюють пропил шириною не більше 0,25 ... 0,3 мм, внаслідок чого втрати напівпровідникового матеріалу знижуються майже на 60 % у порівнянні з втратами при різанні диском із зовнішньою алмазною ріжучою кромкою.

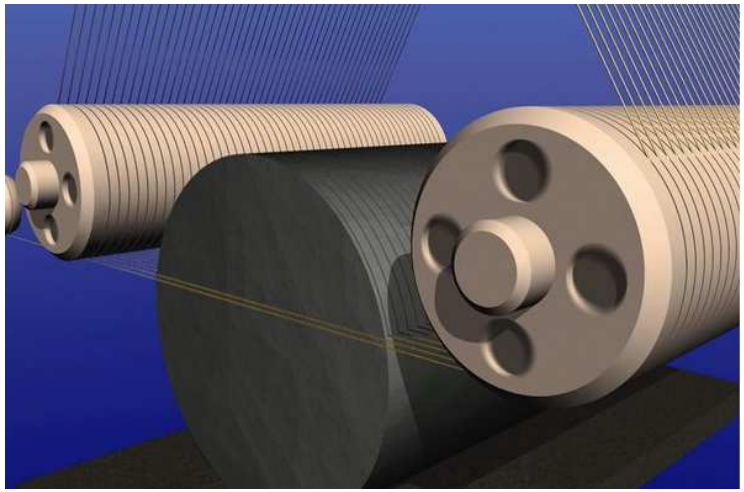
При різанні злитків абразивною суспензією за допомогою ***стальних полотен*** останні здійснюють поворотно-поступальні рухи. Одночасно використовується до 100 полотен завтовшки 0,15 мм, закріплених з фіксованими зазорами. Подача суспензії на основі тонкого абразиву здійснюється із швидкістю 1,5 ... 2 мл/хв. При цьому на полотнах утворюється шар абразивної суспензії завтовшки 0,05 мм, що працює як ріжучий інструмент.



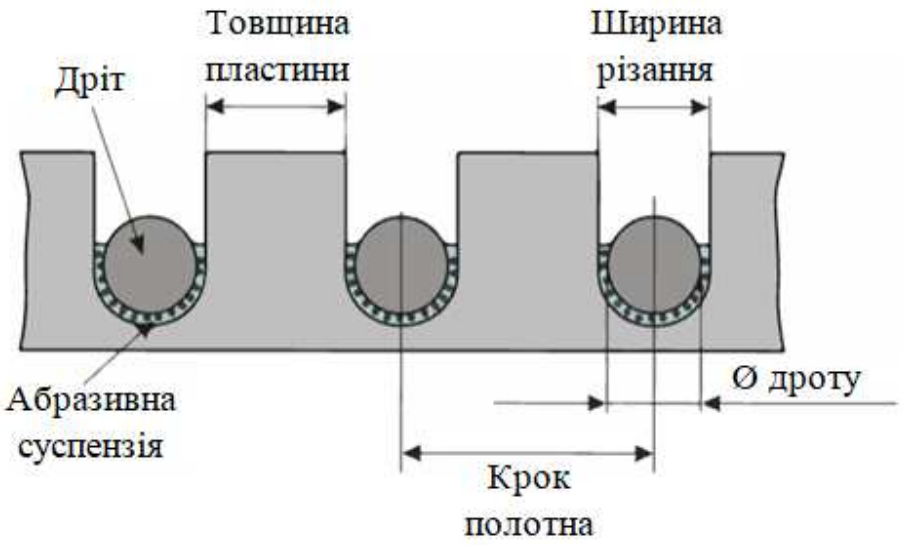
1 – касета; 2 – прокладка; 3 – набір лез; 4 – злиток кремнію; 5 – тримач.

Дріт можна розглядати як ріжуче полотно з меншими розмірами за шириною і товщиною. У даному способі різання використовується дріт із нержавіючої сталі діаметром 0,11…0,14 мм і довжиною до 100 км, який перемотується зі швидкістю 10…20 м/с з подаючої котушки на приймальну. Сучасні установки для різання дротом дають можливість обробляти одночасно декілька злитків як круглого, так і прямокутного перерізу.

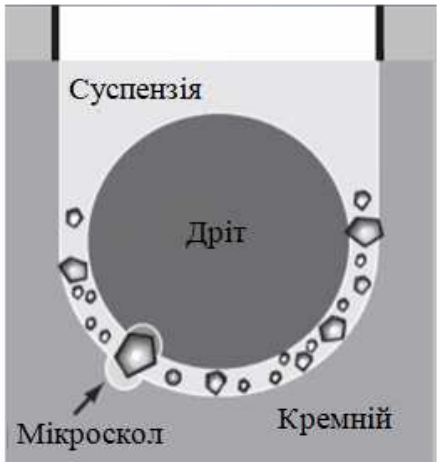




Злитки кремнію притискаються до сіткового полотна, при цьому в зону контакту кремнію зі стальним дротом через розподільні сопла подається абразивна суспензія. Як правило, це суміш частинок карбіду кремнію зернистістю 10…15 (до 46) мкм з гліколем чи маслом. Крок сіткового полотна буде задавати товщину пластини, а діаметр дроту – ширину пазу різання.



Абразивні частинки вдавлюються дротом в зону різання, перекочуються і переміщаються вздовж нього. У зоні контакту формуються мікротріщини і відокремлюються мікросколи кремнію.



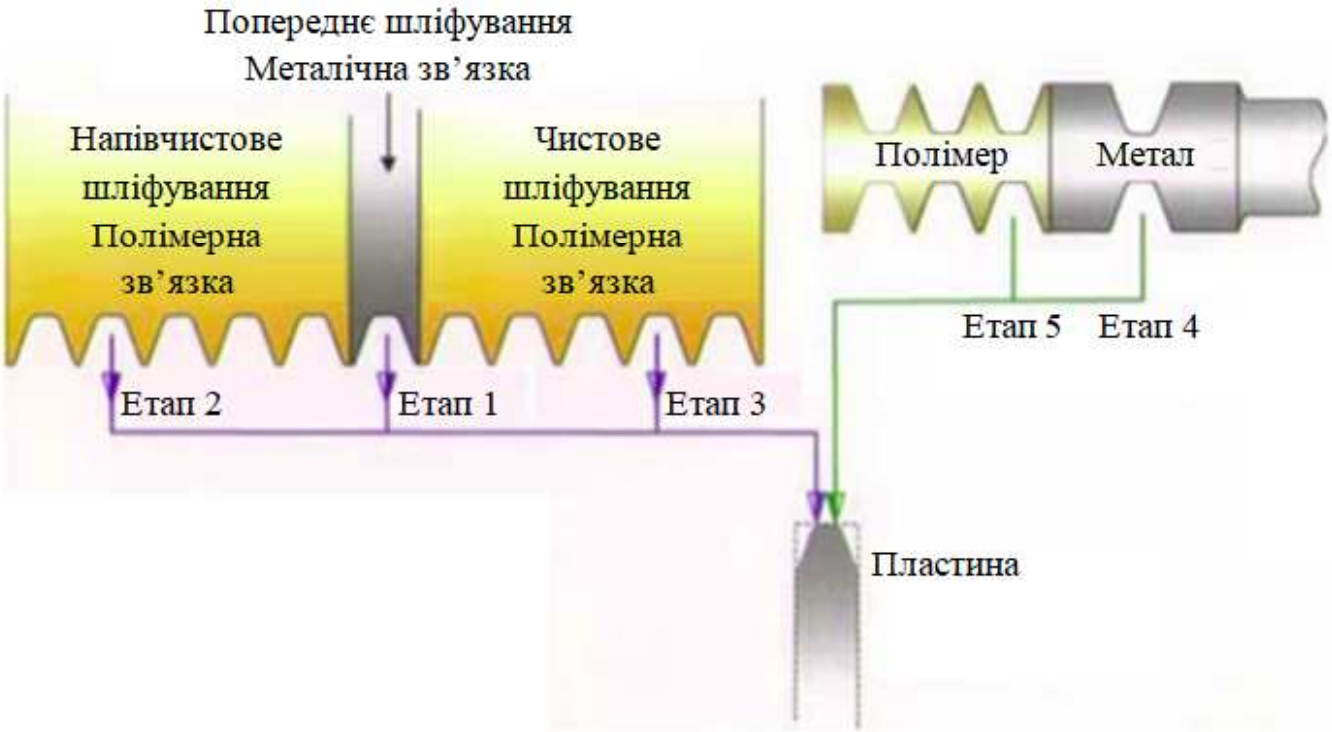
Відбувається по суті локальне вишліфовування кремнію вільним абразивом. Після чого поверхня кремнієвої пластини після різання виглядає як шліфована.

Подальшим розвитком методу є використання дроту з нанесеним на нього абразивом. Основною перевагою тут є різке, в 3…5 разів, підвищення швидкості різання. Крім того, підвищується чистота та екологічність процесу за рахунок усунення рідкої суспензії.

Зняття фасок

Фаска призначена для сточування гострих країв і кутів навколо пластини. Її функція полягає в тому, щоб збільшити механічну міцність пластини, запобігти розтріскуванню краю пластини, запобігти пошкодженням, викликаним термічними напругами, а також підвищити площинність епітаксійного шару і фоторезисту на краю пластини.

Етапи процесу шліфування і полірування фаски



У реальній виробничій практиці використовують багатосекційні алмазні круги, які дають можливість виконати як попереднє, так і фінішне шліфування фаски, а також її полірування.

5. Шліфування і полірування пластин

Пластини після різання мають різні дефекти: неплощинність, непаралельність площин, вигин, глибокий порушений шар і великий розкид за товщиною. Тому необхідна подальша обробка підкладок шліфуванням і поліруванням, які є важливими процесами для будь-якої технології ІМС.

Види шліфування:

1. За технологічними ознаками:

а) попереднє;

б) кінцеве.

2. За конструктивними ознаками:

а) одностороннє;

б) двохстороннє.

3. За видом використовуваного матеріалу:

а) із вільним абразивом;

б) із зв'язаним абразивом.

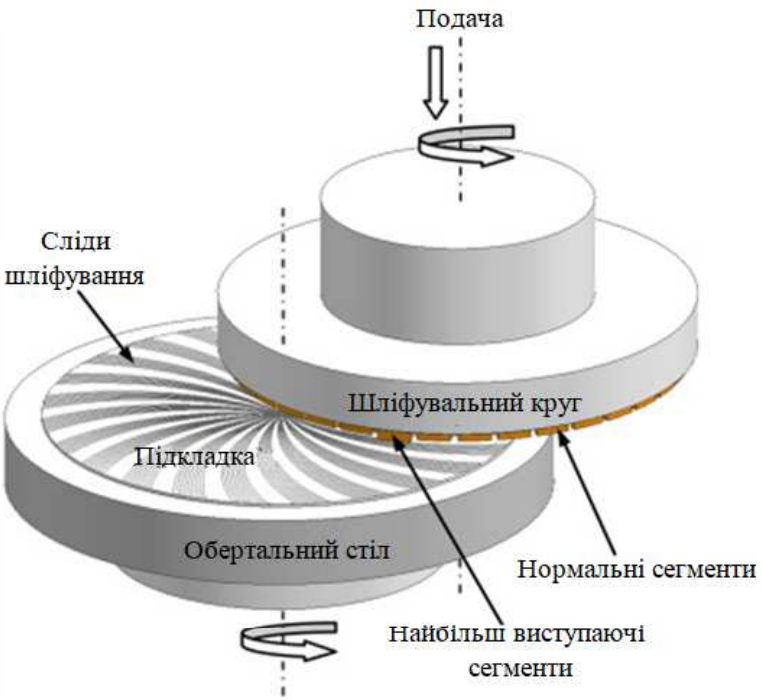
Попереднє шліфування використовується для швидкого вирівнювання площин пластини і являє собою послідовне одностороннє шліфування зв'язаним абразивом grinding).

Кінцеве шліфування, одно- чи двохстороннє, виконується із застосуванням вільного абразиву (lapping).

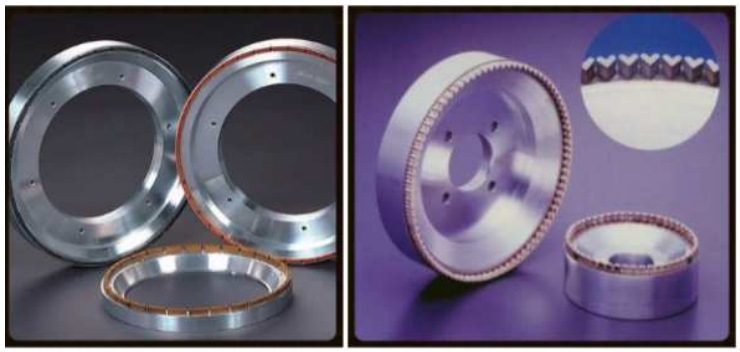
Завершується процес поліруванням пластин (polishing), який є, як правило, односторонньою обробкою вільним абразивом.

Шліфування зв’язаним абразивом

Шліфування зв'язаним абразивом виконується на верстатах з ексцентрично розташованими осями обертання шліфувальника та оброблюваних пластин. Головною особливістю цього процесу є конструкція шліфувального кола, який є металевим диском із закріпленими на його поверхні абразивними вставками. Оброблювані пластини закріплюються на підкладкотримачі, який у процесі шліфування обертається навколо своєї осі.



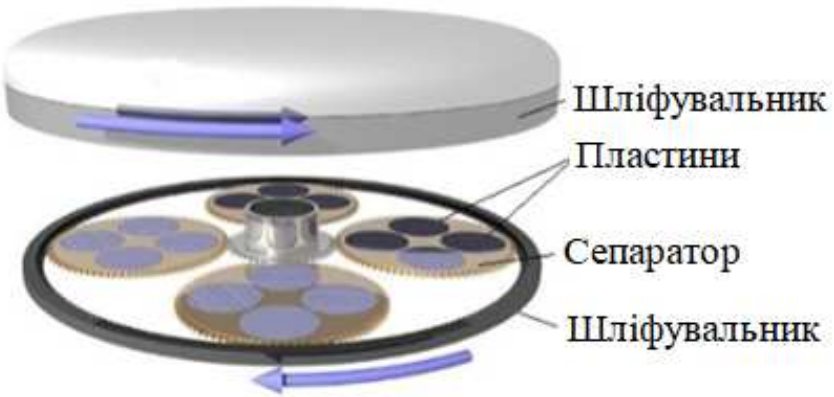
Шпиндель шліфувального круга, обертаючись із частотою 15000…18000 об/хв, приходить в контакт з поверхнею пластини. Алмазні зерна шліфувальника, вдаряючись з високою швидкістю в пластини, знімають з поверхні кремнію мікростружку.



Види шліфувальних кругів

Шліфування вільним абразивом

Шліфування вільним абразивом виконується на верстатах односторонньої і двохсторонньої обробки пластин з використанням абразивних паст і суспензій. У процесі обробки суспензія створює тонкий прошарок між шліфувальником і пластиною, в якому абразивні зерна вільно перекочуються, знаходячись у вільному стані.



При двохсторонньому шліфуванні пластини розташовуються в гніздах сепараторів між двома шліфувальниками. Пластини в гніздах здійснюють складний рух, який складається із обертання шліфувального круга, сепаратора і самої пластини всередині гнізда сепаратора. Такий рух дає можливість знімати шар матеріалу рівномірно по всій поверхні пластини з високою точністю. Інтенсивне руйнування відбувається за рахунок перекочування частинок абразиву між поверхнями пластини кремнію і шліфувального круга (чавун, скло та ін.). У результаті багатократних дій частинок поверхневий шар пластини покривається тріщинами, сколами, подряпинами і т.п., густина яких досягає 10^8см$^{-2}$. Глибина їх визначається головним чином величиною зерна, тобто маркою абразивного порошку.

Для попереднього шліфування вибирають абразивні порошки з розмірами зерен 10…14 мкм, а для кінцевого – 5…7 мкм.

Розкид за товщиною пластини при шліфуванні не повинен перевищувати 1 мкм, а по плоскопаралельності – 0,5 мкм. У процесі обробки контролюються швидкість шліфування, розмір пластини, час обробки і тиск.

Полірування

Полірування напівпровідникових пластин – процес, основна мета якого забезпечити високу чистоту поверхні, що обробляється, і залишити мінімальний порушений шар. Так само як шліфування, полірування може бути попереднім і остаточним (тонким).

Попереднє полірування проводять алмазними суспензіями і пастами зернистістю від 3 до 1 мкм (АСМ-3, АСМ-1). Алмазну суспензію готують з синтетичних алмазних порошків, годинникового або приладового масла.

Остаточне полірування виконують субмікронними алмазними порошками і пастами або м'якими поліруючими складами на основі оксидів алюмінію, хрому, цирконію, кремнію з величиною зерна менше 0,4 мкм. Поступове зменшення розмірів абразивного матеріалу дозволяє звести до мінімуму товщину порушеного шару на поверхні пластини і підвищити клас її шорткості (табл.). Поліровані поверхні пластин мають 13 – 14-ий класи шорсткості.

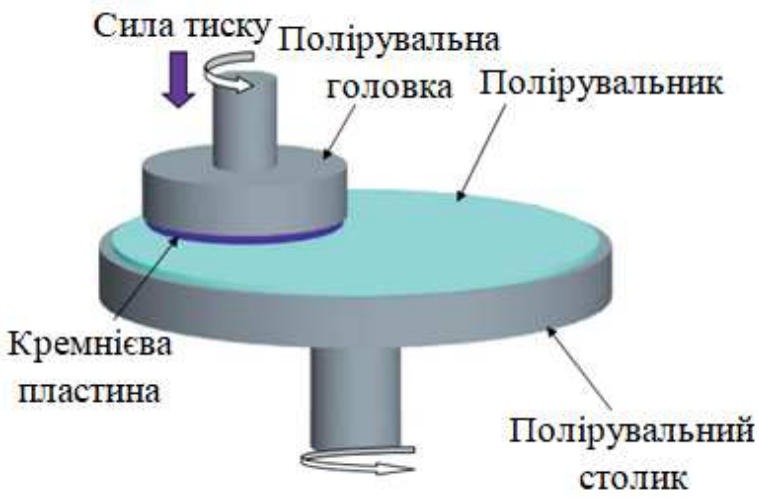
Розмір абразиву, мкм	Товщина порушеного шару, мкм	Клас шорсткості поверхні
14	20…30	7
10	15…25	8…9
2…3	9…11	12…13
0,5…1	5…7	13
0,3…0,5	менше 3	13…14
0,1…0,3	менше 3	14

Види полірування:

1. Механічне.
2. Хімічне.
3. Хіміко-механічне:
   а) полірування діоксидом цирконію (ZrO_2) або кремнію (SiO_2);
   б) іонообмінне полірування.

Схема процесу ***механічного полірування*** аналогічна шліфуванню вільним абразивом. Проте при цьому використовують полірувальники у вигляді жорстких дисків, обтягнутих м'яким матеріалом (фланель, замша, шовк, батист та ін.). Як абразив використовують мікропорошки зернистістю менше 3 мкм із синтетичного алмазу, оксиду алюмінію, оксиду хрому та ін.

Попередньо алмазний порошок зернистістю 3 мкм втирають в приготований батистовий полірувальник. На полірувальник поміщають робочі головки з наклеєними на них пластинами. Частота обертання полірувальника не повинна перевищувати 30-40 об/хв, щоб виключити перегрівання пластин. Далі процес повторюється з новим покриттям полірувальника і застосуванням алмазного порошку зернистістю 1 мкм. На завершальному етапі тонкого полірування використовують зерна оксиду хрому зернистістю менше 1 мкм.

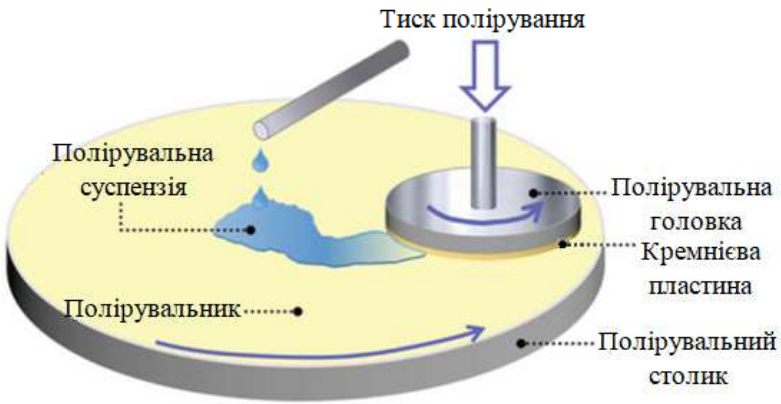


Хімічне полірування здійснюється спеціальними розчинами (травниками), які досить добре розчиняють матеріал пластин і забруднення як фізичної, так і хімічної природи. Наприклад, для кремнію широко використовується рідкий травник складу $HF : HNO_3 : CH_3COOH$ в співвідношенні 1 : 3 : 2,5. Можливі й інші співвідношення компонентів травника. Хімічне травлення рідкими розчинниками з подальшим відмиванням і сушінням розглядається в технології ІМС як завершальна стадія обробки, в результаті якої стравлюється 10 ... 20 мкм матеріалу з кожного боку пластини.

***Хіміко-механічне* полірування** – процес завершальної планаризації поверхні пластин і повного видалення порушеного шару з використанням як механічної дії абразиву, так і хімічної дії застосовуваних реактивів.

Полірування діоксидом цирконію (ZrO_2) або кремнію (SiO_2)

При поліруванні діоксидом цирконію або кремнію в результаті хімічної взаємодії з кремнієм розчинів КОН, NaOH чи етилендіаміну, що входять до складу суспензії, відбувається окислення кремнію і розчинення оксидів в лужному середовищі.



При цьому абразивні зерна ZrO_2 чи SiO_2 видаляють розпушений поверхневий шар, що має значно меншу твердість, ніж вихідний матеріал. Цим пояснюється вища продуктивність хіміко-механічного полірування у порівнянні з механічним. Хіміко-механічне полірування дозволяє отримувати пластини, вільні від “алмазного фону”, з шорсткістю по 14-му класу і порушеним шаром, що не перевищує 2 ... 3 мкм.

Полірування діоксидом цирконію виконують на замшевому полірувальнику з частотою обертання від 80 до 120 об/хв при питомому тиску (6 ... 8)$\cdot 10^3$ Н/м^2 і витраті суспензії 10 … 20 мл/хв. Швидкість знімання кремнію складає 1 ... 3 мкм/год.

При поліруванні діоксидом кремнію частота обертання замшевого полірувальника складає 100 об/хв, питомий тиск 15$\cdot 10^3$ Н/м^2, витрата суспензії 10 ... 25 мл/хв, а швидкість знімання кремнію від 3 до 10 мкм/год.

Із врахуванням активної хімічної реакції між кремнієм і хімікатом суспензії, негайно після завершення процесу пластини повинні промиватися в деіонізованій воді. Це допоможе запобігти появі матових і оксидних плям.

При *іонообмінному* поліруванні використовуються суспензії, що містять азотну чи сірчанокислу мідь, азотну кислоту і фтористий амоній. Суть іонообмінного полірування полягає в реакції заміщення, при якій іони міді відновлюються в металеву мідь, а кремній окислюється до Si^{4+}. Мідь осідає на поверхні пластин, а потім стирається полірувальним полотном. Одночасно окислений кремній, взаємодіючи з іонами фтору, розчиняється, утворюючи фторосилікат. Процес відбувається безперервно. В кислому середовищі (pH < 5) протікають наступні реакції:

$$2Cu^{2+} + Si^{0} \rightarrow Si^{4+} + 2Cu^{0}, \qquad Si^{4+} + 6F^{-} \rightarrow SiF_6^{2-}, \qquad SiF_6^{2-} + 2\left(NH_4\right)^{+} \rightarrow \left(NH_4\right)_2 SiF_6.$$

Іонообмінне полірування проводять на верстатах, деталі робочої зони яких виготовлені з корозійно-стійких матеріалів. Частота обертання полірувальника, виконаного з штучної шкіри або замші, складає 200 об/хв при питомому тиску на пластини (8 ... 10)$\cdot 10^3$ Н/м^2. Швидкість полірування суспензією з азотно-кислою міддю становить 100 ... 120 мкм/год, а з сірчаною кислотою 60 ... 70 мкм/год. Після полірування пластини промивають і сушать. Не дивлячись на високу продуктивність іонообмінного полірування і можливість отримання бездефектної поверхні за рахунок відсутності абразиву, цей метод обробки не набув широкого поширення із-за складності керування процесом і необхідності ретельного видалення залишків міді з поверхні, що обробляється.

5. Скрайбування і розламування пластин

Розділення напівпровідникових пластин на кристали – етап технологічного процесу в електронній промисловості. Розділення напівпровідникових пластин на окремі кристали проводиться одним із двох основних способів:

• скрайбування (надрізання) з подальшим розламуванням;

• наскрізним розрізанням: за один прохід пластину прорізають різальним інструментом (наприклад, алмазним диском або дротом), що дозволяє розрізати пластину товщиною до 1 мм і діаметром 100-150 мм зі швидкістю до 150 мм/с на глибину 300 мкм і більше.

Скрайбування (слово “скрайбування” походить від англійського слова *scribe* - риска) - нанесення рисок на поверхню пластини у двох взаємно перпендикулярних напрямках, і *розламування* напівпровідникових пластин є завершальною стадією їх обробки і здійснюються тільки після того, як на пластині сформовані всі структури і внутрішні виводи ІМС.

Розділення пластин на окремі ІМС (кристали) необхідно проводити з мінімальною шириною розрізу в цілях економії поверхні пластини. У цьому відношенні скрайбування і подальше розламування дають якнайкращі результати в порівнянні з будь-якими процесами різання.

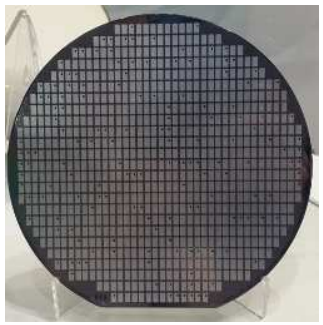
Скрайбування можна проводити:

• алмазним різцем;

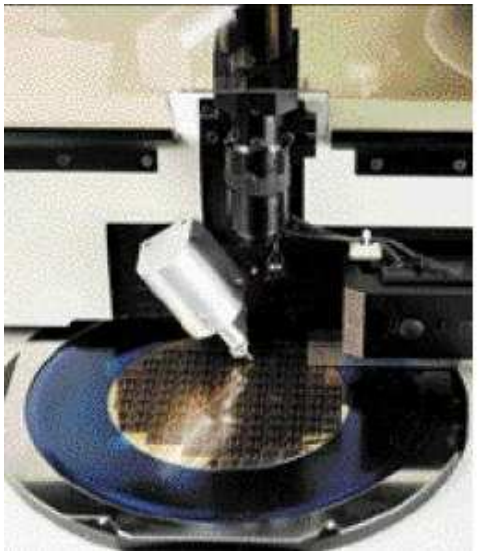
• алмазним диском;

• дротом;

• лазерним променем.



Скрайбування механічним способом



У випадку скрайбування пластини різцем застосовуються різці з алмазним наконечником із робочою частиною у вигляді:

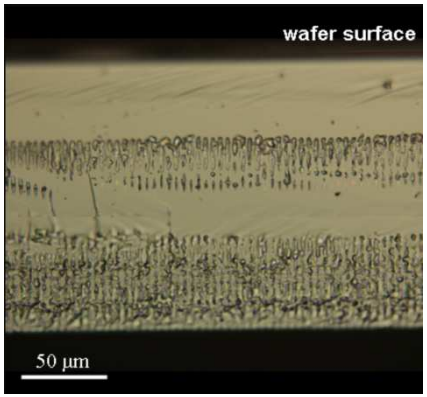
- тригранної піраміди – для пластин товщиною від 100 до 250 мкм із германію;
- чотиригранної піраміди з гострою вершиною – для пластин товщиною від 250 до 500 мкм із кремнію;
- чотиригранної зрізаної піраміди – для пластин однієї з чотирьох загострених граней.

При різанні на кристали пластин кремнію та германію товщиною 125 мкм мінімальний крок різання становить 0,4 та 0,5 мм для кремнію та германію, відповідно, навантаження різця на пластину – 0,5 та 0,1 Н, відповідно, при швидкості нанесення рисок 0,025 та 0,03 м/хв, відповідно. Глибина рисок після одного ходу алмазного різання - 7 мкм, для забезпечення задовільного якості розламування після різання глибина різу повинна бути не менше 2/3 вихідної товщини пластини.

При скрайбуванні велику роль відіграє співвідношення ширини кристалів і товщини пластини, що розрізається. Оптимальним вважається відношення ширини (довжини) кристала та товщини пластини 6:1, мінімум – 4:1. Якщо товщина пластини стає співмірною з шириною (довжиною) кристалу, що відрізається, то злам пластини після скрайбування відбувається в довільному напрямку.

Скрайбування лазером

Для скрайбування також застосовують енергію лазерного випромінювання - риски створюються випаровуванням напівпровідникового матеріалу з поверхні пластини при її переміщенні щодо сфокусованого лазерного пучка, що має більшу потужність випромінювання. При випаровуванні напівпровідникового матеріалу, що відбувається при високій температурі, в ослабленому канавкою перерізі пластини виникають термічні напруги, а сама канавка, будучи вузькою (до 25-40 мкм) і глибокою (до 50-100 мкм) формою, виконує роль концентратора механічних напруг. Поряд із створенням глибокої розділової канавки, внаслідок відсутності механічного впливу на робочій поверхні пластини не утворюються мікротріщини та сколи, що дозволяє підвищити швидкість скрайбування до 200 мм/с і вище.



Переваги: зменшення числа і розмірів мікротріщин і сколів, можливість створення більшої глибини подряпин, вища швидкість скрайбування.

Недоліки: розбризкування розплавленого матеріалу, що примушує застосовувати спеціальні покриття для захисту робочої поверхні напівпровідникової пластини; висока вартість устаткування.

Захист та очищення пластини від конденсатів напівпровідникового матеріалу забезпечується: продуванням зони обробки повітрям; розміщенням над пластиною прозорої еластичної стрічки, що володіє хорошою адгезією до глобул випаруваного матеріалу та запобігання їх осадження на поверхню пластини; нанесенням плівкового покриття, наприклад, органічного фоторезисту, який потім видаляють.

Можливе також лазерне скрайбування без видалення матеріалу з поверхні пластини, т.з. "приховане скрайбування", і в даний час цей метод практично витіснив випарний. Для цього застосовується ІЧ-лазер на неодим-ітрієвому гранаті (Nd:YAG), для довжини хвилі якого кремній є напівпрозорим, причому поглинання досить велике. Короткі імпульси високої потужності фокусуються в глибині пластини, так що її матеріал розплавляється і швидко перекристалізується в місці фокусування, створюючи зону напруження. Декілька проходів лазера з різною глибиною фокусування створюють доріжку напружених зон в товщі напівпровідникової пластини, по якій вона легко розламується.

Характеристики методів розділення напівпровідникових пластин

Параметри	Метод розділення		
	Скрайбування алмазним різцем	Скрайбування лазером	Різання диском
Матеріал	є обмеження	будь-який	
Максимально можлива швидкість обробки кремнію, мм/с	60	500	300
Максимальна швидкість, що забезпечує нормальну якість розділення, мм/с	25…60	200	до 150
Глибина різання, мм	1…5	50…170	10…50
Ширина різання, мм	1…5	20…35	30…50
Обробка пластини з окислом	не рекомендується	здійсненна	можлива
Якість граней кристалу	задовільна		доволі хороша
Напрям руху інструменту	односторонній	двохсторонній	можливий двохсторонній
Вимоги до точності кристалографічної орієнтації	жорсткі	помірні	–
Забруднення поверхні пластини продуктами відходу (крихта, випаровування)	незначні	досить суттєві	помірні
Максимальний вихід придатних схем після розділення, %	98	99,5	

Розламування на окремі кристали

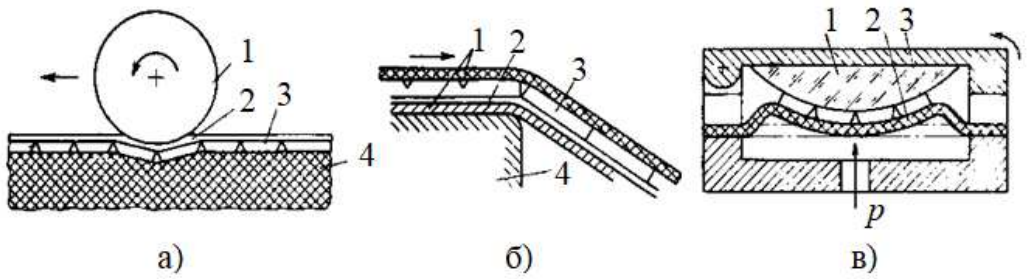
Розламування скрайбованих напівпровідникових пластин – відповідальна операція технологічного процесу, оскільки неакуратне розламування навіть добре скрайбованих пластин може приводити до браку кристалів із-за утворення нерівних ліній розлому, а також появи подряпин на поверхні пластин і сколів на кромках кристалу.

При розділенні пластин на кристали необхідно виконати *наступні умови*:

- розлом повинен здійснюватися тільки по нанесених подряпинах;
- розміри мікротріщин, сколів і областей механічної напруги, що розповсюджується від краю углиб кристала,
- повинні бути мінімальні;
- 100%-ий (чи близький до нього) вихід придатних кристалів;
- ідентичність електричних параметрів ІМС на пластині і на кристалі.

Методи розламування

- механічно:
  - ✓ валиком;
  - ✓ консоллю;
  - ✓ на сферичній поверхні.



Розламування пластин на кристали валиком (а), консоллю (б) і на сферичній опорі (в):
а) 1 – валик; 2 – пластмасова плівка; 3 – скрайбована пластина; 4 – резина;
б) 1 – гнучка стрічка; 2 - пластмасова плівка; 3 – пластина; 4 – консоль;
в) 1 – сфера; 2 – резинова діафрагма; 3 – пластина; *p* – тиск (пневматичний чи гідравлічний).

- за допомогою ультразвуку;
- термоударом - нагріванням та наступним швидким охолодженням;
- скрайбовані пластини поміщають у конверт із пластичного матеріалу, потім вакуумно-щільно закривають і відкачують з нього повітря - в результаті чого виникає механічна дія і пластина розламується.

Таким чином, розламування відбувається у дві стадії: спочатку на смужки, а потім на окремі кристали.

Щоб смужки або кристали в процесі розламування не зміщувалися один відносно одного (це може призвести до довільного розламування та дряпання кристалів один до одного), перед розламуванням пластину покривають зверху еластичною плівкою (поліетиленовою, лавсановою), що дозволяє зберегти орієнтацію смужок і кристалів у процесі розламування. Для збереження орієнтації кристалів для наступних операціях (особливо це важливо при автоматизованому збиранні) іноді пластину перед розділенням на кристали закріплюють на спеціальній підкладці - супутнику.

Кристали між операціями на супутнику закріплюють:

- на скляному супутнику – приморожуванням;
- на пластмасовому - електростатичними силами;
- на тонкій еластичній плівці - адгезивними сумішами. Адгезію шару підбирають такою, щоб при розломі кристал міцно утримувався, а потім знімався без залишків адгезивної речовини.

Лекція 2. Хімічна обробка напівпровідникових пластин для пристроїв інтегральної електроніки.

1. Види травлення.
2. Механізм хімічної обробки кремнієвих пластин.
3. Технохімічна обробка пластин.
4. Термохімічне (газове) травлення кремнієвих пластин.
5. Плазмове травлення кремнієвих пластин.

1. Види травлення

Травлення – це група технологічних прийомів для керованого видалення поверхневого шару матеріалу із твердого тіла під дією хімічних речовин. Ряд способів травлення передбачає активацію реагентів за допомогою інших фізичних явищ, наприклад, накладанням зовнішнього електричного поля при електрохімічному травленні, іонізацію атомів і молекул реагентів при іонно-плазмовому травленні тощо.

До ***основних видів травлення*** відносять наступні:

- рідке (хімічне, електрохімічне) травлення:
  - анізотропне;
  - ізотропне;
  - селективне;
  - локальне;
  - пошарове.
- термохімічне (газове) травлення;
- сухе (плазмове) травлення:
  - іонне;
  - іонно-хімічне;
  - плазмо-хімічне.

Ізотропне травлення – це процес розчинення напівпровідника з однаковою швидкістю травлення по всім напрямкам монокристалічної підкладки. Застосовують для видалення порушеного поверхневого шару та полірування поверхні.

Анізотропне травлення – розчинення напівпровідника з різною швидкістю по різним напрямкам монокристалічної підкладки. Застосовують для виявлення структурних поверхневих і об'ємних дефектів.

Селективне травлення - розчинення напівпровідника з різною швидкістю на різних ділянках поверхні з однією і тією ж кристалографічною орієнтацією (або з різними швидкостями травлення шарів різного хімічного складу у вибіркових травниках). Дозволяє виявляти дефекти і недосконалості кристалічної структури підкладок (дислокації, дефекти упаковки, границі зерен та ін.), а також *p-n*-переходи та різні фазові включення.

Локальне травлення – видалення матеріалу зі строго обмежених і заданих ділянок підкладки. Забезпечує отримання елементів певної конфігурації і заданого рельєфу на поверхні підкладок. Дозволяє створювати необхідний рисунок мікросхеми (створювати задану конфігурацію технологічних шарів). Використовують ізотропні та анізотропні травники.

Пошарове травлення – рівномірне послідовне зняття тонких поверхневих шарів напівпровідника. Застосовують для вивчення поверхневих і об'ємних дефектів кристалічної структури підкладок та епітаксійних шарів.

Термохімічне травлення – процес обробки напівпровідникових пластин, в основі якого лежить утворення летких продуктів реакції кремнію з газоподібними речовинами; галогенами F_2, Cl_2, Br_2; галогеноводнями HF, HBr, HCl, HI; парами води; сполуками сірки H_2S, SF_6.

Іонне травлення – процес сухого травлення, при якому для видалення матеріалу використовується кінетична енергія іонів інертних газів, тобто має місце фізичне розпилення матеріалу іонами.

Іонно-хімічне травлення – процес сухого травлення, при якому використовується як кінетична енергія іонів хімічно активних газів, так і енергія їх хімічних реакцій з атомами чи молекулами матеріалу.

Плазмо-хімічне травлення – процес сухого травлення, при якому використовується енергія хімічних реакцій між іонами і радикалами активного газу та атомами (чи молекулами) речовини, що обробляється, з утворенням стабільних летких сполук.

2. Механізм хімічної обробки кремнієвих пластин

Механічна обробка забезпечує високу площинність поверхонь пластин, але завжди залишає порушені шари. Отримання достатньо рівних поверхонь пластин без порушених шарів, а також селективне видалення необхідних областей кремнію здійснюються з допомогою хімічної обробки.

Травленням в рідких середовищах чи ***хімічним травленням*** називається процес перенесення речовини із твердої фази в рідку, тобто розчинення речовини підкладки чи технологічних шарів хімічними реактивами (лугами, кислотами чи їх солями), які називаються ***травниками***.

Мета хімічного травлення:

- видалення з поверхні напівпровідникової підкладки механічно порушеного шару;
- зняття з напівпровідникової підкладки шару вихідного матеріалу певної товщини;
- локальне видалення матеріалу підкладки чи технологічного шару з певних ділянок поверхні;
- створення певних електрофізичних властивостей поверхні підкладки, яка обробляється;
- виявлення структурних дефектів кристалічної гратки напівпровідникової підкладки;
- отримання мезоструктур.

Типи розчинення речовини

За характером взаємодії з речовиною хімічне травлення є реакцією розчинення. Розрізняють три типи розчинення:

1. ***Молекулярне розчинення*** – хімічна формула розчинної речовини у вихідному стані і в розчинні повністю ідентичні. Після видалення (випаровування) розчинника розчинена речовина може бути виділена в хімічно незмінному виді.

2. ***Іонне розчинення*** – вихідний стан речовини і її стан в розчині неідентичні. У розчині відбувається розчинення іонного кристалу на катіони і аніони, які оточені сольватаційними чи гідратними оболонками (наприклад, полярними молекулами води), які забезпечують стійкість таких розчинів. Після видалення розчинника розчинена речовина може бути отримана в хімічно незмінному виді.

3. ***Реактивне розчинення*** – розчинення супроводжується хімічною взаємодією між розчиненою речовиною і розчинником, в розчині присутні продукти реакції, хімічно відмінні від вихідного стану системи. Видалення залишків розчинника не дозволяє отримати розчинену речовину у вихідному стані.

Кінетика процесів травлення

Розчинення кремнію відбувається, як правило, згідно окисно-відновних реакцій. При цьому особливе значення мають стадії і реакції, що протікають *найбільш повільно* і тим самим визначають швидкість процесу в цілому.

***Основні стадії процесу травлення*:**

• дифузія реагентів, до поверхні, що обробляється;

• адсорбція реагентів поверхнею;

• хімічна взаємодія реагентів з матеріалом – кінетична стадія процесу;

• десорбція продуктів хімічних реакцій;

• видалення продуктів реакцій з поверхні в об'єм розчину.

Третя стадія є хімічною стадією і являє собою чисто хімічне перетворення. Інші стадії є дифузійними.

1. Перенесення молекул (іонів) із об'єму розчину

У початковий момент травлення за рахунок інтенсивної реакції поблизу поверхні пластини напівпровідника утворюється шар, збіднений молекулами травника. Це призводить до виникнення градієнта концентрації травника і виникнення дифузійного потоку цих молекул до поверхні напівпровідника.

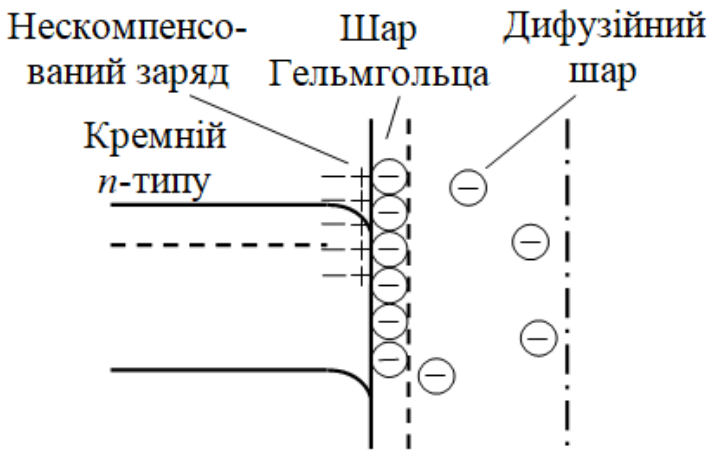


Схема утворення заряджених шарів на поверхні розділу кремнію з електролітом.

υде

2. Адсорбція молекул травника

На даній стадії молекули травника вступають в контакт з поверхнею пластини. цей контакт може бути або *хімічною* адсорбцією, або *фізичною*.

У випадку ***хімічної адсорбції*** залежно від типу поверхні і адсорбованих компонентів між молекулами травника і поверхнею напівпровідника виникають або *сили обмінної взаємодії* , або *кулонівського притягання*.

У випадку ***фізичної адсорбції*** молекули травника утримуються на поверхні *силами Ван-дер-Ваальса.*

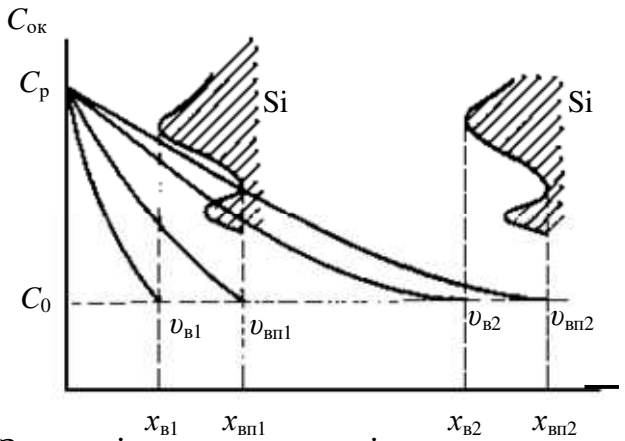
3. Кінетична стадія процесу

Ця стадія являє собою хімічну взаємодію адсорбованих молекул травника з напівпровідником. Відбувається розрив хімічних зв'язків між атомами, розташованими в об'ємі та поверхневими атомами напівпровідника з подальшим переходом останніх у розчин.

Швидкість розчинення залежить від рельєфу поверхні (рис.), так як згідно закону Фіка

$$\upsilon = \frac{D}{x}\left(C_p - C_0\right),$$

де υ – швидкість дифузії молекул окиснювача до поверхні; D – коефіцієнт дифузії; C_p і C_0 – рівноважні концентрації окиснювача в розчині і на поверхні; x – товщина шару травника, через який відбувається дифузія.



Залежність швидкості травлення від нерівностей (виступів і впадин) поверхні і товщини граничного шару

4. Десорбція продуктів реакції

У ході кінетичної стадії на поверхні напівпровідника накопичуються продукти реакції, які можуть бути хімічно або фізично з’єднані з нею. Перш ніж перевести їх у розчин, необхідно ці зв'язки зруйнувати.

5. Видалення продуктів реакції в об’єм розчину

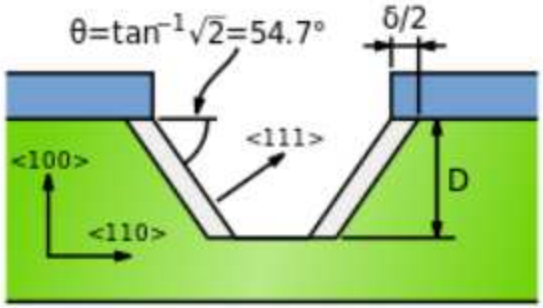
Поблизу поверхні напівпровідника накопичуються продукти реакції, концентрація яких у об'ємі розчину значно менша, ніж межі напівпровідник-розчин. Виникає градієнт концентрації продуктів травлення, що зумовлює виникнення дифузійного потоку молекул цих продуктів, спрямованого від поверхні напівпровідника в об’єм розчину. Ця стадія є аналогічною стадії 1 з тією лише різницею, що відбувається дифузійне перенесення в об'єм розчину не молекул травника, а продуктів його взаємодії з напівпровідником підкладки.

Травлення з кінетичним і дифузійним контролем

При травленні з ***дифузійним контролем*** швидкість процесу травлення не пов'язана з властивостями поверхні напівпровідника. Тому травлення має протікати ізотропно (рис.), незалежно від кристалографічного напрямку, а поверхня напівпровідника має бути гладкою. Травники є ***інтегральними***, а процес травлення - поліруючим. Підсилити поліруючі властивості травників можна зменшенням швидкості протікання в них дифузійних процесів за рахунок збільшення в'язкості розчину (шляхом додавання гліколів, гліцерину, поліспиртів), або за рахунок зменшення температури розчину. Інтенсивне перемішування розчину, навпаки, знімає дифузійне обмеження та погіршує поліруючі властивості травника.

1 – маска, 2 – шар, що видаляється

При травленні з ***кінетичним контролем*** швидкість травлення буде різною для площин кристалів з різною густиною упаковки атомів, а саме травлення буде анізотропним (рис.).



Анізотропне рідке травлення на кремнієвій пластині створює порожнину з трапецієподібним поперечним перерізом. Дно порожнини є площиною (100), а сторони - площини (111). Синій матеріал є маскою травлення, а зелений матеріал – кремній.

Якщо травлення триває до кінця, тобто до зникнення плоского дна, ямка стає канавкою з V-подібним поперечним перетином. Якщо вихідний прямокутник був ідеальним квадратом, поглиблення після витравлювання матиме пірамідальну форму.

Для напівпровідників з алмазоподібними кристалічними гратками (Si, Ge), як правило, спостерігається наступне співвідношення швидкостей травлення:

$$\upsilon_{(100)} > \upsilon_{(110)} > \upsilon_{(111)}.$$

Наприклад, для травника складу етилендіамін – 35,1 %, пірокатехін – 3,7 %, вода – 61,2 % співвідношення швидкостей травлення кремнію для основних площин (111), (110), (100) складає 3 : 30 : 50 мкм/год.

Травники з кінетичним контролем називають ***диференціальними***, а травлення – селективним. Зі збільшенням часу процесу навіть селективні травники виявляють тенденцію до вирівнювання поверхні. Крім того, у початковий момент часу процесу травлення відсутні дифузійне обмеження, тобто усі травники працюють селективно.

Механізми травлення напівпровідників

За відсутності електричного поля травлення напівпровідників у рідких середовищах може відбуватися за двома принципово різними механізмами:

- хімічному;
- електрохімічному.

Особливості хімічного механізму травлення

При хімічному механізмі травлення на поверхні напівпровідника протікають ***окисно-відновні реакції***, зумовлені чисто хімічною взаємодією молекул травника з поверхневими атомами. При цьому всі продукти реакції у вигляді розчинних комплексів напівпровідника утворюються у травнику одночасно. Процес травлення напівпровідників за цим механізмом підпорядковується законам хімічної кінетики гетерогенних реакцій.

Травлення кремнію в лугах

Процес травлення кремнію в лугах включає в себе реакції окислення кремнію до його діоксиду та відновлення води при нагріванні до молекулярного водню.

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2\uparrow.$$

Поряд із цими процесами в системі відбувається гідратація SiO_2

$$SiO_2 + xH_2O \rightarrow SiO_2 \cdot xH_2O$$

та взаємодія з лугом гідратованого SiO_2 з утворенням метасилікатів (метасилікату калію).

$$SiO_2 \cdot xH_2O + 2KOH \rightarrow K_2SiO_3 + (x+1)H_2O.$$

Особливості електрохімічного механізму травлення

При електрохімічному механізмі травлення на поверхні напівпровідника протікають дві пов'язані реакції: ***анодного окислення*** напівпровідника та ***катодного відновлення*** окислювача. Електричний зв'язок між анодами та катодами здійснюється через розчин травника. Прикладом є травлення кремнію у суміші кислот HNO_3 - HF.є

Анодні реакції

На мікроанодах поверхні протікає анодна реакція окислення кремнію, а також комплексоутворення та переведення в розчин атомів кремнію як стійких комплексних аніонів. Схема анодної реакції:

$$Si + 2H_2O + ne^+ \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + (4-n)e^-,$$

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2,$$

де n – ефективна валентність саморозчинення кремнію (кількість ковалентних зв'язків, які утримують поверхневий атом), яка залежно від умов перебігу реакції може змінюватися від 2 до 4, $e+$ - дірки, e^- - електрони.

Анодна реакція супроводжується розривом ковалентних зв'язків поверхневих атомів, при участі дірок, що створюються під час протікання катодної реакції.

Катодні реакції

На мікрокатодах поверхні протікає катодна реакція відновлення основного окислювача

$$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O.$$

Дана реакція протікає у кілька етапів:

$$HNO_3 + HNO_2 \rightarrow 2NO_2 + H_2O; (*)$$

$$NO_2 \rightarrow NO_2^- + e^+; (**)$$

$$NO_2^- + H^+ \rightarrow HNO_2. (***)$$

Найменш повільною стадією є реакція (*), під час якої з молекул HNO_3 регенеруються молекули діоксиду азоту NO_2. Для початку реакції необхідна присутність у розчині деякої кількості молекул азотистої кислоти HNO_2. Потім відбувається її накопичення в розчині згідно з реакцією (***). В ході реакції (**) відбувається генерація дірок за рахунок захоплення електронів із валентної зони кремнію. Ці дірки потім витрачаються в анодному процесі та відповідальні за відрив атомів кремнію від поверхні.

Режими електрохімічного травлення

Залежно від найповільнішої стадії розрізняють травлення під ***катодним*** та ***анодним*** контролем.

Катодний контроль. Швидкість реакції пов'язана тільки зі стадією відновлення, що визначається інтенсивністю доставки молекул окислювача до катодних ділянок і не залежить від властивостей напівпровідника. Катодний контроль є повним аналогом дифузійного обмеження реакції. Травники з катодним контролем працюють як поліруючі.

Анодний контроль. Анодний процес пов'язаний із відривом атомів напівпровідника у розчин. Швидкість анодної реакції визначається енергією зв'язку поверхневих атомів з граткою та залежить від густини упаковки атомів, наявності дефектів, домішок тощо. Швидкість травлення при анодному контролі анізотропна. Анодний контроль є аналогом кінетичного обмеження. Травники з анодним контролем працюють селективно,тому підбір їх складу переважно визначається властивостями напівпровідникового матеріалу.

Матеріали, що піддаються травленню

Як матеріали, які найчастіше піддаються травленню в рідкому середовищі, є різні ***функціональні шари*** ІМС з:

• діоксиду кремнію;

• алюмінію та його сплавів;

та ***допоміжні технологічні шари*** із:

• нітриду кремнію;

• фоторезисту.

Травлення шарів SiO_2

Для хімічного травлення шарів SiO_2 використовують, як правило, травники на основі плавикової кислоти HF. Проте у технології ІМС водні розчини HF використовуються, як правило, тільки для процесів відкритого травлення SiO_2 (повне або часткове видалення шару SiO_2, видалення з поверхні кремнію природного шару SiO_2 безпосередньо перед нанесенням металізації – так зване освіження контактів. Це обумовлено інтенсивним газовиділенням SiF_4, що приводить до відшаровування маски резисту та спотворення геометрії функціональних шарів ІМС.

Для локального травлення функціональних шарів ІМС через фоторезистивну маску використовують так звані буферні травники, які одержуються додаванням до розчинів HF фториду амонію NH_4F. Травлення шарів SiO_2 у буферному травнику описується наступними реакціями:

$$6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O, \qquad H_2SiF_6 + NH_4F \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + HF.$$

Додавання NH_4F до HF збільшує швидкість травлення завдяки утворенню біфторид іонів HF^-_2, які володіють більш високою реакційною здатністю порівняно з HF.

Травлення нітриду кремнію

Хімічне травлення застосовують для повного видалення шарів Si_3N_4 після процесів локального окиснення. Для цього використовують плавикову та ортофосфорну кислоти або їх суміші. Хімічні реакції при видаленні Si_3N_4 даними травниками наступні:

$$Si_3N_4 + 18HF \rightarrow H_2SiF6 + 2(NH_4)_2SiF_6,$$

$$3Si_3N_4 + 27H_2O + H_3PO_4 \rightarrow 4(NH_4)_3PO_4 + 9H_2SiO_3.$$

Травлення плівок алюмінію

Рідке хімічне травлення алюмінієвих шарів здійснюють, як правило, у травнику, що складається з концентрованої азотної, ортофосфорної, оцтової кислоти та води. Процес травлення складається з двох стадій - формування Al^{3+} та утворення $AlPO_4$ згідно схеми:

$$Al \xrightarrow{-3e;\,HNO_3} Al^{3+} \xrightarrow{H_3PO_4} AlPO_4.$$

Вода в ортофосфорній кислоті перешкоджає розчиненню Al_2O_3 та сприяє розчиненню $AlPO_4$.

Швидкість процесу обмежена швидкістю розчинення Al_2O_3 в H_3PO_4.

Кінцевими продуктами реакції є газ, що складається з суміші H_2, NO та NO_2.

Рідке видалення фоторезисту

Вибір методу зняття резисту та параметрів процесу визначається, виходячи з наступних факторів:

1) чутливості поверхні нижче розташованого шару до дії розчинника (окислення, корозія, забруднення іонами, повне розчинення);

2) вартість видалення;

3) типу резисту;

4) попередньої послідовності операцій формування шару резисту, включаючи характеристики нижче розташованого шару, параметри термообробки після експонування, задублення, травлення, іонної імплантації.

Видалення фоторезисту в суміші кислота-оскислювач

На стадіях формування активної структури ІМС у фотолітографічному процесі беруть участь хімічно неактивні шари: моно-Si, SiO_2, Si_3N_4, полі-Si. Для зняття фоторезисту у цьому випадку використовують поєднання кислоти та окислювача. Суміші для видалення фоторезисту, які містять сильні кислоти та сильні окислювачі, перетворюють полімерну плівку фоторезисту в емульговану або розчинну форму.

Найбільш широке поширення для зняття фоторезисту отримала суміш H_2SO_4 та H_2O_2 (10:1) - ***травник КАРО***. Механізм видалення фоторезисту в суміші КАРО аналогічний механізму видалення органічних забруднень.

Видалення фоторезисту в кислотних розчинниках

На завершальних стадіях виготовлення ІМС (формування металевих шарів, відкриття контактних вікон у міжшаровому діелектрику та пасивуючому покритті) використання кислотних складів є неприйнятним.

Для зняття фоторезисту на даних етапах використовують ***органічні розчинники.*** Як правило, у цих випадках фоторезист знімають у розчині диметилформаміду при температурі 130 -150°С.

Недоліки використання органічних розчинників:

- висока вартість розчинників;
- необхідність збирання та знешкодження відходів;
- висока вибухо- та пожежонебезпека;
- висока токсичність.

Недоліки рідкого хімічного травлення

✓ капілярні процеси у тонких щілинах та проколах;

✓ проблеми адгезії фоторезистивних масок та їх стійкості до травників;

✓ прискорений характер травлення по границях зерен;

✓ необхідність застосування різних травників для травлення багатошарових та багаторівневих структур;

✓ проблема контролю в процесі травлення.

2. Технохімічна обробка пластин

До технохімічних процесів у виробництві напівпровідникових пристроїв відносять:

• очищення поверхні кремнієвих пластин;

• проявлення фоторезисту;

• травлення діелектричних і металічних плівок;

• видалення фоторезисту.

Операція ***очищення поверхні кремнієвих пластин***, як правило, передує нанесенню фоторезисту, окисненню, епітаксії і дифузії. Від ступеня чистоти поверхні кремнієвих пластин залежать якість виконання названих технологічних процесів, параметри і вихід придатних приладів.

Забруднення поверхні:

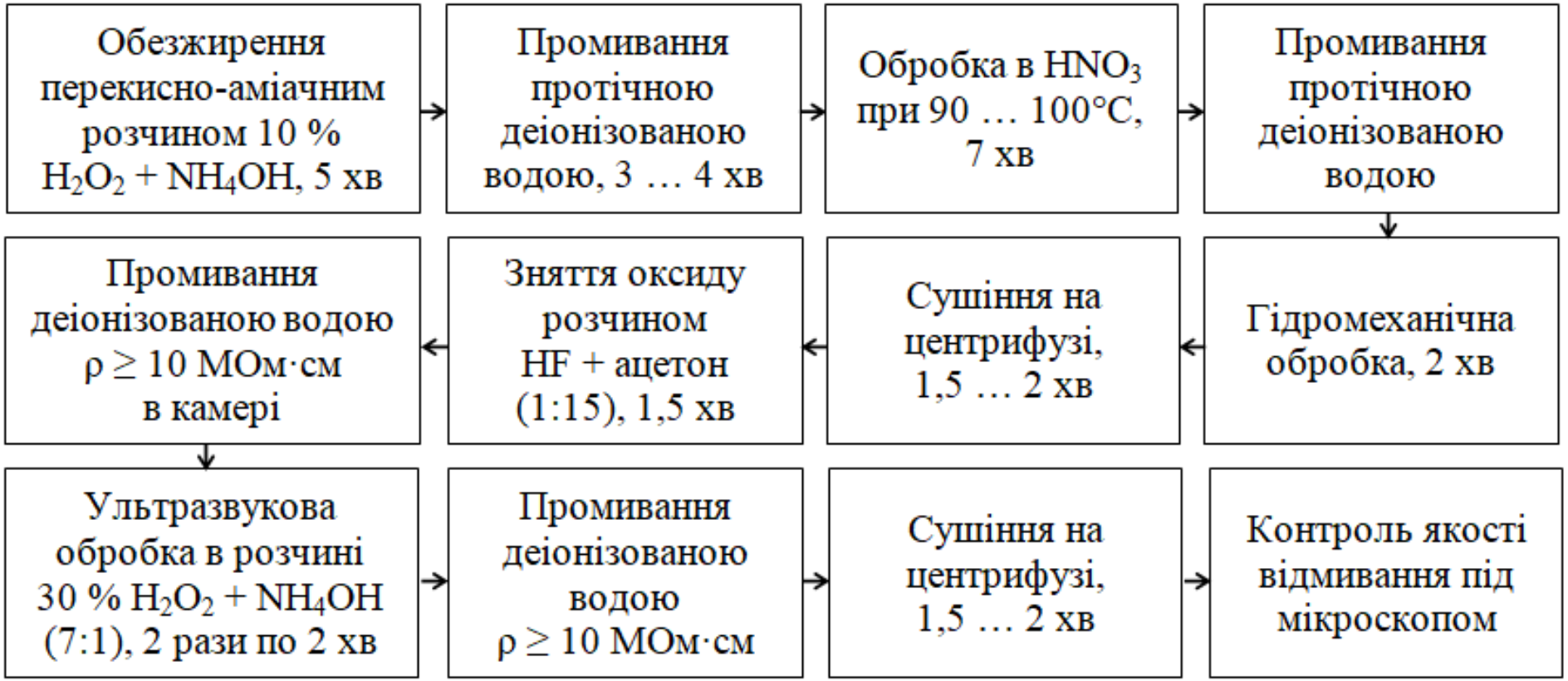
фізичне – наявність пилюки, жирових та інших забруднень, зерна абразиву, впроваджені в поверхневий шар;

хімічне – виникає за рахунок хімічних реакцій поверхні пластини з навколишнім середовищем (оксиди, сульфіди, карбонати та ін.).

Домішки першого виду утримуються на поверхні за рахунок слабких адсорбційних сил, тоді як домішки другого виду – за рахунок сильних хімічних і хемосорбційних зв'язків.

Типовими ***фізичними забрудненнями*** є: віск, смоли, жири, залишки органічних розчинників, частинки пилюки і т.п.

До ***хімічних забруднень*** поверхні відносяться оксидні плівки, іони металів, хемосорбовані із травників і паст, які використовуються при поліруванні і т.п.



Принципова схема технологічного очищення кремнієвих пластин

Широке застосування при серійному виробництві напівпровідникових пристроїв знайшли наступні види очищення поверхні кремнієвих пластин:

- ультразвукове;
- в парах органічних розчинників;
- в об’ємі реактиву;
- струменеве.

Знежирення (відмивання) в органічних розчинниках (толуолі, чотирихлористому вуглеці, дихлоретані, спиртах: етиловому, метиловому, ізопропіловому та ін.) застосовується для видалення з поверхні пластин (підкладок) жирів тваринного та рослинного походження, мінеральних масел, мастил, воску, парафіну інших органічних та механічних забруднень.

Знежирення в органічних розчинниках найчастіше виконують зануренням (рис.), у парах, за допомогою ультразвуку струминною обробкою (рис.).

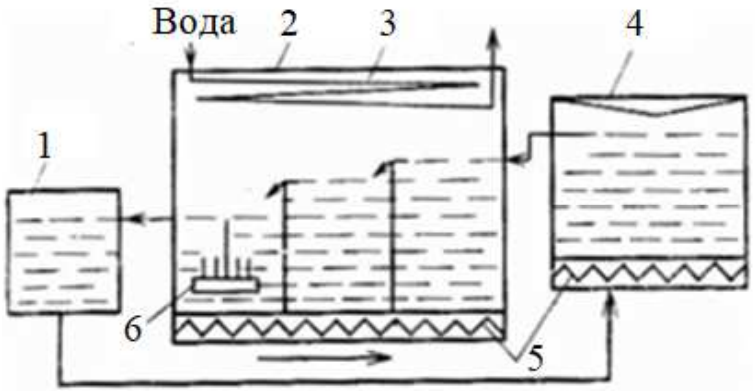


Схема процесу знежирення пластин та підкладок зануренням в органічний розчинник:
1 – відстійник; 2 - блок герметичних ванн; 3 – охолоджуючий змійовик; 4 – перегінний куб; 5 – нагрівачі; 6 – касета із пластинами

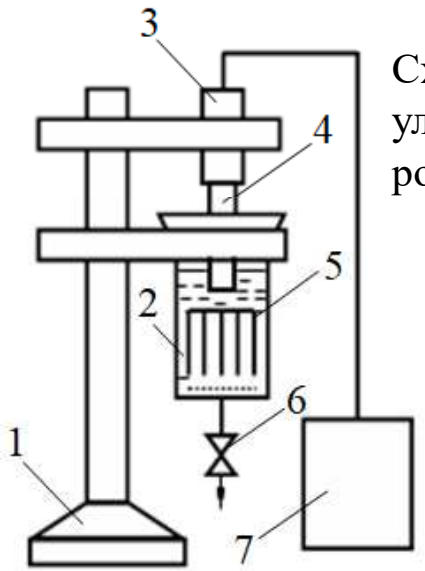


Схема установки для ультразвукового очищення в розчині:
1 – штатив;
2 – кварцовий стакан;
3 – акустична головка;
4 – випромінювач;
5 – касета з пластинами;
6 – кран;
7 – генератор ультразвукових коливань.

Недоліки знежирення в органічних розчинниках: необхідність їх попереднього очищення; великі втрати розчинника внаслідок випаровування; великі витрати розчинника; токсичність, легка займистість, утворення з повітрям вибухонебезпечних сумішей на основі органічних розчинників.

Промивання (відмивання) водою застосовується для очищення від залишків полярних розчинників після знежирення, травників, флюсів, кислот, лугів, солей та інших забруднень. Так само як і в органічних розчинниках, промивання у воді супроводжується розчиненням забруднень або механічним змиванням пилу, ворсу та інших частинок.

Відмивання виконують у підігрітій до 50...60°С деіонізованій воді:

- зануренням;
- у потоці в багатокаскадних ваннах (рис.);
- струменем;
- гідромеханічним способом (рис.);
- в УЗ-ваннах.

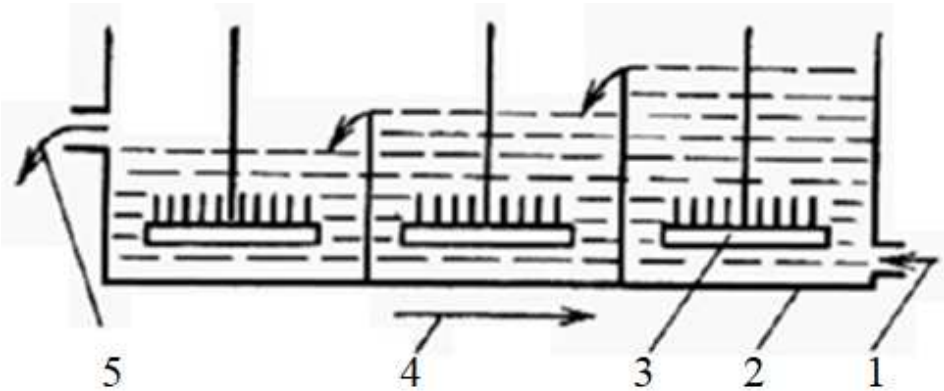


Схема процесу відмивання у багатокаскадних ваннах:
1 – подача води; 2 – багатокаскадна ванна; 3 – касета з пластинами; 4 – напрямок переміщення касет; 5 – злив води.

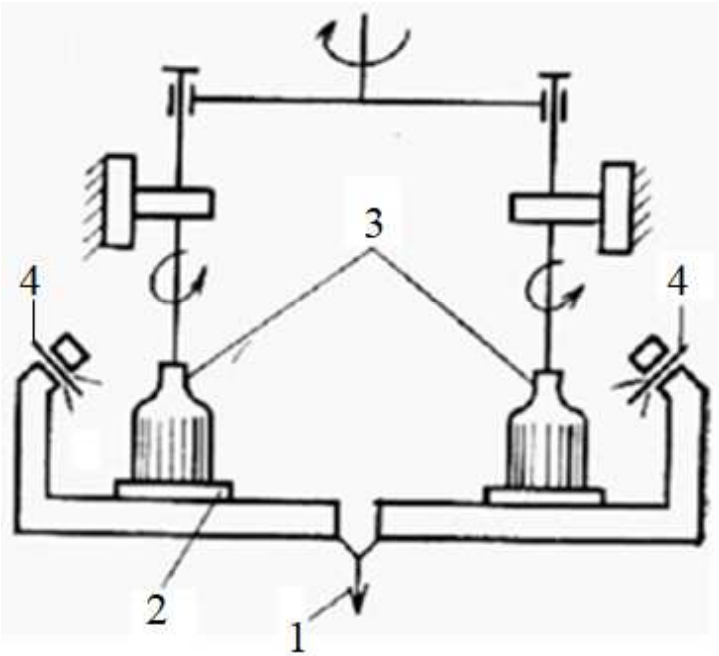


Схема процесу гідромеханічного відмивання:
1 – злив води; 2 - оброблювана пластина; 3 – пензлі;4 – подача води.

Очищення в об'ємі хімічного реактиву виконуються в об'ємі хімічних реактивів на спеціальних установках. В них здійснюються процеси видалення фоторезисту, очищення від органічних і неорганічних забруднень перед окисненням, фотолітографією, дифузією, напиленням металів та ін.

Струменеве очищення проводиться, як правило, гарячими розчинниками, якими є органічні розчинники (толуол, ацетон, спирти і т.п.), кислоти і деіонізована вода. При обертанні касети підкладки багато разів омиваються струменем відповідного реактиву. Припинивши подачу розчинника і збільшивши частоту обертання центрифуги, здійснюють сушіння пластин. Вертикальне розташування касети з пластинами дозволяє уникнути забруднення пластин краплями розчинників, які могли б потрапляти на них з кришки камери і з форсунок при горизонтальному розташуванні касети.

Переваги методу: безперервна зміна розчинника і ефективне видалення домішок за рахунок дії струменя і відцентрових сил.

Недолік методу: велика витрата реактивів.

Очищена поверхня кремнієвих пластин повинна бути захищена від подальших забруднень. Для цього використовують ***декілька прийомів***:

- моментальну передачу очищених пластин в умовах чистого навколишнього середовища на наступну технологічну операцію;
- зберігання очищених пластин в герметичній тарі, заповненій чистим інертним газом;
- захист поверхні кремнієвих пластин спеціальними технологічними плівками, наприклад, покриття їх спеціальним лаком.

Видалення фоторезисту здійснюється декількома способами:

- хімічною деструкцією в сірчаній кислоті;
- у суміші сірчаної кислоти з перекисом водню у співвідношенні 3:1;
- у розчині оксиду хрому із сірчаною кислотою;
- розчиненням в органічних розчинниках (наприклад, в диметилформаміді);
- окислювальною деструкцією (у кисні або кисневмісних газах).

Закономірності процесів очищення такі, що чим більше використовується операцій і реагентів, тим менша гарантія отримати особливо чисту поверхню, оскільки з кожною новою операцією і кожним новим реагентом на поверхню пластини можуть вноситися нові домішки і дефекти.

Тому слід прагнути до мінімального числа операцій і реагентів. Мабуть, важко знайти такий універсальний хімічний процес, який дозволяв би отримувати поверхні високого ступеня чистоти і структурної досконалості. Тому особливо привабливими є методи, які суміщають фізичні і хімічні процеси, але не використовують рідкі реактиви, очищення яких завжди було самостійною проблемою.

До таких методів відносяться ***термохімічне***, ***іонно-плазмове*** і ***плазмохімічне травлення*** (очищення) підкладок для ІМС.

4. Термохімічне (газове) травлення кремнієвих пластин

В основі ***термохімічного процесу*** обробки пластин лежить утворення летких продуктів реакції кремнію з:

- газоподібними речовинами;
- галогенами F_2, Cl_2, Br_2;
- галогеноводнями HF, HBr, HCl, HI;
- парами води;
- сполуками сірки H_2S, SF_6.

Ці речовини додають в невеликих кількостях до потоку газоподібного водню і вводять в кварцовий реактор. Обробка проводиться при температурах від 700 до 1300°С.

Одна із особливостей методу термохімічної обробки полягає в тому, що, підбираючи режими травлення, можна надати процесу *орієнтований* (анізотропний) характер. Наприклад, для 5 %-ої суміші HCl з H_2 при 1200°С швидкості травлення кремнію, орієнтованого по площинам (111), (110) і (100), складають відповідно 1,48; 3,0 і 3,4 мкм/хв. Особливо різко виражена ця залежність при травленні кремнію галогенами, зокрема хлором. При температурах біля 700°С газоподібний хлор є хорошим селективним травником, що виявляє дислокації, дефекти упаковки та інші порушення на поверхні кремнію.

Термохімічне травлення може застосовуватися для формування локальних заглиблень в пластині. При цьому як маскуюче покриття виступає шар оксиду, в якому за допомогою фотолітографії створюються вікна необхідної конфігурації. Найкращі результати травлення досягаються при використанні SF_6 як травника, який, на відміну від HCl, забезпечує отримання заглиблень з плоским дном.

Таблиця

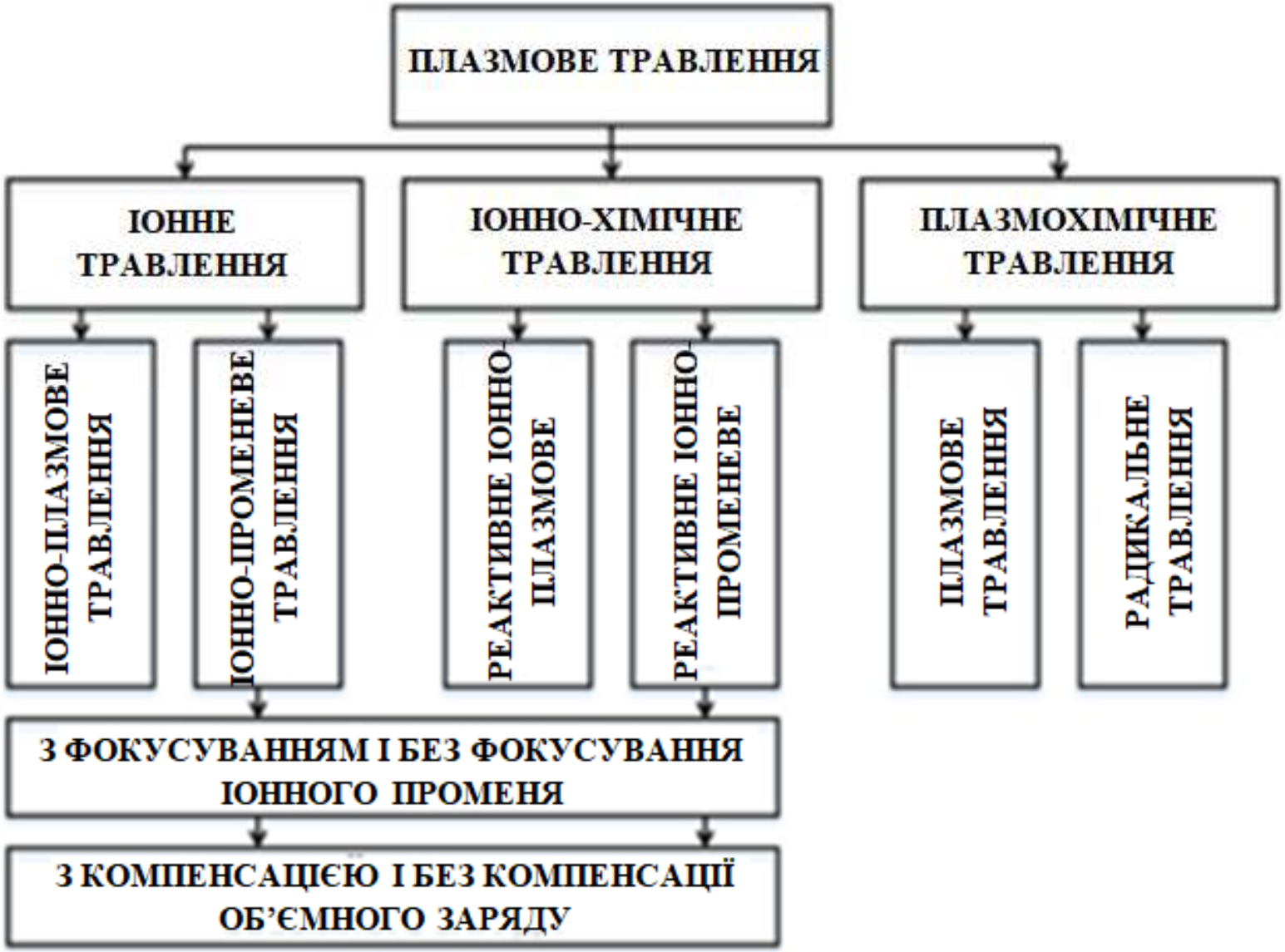
Практичні відомості про газове травлення кремнію

Травник	Хімічна реакція	Концентрація травника у водні, мол. %	Робоча температура, °С	Швидкість травлення, мкм/хв	Переваги методу	Недоліки методу
Хлористий водень HCl	$Si + 4HCl = SiCl_4 + 2H_2$	0,2 … 5,0	1150 … 1300	10^{-2} … 10	1) Засвоюваність методу. 2) Висока сумісність з епітаксією.	Перенесення домішок з частини реактора до підкладки
Бромистий водень HBr	$Si + 4HBr = SiBr_4 + 2H_2$	0,1 … 5,0	1260	1 … 10	1) Мала залежність швидкості травлення від температури. Висока якість полірування.	Недостатня засвоюваність методу
Гексафторид сірки SF_6	$Si + SF_6 = SiF_4 + SF_2$	0,05 … 1,0	1050 … 1250	0,2 … 4,0	Порівняно низькі температури обробки	Токсичність
Хлор (в гелії) Cl_2	$Si + 2Cl_2 = SiCl_4$	0,2	700 … 1000	0,7 … 1,0	Порівняно низькі температури обробки	Токсичність
Суміш хлористого водню з парами води $HCl + H_2O$	$Si + 4HCl = SiCl_4 + 2H_2$	$3 \cdot 10^{-2} \ldots 1 \cdot 10^{-1}$	> 1230	$10^{-2} \ldots 10^{-1}$	Видалення включень нітриду кремнію	1) Мала швидкість травлення. 2) Осадження SiO_2 на підкладку.

Термохімічне травлення ***добре тим***, що забезпечує максимально досяжну чистоту поверхні і сумісне з термічними операціями, епітаксією, окисненням, дифузією. Висока чистота обробки досягається за рахунок того, що кремній і практично будь-які забруднення на поверхні переводяться в газову фазу і легко видаляються, а ймовірність додаткового забруднення при використанні чистих газів зведена до мінімуму. ***Недоліки*** термохімічного травлення: високі температури обробки, досить складне устаткування і необхідність застосовувати особливо чисті гази.

5. Плазмове травлення кремнієвих пластин

Класифікація методів сухого травлення



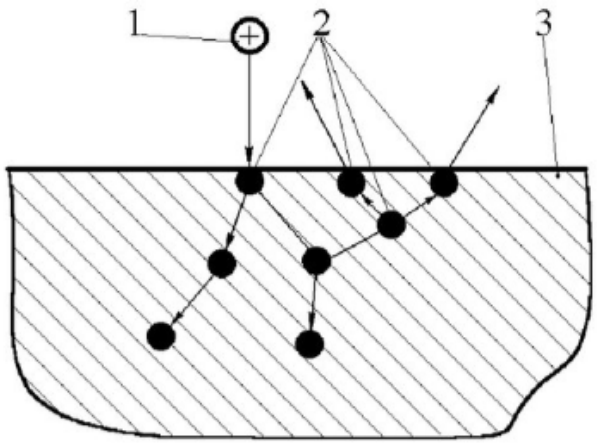
Особливості іонного травлення

Іонне травлення – це вид травлення під, час якого поверхневі шари матеріалів видаляються лише у випадку фізичного розпилення. Розпилення відбувається за рахунок кінетичної енергії іонів інертних газів, які не реагують хімічно з матеріалом, що обробляється.

При ***іонно-плазмовому травленні*** зразки поміщаються на негативний електрод розрядного пристрою та піддаються бомбардуванню іонами, що витягуються з плазми.

При ***іонно-променевому травленні*** зразки є мішенню, що бомбардується іонами, які витягуються з автономного іонного джерела.

При іонному травленні видалення поверхневих шарів матеріалу здійснюється за рахунок фізичного розпилення енергетичними іонами інертних газів чи іонів, які хімічно не реагують з матеріалом, що піддається обробці. Основним механізмом взаємодії між іонами та атомами матеріалу є процес передачі імпульсу, тобто розпилення здійснюється за рахунок жорстких зіткнень, що призводять до прямого вибиття атомів з рівноважних положень.



1 – іон; 2 – поверхневий атом; 3 – речовина, що розпилюється.

Можна виділити три різних випадки:

- режим первинного вибиття атомів з рівноважних положень;
- режим лінійних каскадів;
- режим теплових піків.

В режимі *первинного вибиття* іон, що бомбардує, передає енергію атомам мішені, які можуть вийти через поверхню, або одразу, або після невеликої кількості жорстких зіткнень з приповерхневими атомами, що необхідні для повороту вектора імпульсу.

У *двох інших режимах* атоми, які вибиваються з рівноважних станів, отримують енергію, достатню для вибиття вторинних, третинних і т.д. атомів, частина яких може дістатися до поверхні матеріалу та подолати поверхневий бар'єр.

Коефіцієнт розпилення

Ефективність процесу іонного розпилення характеризується коефіцієнтом розпилення S, який визначається кількістю видалених частинок розпилюваної речовини N_a, що припадають на один падаючий іон N_i:

$$S = \frac{N_a}{N_i}.$$

Враховуючи параметри процесу, коефіцієнт розпилення можна виразити рівністю:

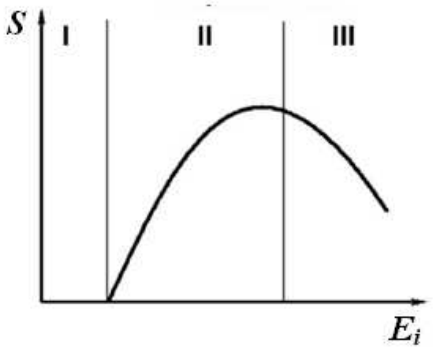
$$S = k\frac{m_i m_a}{\lambda\left(m_i + m_a\right)} E_i \cos\theta,$$

де k – константа, що враховує стан поверхні, m_i, m_a – маса іона та атома мішені відповідно, E_i – енергія первинного іона, θ – кут між напрямком руху іона та нормаллю до поверхні, λ – середня довжина пробігу іона в мішені:

$$\lambda = \frac{1}{\pi d_{ia}^2 n_0},$$

де d_{ia} – діаметр зіткнення іона та атома, n_0 – концентрація атомів мішені.

Залежність коефіцієнта розпилення від енергії іонів



I – область енергій, де розпилення відсутнє;
II – область розпилення;
III – область енергій, де переважно має місце імплантація.

Особливості іонно-хімічного травлення

Під час ***іонно-хімічного травлення*** поверхневі шари матеріалів видаляються як у випадку фізичного розпилення енергетичними іонами, так і хімічних реакцій між хімічно-активними частинками та поверхневими атомами.

Якщо поверхня матеріалу, який піддається обробці, знаходиться у контакті з плазмою, то травлення називають ***реактивним іонно-плазмовим*** (РІПТ). Під час РІПТ на поверхню зразка діють енергетичні іони, атоми та радикали, електрони та випромінювання. При цьому процес фізичного розпилення матеріалу може як прискорюватись, так і уповільнюватись хімічними реакціями, які в свою чергу можуть бути активовані іонним та електронним бомбардуваннями, а також випромінюванням.

Якщо поверхня зразка не контактує з плазмою, яка використовується лише як джерело енергетичних хімічних активних іонів, таке травлення називають ***реактивним іонно-променевим*** (РІЛТ). Під час РІЛТ поверхня зразка піддається впливу молекулярних та атомарних іонів, які окрім розпилення у випадку ударної дисоціації та нейтралізації утворюють хімічно-активні частинки, що вступають в хімічні реакції з матеріалом, який обробляється. Хімічні реакції можуть як прискорювати, так і сповільнювати процес фізичного розпилення.

Особливості плазмохімічного (ПХТ) травлення

При ***плазмохімічному травленні*** для видалення матеріалу використовується енергія хімічних реакцій між іонами і радикалами активного газу та атомами (або молекулами) оброблюваної речовини з утворенням стабільних летких сполук.

Залежно від середовища, в яке поміщаються зразки, плазмохімічне травлення поділяється на:

– ***плазмове травлення***: зразки поміщаються у плазму хімічно активних газів;

– ***радикальне травлення***: зразки містяться у вакуумну камеру, відокремлену від хімічно активної плазми перфорованими металевими екранами, або електричними або магнітними полями, а травлення здійснюється хімічно активними частинками (вільними атомами та радикалами), що надходять із плазми.

Реактор для плазмового травлення з ємнісним розрядом

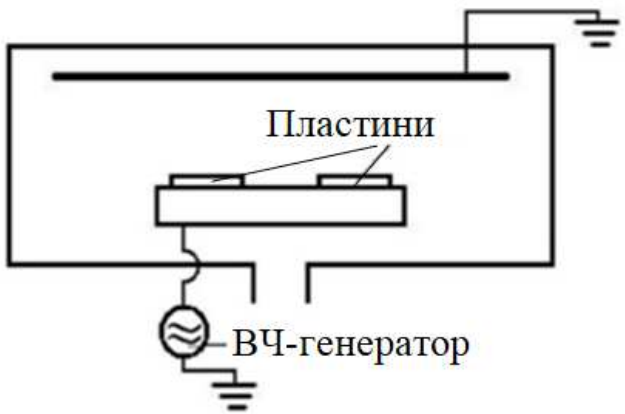
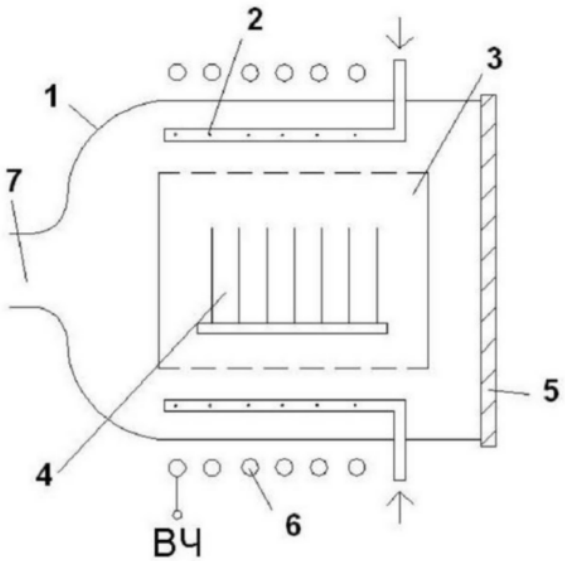


Схема ПХТ з індукційним розрядом



1 – кварцовий реактор; 2 – колектор для подачі газу; 3 – перфорований корпус; 4 – підкладки; 5 - кришка; 6 - ВЧ індуктор; 7 – відкачувальний патрубок.

Процеси, що протікають у плазмі

Процеси, що протікають у плазмі, дуже складні та складаються з елементарних реакцій між наступними частинками:

- електронами та молекулами;
- електронами та радикалами;
- електронами та іонами;
- іонами та молекулами;
- іонами та іонами.

Явища у газових розрядах

Виникнення іонів, атомів, радикалів

Проста іонізація: $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$;

$O_2 + e^- \rightarrow O^+_2 + 2e^-$;

Дисоціативна іонізація: $CF_4 + e^- \rightarrow CF^+_3 + F + 2e^-$;

Дисоціативна іонізація з прилипанням: $CF_4 + e^- \rightarrow CF^+_3 + F^- + e^-$;

Молекулярна дисоціація: $O_2 + e^- \rightarrow 2O + e^- \rightarrow O + O^-$;

$CF_3Cl + e^- \rightarrow CF^3 + Cl + e$;

$C_2F_6 + 2e^- \rightarrow CF_3 + e^-$.

Втрата електронів

Дисоціативна рекомбінація: $e^- + O_2 \rightarrow 2O$;

Дисоціативне прилипання: $e^- + CF_4 \rightarrow CF_3 + F^-$.

Кінетика ПХТ

У загальному випадку кінетика процесу ПХТ складається з наступних стадій:

1. Доставка молекул активного газу до зони розряду.

2. Перетворення цих молекул на активні радикали.

3. Доставка радикалів до поверхні оброблюваних матеріалів.

4. Взаємодія радикалів із активними центрами оброблюваного матеріалу:

4.1. Адсорбція радикалів на поверхні.

4.2. Хімічна реакція.

4.3. Десорбція продуктів реакції.

5. Видалення продуктів реакції з розрядної камери.

Основні параметри процесів травлення:

- швидкість травлення;
- рівномірність травлення;
- селективність травлення;
- анізотропія травлення.

Швидкість травлення

$$\upsilon = \frac{d_0 - d_1}{t},$$

d_0 – початкова товщина шару; d_1 – кінцева товщина шару; t – час травлення.

Рівномірність травлення

Швидкість травлення, як правило, неоднорідна по площі пластини і лежить в межах $\upsilon_f\,(1 \pm \varphi_f)/t$, де υ_f - середня швидкість травлення, φ_f – безрозмірний параметр.

Із врахуванням нерівномірності товщини шару, що видаляється, загальний час, необхідний для повного його витравлення має становити:

$$t_c = \frac{h_f\left(1+\delta\right)}{\upsilon_f\left(1-\varphi_f\right)},$$

h_f - середня товщина шару, що видаляється, δ - неоднорідність товщини.

Селективність травлення

На практиці усі матеріали, які контактують з травником, характеризуються кінцевим часом травлення.

Селективність травлення одного матеріалу відносно іншого характеризується відношенням швидкостей травлення цих матеріалів в однакових умовах.

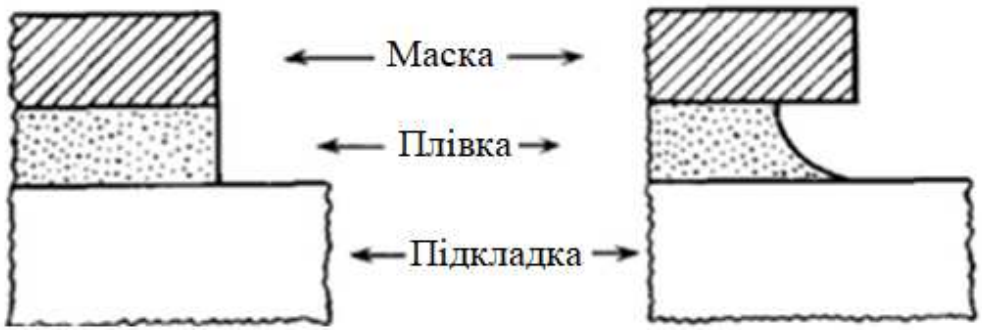
Анізотропія травлення

Анізоторопія – це різниця швидкостей травлення у вертикальному та горизонтальному напрямках.

Ступінь анізотропії:

$$A = 1 - \frac{\upsilon_L}{\upsilon_V},$$

де υ_L і υ_V – швидкості травлення у горизонтальному і вертикальному напрямках відповідно.



Повністю анізотропне травлення (A = 1)

Повністю ізотропне травлення (A = 0)

Порівняльні характеристики методів сухого травлення

Параметр процесу	Іонне травлення	Іонно-хімічне травлення	Плазмо-хімічне травлення
Швидкість травлення	низька	середня	висока
Рівномірність процесу	низька	середня	висока
Селективність	низька	середня	висока
Анізотропність	висока	середня	низька

Шляхи підвищення анізотропії ПХТ

Чисте ПХТ за відсутності будь-яких кристалографічних ефектів є ізотропним.

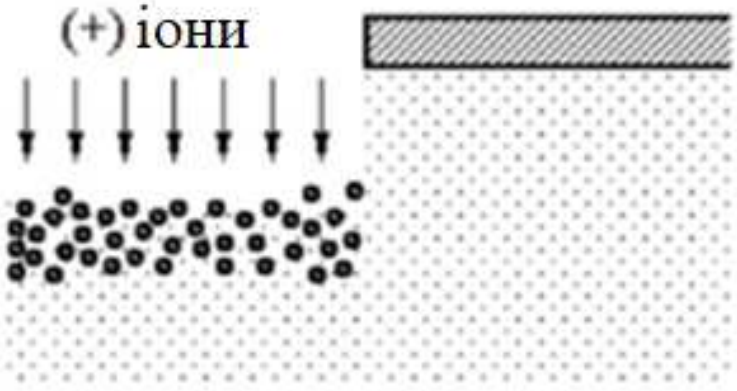
Для отримання анізотропії процесу травлення стимулюють бомбардуванням позитивними іонами.

Відомі два механізми стимуляції анізотропного травлення іонним бомбардуванням:

1. Створення радіаційних пошкоджень.
2. Формування пасивуючого шару на бічних стінки.

Створення радіаційних пошкоджень

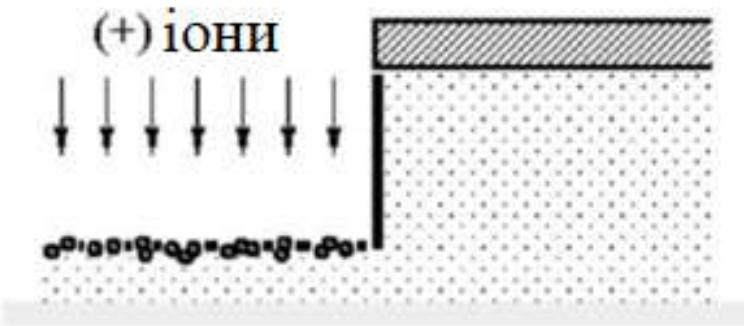
Іони, що бомбардують кремній, створюють радіаційні пошкодження в кристалічній гратці, які простягаються в глибину на кілька моношарів від поверхні. Радіаційні пошкодження каталізують процес хемосорбції травника.



Крім того, хімічна реакція з пошкодженою областю кристалу протікає з підвищеною швидкістю, причому глибина та кількість радіаційних пошкоджень залежить від енергії іонів.

Формування пасивуючого шару на бічних стінках

Певні гази (наприклад, CHF_3, $CClF_3$) або суміші газів (CF_4-H_2) розпадаються в плазмі, утворюючи елементи з ненасиченими зв'язками та радикали, здатні до полімеризації. Ці елементи, взаємодіючи з поверхнею, формують адсорбований шар, а в деяких випадках – суцільну плівку. Адсорбований шар уповільнює травлення, адсорбуючи елементи травника або перешкоджаючи доступу частинок травника до підкладки. Іонне бомбардування поверхні видаляє покриття з інгібіторів, що викликає анізотропію травлення.



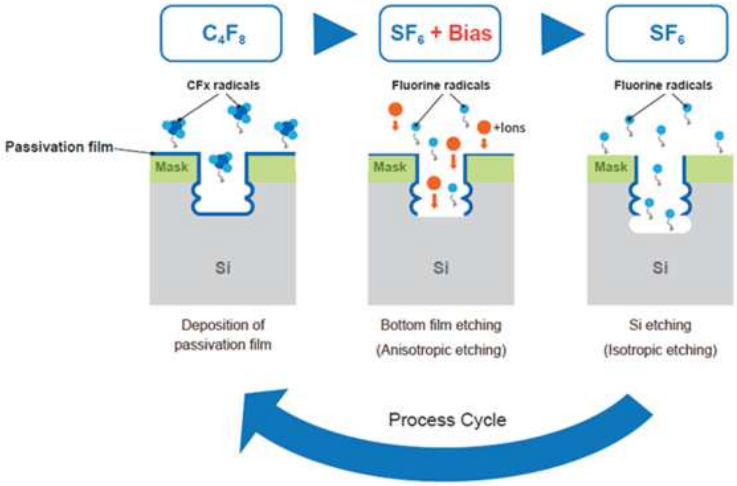
Bosch – процес

Для глибокого анізотропного травлення використовують так званий Bosch-процес, який є чергуванням двох стадій:

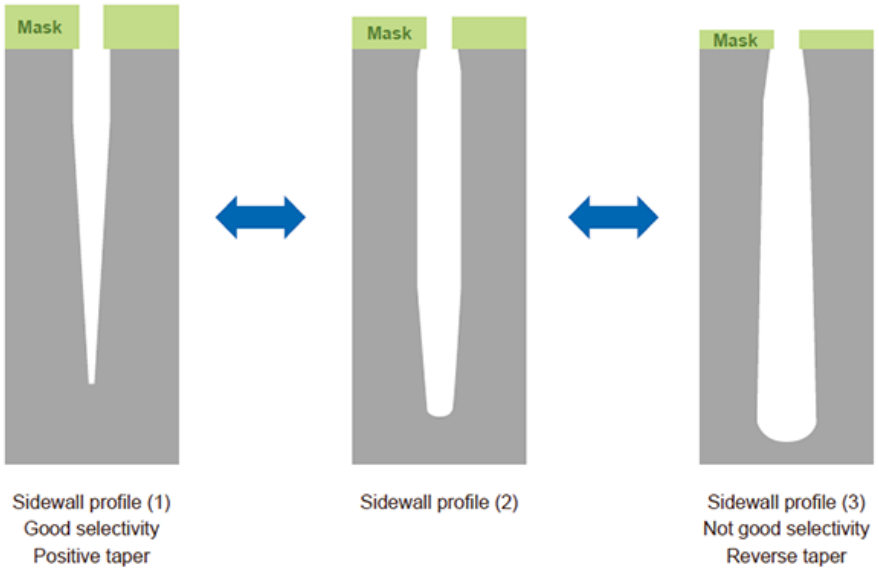
- ізоторопного ПХТ;
- осадження полімеру.

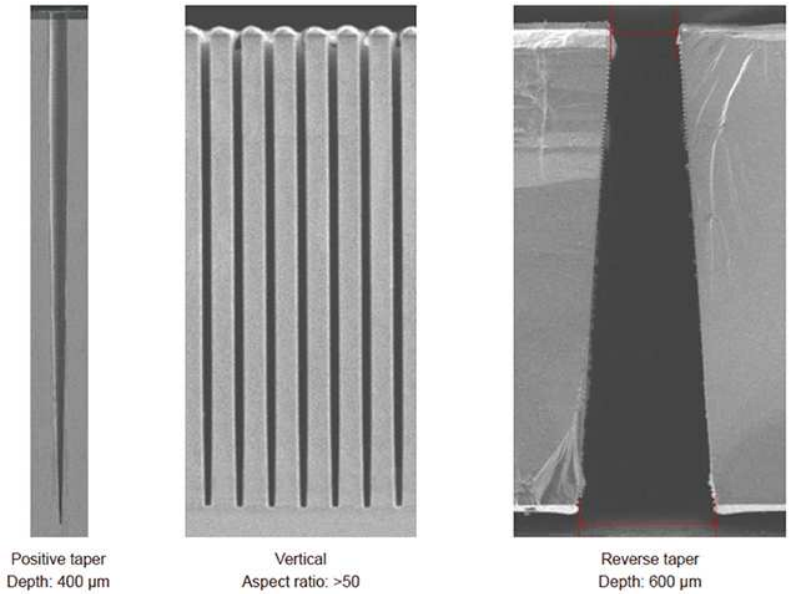
<u>Переваги:</u>

- висока швидкість травлення (до 20 мкм/хв);
- можливість управління ступенем анізотропії;
- висока відтворюваність процесу.



Принципи Bosch-процесу





Типові бокові профілі, створені Bosch-процесом

ПХТ кремнію

Плазмохімічне травлення кремнію здійснюють у фторовмісній плазмі.

Атоми фтору реагують з кремнієм *n* та *p* типу провідності, а також з SiO_2 та Si_3N_4, утворюючи леткі сполуки.

Джерелами фтору можуть бути молекули F_2, CF_4, C_2F_6, C_3F_8, SF_6, SiF_4, NF_3, ClF_3, які при дисоціації у плазмі можуть утворювати атомарний фтор, а також різні фторовмісні радикали.

У результаті хімічних реакцій із кремнієм утворюються леткі продукти такі, як SiF_2 і SiF_4.

Для покращення ефективності процесу у плазму додають кисень, який в атомарному стані окислює вуглець до CO та CO_2.

ПХТ шарів Si_3N_4

Гази, що використовуються: SF_6, He.

Травлення здійснюється атомами фтору, які звільняються у плазмі гексафториду сірки. Оскільки атоми фтору швидше вступають у реакцію з Si_3N_4, ніж із SiO_2, то даний процес характеризується селективністю травлення Si_3N_4 по відношенню до SiO_2.

Добавка гелію виконує функцію холодоагенту.

ПХТ шарів SiO_2

Використовувані гази: C_3F_8, CHF_3, O_2, He.

C_3F_8 дисоціює, утворюючи хімічно активні радикали CFX, а також атомарний фтор:

$$C_3F_8 + e^- \rightarrow 2CFX + 2F + e^-.$$

Радикали CFX (головним чином CF_3^+) взаємодіють із SiO_2 з утворенням таких летких продуктів, як SiF_4, CO, CO_2, COF_2:

$$CFX + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + (CO, CO_2\ COF_2).$$

Кисень сприяє кращому видаленню із зони травлення нелетких вуглецевмісних сполук за рахунок утворення таких газів, як COF_2, CO та CO_2.

CHF_3 при дисоціації утворює радикали CF_3^+, а також атомарний водень, що зв'язує атоми фтору:

$$CHF_3 \rightarrow CF_3+ +H, \quad H + F \rightarrow HF.$$

При додаванні до газової суміші CHF_3 відбувається збільшення швидкості травлення SiO_2 за рахунок збільшення концентрації радикалів CF_3^+ та зменшення швидкості травлення чистого кремнію через зменшення концентрації атомів фтору. Це дозволяє забезпечити селективність травлення SiO_2 по відношенню до Si на рівні 10:1.

Додавання до газової суміші гелію дозволяє ефективно охолоджувати стінки реактора та пластину під час і після травлення, що необхідно для збереження геометрії фоторезистивної маски.

ПХТ алюмінію

Використовувані гази: BCl_3, Cl_2, $SiCl_4$, He.

Травлення алюмінію здійснюється в плазмоутворюючій суміші $BCl_3 + Cl_2$ згідно схеми:

$$Al_2O_3 + 12\ eB \rightarrow \text{руйнування гратки};$$
$$2Al_2O_3 + 6\ Cl_2 \rightarrow 4\ AlCl_{3(тв.)} + 3O_{2(газ.)};$$
$$Al - \square l > 6\ eB \rightarrow \text{руйнування гратки};$$
$$Al_{(тв.)} + 3Cl \rightarrow AlCl_{3(тв.)};$$
$$AlCl_{3(тв.)} \rightarrow Al_2Cl_{6(газ.)}.$$

Таким чином, чистий хлор забезпечує видалення оксиду алюмінію, який завжди міститься на поверхні плівки алюмінію, а також за межами кристалічних зерен.

Поліпшення ефективності видалення Al_2O_3

Процес травлення проводиться у дві стадії:

- перші 60 с процесу (індукційний період) протікають за більш високої потужності. Це обумовлює збільшення іонної складової плазми та додаткове травлення поверхні плівки фізичним розпиленням, яке характеризується малою селективністю травлення Al по відношенню доAl_2O_3.
- друга стадія (травлення шару) проводиться із зменшеною потужністю для вищої селективності процесу.

Анізотропія процесу

Додавання до газової суміші $SiCl_4$ проводиться для виключення бічного підтравлювання під маску фоторезисту. Після розкладання у плазмі $SiCl_4$ утворюються атоми хлору, що беруть участь у реакції травлення Al, а кремній, що звільнився, осаджується на бічних стінках та дні канавки травлення. Осаджений кремній видаляється із дна канавки бомбардуванням позитивними іонами, у той час як на бічних стінках цього не відбувається через малий кут їх падіння.

Таким чином, кремній, осаджений на бічних стінках, блокує реакцію з алюмінієм,оскільки не утворює в плазмі летких сполук із хлором.

Видалення фоторезисту

Основним газом для «сухого» видалення резисту у плазмі є кисень.

При мікрохвильовому збудженні кисню утворюються різні нейтральні та заряджені частинки: O_3, O^+, O^{2+},O^-, O^{2-}, атомарний кисень та синглетний кисень.

Фізичну хімію процесу можна порівняти з хімією горіння з утворенням летких сполук (CO_2,CO, H_2O та радикалів).

Для стабілізації кисневої плазми до неї зазвичай додають інертний газ.

Основна перевага “сухого” травлення – універсальність.

Недоліки “сухого” травлення:

1) низька селективність.

2) осадження полімерів на поверхні підкладок;

3) радіаційні ушкодження, що призводять до утворення дефектів кристалічної структури та зміни параметрів ІМС;

4) забруднення поверхні підкладок домішками, що містяться в конструктивних елементах реактора та полімерах, осаджених на його внутрішніх поверхнях.

Лекція 3. Формування діелектричних плівок на напівпровідникових пластинах.

1. Конструктивно-технологічні функції діелектричних плівок.

2. Властивості діоксиду кремнію.

3.Технологія формування плівок SiO_2 термічним окисненням кремнію.

4. Технологія хімічного осадження діелектричних плівок на поверхні пластин з газової фази.

5. Плазмохімічне осадження діелектричних плівок.

1. Конструктивно-технологічні функції діелектричних плівок.

У технології виробів інтегральної електроніки діелектричні шари використовують для:

- планаризації топологічного рельєфу поверхні;
- для ізоляції між провідними шарами;
- як матеріали підзатворних та конденсаторних діелектриків;
- як маски при дифузії та іонній імплантації;
- як джерела домішки при дифузії з легованих плівок;
- для гетерування домішок;
- для пасивації активної структури ІМС від домішок, вологи, механічних пошкоджень.

Області застосування діелектричних шарів

Підзатворний діелектрик	Ізоляція	Пасивація	Конденсаторний діелектрик	Шар маскування
SiO_2 Si_3N_4	**SiO_2** ФСС БСС БФСС	**SiO_2** Si_3N_4 Al_2O_3	**SiO_2** Si_3N_4 Al_2O_3 TiO_2 Ta_2O_5	**SiO_2** Si_3N_4
ФСС – фосфоро-силікатне скло БСС – боросилікатне скло БФСС – борфосфоро-силікатне скло				

Вимоги до властивостей діелектричних шарів:

- електрофізичні;
- хімічні;
- фізичні;
- технологічні.

Електрофізичні властивості

- висока напруга електричного пробою;
- оптимальна діелектрична проникність;
- низькі діелектричні втрати;
- високий питомий електричний опір.

Хімічні властивості

- контрольований хімічний склад;
- стабільність хімічного складу;
- гетерування іонів лужних металів;
- низький вміст домішок;
- осадження при низькій температурі.

Фізичні властивості

- відсутність пор, мікротріщин, дисперсних включень, раковин;
- низька залишкова напруга;
- однорідна товщина шарів;
- хороша адгезія до шарів, розташованих нижче.

Технологічні властивості

- конформне покриття сходинок рельєфу;
- сумісність зі структурою ІМС та вимог до їх характеристик;
- можливість формування рисунка за допомогою прецизійної фотолітографії та селективного травлення;
- можливість оплавлення для згладжування рельєфу під час планаризації.

Для плівок, які використовуються як ***маски***, основними вимогами є:

- селективність по відношенню до тих чи інших технологічних факторів (до розчинів, опромінення, газів, плазми і т.п.);
- відсутність пор і тріщин;
- рівномірність товщини, структури і фізико-хімічних властивостей за площею і глибиною маски;
- хороша адгезія до пластини.

У багатьох технологічних процесах виробництва ІМС (дифузії, фотолітографії, імплантації та ін.) діелектричні маски використовуються для створення в кремнієвій пластині локальних областей із заданими властивостями і конфігурацією.

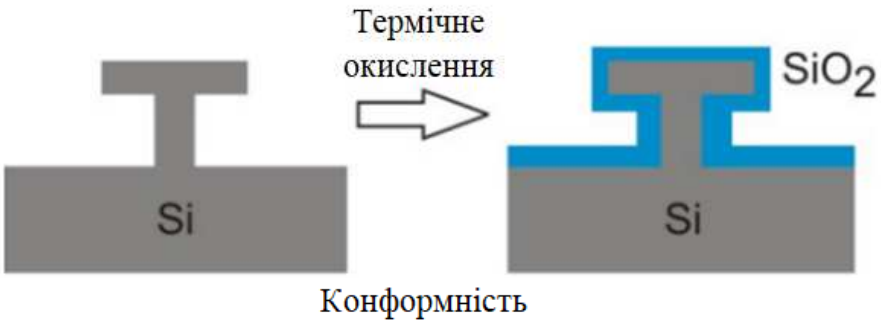
Якщо діелектрична плівка застосовується як ***ізоляція***, то важливими її характеристиками є: питомий електроопір, тангенс кута діелектричних втрат ($tg\ \delta$), діелектрична проникність (ε), а також рівномірність і стабільність цих властивостей.

Найбільш жорсткі вимоги до діелектричної плівки при використанні її як підзатворного діелектрика висуває технологія МДН-ІМС. ***Підзатворний діелектрик*** повинен володіти особливо високою чистотою і досконалістю (або рівномірністю) структури, повною відсутністю яких-небудь пор, тріщин, сколів та інших порушень. Все це необхідно для задовільної роботи приладів даного типу.

2. Властивості діоксиду кремнію.

1. Діоксид кремнію є хорошим ізолятором – його питомий опір лежить в діапазоні $10^{13}…10^{17}$ Ом·см, а а електрична міцність становить 10^7 В/см.

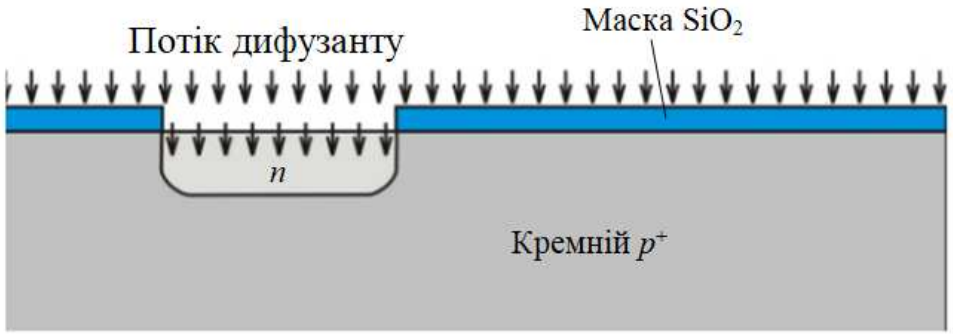
2. Використовуваний в якості технологічних шарів аморфний SiO_2 є дуже конформним (рис.), тобто легко повторює рельєфну структуру підкладки.



3. SiO_2 стабільний при високих температурах (до 1400°С), які застосовуються в технологічних процесах виготовлення ІМС.

4. Шари SiO_2 стійкі проти більшості хімічних реактивів, які використовуються для обробки кремнію, і тому можуть використовуватися як маски для його локальної обробки. У той же час існують травники, наприклад HF, які селективно стравлюють SiO_2, не діючи при цьому на кремній (рис.). Аналогічний результат можна отримати, застосовуючи плазмове травлення.

5. Діоксид кремнію блокує дифузію основних легуючих елементів (B, P, As), а також небажаних домішок і тому є незамінним як маска для локального легування кремнію (рис.).

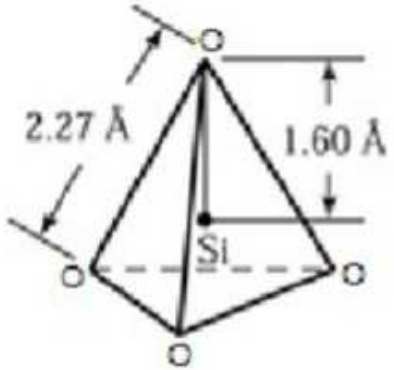


6. Через високу спорідненість до кремнію поверхня кремнію уже при кімнатній температурі покрита плівкою діоксиду кремнію товщиною 50…100 нм. Це забезпечує міцний (на молекулярному рівні) і стабільний в часі зв'язок шару діоксиду кремнію з вихідною поверхнею кремнієвої пластини. Для збільшення товщини цієї плівки необхідна термічна стимуляція окислення, тому технологічні шари товщиною 200…1500 нм отримують термічним окисленням кремнію.

Основними функціями SiO_2 як конструкційного матеріалу в мікротехнології є:

- забезпечення тонкого підзатворного діелектрика;
- маскування легуючих домішок, у тому числі у вигляді спейсерів;
- електрична ізоляція активних областей та багатошарової металізації;
- використання як жертовного шару.

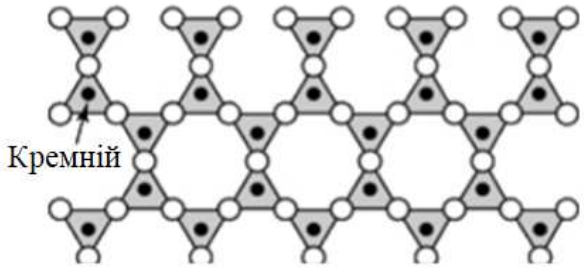
Структура діоксиду кремнію



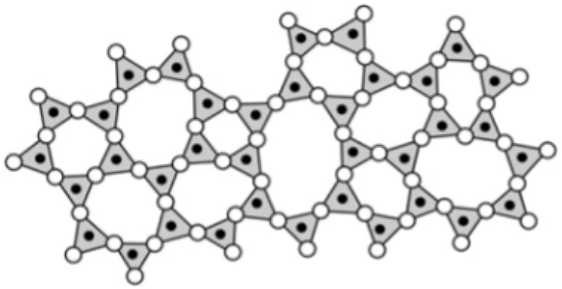
Атомна структура SiO_2 має вигляд чотиригранної комірки (рис.), в якій атом кремнію Si знаходиться в центрі тетраедра із чотирьох атомів кисню, а атоми кисню по кутам тетраедра, зв'язуючи комірку між собою.

Можливі дві схеми з'єднання комірок SiO_2 з утворенням відповідних матеріалів.

Кристалічний кварц – комірки розташовані у вигляді кристалічної структури (рис.).



Аморфний плавлений кварц (кварцове скло) – тут комірки з'єднуються розупорядковано (рис.).



Аморфний діоксид кремнію, в якому не всі кристалічні комірки з'єднані атомами кисню, використовується як технологічний шар. Тому його структура менш впорядкована і густина (2,3 г/см^3) є меншою, ніж для кристалічного кварцу (2,65 г/см^3).

Отримання діоксиду кремнію

Плівки SiO_2 в мікроелектроніці отримують шляхом окислення кремнію різними способами:

- термічне окислення кремнію (сухе, вологе);
- хімічне осадження із газової фази;
- плазмохімічне окислення.

Найбільш якісні оксидні плівки кремнію для основних застосувань в мікроелектроніці отримують термічним окисленням.

3. Технологія формування плівок SiO_2 термічним окисненням кремнію.

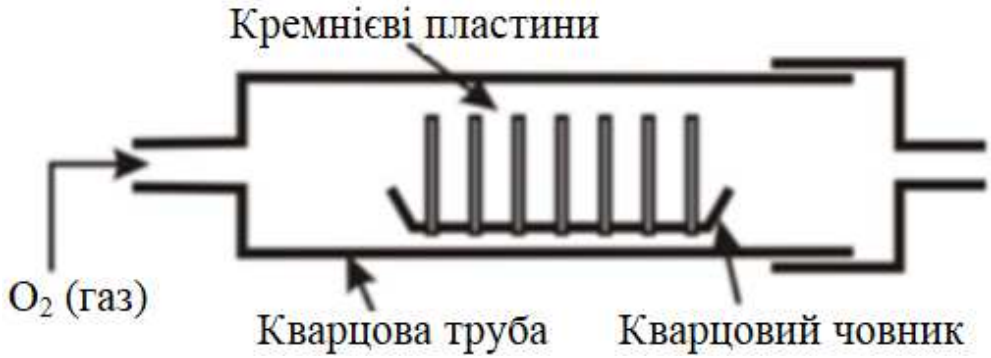
Термічне окислення – найбільш поширений метод отримання якісних шарів SiO_2, який проводиться шляхом нагрівання кремнієвих пластин в окислювальній атмосфері.

Висока температура процесу (1000…1200°C) характерна і для інших операцій мікроелектроніки, наприклад, розгонки домішки при дифузії. Тому термічне окислення легко вбудовується в загальний цикл обробки пластин, суміщається в часі з операціями дифузії і виконується на тому ж технологічному обладнанні.

Окислення кремнію може проводитися при використанні:

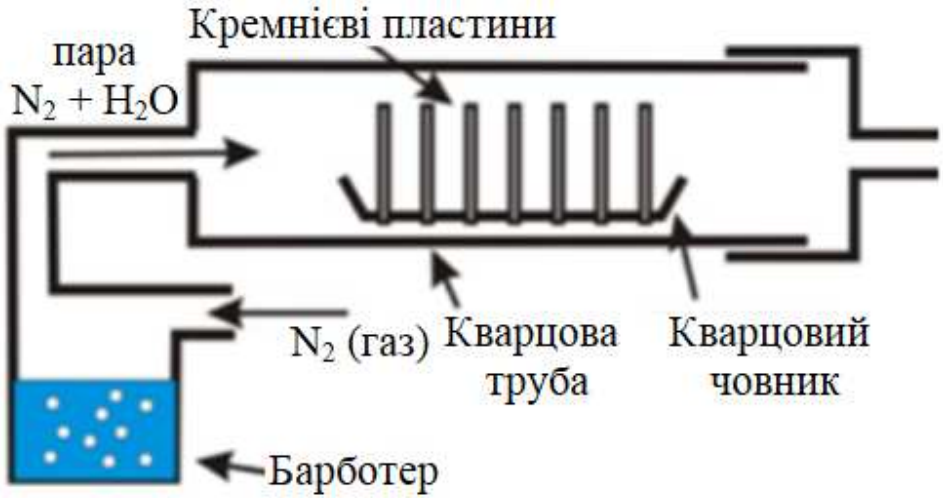
- сухого кисню

$$Si + O_2 = SiO_2.$$



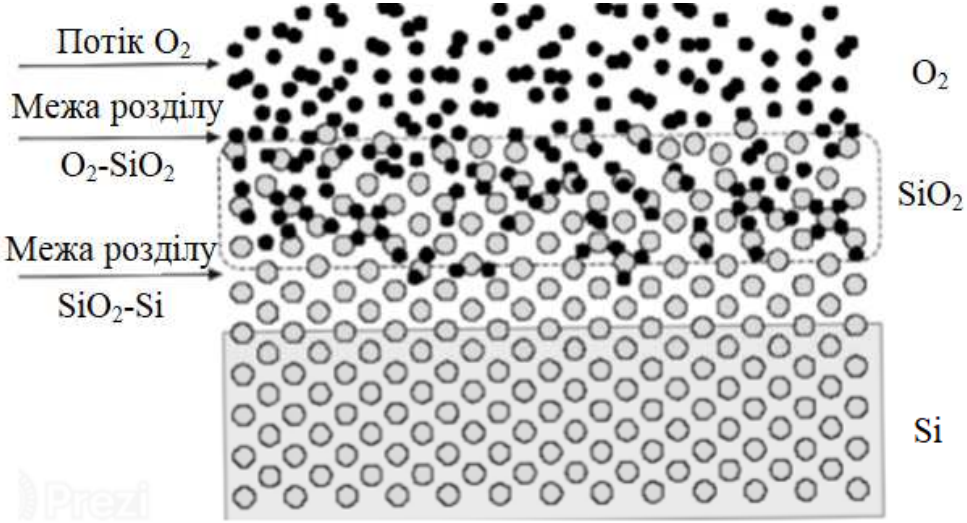
- вологого кисню (парів води)

$$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2.$$

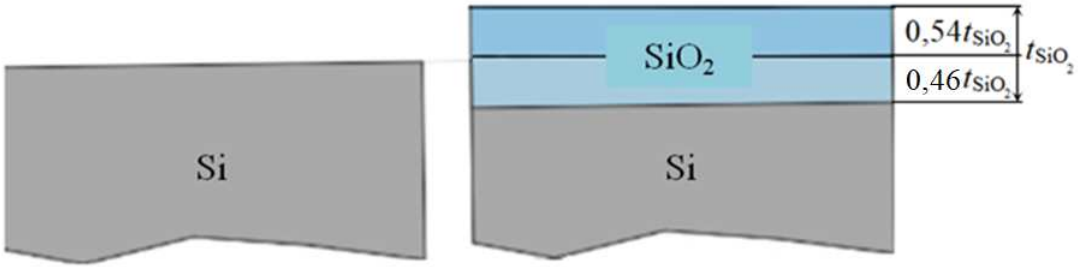


Стадії окислення

При термічному окисленні кисень взаємодіє з кремнієм, дифундуючи через шар SiO_2, оскільки коефіцієнт дифузії O_2 в SiO_2 в рази більший, ніж аналогічний коефіцієнт дифузії Si в SiO_2.



Об'ємна густина утвореного шару SiO_2 ($2{,}3\cdot10^{22}$ ат/см^3) приблизно у 2 рази менша, ніж у кремнію ($5\cdot10^{22}$ ат/см^3). Тому із атомів кремнію, які містяться в шарі товщиною 0,46 *t*, утворюється шар діоксиду товщиною *t*. Частково цей шар впроваджується у вихідний кремній, а частково наростає над ним, згідно певного співвідношення.



Таким чином, у процесі термічного окислення можна виділити наступні ***стадії***, які характеризуються відповідними швидкостями:

- молекули кисню і парів води подаються у вигляді газового потоку до поверхні кремнієвих пластин;
- молекули дифундують через вирощену на поверхні кремнію оксидну плівку;
- реакція окислення відбувається на межі розділу $Si\text{-}SiO_2$. Шар SiO_2 росте як за рахунок врощування в кремній, так і наростання над його вихідною поверхнею.

Модель росту оксиду Діла-Гроува (Deal-Grove)

Модель Діла-Гроува – це математична модель, яка описує ріст оксидних шарів на поверхні різних матеріалів. Модель, зокрема, використовується для аналізу термічного окислення кремнію при виробництві напівпровідникових пристроїв.

Попередні висновки дозволяють виділити в процесі термічного окислення три основних етапи:

- молекули кисню із газової фази переміщаються до зовнішньої поверхні пластини, на якій на початковій стадії відбувається їх реакція з кремнієм, а потім – адсорбція кисню на сформованому оксиді.
- молекули кисню дифундують через шар діоксиду кремнію до кремнію.
- хімічна реакція кисню з кремнієм на межі розділу $Si\text{-}SiO_2$.

Згідно даної моделі, кожний із цих етапів характеризується густиною потоку окиснювача j, під яким розуміється кількість молекул, які проходять через одиничну поверхню за одиницю часу (рис.).

У рівноважному стані всі три потоки рівні між собою:

$$j_1 = j_2 = j_3 = j.$$

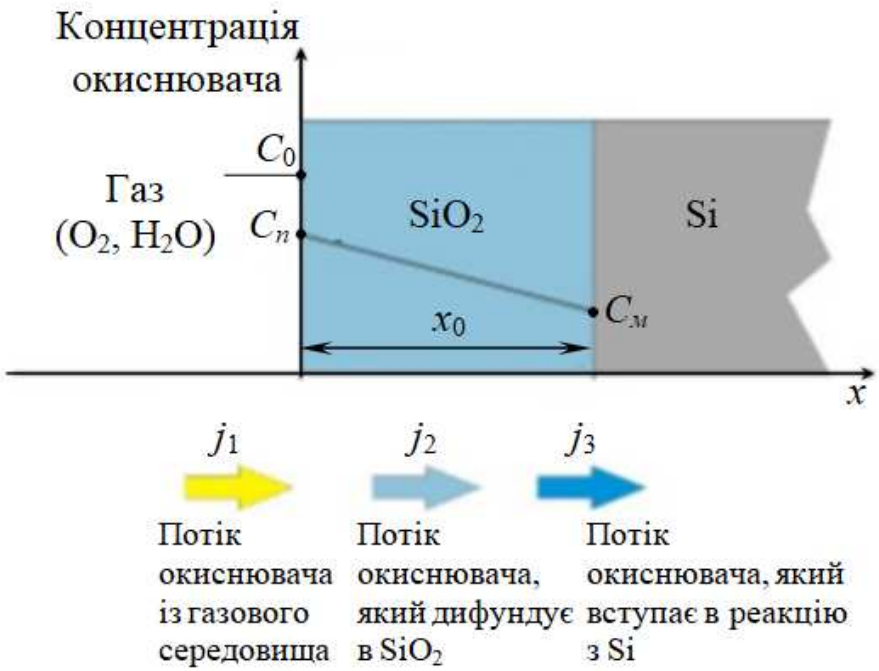
Опис потоків

Густина потоку j_1, яка описує адсорбцію і розчинення молекул окиснювача в приповерхневому шарі, визначається різницею між рівноважною концентрацією окиснювача в об'ємі газу C_0 і концентрацією C_n молекул окиснювача, розчинених в приповерхневих шарах SiO_2:

$$j_1 = h\,(C_0 - C_n),$$

де h – коефіцієнт переносу кисню із газової фази в оксид [см/с].

Зазначимо, що $C_0 \neq C_n$, оскільки не всі молекули кисню, адсорбовані поверхнею оксиду, проникнуть в середину оксиду через його поверхню.



У даному випадку рівноважна концентрація молекул окиснювача C^* в приповерхневих шарах описується законом Генрі:

$$C^* = H \cdot p_G,$$

де H – постійна Генрі (виражає залежність концентрації адсорбованих молекул газу в об'ємі оксиду кремнію від величини парціального тиску окиснювача в атмосфері; залежить від температур взаємодіючих середовищ та природи газу і розчинника (матеріалу)), p_G – парціальний тиск газу-окиснювача над поверхнею пластини.

Густина потоку молекул окиснювача через наростаючий шар діоксиду кремнію j_2 описується законом Фіка для дифузії в твердому тілі:

$$j_2 = D\frac{C_п - C_м}{x_0},$$

де D – коефіцієнт дифузії кисню в оксидний шар [см/с^2]; $C_м$ – концентрація окиснювача в оксиді на межі розділу Si-SiO_2; x_0 – товщина шару оксиду.

Густина потоку j_3 визначається хімічною реакцією на межі розділу Si-SiO_2 і є пропорційною концентрації реагенту:

$$j_3 = KC_м,$$

де K – константа швидкості реакції окиснення кремнію.

Оскільки для стаціонарного процесу $j_2 = j_3$, то

$$D\frac{C_п - C_м}{x_0} = KC_м,$$

звідки

$$C_м = \frac{C_п}{1 + K\,x_0 / D}.$$

Для потоку окислювача, що досягає поверхні розділу між діоксидом і кремнієм,

$$N\frac{dx_0}{dt} = K\frac{C_n}{1 + K\,x_0 / D}, \quad (*)$$

де N – число молекул окиснювача в одиниці об'єму діоксиду,

$\frac{dx_0}{dt}$ – швидкість росту діоксиду.

Будемо вважати, що при $t = 0$ $x_0 = x_i$. Величина x_i являє собою товщину діоксиду, отриманого при попередньому окисненні (припускаємо, що окиснення здійснюється в декілька етапів). З рівняння (*) виведемо співвідношення між часом окиснення і товщиною вирощеного діоксиду:

$$x_0^2 + Ax_0 = B\left(t + \tau\right), \quad (**)$$

де $A = 2D/K$, $B = 2DC_n/N$.

З останньої рівності при $t = 0$ $\quad \tau = \frac{x_0^2 + Ax_0}{B}$.

Розв'язуючи рівняння (**), отримуємо $\quad x_0 = \frac{A}{2}\sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2 / 4B}} - 1. \quad (***)$

Співвідношення (***) має два граничні випадки.

Якщо час великий, тобто

$$t+\tau >> A^2/4B,$$

то окиснення описується ***параболічним*** законом:

$$x_0^2 = B(t+\tau) \quad \text{або} \quad x_0 = \sqrt{B(t+\tau)},$$

де B – стала параболічного закону окиснення.

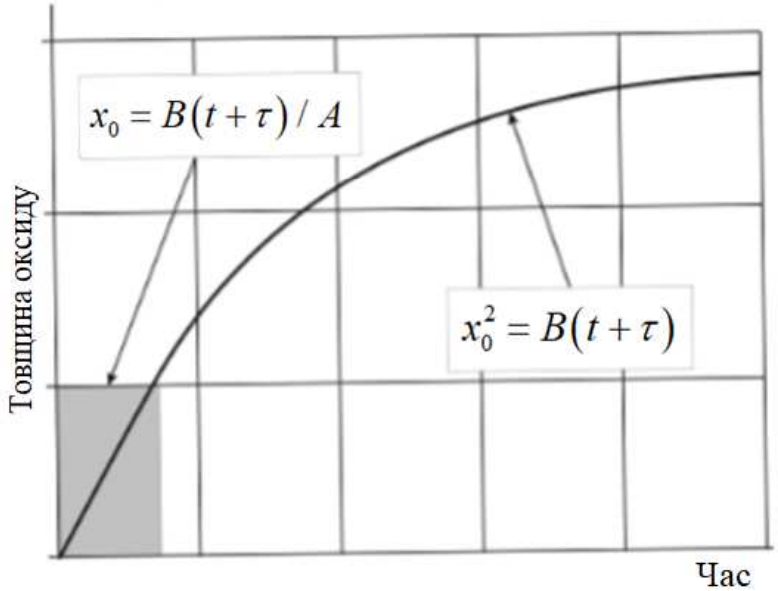
Для малих часів окиснення, тобто при

$$t+\tau << A^2 / 4B,$$

закон окиснення має ***лінійний*** характер:

$$x_0 = \frac{B}{A}(t+\tau),$$

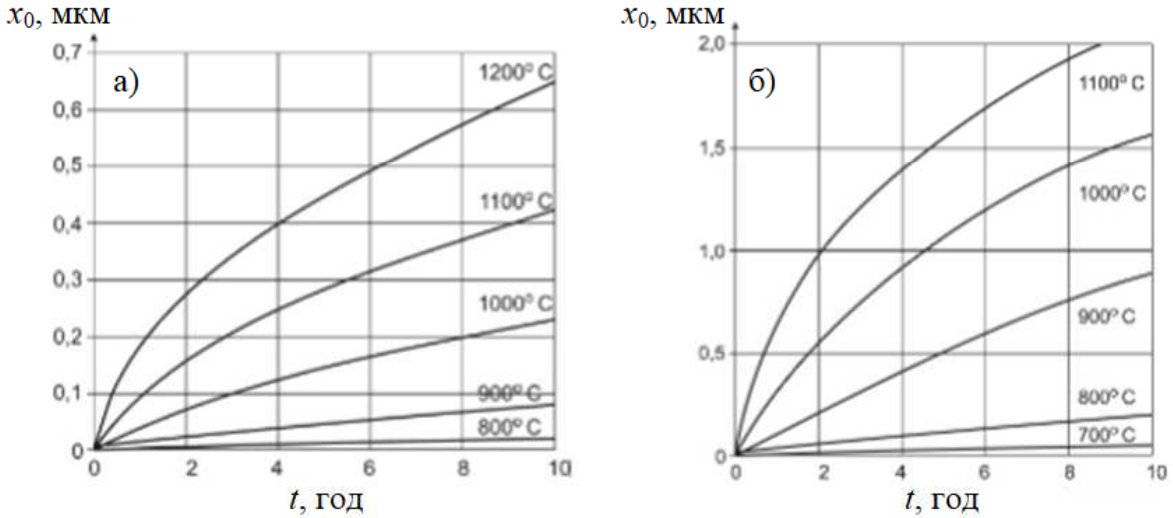
де B/A – стала лінійного закону окиснення.



Графічна інтерпретація отриманих результатів показує, що на початковій стадії окислення товщина оксидної плівки лінійно залежить від часу, а за тривалого оксидування ця залежність стає параболічною.

Залежність товщини шару SiO_2 від часу окислення

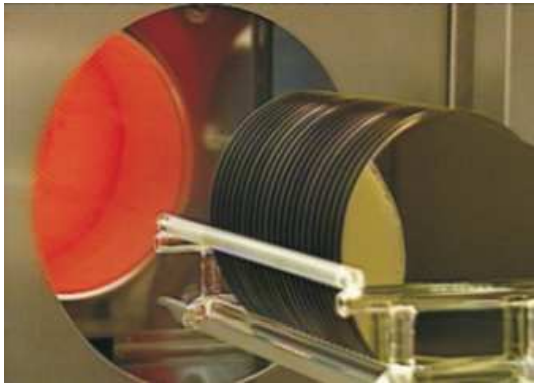
На рис. представлені залежності товщини шару SiO_2 від часу окислення в сухому кисні (а) і парах води (б) за різних температур. Видно, що підвищення температури значно збільшує швидкість росту оксидного шару. Підвищення швидкості росту SiO_2 з температурою пояснюється збільшенням коефіцієнта дифузії молекул окиснювача у шарі оксиду та збільшенням константи швидкості хімічної реакції окислення на межі розділу SiO_2-Si.

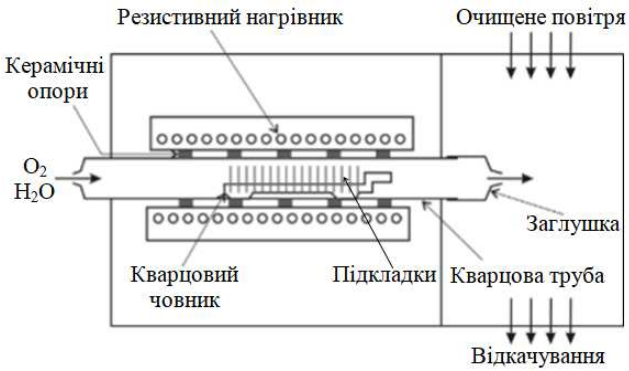


Представлені на рисунку залежності якісно описують реальний процес термічного окислення кремнію. Що стосується конкретних значень швидкості росту шару SiO_2, то, наприклад, при сухому окисленні і температурі близько 1300°C для отримання шару товщиною 1 мкм потрібно приблизно 15 годин. Якщо термічне окислення проводити в атмосфері водяної пари, то аналогічний шар за тієї ж температури можна отримати приблизно за 1 год. Якість шарів, отриманих одним та іншим способом, буде різною. При вологому окисленні отримані шари SiO_2 мають гірші електричні та захисні властивості, ніж шари, отримані сухим окисленням. Тому зазвичай ці два способи комбінують, тим самим вдається отримувати шари SiO_2 прийнятної якості з досить високою швидкістю.

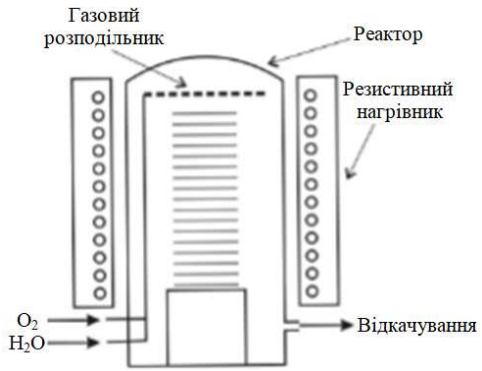
Промислова реалізація термічного окиснення

Основним промисловим методом проведення термічного окислення є метод відкритої труби (рис.). Відповідно до цього методу кварцовий човник з підкладками завантажують в кварцову трубу (реактор), робоча зона якої розміщена в середині високотемпературної печі.





Останніми роками при окисленні пластин діаметром 200-300 мм дедалі більше застосовують установки окислення кремнію з вертикальними реакторами (рис.).



Такі установки забезпечують більшу швидкість нагрівання до заданої температури, менший час для завантаження партії підкладок та можливість автоматизації цієї операції.

При вертикальному розташуванні реактора досягається більш висока рівномірність температури за площею підкладок і більш рівномірна їх обробка. Мікрочастинки в потоці газу-окиснювача меншою мірою привносять дефектність у шари, що формуються, оскільки майже всі осідають на верхній підкладці.

4. Технологія хімічного осадження діелектричних плівок на поверхні пластин з газової фази.

Хімічне осадження з газової фази (ХОГФ) – процес, у якому речовини, що знаходяться у газовій фазі, утворюють твердий продукт, вступаючи у хімічну реакцію на поверхні підкладки чи поблизу неї.

Хімічне осадження діелектричних плівок з газової фази найбільш поширене на практиці внаслідок простоти, універсальності і високої продуктивності процесу.

Простота процесу пояснюється:

- простотою устаткування і доступністю (недефіцитністю) вихідних матеріалів;
- універсальністю – можливістю осаджувати плівки різних матеріалів;
- високою продуктивністю – значно більшою швидкістю хімічних реакцій осадження у порівнянні з процесом окиснення.

ХОГФ дозволяє отримати практично всі функціональні шари, які використовуються у виробництві ІМС.

Типи хімічних реакцій при ХОГФ

Піроліз:

$$Si\left(OC_2H_5\right)_4 \xrightarrow{600\ldots800^oC} SiO_2 + R, \qquad SiH_4(г) \rightarrow Si(тв) + 2H_2(г);$$

Окислення:

$$SiH_4 + 2O_2 \xrightarrow{250\ldots400^oC} SiO_2 + 2H_2O,$$

$$SiH_4(г) + 4N_2O(г) \rightarrow SiO_2(тв) + 4N_2(г) + 2H_2O;$$

Гідроліз:

$$SiCl_4 + 2H_2O \xrightarrow{200\ldots250^oC} SiO_2 + 4HCl,$$

$$Al_2Cl_6(г) + 3CO_2(г) + 3H_2(г) \rightarrow Al_2O_3(тв) + 6HCl(г) + 3CO(г);$$

Відновлення:

$$WF_6(г) + 3H_2(г) \rightarrow W(тв) + 6\square F(г);$$

Амоноліз:

$$3SiH_2Cl_2(г) + 4NH_3(г) \rightarrow Si_3N_4(тв) + 6H_2(г) + 6HCl(г);$$

Утворення карбіду:

$$TiCl_4(г) + CH_4(г) \rightarrow TiC(тв) + 4HCl(г);$$

Диспропорціонування:

$$2GeI_2(г) \rightarrow Ge(тв) + GeI_4(г);$$

Металоорганічна:

$$(CH_3)_3Ga(г) + AsH_3(г) \rightarrow GaAs(тв) + 3CH_4(г);$$

Хімічне перенесення:

$$6GaAs(тв) + 6HCl \rightarrow As_4(г) + As_2(г) + 6GaCl(г) + 3H_2(г).$$

Основні реакції, що використовуються при ХОГФ

Матеріал плівки	Реагенти	Температура осадження, °С
SiO_2	$SiH_4 + CO_2 + H_2$	850 – 950
	$SiCl_2H_2 + N_2O$	850 – 950
	$SiH_4 + N_2O$	750 – 850
	$SiH_4 + NO$	650 – 750
	$Si(OC_2H_5)_4$	650 – 750
	$SiH_4 + O_2$	400 – 450
Si_3N_4	$SiH_4 + NH_3$	700 – 900
	$SiCl_2H_2 + NH_3$	650 – 750
ПХ нітрид	$SiH_4 + NH_3$	200 – 350
	$SiH_4 + N_2$	200 – 350
ПХ оксид	$SiH_4 + NO$	200 – 350
Полікремній	SiH_4	600 – 650

Переваги ХОГФ

- широкий спектр хімічних реакцій; висока чистота плівок;
- якісне відтворення топологічного рельєфу;
- висока адгезія плівок до шарів, які знаходяться нижче;
- відсутність чи зменшення радіаційних ушкоджень;
- селективність процесу осадження;
- ХОГФ-процеси є базовою технологією створення діелектриків та провідників аж до 7 нм технології .

Кінетичні стадії ХОГФ

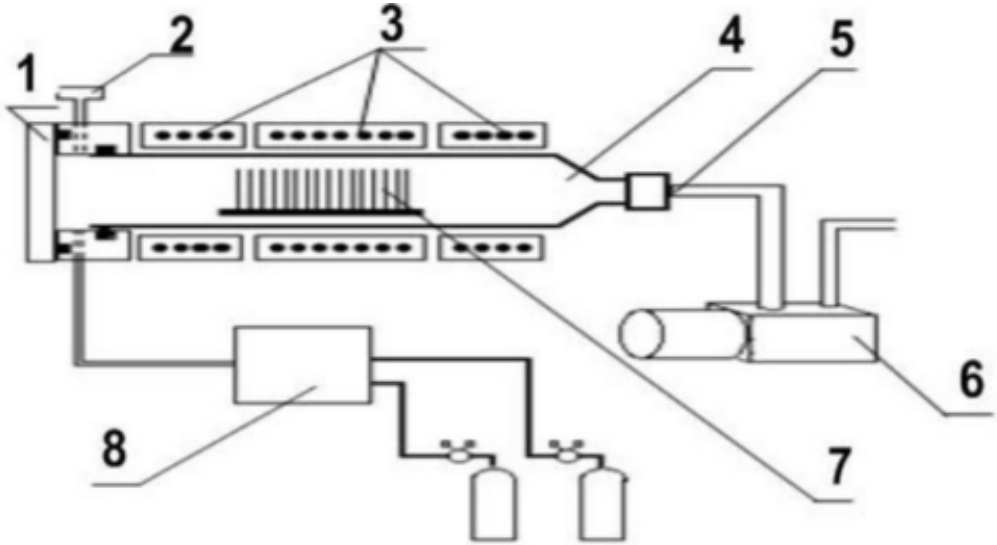
- масоперенесення реагентів до підкладки;
- адсорбція реагентів на поверхні підкладки;
- поверхнева дифузія та хімічна реакція на поверхні підкладки;
- десорбція газоподібних продуктів з поверхні підкладки;
- масоперенесення газоподібних продуктів від підкладки.

Параметри ХОГФ, які впливають на однорідність плівок

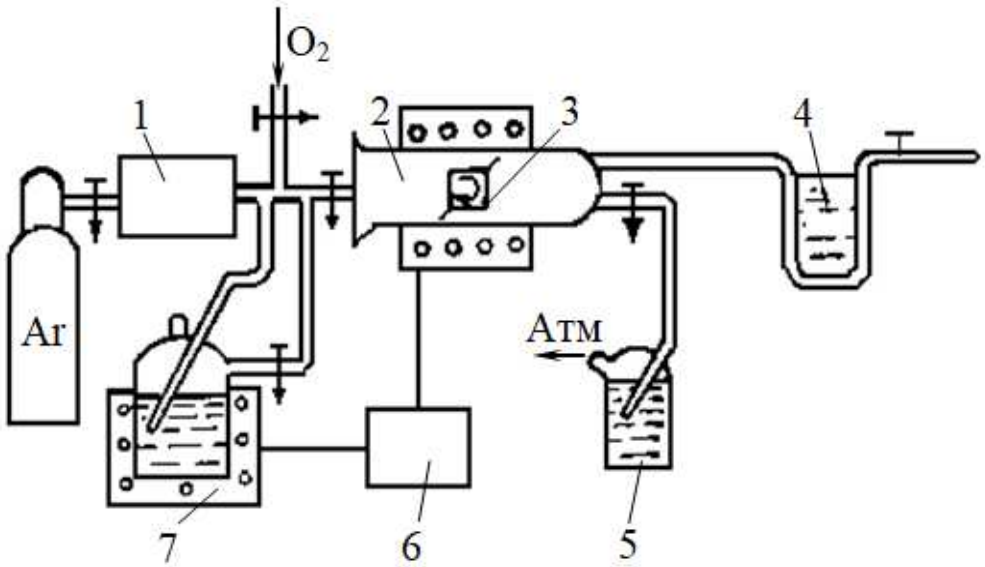
- розподіл та величина температури в реакторі;
- рівень тиску в реакторі та швидкості потоків газоподібних реагентів.

При низькому тиску однорідність плівок за товщиною та якість покриття сходинки значно покращуються порівняно з осадженням при атмосферному тиску.

Схеми реакторів для ХОГФ



Реактор для ХОГФ шарів нітриду кремнію, діоксиду кремнію та ПКК.
1 – завантажувальний люк; 2 – датчик тиску; 3 – 3-х зонний резистивний нагрівач; 4 – кварцова труба; 5 – пастка; 6 – вакуумний насос; 7 – підкладки; 8 – регулятор витрати газу.



Установки для проведення піролізу в потоці інертного газу:
1 – очищення газу; 2 – камера із кварцового скла; 3 – підкладка, що обертається; 4 – система відкачування з пасткою; 5 – гідрозатвор; 6 – система керування і контролю процесами; 7 – термостат і барботер з вихідним матеріалом.

Властивості шарів SiO_2, осаджених при різних температурах

Високотемпературні процеси:

Переваги – висока однорідність плівок за товщиною, великий обсяг завантаження та можливість обробляти підкладки великого діаметра.

Недоліки – низька швидкість осадження, використання токсичних, легкозаймистих або сприяючих корозії газів.

Середньотемпературні процеси:

Перевага – найкраще поєднання однорідності, швидкості осадження та продуктивності процесу.

Недолік – процес несумісний з алюмінієвою металізацією.

Низькотемпературні процеси:

Найгірша однорідність та конформність покриттів.

5. Плазмохімічне осадження діелектричних плівок.

Осадження, що активується плазмою, є поєднанням процесу, що протікає в тліючому розряді, і хімічного осадження з газової фази при низькому тиску.

Електричний тліючий розряд ініціюється зазвичай високочастотним джерелом, але може створюватися джерелами змінного струму, постійного струму або мікрохвильовими впливами. Відбувається утворення “гарячих” електронів, температура яких може перевищувати температуру атомів та молекул на один або навіть на два порядки.

Взаємодія цих високоенергетичних електронів з молекулами газу призводить до утворення реакційно-здатних частинок, які в звичайних умовах можуть існувати лише за дуже високих температур.

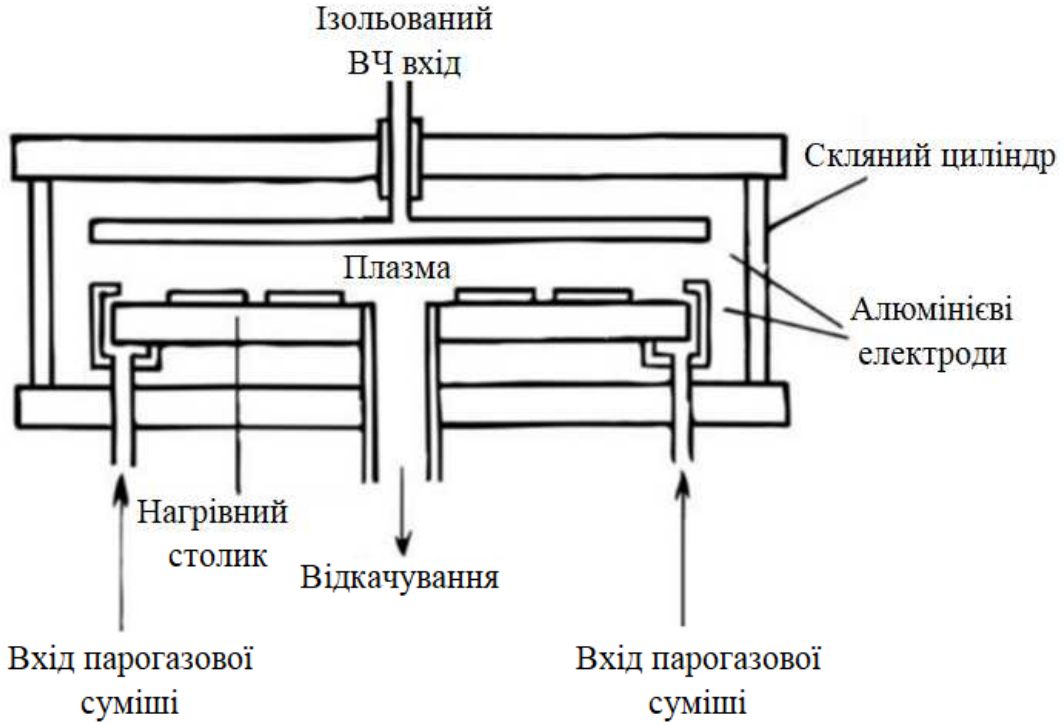
Параметри, що впливають на процес ПХ газофазного осадження плівок

- густина та розподіл високочастотної потужності;
- склад та розподіл газової фази;
- загальний тиск у зоні реакції.

Перевага стимульованих плазмою реакцій полягає в тому, що вони відбуваються при температурах, значно менших, ніж у разі суто термічних реакцій (200-400°C).

Плазмохімічне осадження в таких реакторах з паралельним розташуванням пластин (рис.) використовується також у тих випадках, коли потрібна дуже низька температура процесу (100-350°C). Наприклад, плазмохімічний (ПХ) нітрид кремнію (SiN).

Реактор для ПХ осадження з паралельним розташуванням електродів

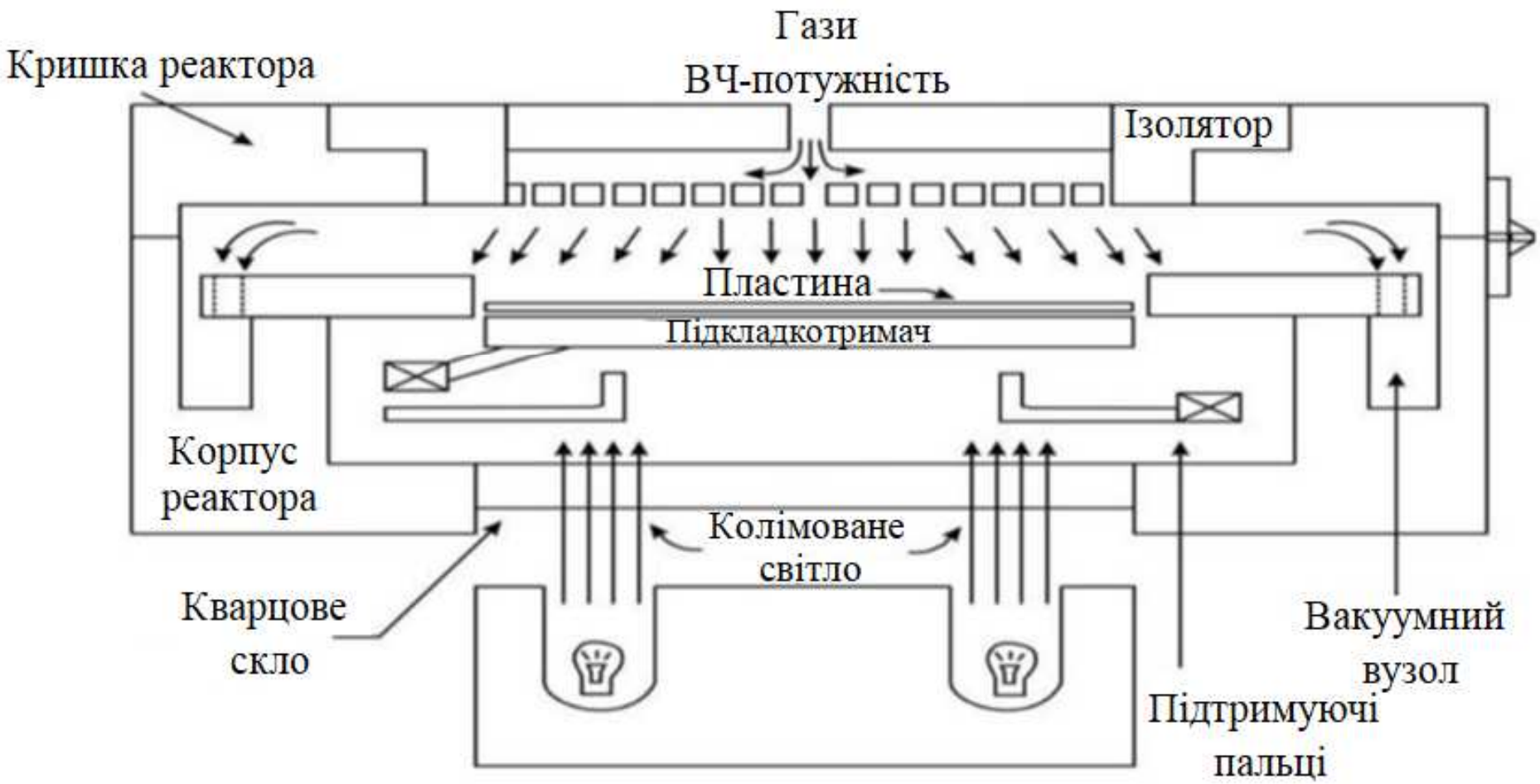


Стадії плазмохімічного осадження плівок:

- завантаження-розвантаження пластин;
- відкачування;
- продування реактора;
- пуск у реактор робочих газів;
- обробка пластин у плазмі азоту;
- осадження нітриду кремнію в плазмі низького тиску;
- напуск азоту до атмосферного тиску.

При цьому використовуються так звані "м'які" режими відкачування та напуску.

Установка для ПХ осадження нітриду та оксиду кремнію з поштучною обробкою пластин “Precision-5000 CVD”



Атомно-шарове осадження (Atomic Layer Deposition - ALD)

Атомно-шарове осадження (АШО-процес) – представляє собою послідовність самообмежувальних поверхневих реакцій при низькій температурі, що забезпечують осадження моношарових плівок. Більшість АШО-реакцій використовують дві хімічні сполуки, які зазвичай називають ***прекурсорами***. Такі прекурсори почергово вступають у реакцію із поверхнею. Внаслідок багаторазового впливу прекурсорів відбувається зростання тонкої плівки.

Ріст таких плівок повністю керується поверхнею підкладки. Процес росту базується на окремих, послідовно виконуваних поверхневих реакціях між підкладкою та кожним прекурсорним хімікатом.

При атомно-шаровому осадженні плівки вирощуються пошарово з моноатомною точністю.

Ріст шарів матеріалу в АШО складається з таких характерних чотирьох етапів, які циклічно повторюються:

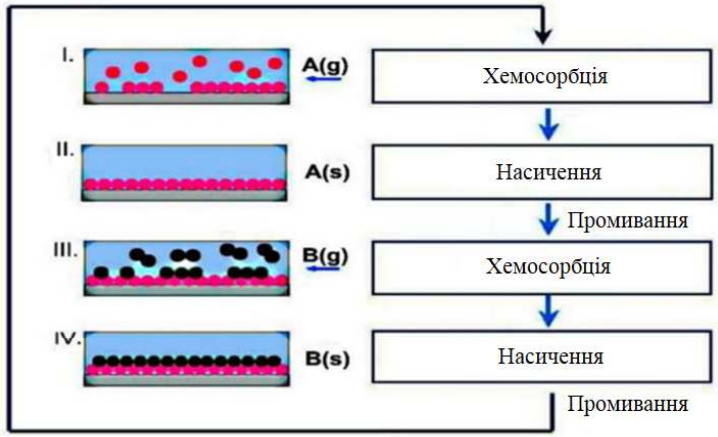
1. Дія першого прекурсора.
2. Видалення з реактора прекурсорів і газоподібних продуктів реакції, що не прореагували.
3. Дія другого прекурсора або інша обробка активації поверхні перед застосуванням першого прекурсора.
4. Видалення з реактора залишків реагентів.

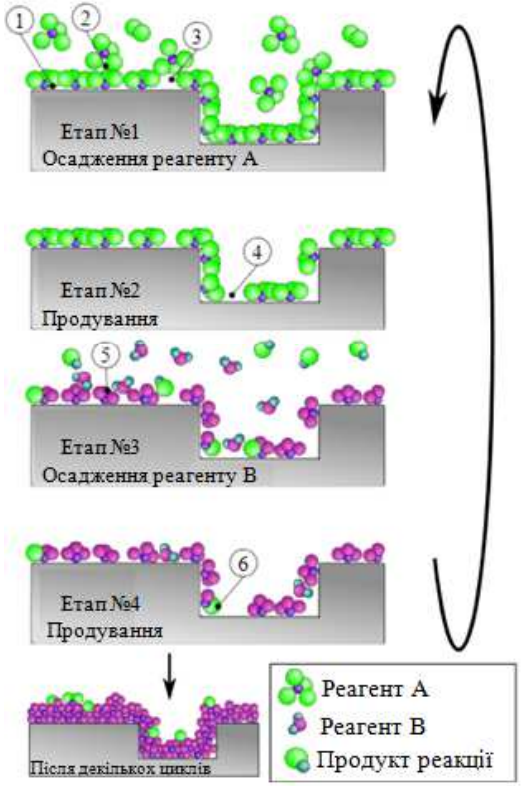
Саме така послідовність імпульсного напуску та видалення робочих газів є головною відмінністю технології АШО від ХОГФ. У технології ХОГФ реакційні гази знаходяться у робочій камері одночасно протягом значного часу (десятки хвилин).

Покриття при ALD забезпечується набагато краще, ніж при використанні методу ХОГФ.

Недоліком ALD є лише його дорожнеча.

Схема атомно-шарового осадження (молекулярне складання з газової фази)





Матеріали, які отримують АШО

- плівки діелектриків, у тому числі і багатошарових оксидів;
- прозорі провідники та напівпровідники;
- нітриди;
- фториди;
- сполуки $A^{II}B^{VI}$ та інші матеріали.

Крім того, розробляються процеси формування металів, таких як тантал та мідь.

Методом атомно-шарового осадження можна отримувати:

чисті матеріали (C, Al, Si, Ti, Fe, Co, Ni, Ge та ін.), оксиди, нітриди, сполуки вуглецю с Si, Se, Te та інші сполуки.

Лекція 4. Основи літографічних процесів.

1. Загальні поняття про фотолітографію.
2. Фоторезисти та їх основні характеристики.
3. Основні операції фотолітографічного процесу.

1. Загальні поняття про фотолітографію

Літографією (від грец. *λίθος* – камінь, *γράφω* – пишу), що застосовується у виробництві ІМС, називають процес формування геометричного рисунка на поверхні кремнієвої пластини. За допомогою цього рисунка формують елементи схеми (базу, емітер, електроди затвору, контактні вікна, міжкомпонентні металеві з'єднання тощо).

У технології мікроелектроніки літографічні процеси характеризуються універсальністю і найбільш частою повторюваністю. Вони використовуються для одержання прецизійних контактних та вільних масок. Літографічні процеси формують на поверхні шар стійкого до наступних технологічних процесів матеріалу, який здатний під дією опромінювання певної довжини хвилі змінювати необоротно свої властивості і характеризується насамперед стійкістю до травників. Резистивний шар, локально опромінений за допомогою шаблона, обробляють в проявнику, де в результаті усунення локальних ділянок одержують резистивну маску.

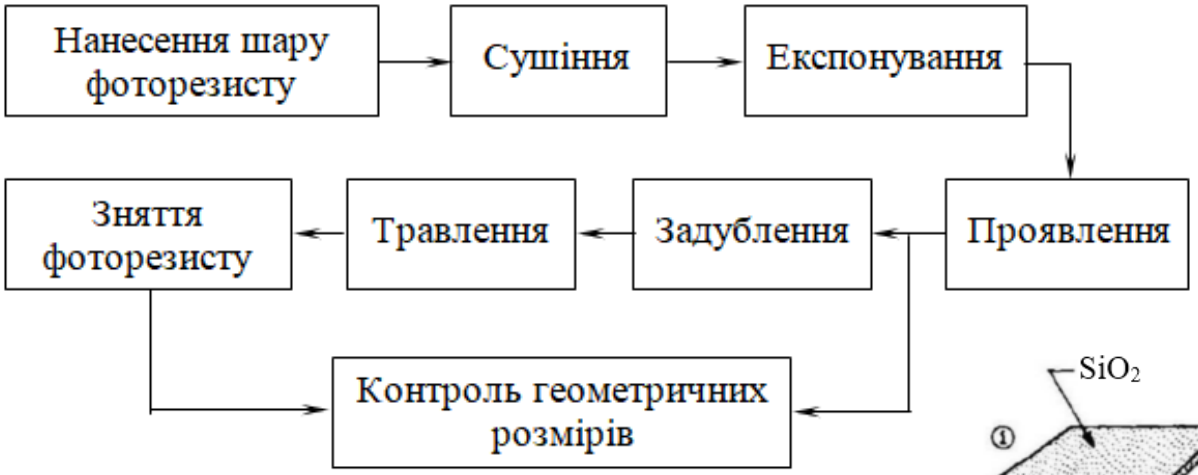
Залежно від довжини хвилі використаного випромінювання **розрізняють**:

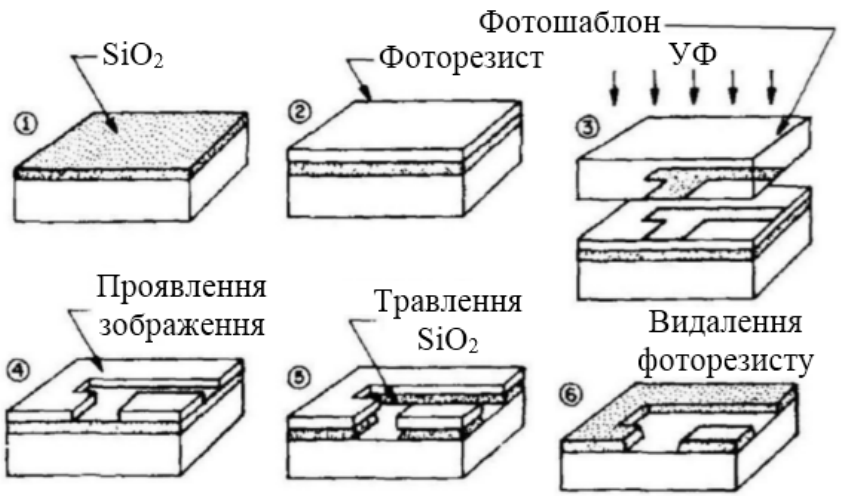
- оптичну (фотолітографію);
- Х-променеву (рентгенівську) літографію;
- електронно-променеву літографію
- іонно-променеву літографію.

Фотолітографія – це сукупність фотохімічних процесів, серед яких можна виділити **три основних етапи**:

- формування на поверхні матеріалу шару фоторезисту (ФР);
- передавання зображення з шаблону на цей шар,
- формування конфігурації елементів пристроїв за допомогою маски з фоторезисту (ФР).

Схема процесу фотолітографії (ФЛ) показана на рис.





Отримання топологічного рисунка

На першій стадії процесу виготовлення ІМС після завершення випробувань чи моделювання за допомогою ЕОМ формують геометричний рисунок топології схеми. Процес створення рисунка ІМС розбивають на етапи: на одному етапі формують електроди затвора, на другому – контактні вікна тощо. Цим етапам відповідають різні рівні фотошаблону.

За допомогою ЕОМ геометричний рисунок топології перетворять на цифрові дані. За допомогою цих даних генератор зображення формує рисунок топологічного шару на шаблоні чи безпосередньо на пластині.

ІМС отримують послідовним перенесенням топологічного рисунка з кожного шаблону, рівень за рівнем на поверхню кремнієвої пластини. При цьому між перенесенням топологічного рисунка з двох шаблонів можуть проводитися різні операції (іонної імплантації, дифузії, окислення, нанесення металізації та ін.).

Фотошаблони. Основні терміни

Фотошаблон є основним інструментом літографії у планарній технології. Для виготовлення кожної ІМС потрібен комплект фотошаблонів із 4 – 15 (і більше) стекол.

Топологія структури – рисунок (креслення), який включає в себе розміри елементів структури, їх форму, положення та прийняті допуски.

Оригінал – збільшений рисунок однієї чи кількох топологій структур виробу, що піддається відтворенню і призначений для виготовлення фотошаблону методом послідовного зменшення та мультиплікації.

Проміжний оригінал – фотошаблон з рисунком оригіналу після його фотографічного проміжного зменшення в один або кілька прийомів, з розмноженням зображення або без нього.

Фотошаблон – плоско-паралельна пластина з прозорого матеріалу для фотолітографічних цілей з рисунком, що складається з непрозорих та прозорих для світла певної довжини хвилі ділянок, що утворюють топологію одного з шарів структури приладу, багаторазово повтореного в межах активного поля структури.

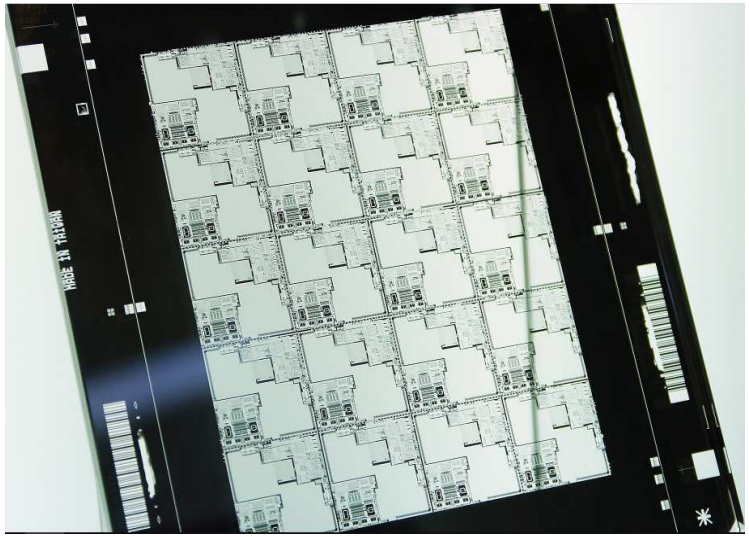
Маска – плоска пластина або плівка, що містить рисунок у вигляді наскрізних вікон і призначена для локального експонування (просвітлення).

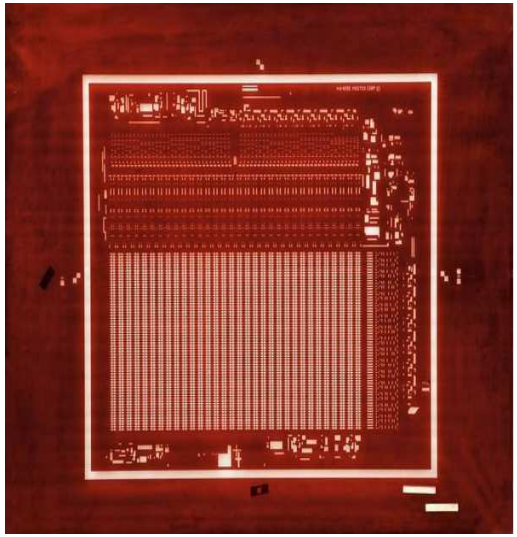
Металізований фотошаблон – фотошаблон, експонуючий рисунок якого є тонкою металевою плівкою, нанесеною на скляну підкладку.

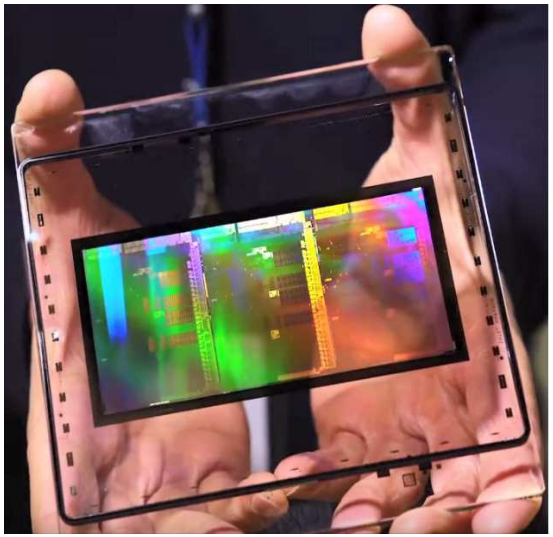
Еталонний фотошаблон – перший фотошаблон у процесі виготовлення структур, з якого зазвичай одержують робочі або первинні копії фотошаблонів.

Робочий фотошаблон – фотошаблон, який застосовується у фотолітографічному процесі при виготовленні напівпровідникових структур контактним або проекційним друком на напівпровідникових пластинах, покритих шаром фоторезисту.

Фігура суміщення – спеціальний топологічний малюнок у вигляді штриха, щілини, хреста і т.п. для полегшення юстування робочого фотошаблону при його суміщенні з рисунком на напівпровідниковій пластині.



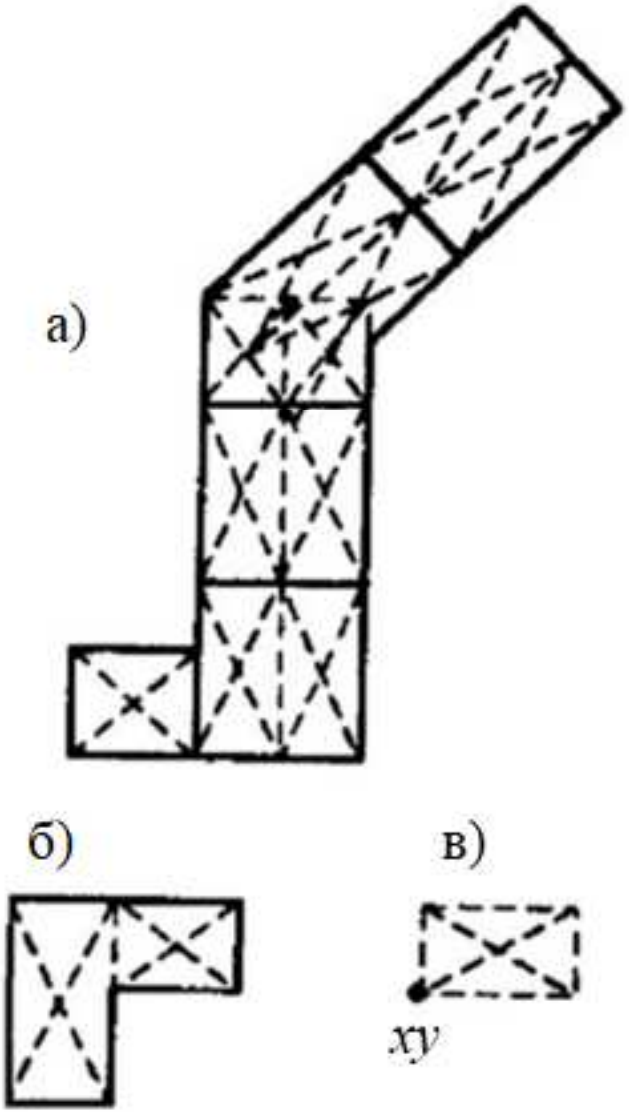




Генерація зображення методом мікрофотонабору

Отримана в результаті проектування ІМС інформація про топологію в цифровому вигляді перетворюється генератором зображення на топологічний рисунок на проміжному шаблоні.

Топологічний рисунок генерується методом мікрофотонабору, тобто розбиттям елементів топології на елементарні прямокутники (рис.).

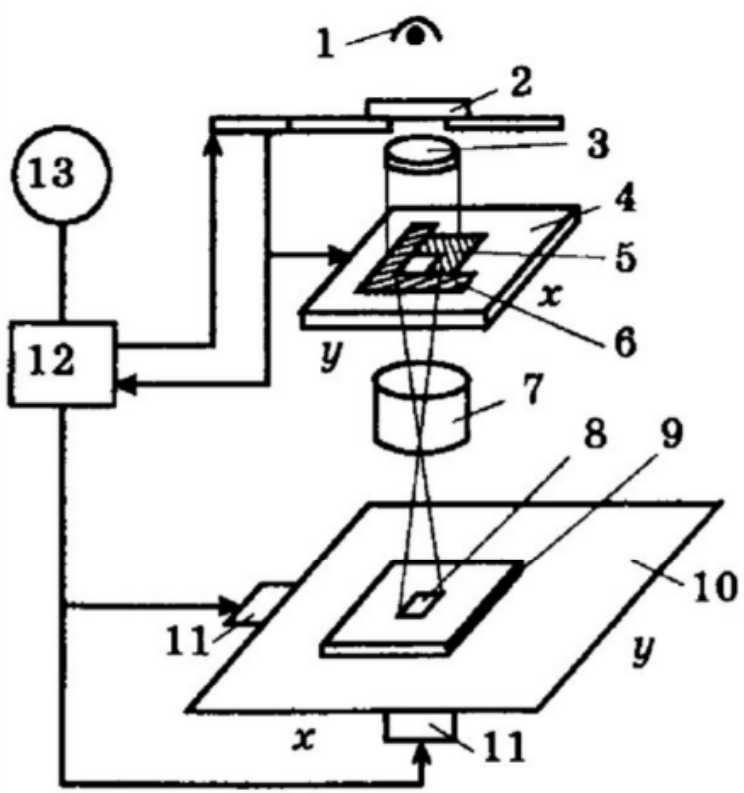


а – генерація складного топологічного елемента;
б, в – генерація найпростіших топологічних елементів

Робота та схема генератора зображення

Пучок світла від джерела спрямований зверху донизу. Установка працює із зупинками столу у заданому положенні під час експонування. Елементарні прямокутники формуються блоком шторок, що складається з нерухомої та рухомий шторок. Їх взаємне розташування визначає розміри елементарного прямокутника. Координатний стіл забезпечує точне переміщення пластини з фоторезистом по координатах X і Y.

Генератор зображення може формувати до 300 тис. експозицій за годину. Для ІМС з більш ніж 1 млн. елементів формування 1 скла фотошаблону займе кілька десятків годин.



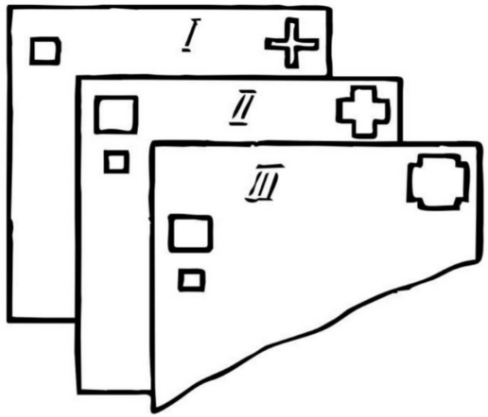
1 – джерело випромінювання; 2 – затвор; 3 – конденсор; 4 – блок шторок; 5, 6 – нерухома та рухлива шторки; 7 – проекційний об'єктив, що передає зменшене зображення; 8 – зображення елемента рисунку; 9 – шар фоторезисту; 10 – координатний стіл з приводами; 11 – система контролю положення столу; 12 - ЕОМ; 13 – введення.

Різновиди фотошаблонів

За технологією виготовлення фотошаблони поділяються на:

- ***металізовані*** – шаблони, в яких як непрозорі ділянки використовуються плівки металу (як правило, використовують плівки хрому, нанесені іонним розпиленням через їх хорошу адгезію до скла та високу зносостійкість);
- ***емульсійні*** – шаблони, в яких використовуються плівки органічних емульсій;
- ***транспарентні*** (напівпрозорі) – шаблони, в яких непрозорі ділянки мають селективну світлонепроникність, тобто прозорі для ока оператора при $\lambda > 0{,}55$ мкм і непрозорі для УФ при $\lambda = 0{,}35\ldots0{,}45$ мкм ($CdSe$, Fe_2O_3, SiO_2).

Фігури суміщення



2. Фоторезисти та їх основні характеристики

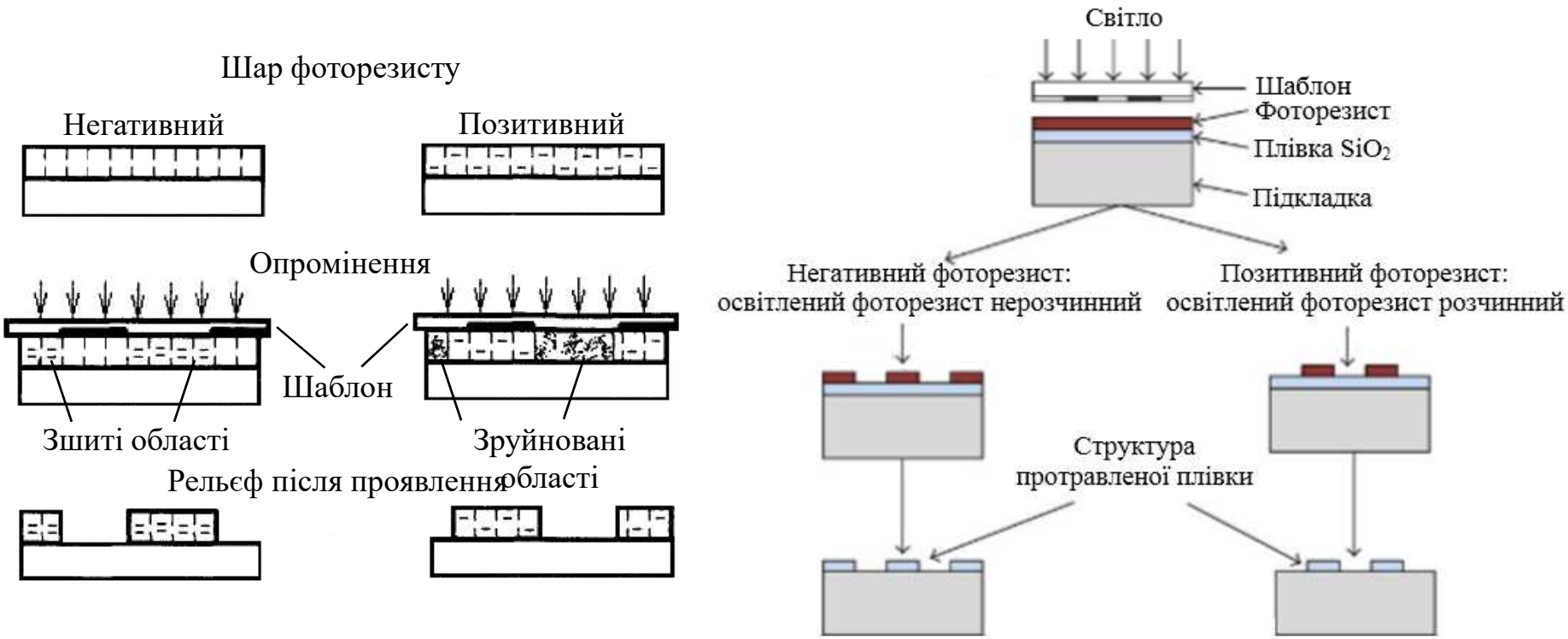
Фоторезисти – світлочутливі полімерні композиції, в яких під дією світла протікають необоротні хімічні реакції, що призводять до зміни їх фізичних та хімічних властивостей. Зовнішнім проявом впливу світла на фоторезисти є зміна характеру їх розчинності.

Фоторезист являє собою багатокомпонентний матеріал, який складається з полімерної основи і різних добавок, які забезпечують, в першу чергу, підвищення світлочутливості, а також такі властивості, як кислотостійкість, в'язкість, змочування та ін.

Як полімерну основу більшості фоторезистивних матеріалів використовуються полівініловий спирт, поліефіри, поліаміди, фенолформальдегідні і епоксидні смоли, полівінілацетат, каучуки та ін. На даний час розроблено багато світлочутливих композицій, які володіють великим ***квантовим виходом*** (квантовий вихід – це здатність молекул до фотохімічного перетворення, який рівний відношенню кількості молекул, що прореагували, до кількості поглинутих квантів; позначається γ). Проте далеко не всі вони можуть застосовуватися в якості ФР при виробництві ІМС.

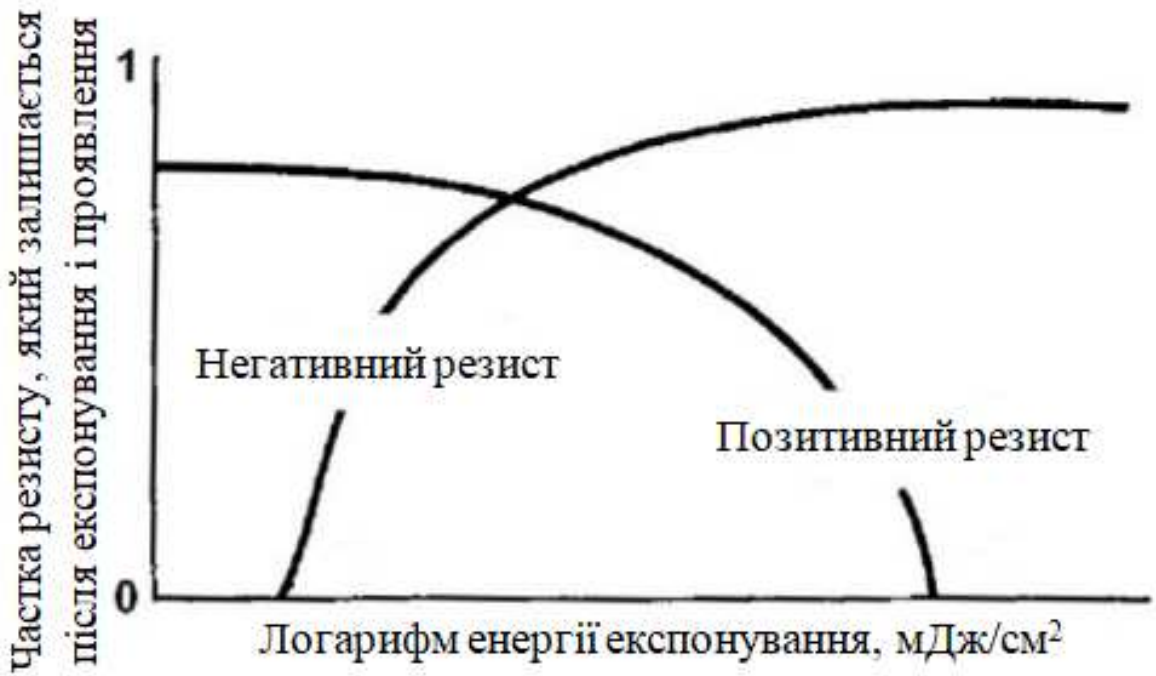
За ознаками, обумовленими різними реакціями, які протікають в плівках під дією опромінення, і характеру змін їх властивостей, резисти діляться на негативні та позитивні.

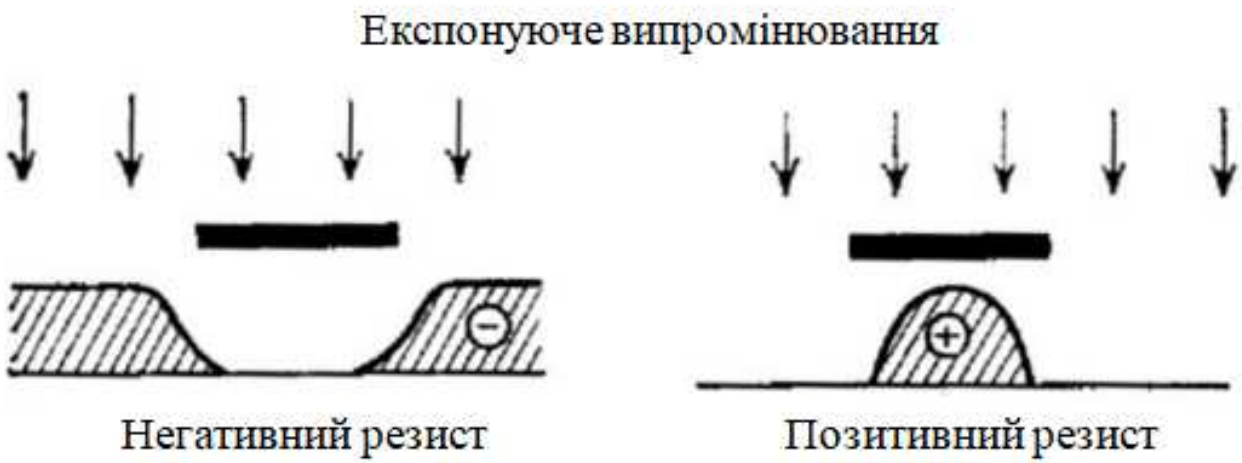
Фоторезисти, в яких розчинність експонованої ділянки зменшується, називаються негативними, а ФР, розчинність яких після опромінювання зростає – позитивними. Після обробки експонованого ФР в суміші, яка усуває розчинні ділянки, утворюється рельєфне зображення (рис.), яке повинне бути стійким до дії технологічних факторів.



Утворення рельєфу при використанні негативних і позитивних ФР

Характеристики експонування резистів





Обидва типи резистів повинні задовольняти наступним ***основним вимогам***:

- висока чутливість до опромінення;
- висока селективність до дії проявників при обробці експонованих плівок з метою видалення опромінених чи неопромінених ділянок;
- здатність формування тонких покрить, які володіють однорідністю і мінімальною дефектністю.

Основні переваги фотолітографічного процесу:

- можливість отримання елементів ІМС досить малих розмірів практично будь-якої конфігурації;
- універсальність методу, який дає можливість виготовляти трафарети для напилення плівок і сіткографії, селективно травити напилені плівкові шари, витравлювати “вікна” в оксидних плівках для створення масок при локальних дифузії, епітаксії, імплантації, здійснювати глибинне травлення в напівпровідникових і діелектричних підкладках;
- можливість застосування групової технології, яка забезпечує отримання мільйонів елементів за одну операцію і на одному виді обладнання.

Кінетика фотохімічних реакцій

Особливістю фотохімічних реакцій є те, що фотон діє селективно, збуджуючи одну молекулу, не торкаючись інших.

Кінетика процесу:

- поглинання фотона молекулою;
- перехід молекули у збуджений стан;
- первинні фотохімічні процеси за участю активних молекул;
- вторинні "темнові" процеси між молекулами або комплексами, що утворюються внаслідок первинних процесів.

***Основу утворення рельєфного зображення складають*:**

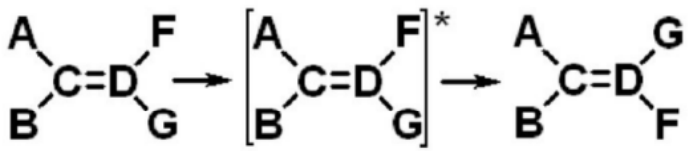
- фотополімеризація та утворення нерозчинних ділянок;
- зшивання лінійних полімерів радикалами, що утворюються під час фотолізу світлочутливих сполук;
- фотоліз світлочутливих сполук з утворенням розчинних речовин.

Реакції, що протікають у резистах

1. ***Фотоліз*** – збудження молекули та її розпад під дією світла:

$$AB \xrightarrow{h\nu} [A-B]^* \rightarrow \begin{matrix} A^\bullet + B^\bullet & (радикали) \\ A^+ + B^- & (іони) \end{matrix}$$

2. ***Фотоперегрупування*** – перестановка атомів або радикалів у головному ланцюгу молекули під дією світла:



3. ***Фотоприєднання*** – приєднання активованою молекулою іншої молекули чи молекул.

$$A^+ + H_2O \rightarrow HAOH \qquad (фотогідроліз)$$

$$A^+ + A \rightarrow (A * A) \rightarrow A_2 \quad (фотодимеризація)$$

$$A^+ + O_2 \rightarrow (A * O_2) \rightarrow OAO \quad (фотоокислення)$$

4. ***Фотосенсибілізація*** – передача електронної енергії збудження від однієї молекули (або її частини) до іншої молекули (або її частини).

$$A^* + x \rightarrow A^+ + x^-$$

$$A^* + y \rightarrow A^- + y^+$$

Характеристики фоторезистів

Світлочутливість – величина, обернена експозиції *H*, яка потрібна для переведення ФР в розчинний або нерозчинний (в залежності від виду резисту) стан.

$$S = \frac{1}{H} = \frac{1}{Et},$$

де *t* – час опромінення, *E* – освітленість.

***Висока світлочутливість матеріалів досягається*:**

- введенням в полімерні композиції світлочутливих добавок, які дозволяють проводити однонапрямлені фотохімічні процеси з достатньо високим квантовим виходом;
- введенням в макромолекули полімерів певних хімічних груп, фотохімічні реакції яких приводять до необхідної зміни властивостей матеріалу;
- створенням композицій, які містять речовини, здатні до фотополімеризації.

Роздільна здатність – максимальна кількість ліній однакової ширини, розділених проміжками тієї ж ширини, яку можна одержати в ФР на 1 мм (на сучасному рівні виробництва НВІС – до 5000…10000 ліній/мм при товщині шару фоторезисту до 0,1 мкм).

$$R = \frac{1000}{2l},$$

де l – ширина лінії.

Можливість отримання мінімальних розмірів заданого рельєфу залежить від ***якості резисту***, ***режимів технологічних операцій*** і особливо від ***досконалості обладнання***.

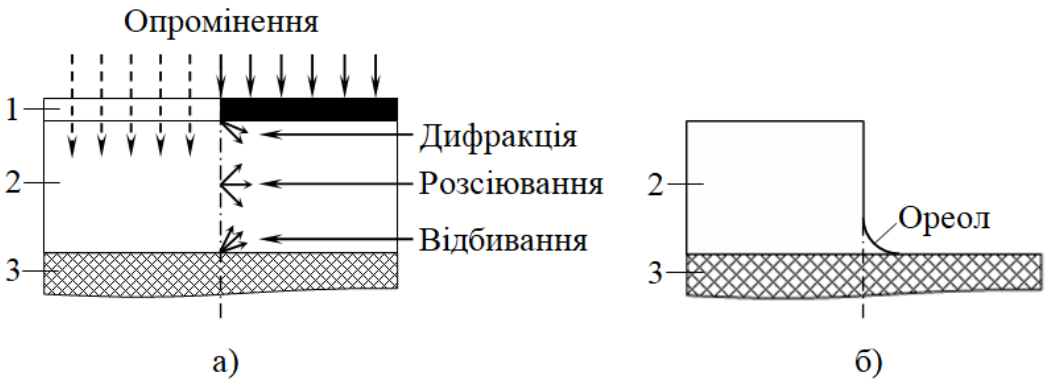
Фізична межа роздільної здатності звичайної оптики обмежена довжиною хвилі джерела випромінювання світла. Мінімальний розмір світлової плями

$$R_{\min} \simeq \frac{\lambda}{A},$$

де λ – довжина хвилі, A – числова апертура оптичної системи (діючий отвір оптичного приладу, що визначається розмірами лінз або діафрагмами).

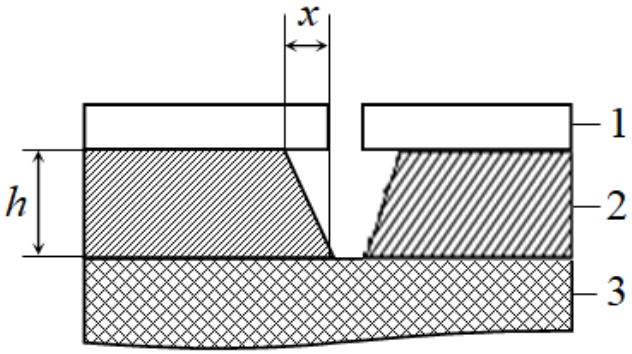
Слід розрізняти роздільну здатність ФР і процесу ФЛ в цілому. Так, при роздільній здатності ФР близько 1000 лін./мм процес ФЛ дозволяє отримати роздільну здатність близько 600 лін./мм.

Це пояснюється наявністю процесів, які призводять до недосконалості перехідних ділянок (від покритих ФР до непокритих) в захисному рельєфі рисунка після проявлення. До таких явищ належить дифракція, інтерференція, розсіювання і відбивання світла в системі підкладка-фоторезист-фотошаблон (рис.).



Поглинання випромінювання шаром негативного ФР:
а – області переважаючого впливу дифракції, розсіювання і відбивання світла від підкладки; б – рельєф ФР після проявлення; 1 – фотошаблон, 2 – ФР, 3 – підкладка.

Роздільна здатність процесу ФЛ зменшується також через бокове підтравлювання матеріалу підкладки під шаром ФР на межах захисного бар'єру (рис.). Бічне підтравлювання збільшується при використанні товстих плівок.

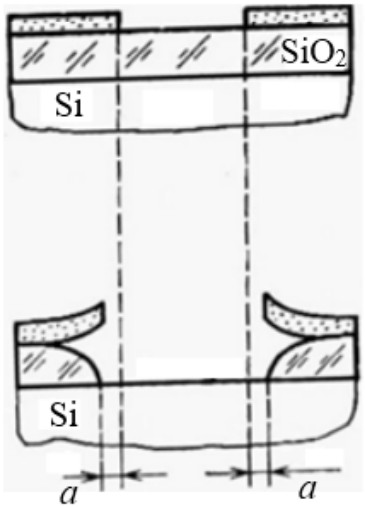


Бічне підтравлювання під шаром ФР:
1 – ФР, 2 – плівка, яку необхідно стравити, 3 – підкладка;
h – глибина травлення, *x* – бічне підтравлювання.

Висока адгезія до підкладки (напівпровідника, оксиду, нітриду або металу, інших функціональних шарів) – здатність фоторезисту перешкоджати проникненню травника до підкладки по периметру створюваного рельєфу рисунку елементів.

Критерієм адгезії є час відривання шару фоторезисту заданих розмірів від підкладки в ламінарному потоці травника. Адгезію вважають хорошою, якщо шар фоторезисту розміром 20×20 мкм відривається за 20 хв.

Для забезпечення адгезії необхідно щоб поверхня підкладки була гідрофільною по відношенню до фоторезисту та гідрофобна до травника.



Клин травлення *a* при передачі рисунка з фотомаски на плівку SiO_2.

Обробка, що підвищує адгезію фоторезисту

Відразу після термічного окиснення плівка SiO_2 гідрофобна. Через деякий час на ній адсорбуються молекули води з атмосфери і вона стає гідрофільною. Плівка води, що утворилася, перешкоджає адгезії фоторезисту до поверхні шару SiO_2.

Для покращення адгезії підкладки перед нанесенням фоторезисту відпалюють при температурі 700…800°С у сухому інертному газі. Підкладки із плівками ФСС обробляють при температурі 100…500°С у сухому інертному газі протягом 1 год.

Для видалення вологи з поверхні застосовують також обробку в гексаметилдесилазані (ГМДС).

Стійкість до дії агресивних факторів – поняття, як правило, не піддається загальним визначенням: в окремому випадку може означати величину, пропорційну часу відшарування плівки ФР у використаному травнику або проникнення травника через пори плівки ФР до підкладки (с або хв).

ФР повинні володіти високою стійкістю до дії кислот і лугів, оскільки в процесі травлення чи електролітичного осадження захисний рельєф значний час (до декількох хвилин) контактує з концентрованими кислотами (плавиковою, азотною, соляною, ортофосфорною, сірчаною) і лугами (їдкими калі і натром). Кислотостійкість ФР визначається в основному хімічним складом його полімерної основи. Для підвищення кислотостійкості в склад ФР вводять різні кислотостійкі добавки, наприклад, хлорований новолак, епоксидні смоли та ін. Високою кислотостійкістю володіють резисти на основі каучуків, які дозволяють травити кремній до глибини 100 мкм.

Кислотостійкість ФР часто оцінюють фактором травлення

$$K = \frac{h}{x},$$

де h – глибина травлення, x – бокове підтравлювання.

Стійкість ФР до хімічних дій залежить також від товщини і стану фоторезистивного покриття. Дефекти в плівці ФР (наскрізні пори – “проколи”, пилюка, пустоти) локально пропускають травники на захищених ділянках рельєфу. Ці дефекти виникають в результаті механічних напруг в процесах нанесення шару, його сушіння, експонування і задублення. При цьому чим тонший шар резисту, тим ймовірніша поява подібних дефектів.

Рівномірність фоторезистивного покриття розглядається як на окремо взятій підкладці (градієнтна похибка), так і при переході від однієї підкладки до другої (відтворюваність покриття).

Градієнтна похибка товщини ФР та її невідтворюваність в серії підкладок погіршують інтегральні світлочутливість і кислотостійкість і в кінцевому призводять до зменшення відсотка виходу придатних виробів, точності і стабільності їх параметрів.

Рівномірність фоторезистивного шару залежить від методу і умов його формування і визначається такими фізико-хімічними властивостями ФР, як в'язкість, густина, змочуваність ним підкладки.

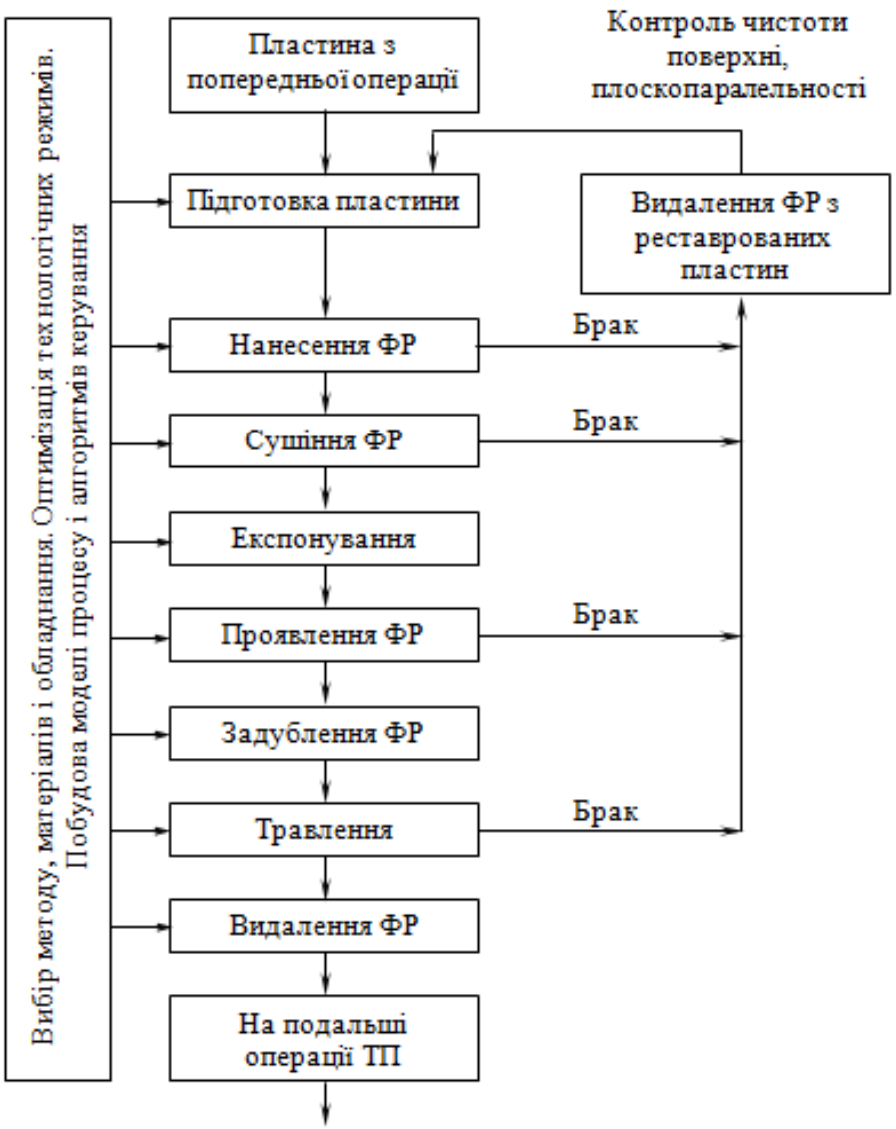
Стабільність експлуатаційних властивостей ФР в часі виражається терміном служби за певних умов зберігання та використання.

Крім перерахованих вище властивостей існує ще ряд вимог, які необхідно виконувати при виборі ФР:

- висока контрастність (отримання різко диференційованої межі між експонованими та неекспонованими ділянками).
- однорідність властивостей по всій поверхні шару.
- відсутність забруднень продуктами хімічних перетворень.
- доступність матеріалів, відносна простота, надійність та безпека застосування, можливість різних способів нанесення та ін.

3. Основні операції фотолітографічного процесу

Схема типового фотолітографічного процесу



Процес ФЛ складається із ряду операцій, суть, призначення і послідовність яких є, за рідким виключенням, загальними для будь-якого виробництва, де вони застосовуються. Схема типового фотолітографічного процесу зображена на рис.

Із матеріалу, нанесеного на підкладку, формується рельєф маски заданої конфігурації шляхом стравлювання засвічених позитивних чи незасвічених негативних ділянок фотоемульсії. Потім обробляються незахищені ФР ділянки підкладки. Вид обробки залежить від призначення процесу ФЛ. Це частіше всього хімічне, іонно-плазмове чи плазмохімічне травлення матеріалу підкладки чи нанесеного на нього шару.

На завершальній стадії процесу, як правило, проводиться видалення використаної фоторезистивної маски, причому, якщо при нарощуванні матеріал осаджувався на фоторезистивний шар, то разом з останнім видаляється і непотрібна частина осаджуваного матеріалу.

Основні операцій типового процесу ФЛ

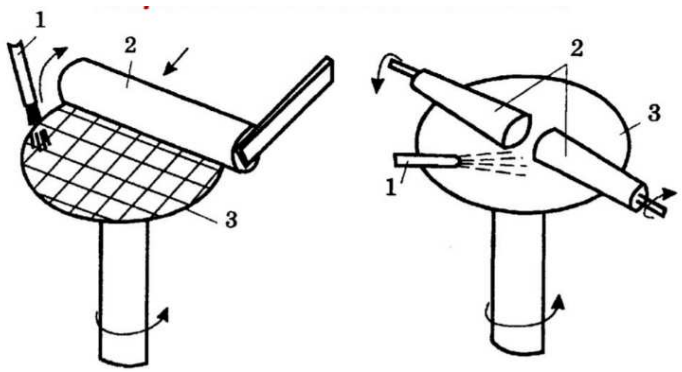
Підготовка поверхні підкладок (обробка пластин) передує операції нанесення ФР і служить для забезпечення якості фоторезистивного покриття і його адгезії до підкладки. Для підготовки поверхні підкладки використовують обезжирювання, фізико-хімічну чи плазмохімічну обробку.

Видалення поверхневих забруднень

Поверхневі забруднення видаляють:

- механічним способом за допомогою кісточок та щіток під струменем води – гідромеханічне відмивання (ГМВ);
- ультразвуковим відмиванням;
- потоком рідини та газу;
- розчиненням в органічних розчинниках;
- обробкою в розчинах поверхнево активних речовин (ПАР);
- обробкою в неорганічних кислотах.

Гідромеханічне відмивання



1 – форсунка;
2 – щітки;
3 – підкладка.

Циліндричною щіткою Конічними щітками

Обробка поверхні шарів кремнію SiO_2 та Si_3N_4

Дані шари не володіють високою хімічною активністю. Як правило, їх обробляють у ПАР, нагрітій до температури 60…80°С.

Часто в ПАР додають триамонійну сіль оксиетилідендифосфонової кислоти (ТАСОЕДФ) для стабілізації перекису водню та змочування поверхні.

Іноді до складу ПАР вводять хлористий амоній для покращення сорбційної здатності по відношенню до важких металів, а також комплексоутворювачі для лужних металів.

У МОН-технології перед обробкою дифузійних шарів у ПАР, як правило, проводять обробку в суміші КАРО (25% перекису водню H_2O_2 і 98% сірчаної кислоти H_2SO_4 у співвідношенні 1:2) з метою зменшення густини заряду в оксиді.

Обробка поверхні металу

У технології ІМС для металізованого розведення, як правило, використовують алюміній та його сплави з кремнієм (до 5%), які мають високу хімічну активність.

Поверхню алюмінію обробляють в органічних розчинниках (диметилформаміді (ДМФ), ізопропіловому спирті). Для видалення механічних забруднень використовують також ДМФ у поєднанні з ультразвуковою обробкою.

Також для очищення алюмінієвої поверхні використовують обробку в розчині, що складається з перекису водню (200 мл), води (800 мл), змочувача (0,2 г/л), ТАСОЕДФ (4 г/л), при температурі 60…70°С протягом 10…12 хв.

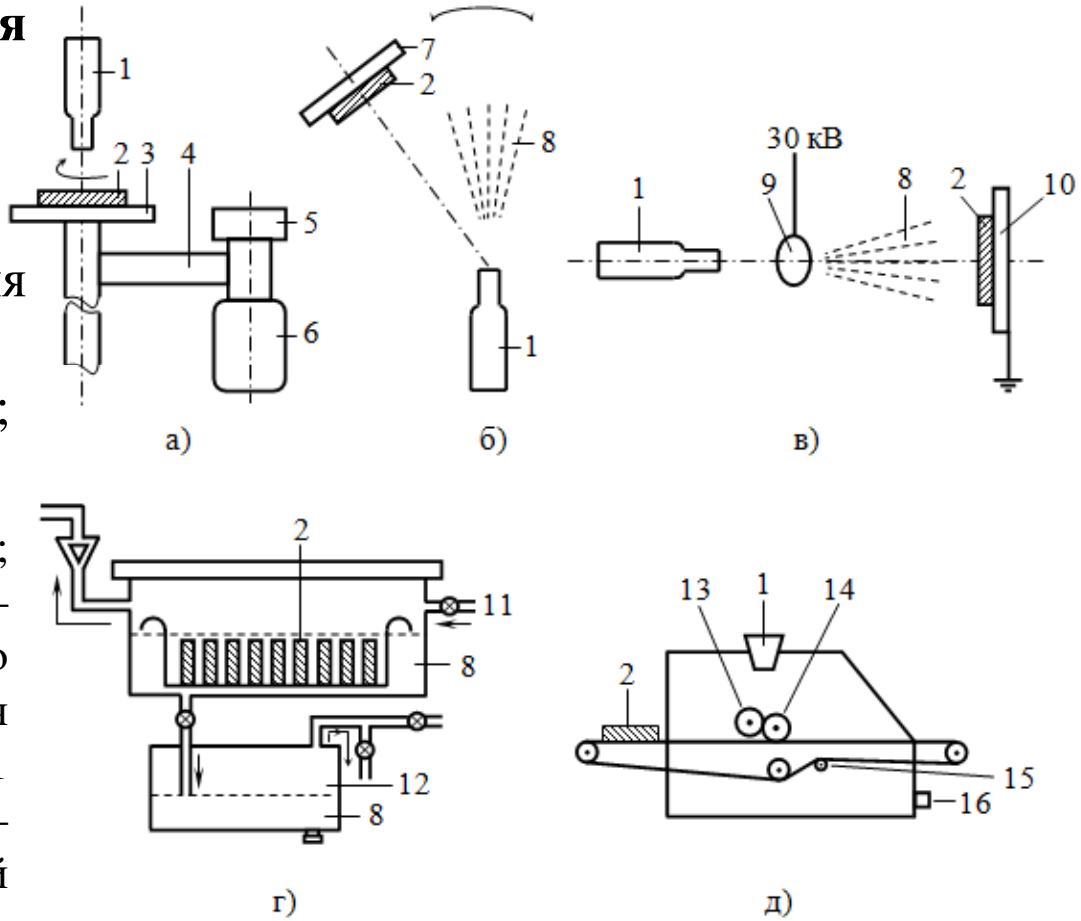
Обробка поверхні ФСС

ФСС також володіє високою хімічною активністю, особливо до лужних середовищ. Швидкість травлення ФСС у ПАР за нормальної температури 75°С становить 0,1…0,3 мкм/хв. Тому поверхню шарів ФСС обробляють на установках ГМВ або в сумішах КАРО при температурі 120…170°С протягом 1…5 хв з подальшим промиванням в деіонізованій воді.

Формування фоторезистивного шару на поверхні підкладки – одна із основних операцій фотолітографічного процесу. Умовами і методами проведення цієї операції визначається більшість із названих вище вимог, якими повинні володіти ФР.

Способи нанесення фоторезисту (рис.):

1) центрифугування (рис. а);
2) розпилення (рис. б);
3) електростатичне розпилення (рис. в);
4) занурення-поливання (рис. г);
5) валиковий (рис. д).



1 – дозатор для подачі ФР; 2 – підкладка; 3 – столик центрифуги; 4 – привід; 5 – тахометр; 6 – двигун; 7 – планшайба, що нагрівається; 8 – резист; 9 – кільце для зарядження ФР; 10 – заземлена основа; 11 – фільтроване стиснене повітря; 12 – місткість для збирання ФР; 13 – ведучий ролик; 14 – ролик нанесення; 15 – натяж-ний ролик; 16 – регулювання натягу.

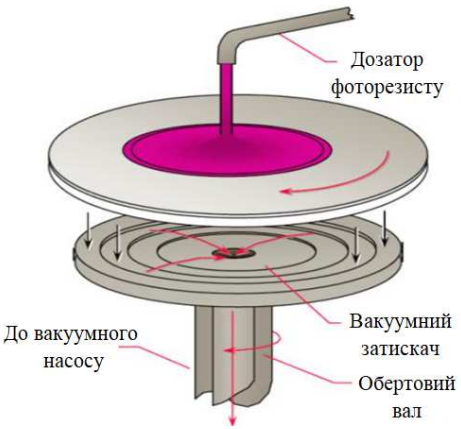
Центрифугування – метод нанесення ФР, під час якого рідкий ФР розтікається під дією відцентрових сил. Граничний шар, який прилягає до підкладки, формується в результаті зрівноважування відцентрової сили, пропорційної кількості обертів, і сили опору, яка залежить від когезії молекул ФР.

При центрифугуванні на поверхні залишається шар товщиною:

$$h = A\sqrt[3]{\frac{\nu}{\omega}} \qquad \text{або} \qquad h = \frac{k\,C^2}{\sqrt{\frac{\omega}{1000}}},$$

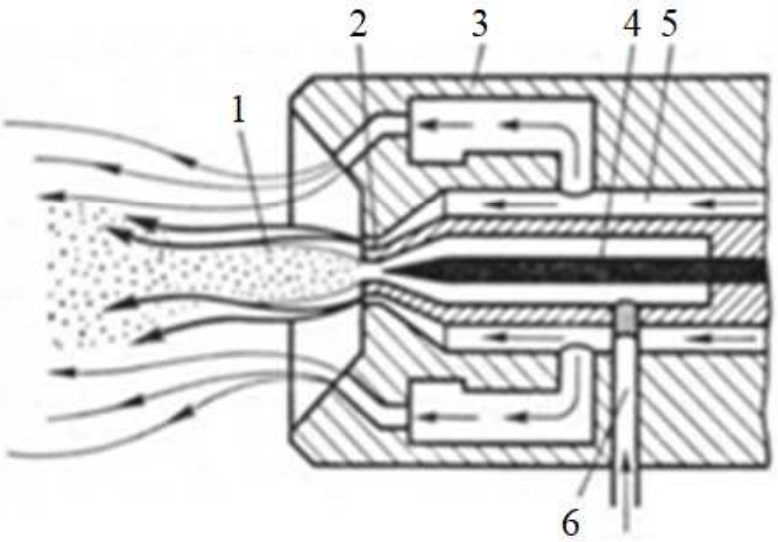
де A – коефіцієнт пропорційності, ν – кінематична в'язкість, ω – кутова частота обертання диску, k – постійна центрифуги, C – концентрація сухої речовини у ФР.

Із збільшенням швидкості центрифугування зменшується не тільки середнє значення товщини ФР, але й її розкид. При досягненні деякого значення числа обертів товщина плівки стає постійною, а розкид мінімальним. Це число обертів називається ***критичним***. Воно відповідає рівновазі відцентрових сил і сил когезії при плівкоутворенні.



•Підкладка фіксується вакуумним затискачем
•Дозатор ~ 5 мл фоторезисту
•Повільне обертання ~ 500 об/хв
•Прискорене обертання ~ 3000…5000 об/хв
•Параметри якості:
– час;
– швидкість;
– товщина;
– однорідність;
– включення та інші дефекти.

Нанесення ФР ***розпиленням*** дає змогу одержувати широкий інтервал товщини шарів, причому підкладка може мати неплоску поверхню. Формування плівки при розпиленні відбувається із осаджених на підкладку дискретних крапель, які зливаються в суцільний шар. ФР наноситься з пневматичного розпилювача (рис.). У розпилювач по трубопроводу подається газ-носій, який в три рази важчий від повітря. В якості газу-носія зазвичай використовують фреон.



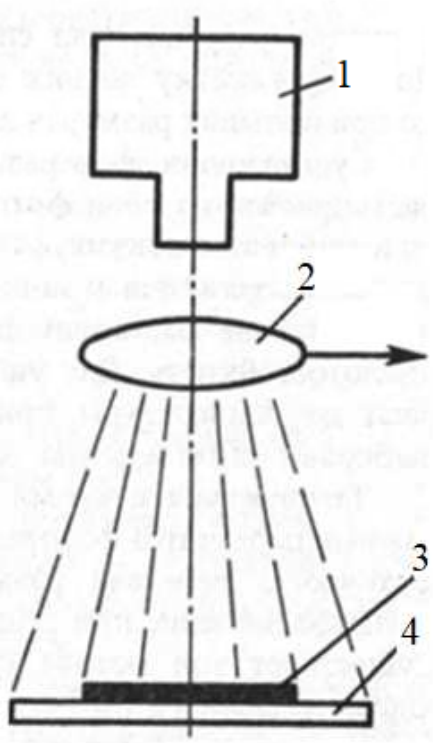
1 – область розрідження; 2 – сопло; 3 – форсунка; 4 – регулювальна голка; 5 – розпилюючий газ; 6 – подача фоторезисту.

У порівнянні з методом центрифугування розпилення ФР має ряд ***переваг***:

- можливість точного контролю товщини покриття;
- рівномірність плівки за товщиною (при товщині 1 … 10 мкм) в межах всієї площі підкладки, тобто відсутність крайового потовщення, що робить метод розпилення особливо ефективним при нанесенні фотошару на прямокутні підкладки;
- мінімум внутрішніх напруг і дефектів в шарі через відсутність відцентрових сил;
- висока адгезія плівки ФР до підкладки.

Параметри шару залежать від тиску і температури повітря, відстані від сопла до підкладки, в’язкості ФР і концентрації сухого продукту, типу розчинника.

При ***електростатичному нанесенні*** (рис.) ФР диспергується за допомогою форсунки, або саме електричне поле подрібнює рідину на дрібні краплини діаметром приблизно 10 мкм. Заряджені краплини прискорюються полем і осаджуються на підкладку. Електростатичне нанесення здійснити важче, ніж просте розпилення, оскільки необхідно додатково враховувати електричні властивості резистів – питомий опір і діелектричні втрати. Наприклад, для того щоб процес електростатичного заряджання був ефективним, ФР повинні володіти питомим опором 10^5 Ом·см.

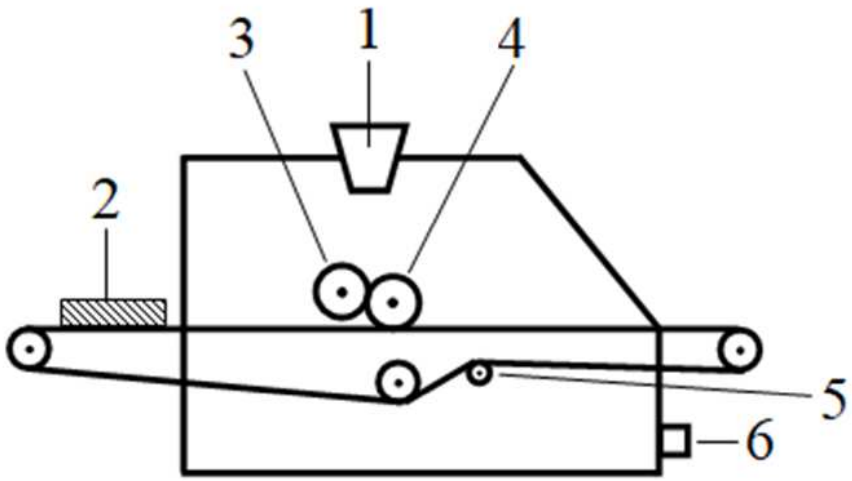


1 – форсунка; 2 – кільцевий електрод; 3 – підкладка; 4 – столик.

В'язкість резистів також слід зменшувати для отримання більш якісної плівки. При напрузі 40 … 45 кВ і відстані між розпилювачем і підкладкою 15 см можна наносити плівки ФР товщиною 0,5 мкм і більше. Основною проблемою є видалення пилюки, яка притягується електростатичним полем.

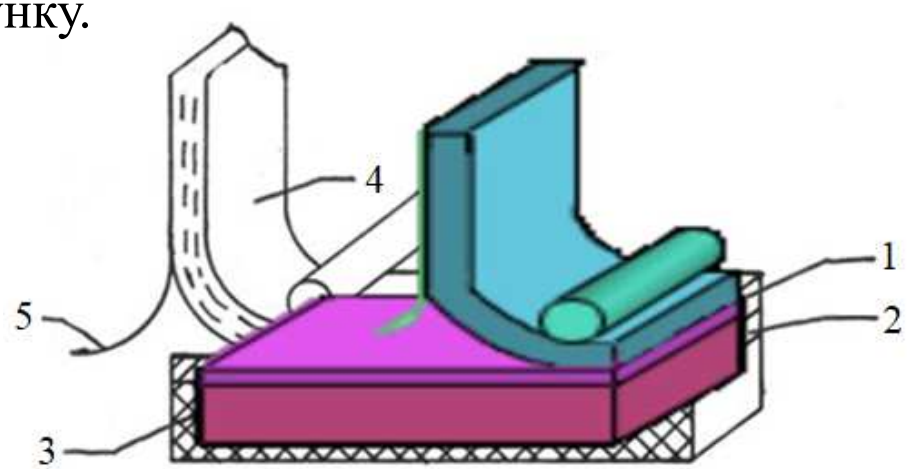
Метод ***поливання*** або ***занурення*** – найпростіший метод покриття, коли підкладку занурюють у ФР і виводять з нього з регульованою швидкістю. Даний метод, який широко використовується у виробництві друкованих плат, не застосовується в технології ІМС через нерівномірність шару за товщиною (клиноподібність), а також неминучості покриття ФР обох сторін підкладки, що приводить до ряду технологічних труднощів в процесі фотолітографії.

Для нанесення ФР використовується також ***валиковий метод***, схема установки якого показана на рис. Конвеєрний тип установки забезпечує рівномірність товщини шару в межах ± 5 %.



1 – дозатор для подачі ФР; 2 – підкладка; 3 – ведучий ролик; 4 – ролик нанесення; 5 – натяжний ролик; 6 – регулювання натягу.

Різновидом валикового методу може бути нанесення сухого плівкового фоторезисту, схема якого показана на рисунку.



1 – плівковий ФР; 2 – мідне покриття; 3 – діелектрична основа; 4 – світлонепроникна лавсанова плівка; 5 – захисна поліетиленова плівка; 6 – валик.

Сушіння фоторезисту

Процес сушіння сприяє остаточному формуванню структури шару фоторезисту. У процесі сушіння з фоторезисту видаляється розчинник і відбуваються складні релаксаційні процеси, які ущільнюють молекулярну структуру шару, зменшують внутрішні напруження і підвищують його адгезію до підкладки.

***Основними режимами сушіння є*:**

- температура сушіння (90…120°С);
- час сушіння (10…30 хв);
- швидкість підвищення і зменшення температури.

За способом підведення тепла розрізняють 3 **види сушіння**:

– конвективне сушіння (в термостаті);

– ІЧ-сушіння;

– НВЧ-сушіння.

Основна вимога при сушінні – рівномірність температури по підкладці і партії підкладок.

Занадто швидке сушіння може призвести до виникнення механічних напруг в плівці. Неякісне сушіння послаблює зчеплення резисту з оксидом, що може призвести до подальшого його відшарування при проявленні. Довготривале сушіння покращує адгезію ФР до оксидів, металів і напівпровідників.

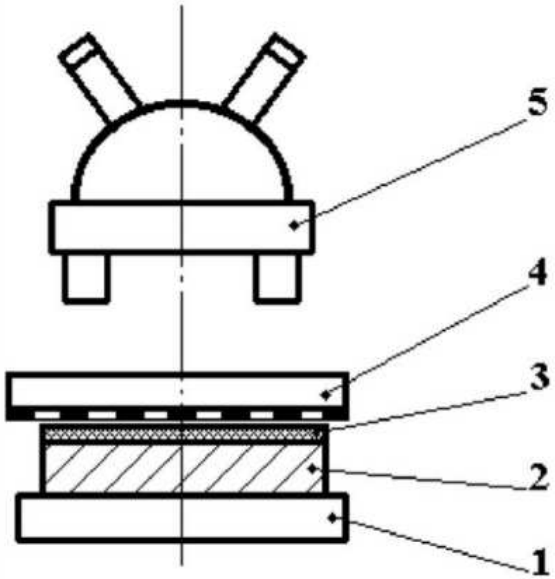
Методи суміщення та експонування

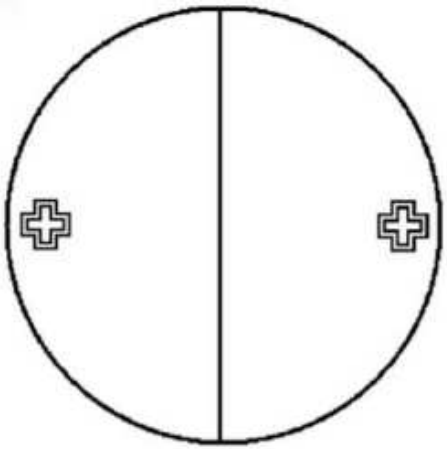
Контактний метод забезпечує можливість одержання елементів з розмірами 2 мкм на полях 100 х 100 ... 200 х 200 мм. На практиці забезпечити щільний контакт та відсутність локальних зазорів на великих площах важко; збільшення ж площі приводить до зменшення можливої роздільної здатності методу.

Зазор при контактуванні двох поверхонь (виключаючи оптичний контакт) носить випадковий характер, тобто має місце неконтрольований зазор, що спричиняє ряд оптичних ефектів. До них відносяться:

- вплив апертури експонуючого пучка на спотворення розмірів елементів;
- відбивання світла між контактними поверхнями;
- дифракція світла на краях елементів;
- розсіювання світла в світлочутливому матеріалі – ФР;
- інтерференція падаючого та відбитого світла в шарі ФР, утворення стоячих хвиль.

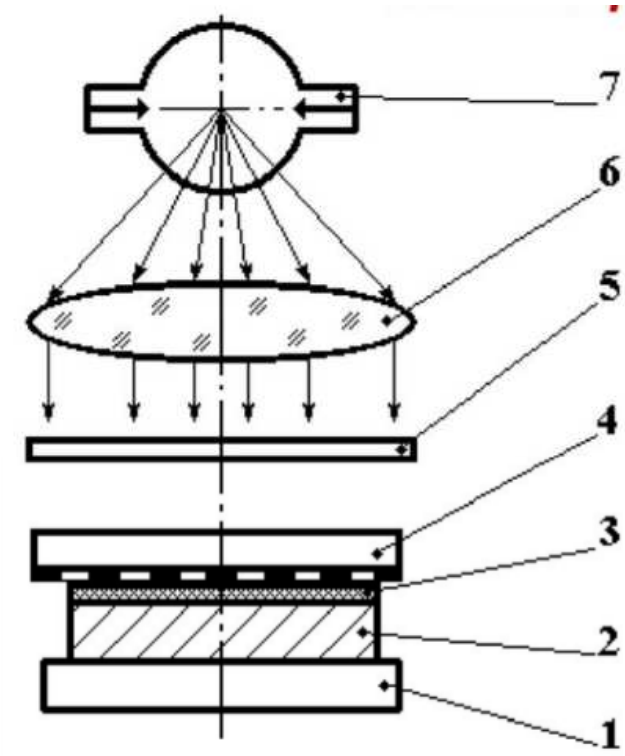
Контактна фотолітографія та схема суміщення





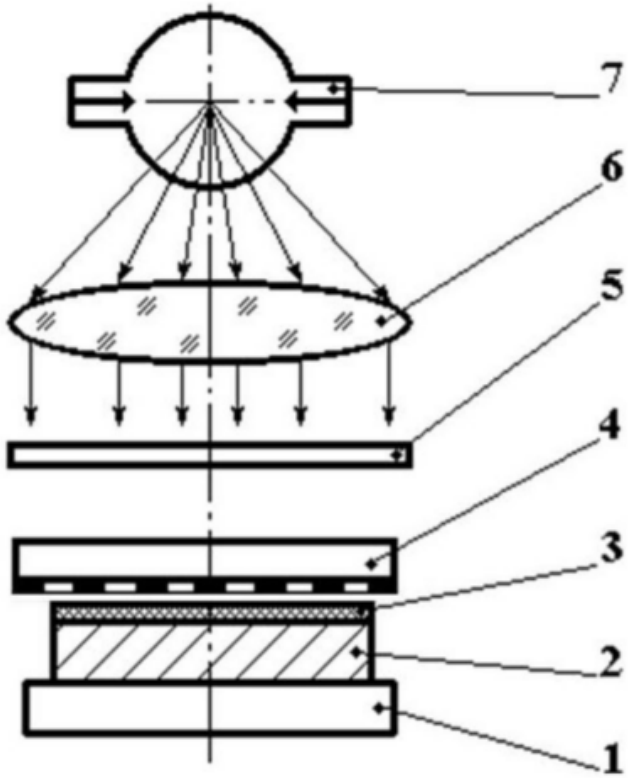
1 – предметний столик; 2 – підкладка;
3 – шар фоторезисту; 4 – фотошаблон;
5 – мікроскоп.

Контактна фотолітографія – схема експонування



1 – предметний столик; 2 – підкладка; 3 – шар фоторезисту; 4 – фотошаблон; 5 – затвор: 6 – конденсор; 7 – джерело світла.

Фотолітографія на мікрозазорі

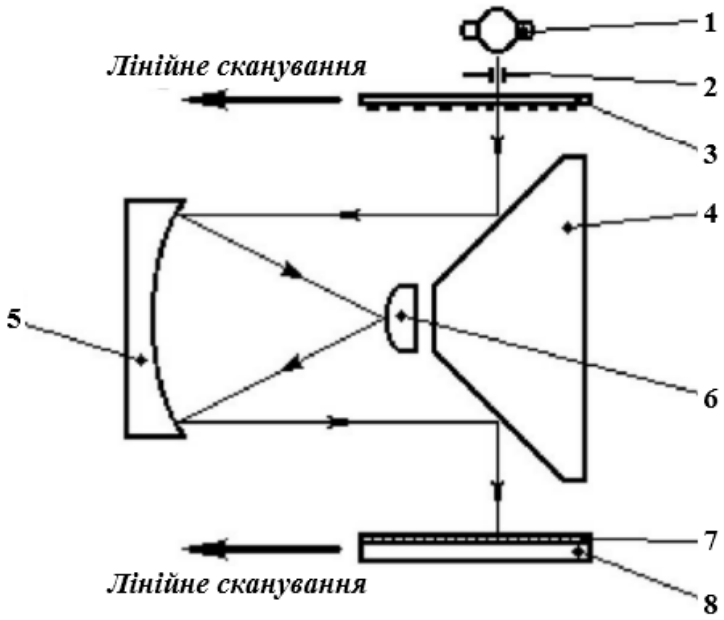


1 – предметний столик; 2 – підкладка; 3 – шар фоторезисту; 4 – фотошаблон; 5 – затвор: 6 – конденсор; 7 – джерело світла.

Проекційний метод використовують для:

- перенесення зображень шляхом одночасного передавання зображення ФШ на всю технологічну площу;
- поелементне (покрокове) експонування зображення зі зменшенням або без зменшення одного й того ж елемента або різних типових елементів по всій площі;
- викреслювання зображення безпосередньо на вкритій ФР технологічній площі тонким ультрафіолетовим променем, керованим комп'ютером.

Схема проекційного експонування зі скануванням

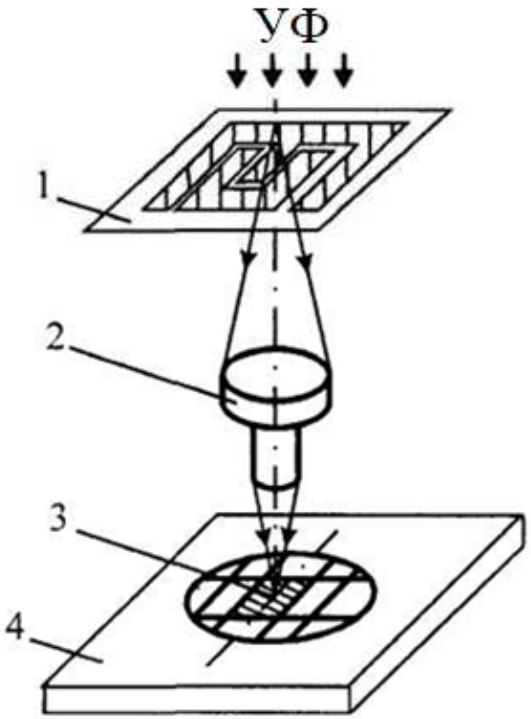


1 – освітлювач; 2 -дугоподібна щілина; 3 – фотошаблон; 4-дзеркало; 5 - увігнуте дзеркало; 6 - опукле дзеркало; 7 – фоторезист; 8 – підкладка.

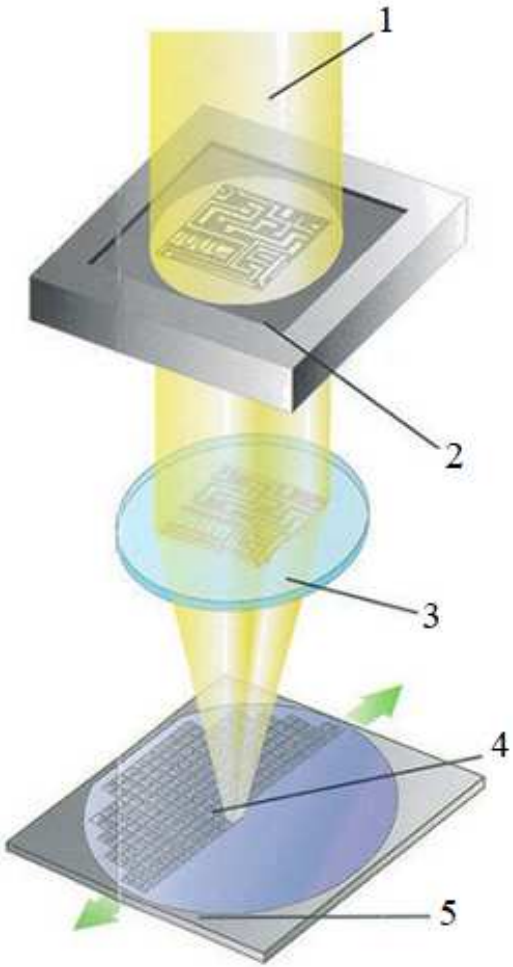
Проекційна фотолітографія без зміни масштабу

Схема проекційного покрокового сканування з одночасними зменшенням та мультиплікацією за двома координатами

Метод полягає в послідовному експонуванні окремих полів зображення, що відповідають ІС (модулям), причому операція мультиплікації зображень по всьому полю проводиться з використанням об’єкта, збільшеного в 5 ... 10 разів, що дає змогу підвищити точність формування зображення.



1 – об’єкт фотошаблону;
2 – об’єктив;
3 – площина зображення;
4 – двохкоординатний стіл.



1 – УФ-випромінювання;
2 – фотошаблон;
3 – фокусуюча лінза;
4 – експоноване зображення;
5 – кремнієва підкладка.

Проявлення фоторезисту

Процес призначений для формування зображення схеми в плівці фоторезисту. При цьому, залежно від типу фоторезисту, видаляються експоновані чи неекспоновані ділянки. У результаті на підкладці залишається захисна маска необхідної конфігурації.

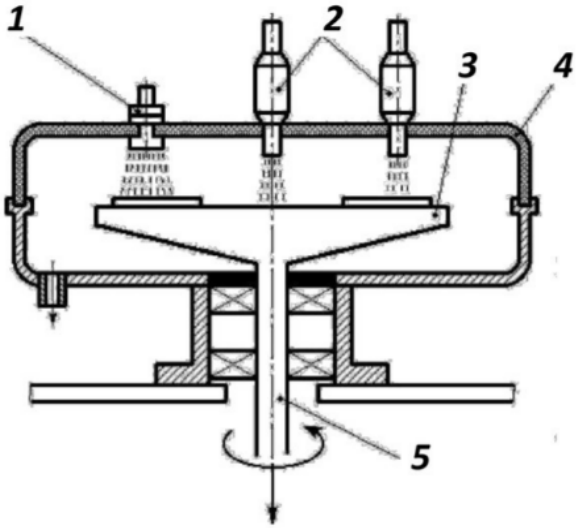
Проявники для негативних фоторезистів – органічні розчинники: толуол, бензол, уайт-спірит, трихлоретилен, хлорбензол та ін.

Проявники для позитивних фоторезистів – слабкі водні та гліцеринові розчини лугів: 0,3…0,6 % розчин КОН, 1…2 % розчин тринатрійфосфату.

Методи прояву фоторезисту:

- пульверизація;
- занурення підкладки;
- поливання підкладки.

Схема проявлення пульверизацією



1 – форсунка сушіння; 2 – пневматичні форсунки проявлення та відмивання; 3 – платформа; 4 – знімна кришка; 5 – ротор.

Задублення

Процес задублення проводять при вищій температурі, ніж сушіння.

Задублення забезпечує:

- підвищення стійкості маски ФР до дії травників;
- підвищує адгезію маски ФР до підкладки.

При задубленні внаслідок впливу температури відбувається остаточна полімеризація фоторезисту, а також затягування (заліковування) дрібних пор, отворів та ненаскрізних дефектів.

Видалення фоторезисту

Для усунення резистивної маски використовують:

- деструкцію полімеру (наприклад, сульфуванням у сірчаній кислоті);
- обробку в органічних розчинниках;
- плазмохімічну, термічну або фототермічну обробку, яка полягає здебільшого в окислювальній деструкції в кисні або газах, що містять кисень.

Хімічна деструкція ФР в сірчаній кислоті приводить до утворення коротких ланцюгів полімеру та сульфованих мономерів. Після обробки в сірчаній кислоті проводиться відмивання водою. Ефективне сульфування відбувається в підігрітій до 160°С концентрованій кислоті або в її суміші з двохромовокислим калієм (хромпіком) або з перекисом водню. Усунення ФР хімічною деструкцією сірчаної кислоти неприпустиме для металізованих підкладок, крім того, нагрівання сірчаної кислоти вище 160°С приводить до утворення плівки сірчистого кремнію, що впливає на процеси окиснення і дифузії.

В основі ***плазмохімічного методу усунення ФР*** лежить обробка в низькотемпературній кисневій плазмі під тиском $5 \cdot 10^2$ Па. В плазмі утворюються активні частинки: атомарний кисень, озон і збуджені молекули кисню. Вміст атомарного кисню, наприклад, може досягати 10 ... 20 %, стільки ж міститься збудженого молекулярного кисню. Під дією активного кисню ФР розкладається. Добавка 1 % азоту дає змогу збільшити швидкість усунення ФР на 20 %, а 1 % водню на 100 % порівняно зі швидкістю усунення в чистій кисневій плазмі.

Шляхи підвищення роздільної здатності фотолітографії

Мінімальні розміри елементів сучасних ІМС, які можна отримати з використанням фотолітографії, становлять 32…65 нм.

При цьому основним методом формування топологічного рисунка на цьому етапі залишається проекційна фотолітографія шляхом покрокової мультиплікації.

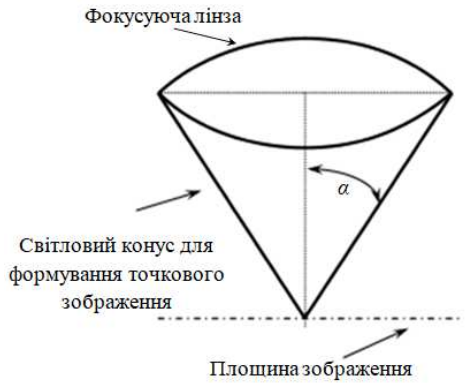
Мінімальний розмір елемента R_{min} при цьому буде задаватися формулою

$$R_{\min} = k\frac{\lambda}{A},$$

де k – сталий множник порядку 0,3…0,8; λ – довжина хвилі УФ-випромінювання, A – числова апертура проекційного об'єктива, яка визначається як

$$A = n \cdot \sin\alpha,$$

де n – коефіцієнт заломлення середовища, α – половина кута розходження променів.



Еволюція джерел УФ-випромінювання

Джерело УФ-випромінювання	Довжина хвилі λ, нм	Мінімальний розмір плями R_{min}, нм
g-лінія Hg	436	311
h-лінія Hg	405	290
i-лінія Hg	365	260
KrF (ексимерний лазер на фториді криптону)	248	175
ArF (ексимерний лазер на фториді аргону)	193	140
F_2 лазер	157	112
Ar_2 лазер	126	90
EUV (extreme ultra violet)	13,5	9,6

Для отримання структур з роздільною здатністю значно нижче 100 нм стає обґрунтованим використання принципово нових способів експонування. Беручи до уваги необхідність розробки високопродуктивних літографічних систем, можна виділити наступні основні напрямки: ***граничний*** або ***екстремальний ультрафіолет*** (extreme UV lithography – EUVL), ***електронна проекційна літографія*** (SCALPEL), *рентгенівська літографія* (X-ray lithography), ***іонна літографія*** (ion beam lithography).

Лекція 5. Дифузія в напівпровідниках та методи її проведення.

1. Загальні поняття про дифузійні процеси.

2. Основні закони дифузії.

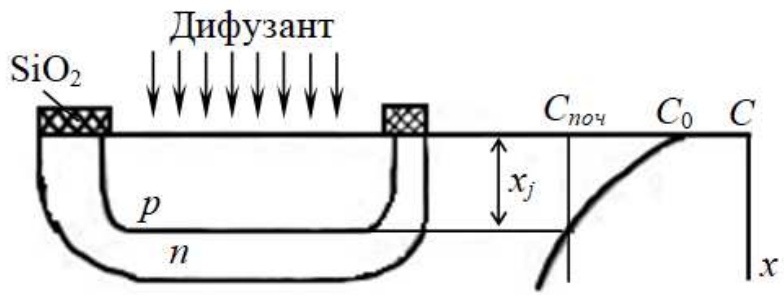
3. Методи проведення дифузії.

1. Загальні поняття про дифузійні процеси

Дифузією називається перенесення атомів речовини (домішки), що обумовлене хаотичним тепловим рухом атомів, який виникає за наявності градієнта концентрації даної речовини, і направлений в бік зменшення цієї концентрації.

Метою дифузії є впровадження атомів легуючого елемента в кристалічну ґратку напівпровідника для утворення області з протилежним щодо вихідного матеріалу типом провідності. Утворена область виявляється обмеженою *p-n*-переходом (рис.).

Концентрація введеної домішки монотонно зменшується у напрямі від поверхні, якою відбувається дифузія, вглиб кристалу. Перехід утворюється на глибині x_j, де концентрація введеної домішки виявляється рівною початковій концентрації домішки у напівпровіднику $C_{поч}$.



Кількість домішки, що вводиться, повинна:

- компенсувати вплив домішки у вихідному матеріалі;
- створювати надлишок домішки для забезпечення провідності протилежного типу.

Значення провідності дифузійної області визначається концентрацією надлишкової (некомпенсованої домішки).

Особливості формування конфігурації дифузійних областей

1. Розміри дифузійних областей у плані визначаються розмірами вікна в шарі окислу кремнію (оскільки швидкість дифузії SiO_2 на кілька порядків нижче, ніж у кремнії);

2. Дифузія домішки відбувається ізотропно, тобто бічні стінки p-n-переходу завжди розташовані під шаром оксиду, а розміри дифузійних областей більші за розміри вікна по всьому периметру.

3. Зміщення p-n-переходу за рахунок бічної дифузії приймають рівним глибині дифузійної області, що враховують при проектуванні шаблонів.

Терміни та визначення

Дифузія в напівпровідниках – процес послідовного переміщення атомів домішки в кристалічній ґратці, обумовлений тепловим рухом.

У напівпровідниках існує два види дифузії:

самодифузія – дифузія в кристалі, що знаходиться в стані хімічної рівноваги (однорідний хімічний склад та розподіл власних дефектів);

хімічна дифузія – дифузія в умовах, коли градієнти хімічних потенціалів викликають появу результуючих хімічних потоків.

Дифузія у технології ІМС

Для формування *p*-*n*-переходів використовується ***хімічна*** дифузія домішкових (розчинених) атомів, які вводяться в кристалічну решітку для зміни її електрофізичних властивостей. Переміщення домішки в ґратці відбувається внаслідок послідовних стрибків у трьох напрямках. За наявності градієнта концентрації власних або домішкових атомів точкові дефекти (атом у міжвузлі або вакансії) впливають на їх дифузію.

Модель дифузії

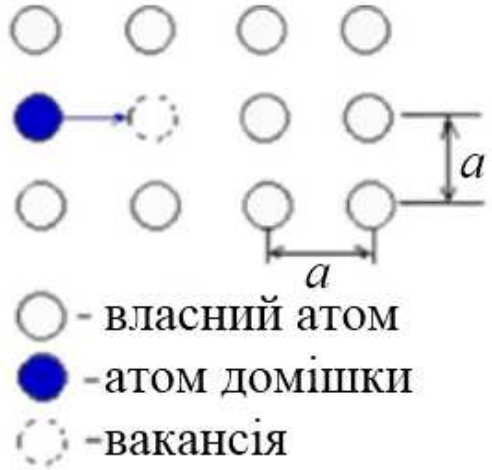
При підвищеній температурі атоми у вузлах кристалічної ґратки коливаються поблизу положення рівноваги. Переміщення домішки у ґратах відбувається за допомогою послідовних стрибків, що здійснюються у трьох напрямках.

Основні механізми дифузії:

- вакансійний;
- міжвузловий;
- естафетний;
- краудіонний;
- дисоціативний.

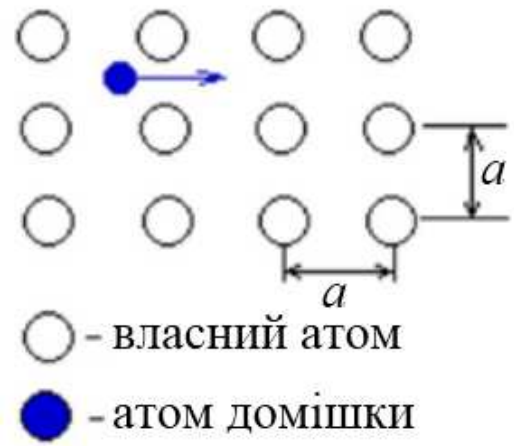
Дифузія по вакансіях

Механізм дифузії, при якому мігруючий атом (домішковий або власний) переміщається на місце вакансії, а на його місці у вузлі кристалічної ґратки утворюється нова вакансія (рис.).



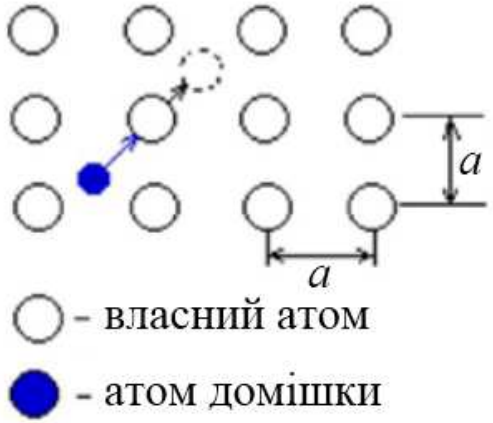
Дифузія по міжвузлям

Даний механізм супроводжується переходом мігруючого атома (як правило домішкового) з одного міжвузля до іншого без його локалізації у вузлах кристалічної ґратки (рис.).



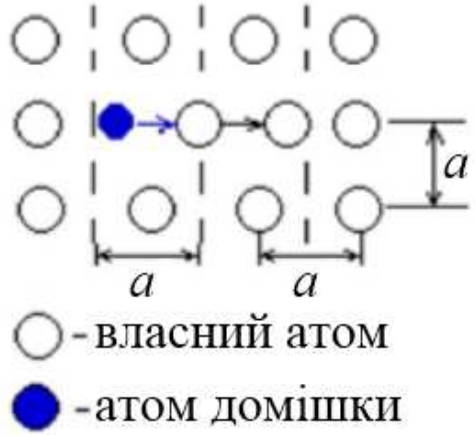
Естафетний механізм

На відміну від міжвузлового механізму дифузії, домішкові атоми впроваджуються у вузли кристалічних ґратки, витісняючи при цьому свої власні атоми в міжвузловий простір (рис.).



Краудіонний механізм дифузії

Цей механізм тісно пов'язаний з естафетним. При цьому міжвузловий атом, розташований посередині між двома вузлами решітки, переміщається у напрямку одного з них, зміщуючи його із положення у вузлі ґратки. Витіснений атом стає міжвузловим і займає проміжне положення у ґратці (рис.).



Дисоціативний механізм дифузії

Даний механізм пов'язаний з розпадом комплексів молекул і дифузією складових їх компонентів (атомів або іонів) в кристалічній гратці.

2. Основні закони дифузії

Загалом дифузія анізотропна, однак у кубічній решітці внаслідок симетрії вона ізотропна. Процеси ізотропної дифузії описуються за допомогою коефіцієнта дифузії D, який є скалярною величиною і визначається з першого закону Фіка.

У зв'язку з малою товщиною дифузійних областей порівняно з розмірами в плані задачу дифузії розглядають як одномірну. Для одномірного випадку ***перший закон Фіка*** має вигляд:

$$j = D\frac{\partial N(x,t)}{\partial x},$$

де j – густина потоку атомів або дефектів речовини; D – коефіцієнт дифузії; N – концентрація атомів або дефектів речовини; x – вісь координат, що збігається з напрямком потоку речовини; t – час.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії описується ***рівнянням Арреніуса***:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

де D_0 – стала величина в межах сотень градусів, при яких здійснюється дифузія; E_a – енергія активації для стрибка атома; k – постійна Больцмана; T – температура дифузії.

Дифузійні параметри різних елементів у кремнії

Елемент	D при 1200°C, м²/с	$D_0 \cdot 10^{-4}$, м²/с	$E_a \cdot 10^{-19}$, Дж	Тип провідності
B	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$	5…10,5	5,6…5,92	*p*
Al	$1{,}5 \cdot 10^{-15}$	4,8…8	5,28	*p*
Ga	$(2{,}5\ldots4{,}1) \cdot 10^{-16}$	3,6	5,6…6,56	*p*
In	$8{,}3 \cdot 10^{-17}$	16,0	6,24	*p*
P	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$	10,5	5,92	*n*
As	$2{,}7 \cdot 10^{-17}$	0,32	5,76	*n*
Sb	$2{,}2 \cdot 10^{-17}$	5,6	6,24	*n*

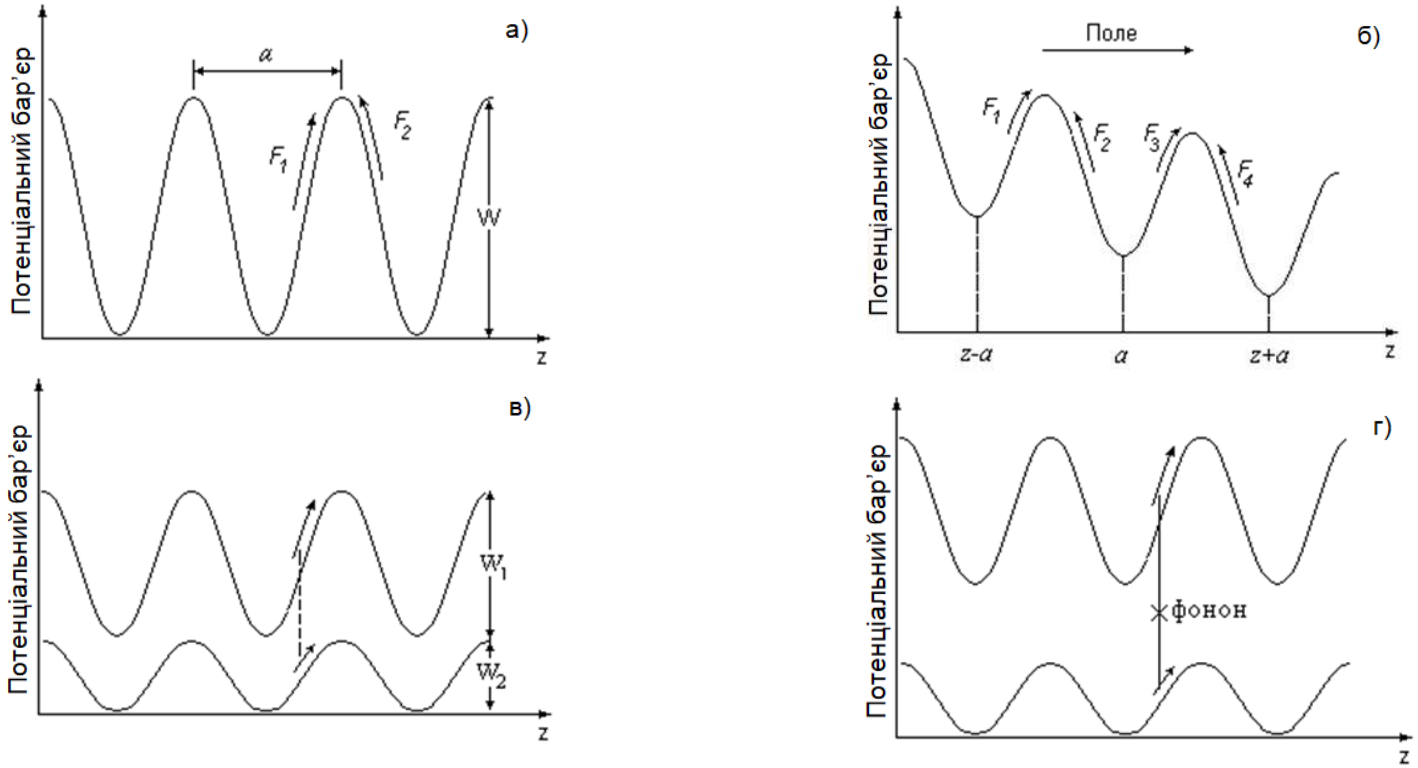
Зміна концентрації розчиненої речовини з часом при одномірній дифузії визначається ***другим законом Фіка***:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial N}{\partial x} \right).$$

При дифузії на невелику глибину з відносно низькою концентрацією домішки коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації, тому попереднє рівняння можна записати:

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

Переміщення атомів речовини (домішки) в ґратці кристала відбувається стрибками. Ці стрибки відбуваються в трьох вимірах, і сумарний потік визначається статистичним усередненням за певний період часу. Механізм стрибків полягає в наступному. Атоми в кристалі утворюють послідовність потенціальних бар'єрів (рис. а), що перешкоджають переміщенню домішок. Висота потенціальних бар'єрів для більшості матеріалів має порядок 1 еВ, відстань між сусідніми потенціальними бар'єрами одного порядку з постійною ґратки, тобто лежить в інтервалі 0,10…3 нм.



а – термостимульована дифузія; б – дифузія, стимульована полем (електричним, механічних напруг); в – дифузія по двом каналам (дисоціативна, стимульована іонізацією); г – дифузія, стимульована вивільненням енергії (фотон, фонон).

При виготовленні ІМС дифузія домішки в певну область напівпровідникової пластини здійснюється в два етапи:

1) ***дифузія з поверхневого джерела нескінченної потужності*** – стадія **загонки** домішки;

2) ***дифузія із поверхневого джерела обмеженої потужності*** – стадія **розгонки** домішки.

Дифузія з поверхневого джерела нескінченної потужності

Стадія загонки домішки забезпечує постійність поверхневої концентрації C_0. Початкові і граничні умови для розв'язання диференціального рівняння дифузії мають вигляд:

$$C_{z,t} = 0 \quad \text{при} \quad t = 0,$$
$$C_{0,t} = C_0 \quad \text{при} \quad t = 0 \text{ і } z = 0.$$

За цих умов розподіл концентрації домішки за глибиною дифузійного шару у момент часу t описується виразом:

$$C_{z,t} = C_0 \, erfc \frac{z}{2\sqrt{Dt}},$$

Кількість введеної домішки (доза):

$$Q = \int_0^t j \, dt = 2C_0 \sqrt{Dt/\pi}.$$

де $erfc\,(z)$ – **функція доповнення помилок до 1**:

$$erfc(z) = 1 - erf(z).$$

У разі двохстадійної дифузії в слаболегований напівпровідник однієї і тієї ж домішки розподіл має вигляд:

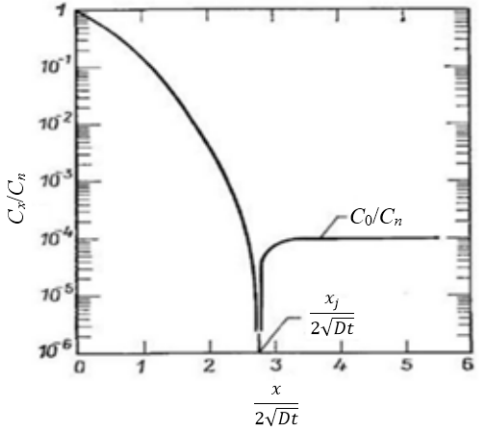
$$C_{z,t} = C_{01}\, erfc \frac{z}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2}} + \left(C_{02} - C_{01}\right) erfc \frac{z}{2\sqrt{D_2 t_2}},$$

де $C_{01,} D_1$, t_1 і C_{02}, D_2, t_2 відносяться відповідно до першої і другої стадій дифузії.

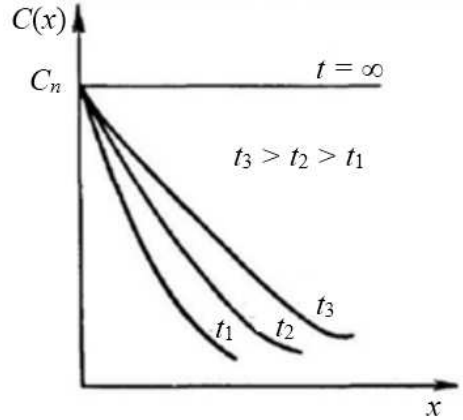
При одностадійній дифузії домішки в напівпровідник з протилежним типом провідності, тобто при формуванні *p–n*-переходу, положення *p–n*-переходу визначається точкою інверсії типу провідності:

$$erfc \frac{z}{2\sqrt{Dt}} = \frac{C_n}{C_0},$$

де C_n – концентрація домішки в вихідному напівпровіднику.



Нормований розподіл функції доповнення помилок до 1



Розподіл домішки при дифузії з нескінченного джерела

Дифузія з поверхневого джерела скінченної потужності

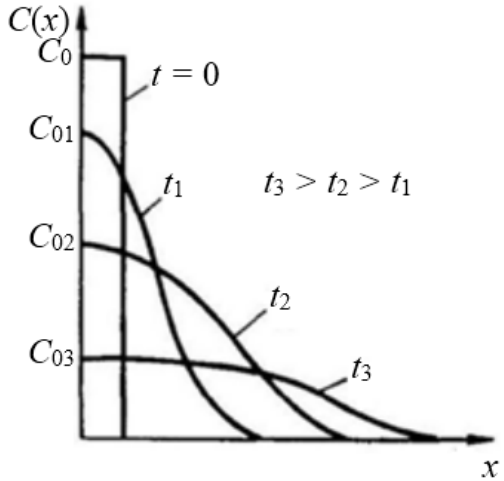
Якщо в початковий момент процесу легуюча домішка зосереджена на поверхні напівпровідника в зникаюче тонкому шарі, її концентрація рівна Q, а її притік ззовні відсутній, то початкові і граничні умови можна записати таким чином:

при $t = 0$ і $z > 0$ $C_{z,t} = 0$;

при $t > 0$ і $z \to 0$ $C_{z,t} = 0$;

при $z = 0$ і $0 \le t \le \infty$ $\dfrac{dC}{dz} = 0$;

при $0 \le t \le \infty$ $\displaystyle\int_0^\infty C_{z,t}\, dz = Q.$



Розподіл домішки при дифузії з обмеженого джерела

У цьому випадку при розв'язанні рівняння дифузії розподіл концентрації домішки отримується у вигляді **функції Гауса**:

$$C_{z,t} = C_0 \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right), \qquad C_0 = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}}.$$

При дифузії домішки із поверхневого джерела обмеженої потужності в напівпровідник з протилежним типом провідності, положення *p–n*-переходу можна розрахувати за формулою:

$$z_j = 2\sqrt{Dt}\sqrt{\ln\frac{C_0}{C_n}}.$$

Фактори, які впливають на коефіцієнт дифузії

- температура процесу (згідно рівняння Арреніуса);
- механічні напруги і як наслідок підвищена концентрація дислокацій (вздовж дислокацій дифузія домішки проходить в декілька разів швидше, ніж в бездефектному кристалі);
- концентрація дифундуючої домішки;
- концентрація фонової домішки;
- атмосфера, в якій проводиться дифузія домішки;
- орієнтація кристалу.

Особливості застосування чистих легуючих елементів

Використовувати чисті легуючі елементи як джерела домішки в процесі дифузії важко:

- бор є тугоплавким елементом і при температурі дифузії має дуже малу пружність пари;

- фосфор при нагріванні легко спалахує;

- миш'як – високотоксичний.

Способи дифузійного легування

Як джерела домішки застосовують різні сполуки, які називаються дифузантами (ангідриди, галогеніди, гідриди легуючого елемента).

За способом нанесення дифузанту процеси розрізняють:

1. Нанесення дифузанту на пластини в процесі дифузії (зовнішнє джерело):

- тверде джерело;
- рідке джерело;
- газоподібне джерело.

2. Нанесення дифузанту на пластини кремнію до дифузії (домішкові покриття).

Дифузія із плівок, які наносяться на поверхню напівпровідника

1. Плівки металів (наприклад, Au чи Al), нанесені методом термічного випаровування. Товщина плівок визначається необхідною кількістю домішок, яка повинна бути внесена в напівпровідник.

2. Шари легованого оксиду кремнію чи легованого полікремнію.

3. Плівки фоторезистів-дифузантів. У цих плівках звичайними методами фотолітографії можна сформувати рисунок областей, які піддаються легуванню.

3. Методи проведення дифузії

Параметри дифузійного шару визначаються видом легуючої домішки та її концентрацією. Технологічно складним є відтворюване одержання поверхневих концентрацій домішок нижче 10^{18} см $^{-3}$ при збереженні високої міри однорідності поверхні, особливо на пластинах великого діаметра. Для одержання відтворюваної та регульованої поверхневої концентрації домішки в напівпровідниковій пластині використовують:

- нанесення дифузанту на пластини в ході дифузії (зовнішнє джерело), при цьому розробляються методи регулювання вмісту сполуки домішки в атмосфері, яка оточує напівпровідникові пластини під час дифузії;
- нанесення дифузанту на пластини кремнію до дифузії, тут роль грає регулювання кількості домішки, що наноситься на пластини перед дифузією і забезпечення однорідності їх поверхні.

Основною вимогою дифузійної системи є доставка дифундуючої домішки до поверхні підкладки і проведення дифузії при певній температурі впродовж певного часу.

Необхідно, щоб система задовольняла наступним ***вимогам***:

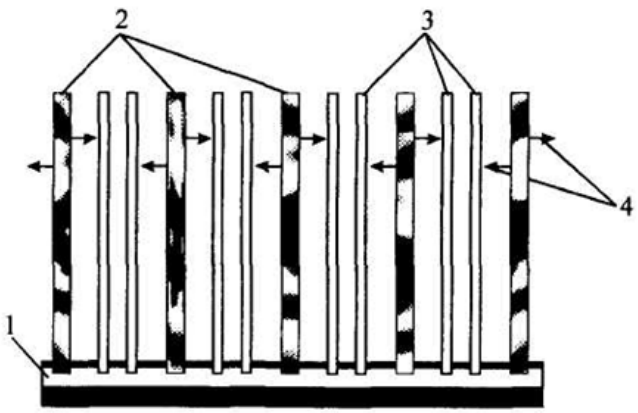
а) можливість регулювання поверхневої концентрації домішки;

б) відсутність порушень поверхні підкладки при дифузії;

в) можливість проведення процесу одночасно на великій кількості пластин.

Тверді джерела домішки

Тверді джерела мають вигляд: порошку (поміщаються в реактор у тиглях з кварцу, алунду, платини); дисків (тверді планарні джерела ТПД), вирізаних з матеріалу, який містить домішку, як правило, в зв'язаному вигляді (встановлюються у вигляді човників, паралельно до розміщених вертикально кремнієвих пластин) (рис.).



Розташування твердих планарних джерел у кварцовому човнику: 1 – човник, 2 – джерела; 3 – кремнієві пластини; 4 – речовина, що випаровується.

Акцепторні ТПД

Такі джерела являють собою кремнієву пластину з нанесеним шаром B_2O_3 або пластину нітриду бору, оброблену в сухому кисні при температурі 1200°С:

$$4BN + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3 + 2N_2.$$

Донорні ТПД

Прикладом таких джерел може бути пластина метафосфату алюмінію, який у діапазоні температур 700 – 1200°С розкладається за реакцією:

$$Al(PO_3)_3 \rightarrow AlPO_4 + P_2O_5.$$

Методи проведення дифузії

1. Дифузія в запаяній ампулі (закритій трубі).
2. Дифузія у вакуумі.
3. Дифузія в замкнутому об’ємі (бокс-метод).
4. Метод відкритої труби.

Дифузія в запаяній ампулі (закритій трубі).

У даному випадку процес дифузії здійснюється в запаяній і відкачаній кварцовій ампулі (рис.). Після дифузії ампула відкривається. Така система вільна від забруднень.

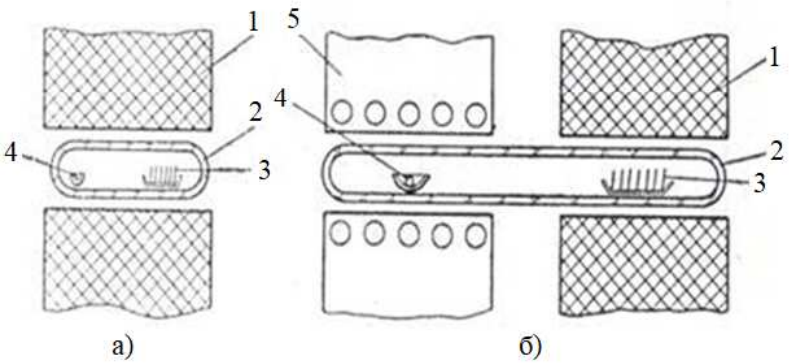


Схема установок для процесів дифузії домішок у кремній у закритому об’ємі: а - дифузія бору, б - дифузія фосфору.
1 – силітова високотемпературна піч; 2 - кварцова запаяна ампула; 3 – пластини кремнію; 4 - човник з дифузантом; 5 – низькотемпературна піч.

У системі запаяної ампули відбувається термічне випаровування джерела дифузанта, перенесення у газовій фазі, адсорбція атомів домішки на поверхні напівпровідника та стінках і дифузія домішки в підкладку. Залишковий чи остаточний тиск газу в ампулі повинен приблизно дорівнювати $1{,}33 \cdot 10^2$ Па. При значенні тиску більше $1{,}33 \cdot 10^3$ Па обмежується перенесення дифузанту передусім за рахунок покриття поверхні сторонніми атомами, а при тиску менше 1,33 Па довжина вільного пробігу для дифузійної домішки перевищує розміри ампули, що приводить до неглибокої дифузії.

Джерелами домішки для дифузії в ампулах можуть бути як гази, так і рідкі та тверді тіла.

Для дифузії ***бору*** придатними джерелами є трифтористий бор BP_3, триокис бору B_2O_3.

При дифузії ***фосфору*** зовнішнім джерелом може бути елементарний червоний фосфор, п'ятиокис фосфору P_2O_5, трихлористий фосфор PCl_3 або фосфін PH_3. Можна також використовувати подрібнений у порошок кремній або SiO_2, який містить достатню кількість домішки, фосфід кремнію.

Недоліки методу дифузії у запаяній ампулі полягають у наступному:

1) неможливість роздільного керування поверхневою концентрацією та температурою дифузії;

2) порівняно низька продуктивність і велика витрата дорогого плавленого кварцу, оскільки після кожного процесу дифузії ампула розбивається для вилучення пластин кремнію.

Дифузія в запаяних ампулах не знайшла широкого застосування через низьку продуктивність і недостатню відтворюваність результатів.

Дифузія у вакуумі

Метод аналогічний методу запаяної ампули, однак ампула з кварцового скла не відпаюється від вакуумної системи.

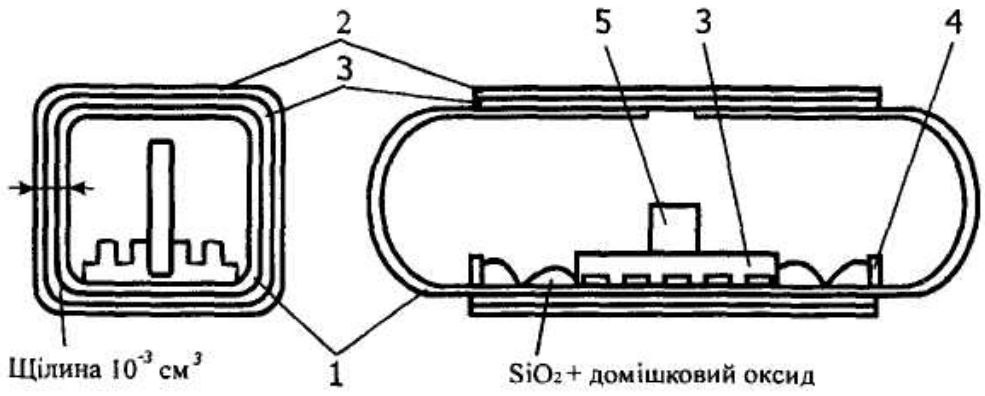
Зовнішнім джерелом у випадку дифузії домішки *p*-типу за таким методом може служити елементарний бор, змішаний з порошком SiO_2, або порошок борного ангідриду B_2O_3. Тиск у реакторі становить $1{,}33...1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па.

Дифузію проводять також з неперервних потоків газу із заданим тиском пари домішки, які вводяться в газову камеру.

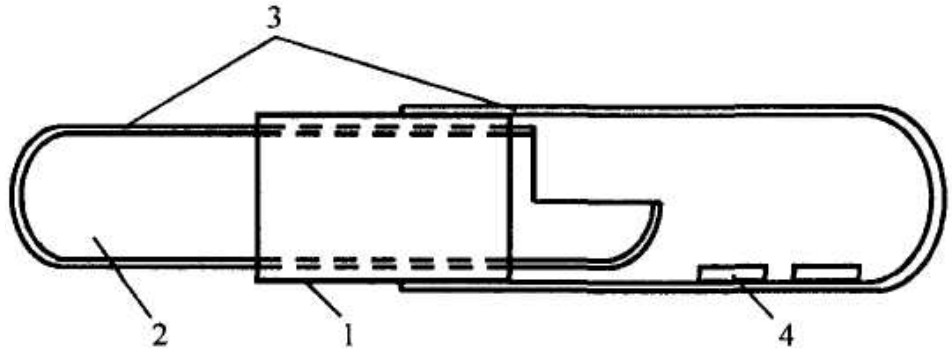
Дифузія в замкнутому об'ємі (бокс-метод).

В основі методу лежить припущення, що між оксидом на поверхні пластини кремнію і оксидом SiO_2, який знаходиться поряд з ним і змішаний з домішками, виникає стехіометрична рівновага при нагріванні їх у замкнутому об'ємі (боксі). При випаровуванні домішки попадають в атмосферу боксу і потім адсорбуються на поверхні кремнію до того часу, доки вміст домішок у цьому оксиді не буде дорівнювати їх вмісту в суміші. Оксид на поверхні кремнію стає джерелом домішок, що дифундують у кремній.

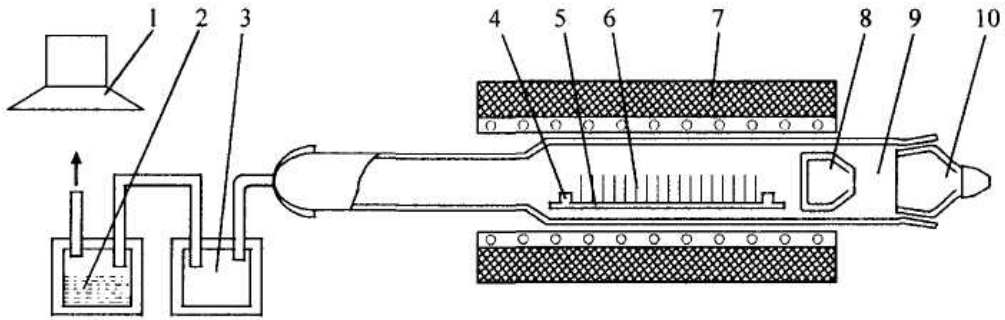
Бокс для проведення дифузії парів повинен бути закритим достатньо щільно, щоб не було великої втрати пари домішки, однак при цьому він повинен бути негерметичним, щоб забезпечити усунення вологи і надходження кисню, оскільки утворення оксиду є важливим моментом для дифузії цього типу. Процес супроводжується коливанням швидкості витоку, яке змінює параметри дифузійного шару. Установки для проведення дифузії в замкнутому боксі зображені на рисунках.



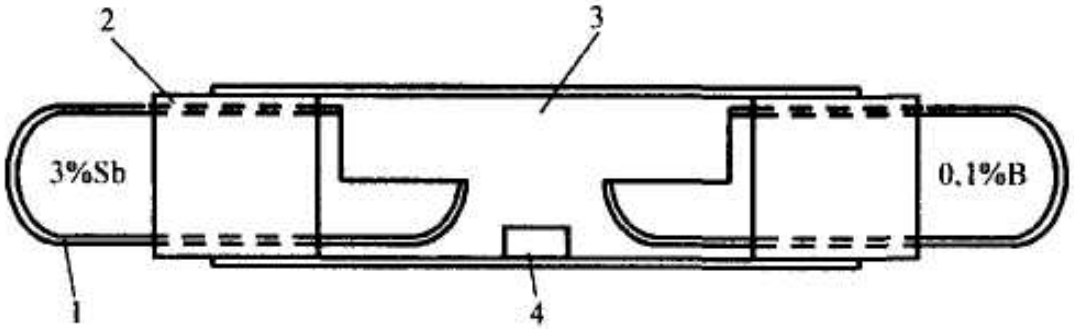
Кварцовий реактор для дифузії за бокс-методом:
1 – реактор; 2 – кварцове скло; 3 – платинова смужка; 4 – платиновий човник; 5 – кремнієва підставка; 6 – кремнієва пластина.



Кварцовий реактор для дифузії за бокс-методом конструкції Терстона:
1 – платинова фольга; 2 – речовина джерела; 3 – реактор; 4 – зразок.



Кварцовий реактор для дифузії за бокс-методом з кварцовою кришкою:
1 – витяжка; 2 – уловлювач з розчином; 3 – вільний уловлювач; 4 – випарники з джерелом домішки; 5 – човник; 6 – кремнієві пластини; 7 – нагрівач пічки; 8 – заглушка; 9 – реактор; 10 – кришка.



Кварцовий реактор для проведення одночасної дифузії сурми та бору за бокс-методом:
1, 3 – кварцове скло; 2 – платинова фольга; 4 – кремнієвий зразок.

При проведенні дифузії бокс-методом частіше використовуються ті сполуки, які при температурі дифузії стають рідкими, оскільки при цьому покращується відтворюваність і однорідність дифузії.

При дифузії фосфору, бору, сурми, як правило, частіше працюють у тій області, де поверхнева концентрація визначається граничною розчинністю, а не потужністю джерела.

Для дифузії бору джерелом служить окис бору B_2O_3 або борна кислота H_3BO_6, яка поміщається в спеціальний алундовий тигель.

Для дифузії фосфору використовуються P_2O_5 та суміш P_2O_5 і CaO як високолеговане рідке джерело. Точка плавлення технологічної суміші (93% P_2O_5, 75% CaO) становить близько 500°C.

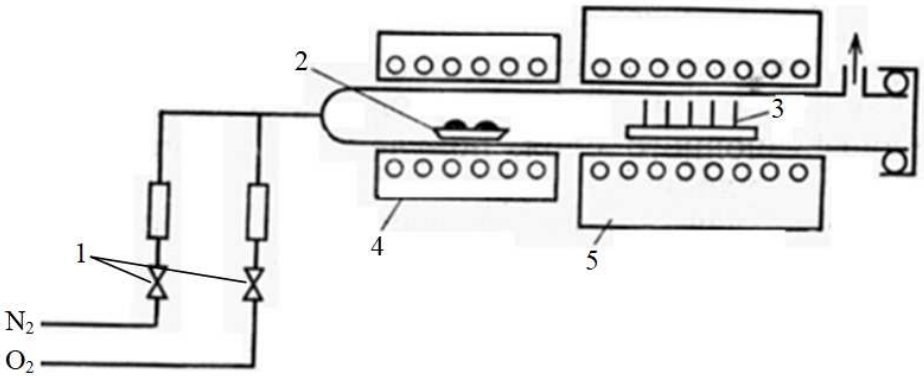
Крім того, за допомогою бокс-методу для проведення дифузії двох домішок у протилежних кінцях ампули з кварцового скла вміщують пластини, які містять 3% Sb і 0,1% B, а в центрі – кремнієві (рис.). При відповідній комбінації часу і температури можна одержати на підкладці *n*-типу *n–p–n*-структуру.

Методи дифузії в боксах забезпечують розкид не більше ± 10...20 % за бором (при R_s = 20...30 Ом/□) і ± 3...10 % за фосфором (при R_s = 1...5 Ом/□).

Методи відкритої труби

Підкладка вміщується в відкриту трубу з кварцу. Для кожної домішки використовують свою трубу і човник, щоб уникнути забруднень різними домішками. Пластини вводяться в трубу з одного кінця, а з другого подаються гази і домішка. Вихідний кінець труби сполучається з атмосферою. Труба розміщена вздовж осі одного або двох нагрівників. Кремнієві пластини звичайно розміщуються у високотемпературній частині труби; якщо використовується зовнішнє джерело, то воно розміщується ближче до входу газу.

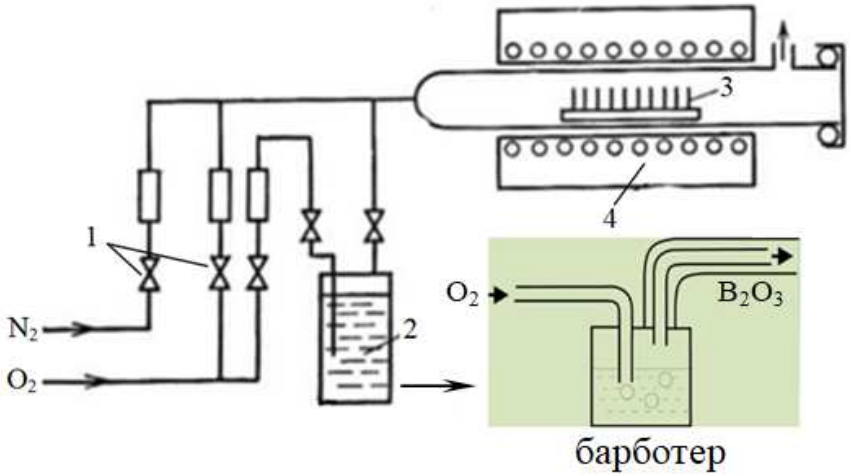
а) Тверде джерело. При використанні зовнішніх джерел у човник з платини, алунду або кварцу завантажується джерело домішки і він вміщується з боку надходження газу-носія, перед човником з пластинами кремнію (рис.).



Дифузійна система твердого джерела:
1 – ротаметр; 2 – платиновий човник з джерелом; 3 – пластини; 4 – зона джерела; 5 – зона дифузії..

У процесі дифузії газ-носій переносить пару від джерела до поверхні пластини. Для ізоляції джерела його потрібно пересунути в холоднішу зону печі. Однорідність легування значною мірою залежить від тиску пари в джерелі. Щоб регулювати тиск пари, джерело встановлюють при нижчій температурі, ніж температура дифузії. Для цього використовують двохзонну піч. Однак часто джерела і пластини розміщують при однаковій температурі. Цей метод дає змогу одержувати низькі концентрації в одностадійному процесі, відпадає необхідність стадій загінки і розгонки домішки. Альтернативним методом є метод іонного легування.

б) Рідке джерело. Газ-носій продувається через рідину – джерело домішки і переносить пару від джерела до поверхні. Якщо наносити цей газ парою домішки, то концентрація домішки в кремнії не буде залежати від потоку газу. Поверхнева концентрація передусім залежить від температури рідкого джерела і дифузійної системи (рис.). Вміст пари домішки в реакторі встановлюють регулюванням потоку газів через змішувач. Рідкими джерелами можуть бути галогени (BCl_3, BBr_3, PCl_3), які одночасно зменшують забруднення системи важкими металами і сприяють формуванню бездефектних областей, які містять активні елементи. Однак при цьому можливе локальне розчинення напівпровідника, при якому його поверхня стає матовою.

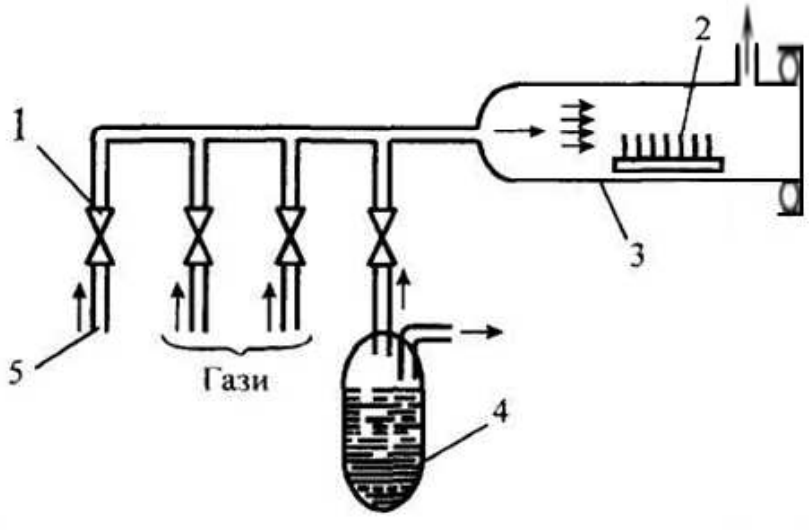


Дифузійна система рідкого джерела: 1 – ротаметр; 2 – рідке джерело; 3 – пластини в човнику; 4 – нагрівник.

Утворені в процесі дифузії фосфору плівки фосфорно-силікатного скла (ФСС) є хорошим засобом гетерування домішок у напівпровідниковій технології. При температурі осадження ФСС утворюються індуковані дифузійні напруження попереду фронту дифузії. Ця область служить стоком для металічних домішок. Крім того, ФСС служить постійною пасткою для цих забруднень, так що вони не переходять у розчин під час охолодження.

Однорідність і відтворюваність легування в робочій зоні дифузійної печі визначаються при постійній температурі розподілом у ній тиску пари утвореного окислу домішки.

в) Газоподібне джерело. Дифузійна система нагадує систему для рідкого джерела з тією відмінністю, що джерелом дифузанту служить не потік газу-носія, який проходить через рідке джерело, а балон з сумішшю PH_3 (або B_2H_6) та інертного газу, наприклад, аргону (рис.). Газом-носієм може бути азот у суміші з киснем. У цьому методі спостерігається збільшення поверхневого опору в напрямку протікання газу, однак він дає змогу одержати малий розкид поверхневого опору в широкому інтервалі поверхневих концентрацій. При дуже малому вмісті кисню в газовій суміші можуть утворюватися плівки, які важко усунути.



Дифузійна система газоподібного джерела: 1 – ротаметр; 2 – пластини в човнику; 3 – кварцова труба; 4 – хімічна пастка; 5 – газоподібне джерело.

Особливості дифузії з газоподібних джерел:

- метод характеризується високою технологічністю, відтворюваністю та легкістю управління концентрацією домішки;
- недоліком методу є висока токсичність гідридів, що вимагає ретельної герметизації елементів установки, збирання продуктів реакції на виході, контролю виробничої атмосфери.

Наприклад, ГДК (мг/м^3) диборану (B_2H_6) – 0,5, фосфіну (PH_3) – 0,1, арсину (AsH_3) – 0,3, стибіну (SbH_3) – 0,05.

Особливості роботи реактора при дифузії із зовнішнього джерела

- дифузія проводиться у кварцовій трубі, яка нагрівається резистивно;
- у зоні дифузії довжиною 40…60 см підтримується температура до 1250°С з точністю ± 0,25…0,5°С;
- при температурах більше 1200°С як матеріал реактора бажано використовувати замість кварцу карбід кремнію (SiC).

Подача дифузанту

Для насичення парами дифузанту транспортуючий газ (N_2, Ar) пропускається над рідиною чи через барботер.

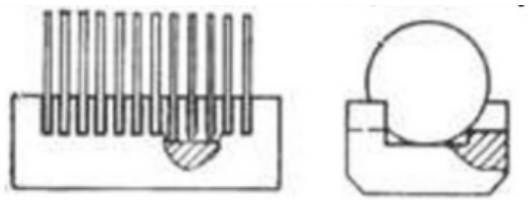
Джерело дифузанту, як правило, поміщають у термостат. Витрата транспортного газу становить 0,5…1,5 л/год.

При постійній витраті транспортуючого газу концентрація дифузанту в ньому регулюється температурою джерела.

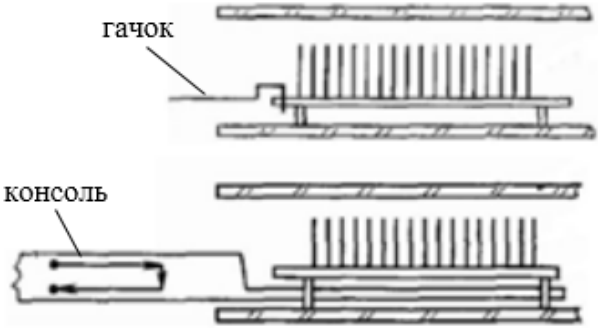
При необхідності окислення кремнію кисень подають у суміші з транспортним газом.

Завантаження - вивантаження пластин

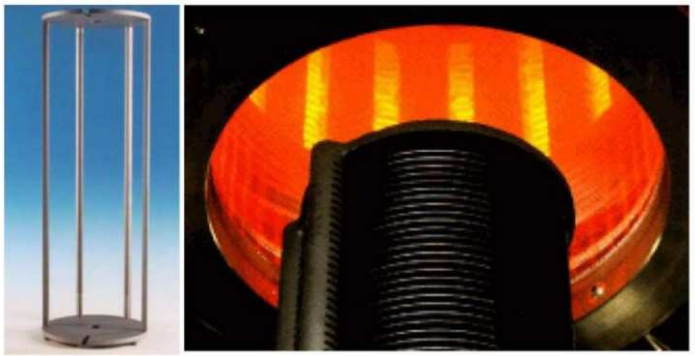
Для групового завантаження пластин застосовують касети із кварцового скла або карбіду кремнію (рис.).



Для завантаження-розвантаження касет використовують стрижень з гачком або консольний завантажувач



Завантаження – вивантаження у вертикальному реакторі



Імпульсні методи проведення дифузії

Імпульсна або швидка термічна обробка дає можливість одержувати прилади мікронних розмірів, заміняючи процеси, які проводяться в печі: *відпал іонно-імплантованих шарів*, *дифузію домішки з домішкових покриттів*, *окислення*, *формування силіцидів*, *пасивацію*, *сплавлення омічних контактів*.

Імпульсна термічна обробка базується на використанні інтенсивного когерентного (лазерного) або некогерентного світлового випромінювання, електронних та іонних пучків.

У залежності від тривалості дії випромінювання існує **<u>три режими відпалу</u>**:

- ***адіабатичний*** ($t < 10^{-7}$ с),
- ***теплового потоку*** ($t = 10^{-6}\ldots10^{-2}$ с),
- ***ізотермічний*** ($t > 10^{2}$ с).

Джерелами потоків некогерентного світла при тривалості процесів більше 10^{-2} с можуть служити імпульсні лампи в мілісекундному діапазоні тривалості імпульсу, а також галогенні лампи розжарювання, ксенонові дугові лампи і графітові нагрівники для секундних експозицій.

У залежності від умов імпульсного нагрівання і, в першу чергу, від експозиційної потужності випромінювання можна проводити термообробку, як у твердій фазі, так і з плавленням рекристалізацією. Для сучасної технології виготовлення ІС найцікавішим є твердофазний режим, оскільки він добре узгоджується з іншими традиційними технологічними операціями. При використанні багаторазового сканування електронного променя відсутні різкі температурні градієнти, які приводять до виникнення термостійких комплексів точкових і протяжних дефектів, покращуються відтворюваність і якість процесу відпалу, виникає можливість контролю і регулювання дифузійного перерозподілу домішки.

Прискорену дифузію в тліючому розряді проводять при температурі не вищій за 300°С, а дифузію при низьких температурах бомбардуючими іонами з плазми, включаючи іони легуючої домішки підкладки, успішно застосовують для виготовлення тонких дифузійних шарів $x_j \leq 0{,}1$ мкм.

Радіаційно-стимульована дифузія

Дифузія домішки в напівпровіднику може підсилюватися також під дією опромінювання швидкими частинками, оскільки дифузія в твердих тілах здійснюється, в основному по дефектах кристалічної решітки, а опромінення швидкими частинками приводить до утворення таких дефектів. Загальна дія перенесення домішок за допомогою радіаційно-стимульованої дифузії при температурах від -196 до 127°С еквівалентна термічній дифузії від -196°С до 1300°С.

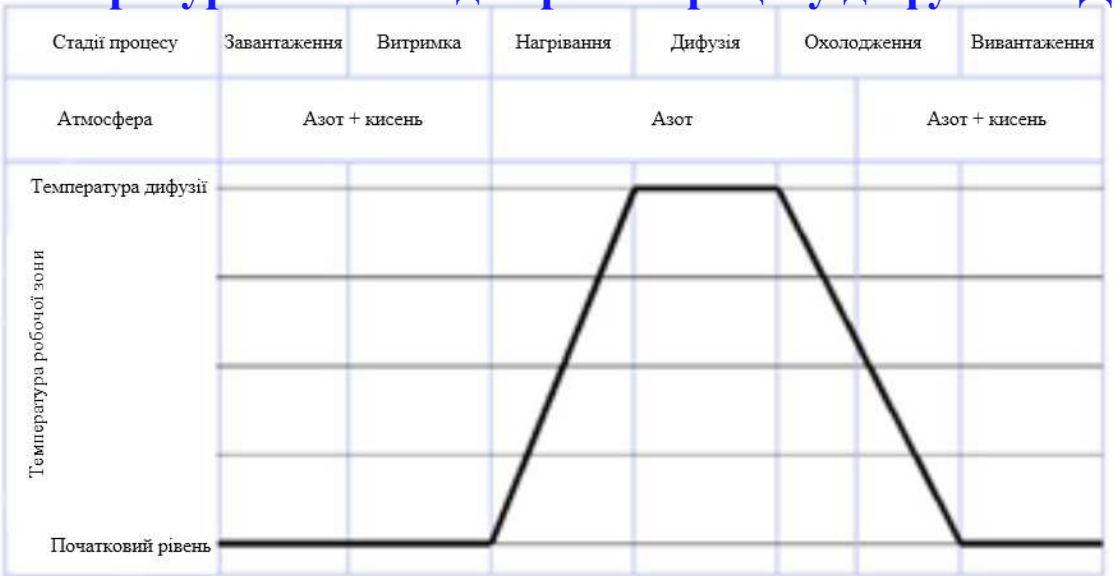
Технологічний процес загонки домішки

Перед загонкою домішки стінки труби та порожні касети насичують домішкою при температурі дифузії (для виключення збіднення робочої суміші у робочому процесі).

Операційний цикл:

1. Продування реактора азотом з витратою до 150 л/год.
2. Виведення реактора на задану температуру (2…3 год).
3. Завантаження касети з пластинами та її прогрівання впродовж 10 хв з подачею азоту.
4. Подача азоту з парогазовою сумішшю (дифузант, кисень).
5. Витримка при постійній температурі впродовж контрольованого часу (процес дифузії).
6. Відключення подачі парогазової суміші та вилучення касети з пластинами.

Температурно-часова діаграма процесу дифузії ТПД



Вплив окисного середовища на процес дифузії

Плівка SiO_2, що росте в процесі дифузії, оберігає поверхню кремнію від ерозії та небажаних хімічних реакцій, що підвищує відтворюваність параметрів дифузійних областей.

Стадії процесу окислення:

1. Взаємодія дифузанту з киснем у газовій фазі з виділенням ангідриду легуючого елемента:

$$BBr_3 + O_2 \rightarrow B_2O_3 + Br_2; \quad B_2H_6 + O_2 \rightarrow B_2O_3 + H_2O;$$
$$POCl_3 + O_2 \rightarrow P_2O_3 + Cl_2; \; PH_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5 + H_2O.$$

2. Дифузія ангідриду через оксид, що росте, до межі розділу $Si\text{-}SiO_2$.

3. Взаємодія молекул ангідриду з кремнієм та виділення атомарної домішки:

$$P_2O_5 + Si \rightarrow SiO_2 + P;$$
$$B_2O_3 + Si \rightarrow SiO_2 + B.$$

4. Дифузія атомів легуючого елемента в кристалічній гратці кремнію. Окислення відбувається за рахунок дифузії молекул кисню через оксид і подальшої взаємодії з кремнієм ($Si + O_2 \rightarrow SiO_2$).

Легування без додавання кисню

Коефіцієнт дифузії ангідриду в оксиді досить малий. Тому при досягненні плівкою SiO_2 товщини, достатньої для захисту кремнію, подачу кисню припиняють. У цьому випадку виділення атомарного фосфору або бору з дифузанту буде відбуватися за рахунок термічної дисоціації:

$$PH_3 \rightarrow H_2 + P.$$

Оксид кремнію, що утворюється в процесі загонки, разом з домішкою P_2O_5 або B_2O_3 являє собою ФСС чи БСС. При розгоні домішки він може бути зовнішнім (неврахованим) джерелом домішки та підлягає стравлюванню після процесу дифузії.

Дифузія із домішкових покриттів

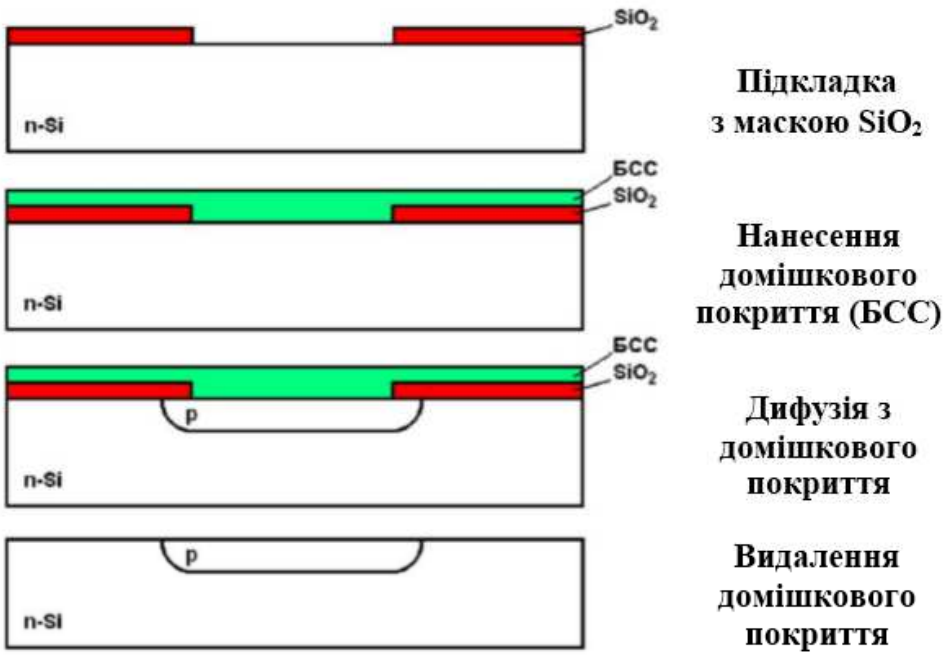
Особливості дифузії із домішкових покриттів

Концентрація домішки в кремнії залежить від:

- концентрації домішки в покритті;
- товщини покриття;

Методи нанесення домішкового покриття:

- із розчинних композицій;
- хімічним осадженням із газової фази;
- розпиленням у вакуумі.



Переваги дифузії з поверхневих джерел

- величина поверхневої концентрації в межах від 10^{16} до 10^{20} $см^{-3}$;
- висока відтворюваність параметрів дифузійних шарів у тому числі на пластинах великих діаметрів;
- можливість одночасного впровадження домішок різного типу.

Технологія розгонки домішки

1. Завантаження касети з пластинами в реактор, нагрітий до температури 850 °С, та її прогрівання впродовж 10 хв в середовищі азоту.

2. Підвищення температури в реакторі до необхідної температури дифузії (1050…1200°С) в середовищі азоту.

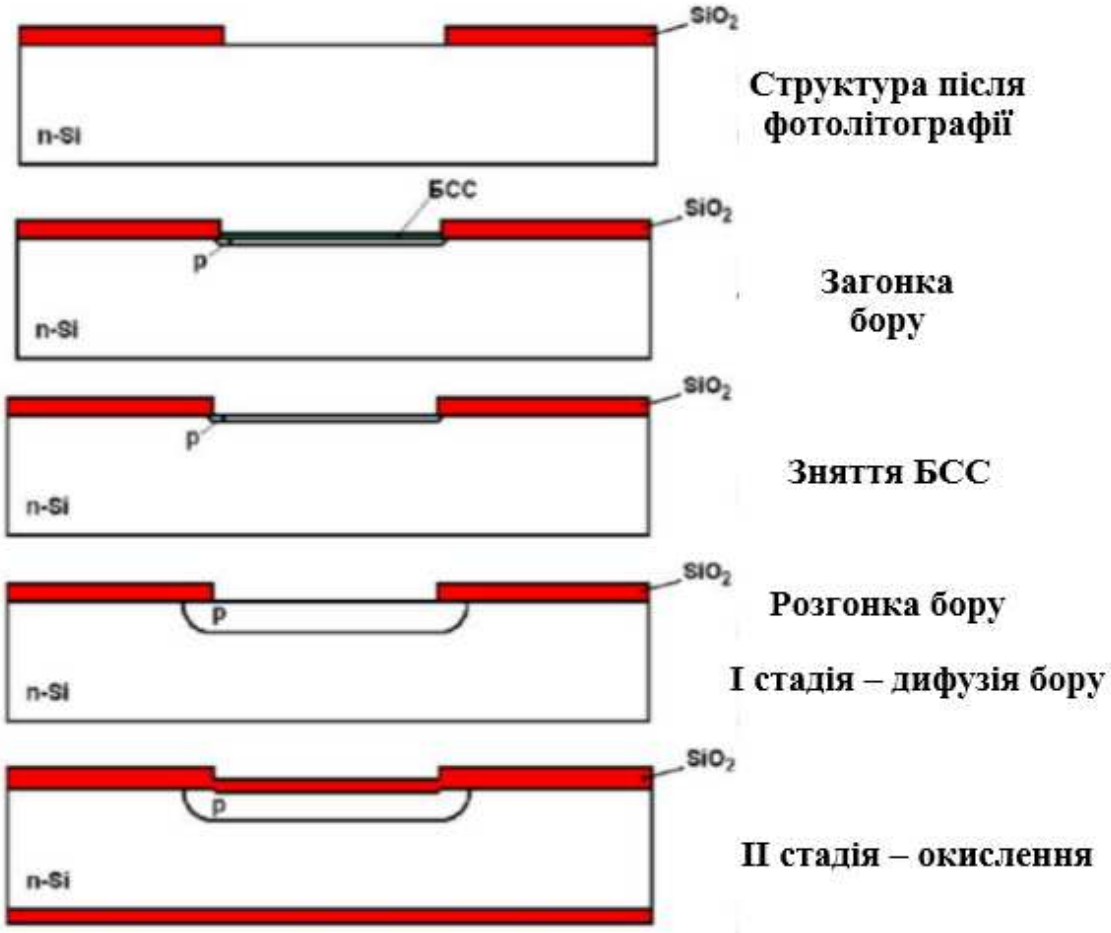
3. Витримка при постійній температурі впродовж контрольованого часу в середовищі азоту (процес розгонки).

4. Зменшення температури у реакторі до 1000°С.

5. Пірогенне окислення пластин (кисень зволожується спалюванням у ньому водню).

6. Зменшення температури в реакторі до початкового рівня.

7. Вивантаження пластин із реактора.



Лекція 6. Іонна імплантація в технології мікроелектроніки.

1. Загальні поняття про іонну імплантацію.
2. Основні параметри та характеристики процесу.
3. Переваги та недоліки іонної імплантації.

1. Загальні поняття про іонну імплантацію

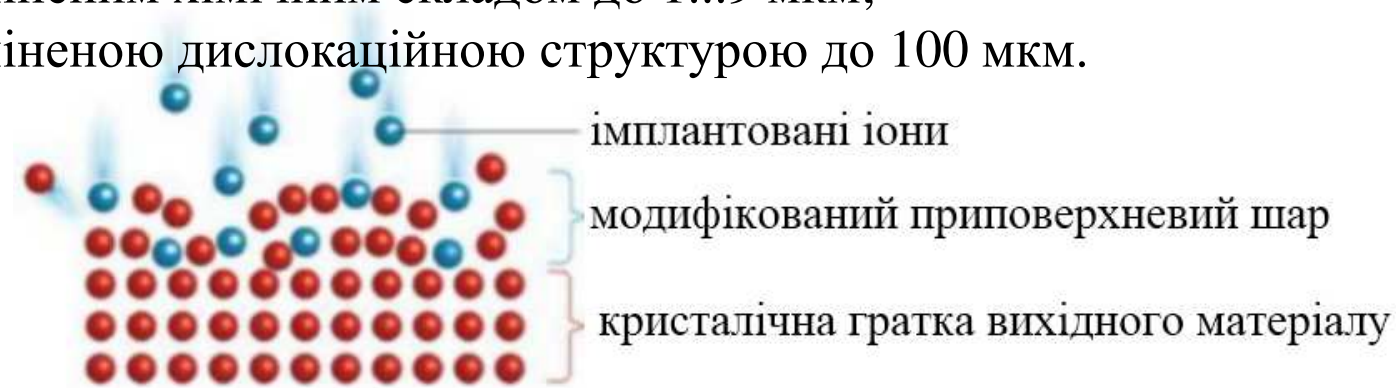
Іонна імплантація - спосіб введення атомів домішок в приповерхневий шар пластини або епітаксійної плівки шляхом бомбардування його поверхні пучком іонів з високою енергією (від кіло- до мегаелектронвольт).

Широко використовується при створенні напівпровідникових приладів методом планарної технології. У цій якості застосовується для утворення в приповерхневому шарі напівпровідника областей із вмістом донорних або акцепторних домішок з метою створення p-n переходів та гетеропереходів, а також низькоомних контактів.

Іонну імплантацію також застосовують як метод легування металів для зміни їх фізичних та хімічних властивостей (підвищення твердості, зносостійкості, корозійної стійкості тощо).

Іонна імплантація призводить до значної зміни властивостей поверхні за глибиною:

- шар із зміненим хімічним складом до 1...9 мкм;
- шар із зміненою дислокаційною структурою до 100 мкм.



Основна мета легування – змінити тип провідності та концентрацію носіїв в об'ємі напівпровідника для отримання заданих властивостей (провідності, одержання необхідної плавності *p-n* переходу).

Найпоширенішими легуючими домішками для кремнію є фосфор і миш'як (дозволяють отримати *n*-тип провідності) та бор (*p*-тип).

Іонна імплантація широко використовується при створенні БІС та НВІС. У порівнянні з дифузією вона дозволяє створювати шари із субмікронними горизонтальними розмірами товщиною менше 0,1 мкм із високою відтворюваністю параметрів.

Іони елементів, що використовуються зазвичай для створення домішкової провідності, проникаючи в кристал напівпровідника займають у його ґратці положення атомів заміщення та створюють відповідний тип провідності.

Впроваджуючи іони III і V груп монокристал кремнію, можна отримати *p-n* перехід у будь-якому місці та на будь-якій площі кристалу.

Застосування іонної імплантації

1. Введення домішки:

- загонка домішки з точним дозуванням;
- створення профілю з максимумом на глибині;
- створення дрібних *p–n*-переходів.

2. Модифікація хімічних властивостей матеріалу:

- створення прихованого шару оксиду;
- аморфізація шару для зменшення розчинності;
- гетерування домішок важких металів.

У технології мікроелектроніки при імплантації використовується три види матеріалів: аморфні, полі- та монокристалічні.

Аморфні та полікристалічні матеріали використовуються як маски при імплантації іонів. У монокристалічних матеріалах (напівпровідникових) створюються структури з заданим профілем концентрації домішок.

Схеми установок для іонної імплантації

На рис. показана схема пристрою для іонної імплантації. Іони, що імплантуються, одержуються шляхом іонізації відповідної пари або газу і екстрагуються з джерела шляхом іонізації з джерела потенціалом 10 кВ. Пучок іонів формується за допомогою системи електростатичних лінз. Для його суміщення з щілиною магніту використовуються відхиляючі пластини (3, 4, 6). Збільшення енергії до значень, які перевищують 10^{-15} Дж здійснюється прискоренням іонів шляхом прикладення високої напруги на прискорювальні електроди і мішень (пластини). Геометрія системи дає змогу одержувати пучок перерізом 4...5 см^2. Розходження пучка становить ± 2°, густина струму 0,3...10 мкА/см^2. Тиск у системі підтримується на рівні 10^{-3} Па в камері джерела іонів і 10^{-5} Па в камері мішені, яка імплантується.

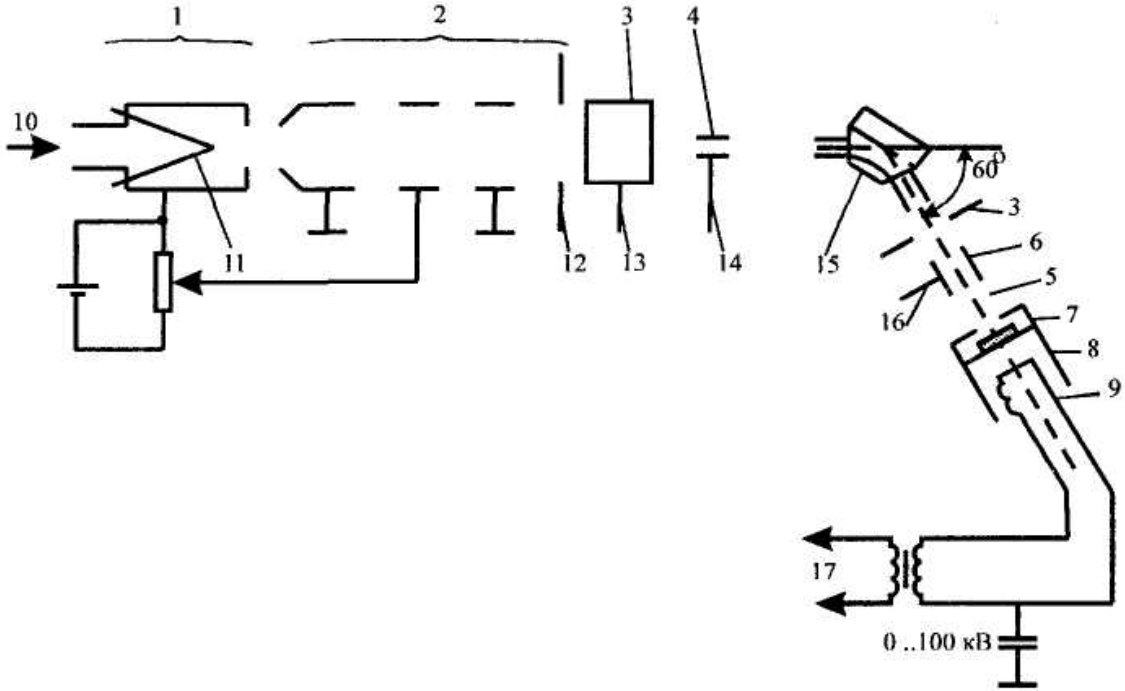
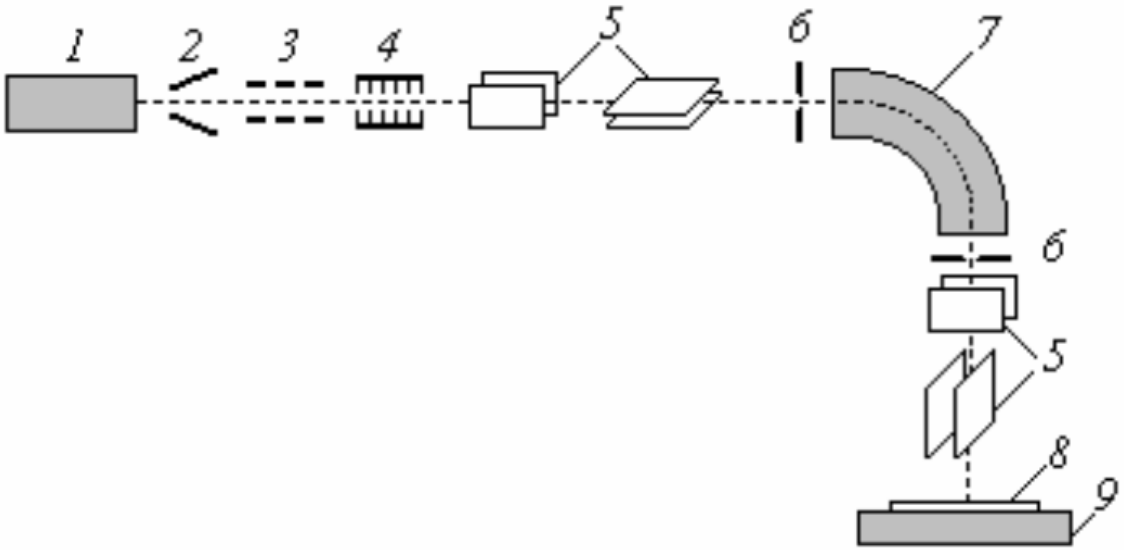
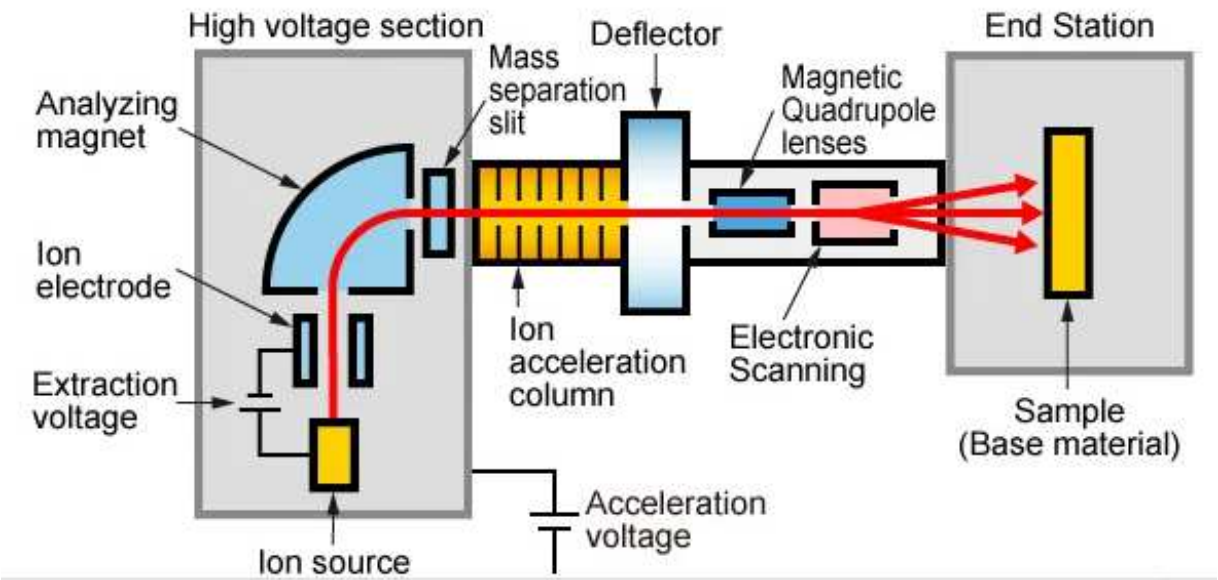
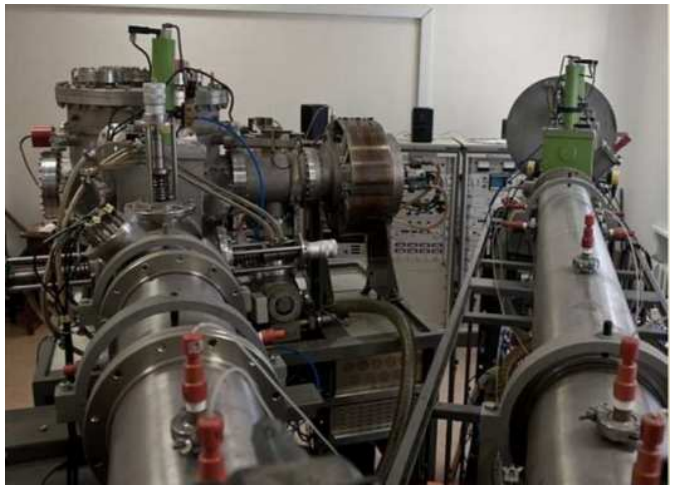


Схема пристрою для іонної імплантації з магнітною сепарацією пучка іонів:
1 – джерело іонів; 2 – електростатичні лінзи; 3 – вертикально відхиляючі пластини; 4, 6 – горизонтально відхиляючі пластини; 7 – камера; 8 – мішені, що імплантуються; 9 – пічка для підігрівання мішеней; 10 – легуючий матеріал (газ); 11 – нитка розжарювання; 12 – діафрагма; 13, 16 – триелектродні лінзи; 14 – керуюча пластина; 15 – полюси магнітного сепаратора; 17 – джерело живлення.



1 – джерело іонів (газорозрядна камера); 2 – витягуючий електрод; 3 – електромагнітна фокусуюча лінза; 4 – прискорювальний електрод; 5 – відхилюячі пластини; 6 – вхідна та вихідна діафрагми; 7 – магнітний сепаратор; 8 – підкладка; 9 – тримач підкладки.





Наявність в установці для іонної імплантації магнітного сепаратора забезпечує високу чистоту легування. Принцип дії сепаратора базується на взаємодії магнітного поля, створеного в сепараторі, з іонами, що рухаються. Іони в результаті дії сили Лоренца будуть рухатися із швидкістю υ по дузі кола радіусом R, які визначаються виразами:

$$\upsilon = \sqrt{\frac{2qU}{m}}, \qquad R = \sqrt{\frac{2mU}{qB^2}},$$

де m – маса іона; U – прискорююча напруга; q – заряд іона; B – магнітна індукція. Оскільки радіус кривизни траєкторії залежить від маси іона, це дає можливість налаштувати сепаратор таким чином, щоб через його вихідну щілину проходили тільки іони певної маси. Всі інші іони затримуватимуться діафрагмою і підкладки не досягнуть.

Іони імплантованого матеріалу розганяються в електростатичному прискорювачі та бомбардують зразок. Іони прискорюються до енергій 10…5000 кеВ. Проникнення іонів у глибину зразка залежить від їх енергії і становить від кількох нанометрів до кількох мікрометрів.

Іони з енергією 1-10 кеВ не викликають змін у структурі зразка, тоді як більш енергетичні потоки іонів можуть значно його зруйнувати.

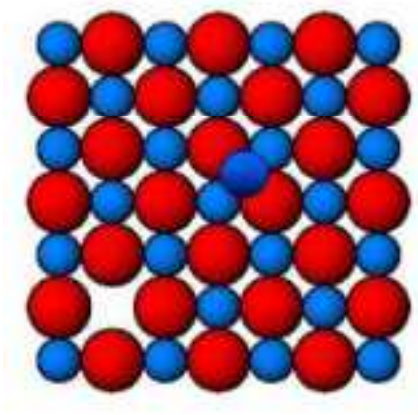
Види взаємодій імплантованих іонів з атомами кристалічної ґратки

При впровадженні в ґратку твердого тіла іони втрачають свою енергію внаслідок зіткнень:

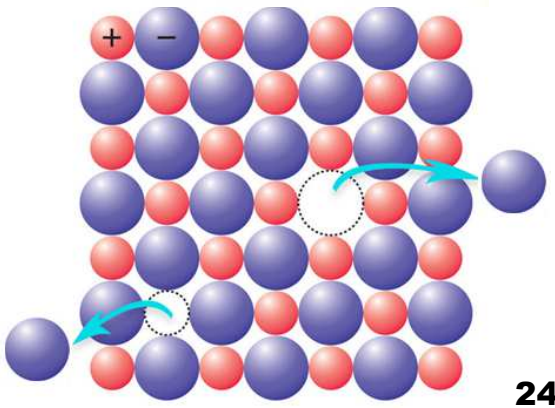
- ***непружні*** – зіткнення, в результаті яких частина енергії іона втрачається на збудження або іонізацію атома мішені (взаємодія з електронами ґратки);
- ***пружні*** – зіткнення, при яких енергія передається ядрам атомів мішені.

Крім того, внесок в енергетичні втрати дає обмін зарядами між іоном і атомом мішені.

Якщо енергія, надана атому при пружному зіткненні, перевищує енергію зв'язку атомів в твердому тілі, то атом покидає вузол. У результаті утворюється ***пара Френкеля*** – ***вакансія + міжвузловий атом*** (рис.).



Атоми, що знаходяться в поверхневому шарі, отримавши енергію іона, можуть відриватися від кристала – відбувається процес розпилювання і утворюється ***вакансія – дефект Шотткі*** (рис.).



Енергія первинно зміщеного атома, який називається атомом віддачі, порівняно велика, тому на шляху свого руху атом віддачі утворює цілий ряд каскад зсувів, унаслідок чого в кристалі виникають окремі розвпорядковані зони розміром 3…10 нм. По мірі імплантації іонів йде накопичення ***радіаційних дефектів***. Коли густина іонів, впроваджених на одиниці поверхні, перевершує критичну величину, яка називається ***дозою аморфізації***, утворюється суцільний аморфний шар.

Впроваджений іон може потрапити у вакантний вузол, ставши донором або акцептором, але ймовірність заміщення вузлів мала. Більшість впроваджених іонів знаходяться в міжвузлях, де вони не є електрично активними. Для переводу їх у вузли і відновлення кристалічної структури напівпровідника проводять відпал. У процесі відпалу відбувається розпад і анігіляція радіаційних дефектів, а впроваджені домішки займають вакантні вузли, внаслідок чого утворюється шар *p*- або *n*- типу провідності.

Джерела іонів

1. Із поверхневою термічною іонізацією.

На нагрівник (наприклад, вольфрамову стрічку) насипається сіль металу – KJ, NaCl, $CaCl_2$ тощо, у результаті чого отримують іони Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Rb^+, J^-, F^-, Br^-, Cl^-.

2. Із іонізацією електронним ударом.

Електрони створюються термоемісією або в газовому розряді, прискорюються електростатичним або високочастотним полем, утримуються в обмеженому об'ємі магнітним полем і направляються на зіткнення з молекулами газу або пари робочої речовини, іонізуючи їх.

3. Високочастотні – плазма ВЧ-розряду (при тиску $10…10^{-2}$ Па), магнітне поле збільшує ефективність; на анод подається напруга 2…10 кВ.

4. На основі дугового розряду в парах робочої речовини (BF_3, AsH_3, PCl_3, B_2H_6) при низьких тисках (порядку 1 Па).

2. Основні параметри та характеристики процесу

Енергія іона

Енергія опромінювання визначається різницею потенціалів U, під дією якої іони прискорюються:

$$E_0 = qU = enU\ ,$$

де q – заряд іона, e – заряд електрона, n – валентність іона.

На практиці прийнято виражати енергію в еВ або кеВ.

Доза опромінення

Дозою D називається кількість частинок, які бомбардують одиницю поверхні за одиницю часу. Доза опромінення визначається густиною іонного струму j та тривалістю опромінення t:

$$D = q\int_0^\infty N(x)dx = \int_0^\infty \frac{I}{S}dt \approx jt.$$

Щоб виразити дозу у кількості частинок Q (поверхнева концентрація іонів), впроваджених на одиницю поверхні, величину ділять на заряд однієї частинки:

$$Q = \frac{D}{q} = \frac{jt}{ne}.$$

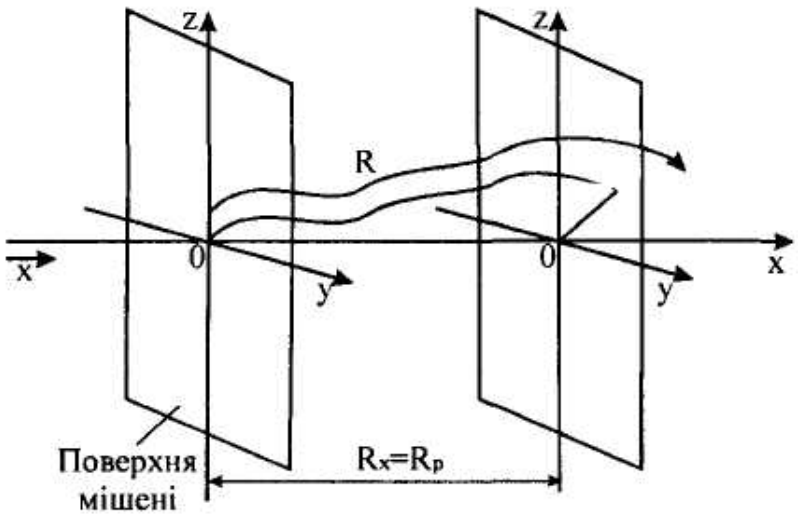
Теорія Ліндхарда-Шарфа-Шіотта (ЛШШ)

Відповідно до цієї теорії іони, що рухаються в підкладці, втрачають свою енергію в основному за рахунок двох механізмів:

- ✓ через зіткнення з атомними ядрами мішені (ядерне гальмування)
- ✓ через взаємодію з електронами (електронне гальмування).

У першому наближенні вважається, що обидва види втрат не залежать один від одного та діють одночасно.

У результаті зіткнень з атомними ядрами і електронами іони втрачають свою енергію і зупиняються. Довжина шляху іонів від поверхні мішені (точка 0) до точки впровадження називається довжиною пробігу R, а її проекція на напрямок початкового руху – проекцією пробігу R_p (рис.), яку одержують експериментально.



$$R_p = \frac{R}{1 + \frac{1}{3\mu}}, \qquad \mu = \frac{M_1}{M_2},$$

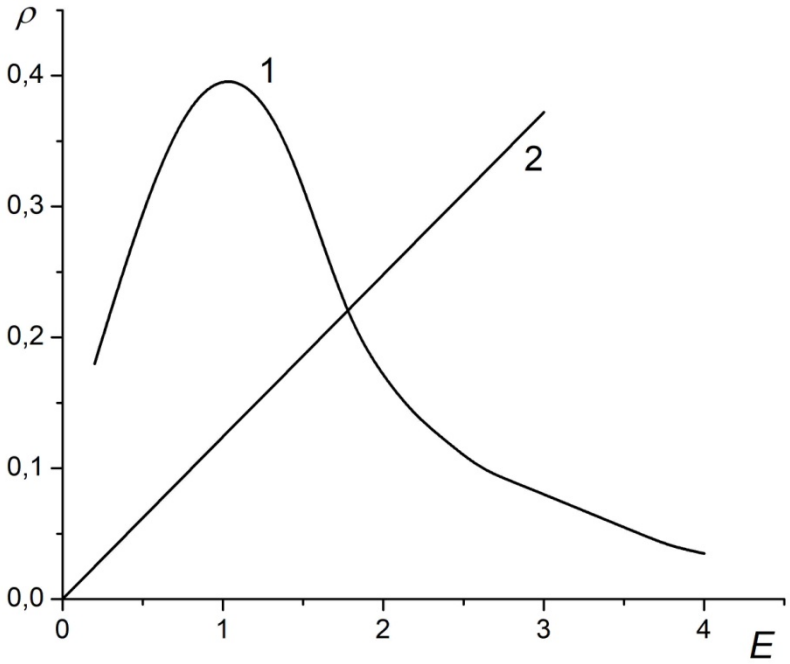
M_1, M_2 – молярні маси іона та матеріалу мішені.

Довжина пробігу впроваджених іонів:

R – повна довжина пробігу (повний пробіг);

R_p – проекція повної довжини пробігу.

Характерні теоретичні криві ядерного і електронного гальмувань зображені на рисунку. Ядерне гальмування значніше при малих енергіях, електронне гальмування переважає при високих енергіях іонів. Зі збільшенням маси впроваджуваних іонів зростають потоки енергії за рахунок зіткнень з ядрами



Теоретичні криві для ядерного (1) та електронного (2) гальмувань (ρ та E – безрозмірний пробіг та енергія відповідно.

Середнє значення питомих втрат енергії для одного бомбардуючого іона можна представити у вигляді суми ядерної S_n та електронної S_e складових процесу гальмування

$$-\frac{dE}{dx} = N\left(S_n + S_e\right), \quad (*)$$

де E – енергія іона в точці x, розміщеній на його шляху; N – середня кількість атомів в одиниці об'єму. Звідси

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

Таким чином, повна проекція пробігу R для іонів з енергією E визначається як

$$R_p = \frac{1}{N}\int_0^N \frac{dE}{S_n + S_e}.$$

Ядерна гальмівна здатність не залежить від енергії рухомих іонів:

$$S_n = 4{,}3 \cdot 10^{-30} \frac{z_1 z_2}{z^{1/3}} \frac{M_1}{M_1 + M_2},$$

де z_1, z_2 – атомні номери рухомого іона та атома мішені; M_1, M_2 – молярні маси іона та матеріалу мішені; $z^{1/3} = \sqrt{z_1^{2/3} + z_2^{2/3}}$.

Електронна гальмівна здатність пропорційна до швидкості рухомих іонів:

$$S_e = k\sqrt{E}.$$

Для аморфної мішені коефіцієнт k визначається природою іонів та матеріалу мішені. Оскільки S_e змінюється зі збільшенням енергії E, а S_n залишається постійною, повинна існувати деяка енергія $E_{кр}$, при якій $S_e = S_n$. Тоді для кремнієвої мішені ($M_2 = 28$, $z_2 = 14$)

$$\sqrt{E_{кр}} = \frac{S_n}{k_{Si}} = 6{,}5 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{14 z_1}{\sqrt{14^{2/3} + z_1^{2/3}}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + 28}.$$

При імплантації в кремній іонів бору ($z_1 = 5$, $M_1 = 10$) $E_{кр} \approx 2 \cdot 10^{-15}$ Дж, а при імплантації іонів фосфору ($z_1 = 15$, $M_1 = 30$) $E_{кр} = 3 \cdot 10^{-14}$ Дж.

Якщо початкова енергія бомбардуючого іона значно менша $E_{кр}$, тобто $S_n >> S_e$, то переважає гальмування на ядрах. Для цього випадку рівняння (*) можна записати у вигляді:

$$-\frac{dE}{dx} \approx N S_n.$$

Проекція пробігу іонів для кремнієвої мішені ($N_{Si} = 5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$)

$$R_p = 1{,}12 \cdot 10^{-29} \frac{z^{1/3}}{z_1 z_2} \frac{M_1 + M_2}{M_1} E,$$

де R_p – в м; E – в Дж.

Якщо початкова енергія рухомих іонів набагато більша від $E_{кр}$, то переважає електронне гальмування. При цьому проекція пробігу для кремнієвої мішені

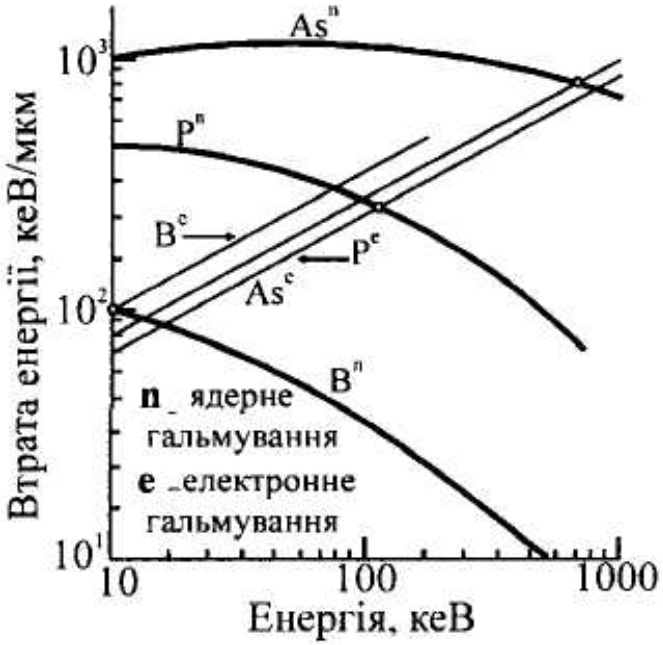
$$R_p \approx 5\sqrt{E}.$$

Ця формула зручна для оцінки максимальної довжини R_λ швидких іонів в кремнієвих мішенях у випадку відсутності каналювання. Наприклад, при енергії падаючих іонів $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ Дж

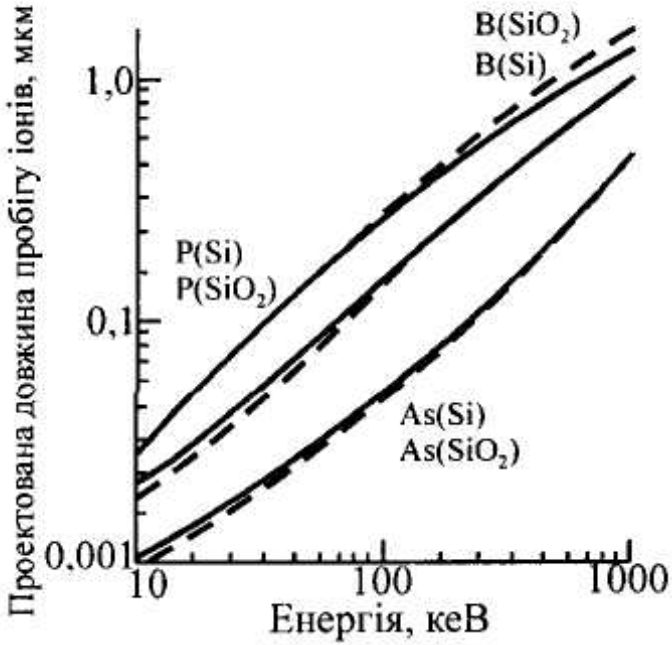
$$R_p \approx 5 \cdot \sqrt{1{,}4 \cdot 10^{-14}} \approx 6 \cdot 10^{-7}\ м \approx 0{,}6\ мкм.$$

Радіаційні порушення в мішені створюються здебільшого при $S_n >> S_e$. Тому при впровадженні іонів малих енергій радіаційні дефекти утворюються вздовж всієї траєкторії, а при високій енергії іонів – тільки в кінці їх пробігу.

Залежності dE/dx і довжини пробігу R_p від енергії для As, B і P в кремнії наведені на рис. а і б. На рис. б представлені результати імплантації в аморфну кремнієву мішень і термічний окисел SiO_2 (густина 2,27 г/см^3).



Залежність dE/dx від енергії, одержана шляхом розрахунку (точками показані енергії іонів, при яких складові ядерного та електронного гальмування рівні).



Залежність проекції довжини пробігу R_p іонів As, B і P від енергії, одержана шляхом розрахунку.

Максимальна концентрація домішки $N_{\max}$, яка відповідає проекції пробігу R_p, рівна

$$N_{\max} = \frac{D}{\sqrt{2\pi}\, e\, n\, \Delta R_p},$$

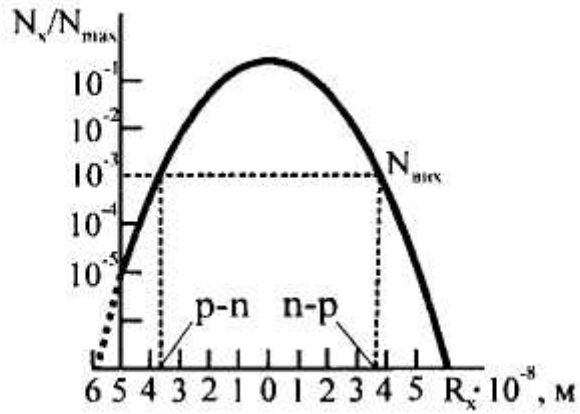
де ΔR_p – поздовжній розподіл.

Розподіл концентрації домішки в кремнієвій мішені, легованій методом іонної імплантації, описується законом Гауса:

$$N_x = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p}\right)^2\right] \pm N_{вх},$$

де $N_{вх}$ – вхідна концентрація домішки в кремнієвій мішені.

Профіль розподілу концентрації домішок іонів, впроваджених в аморфну мішень, наведений на рис.



Максимальна концентрація домішки, яка відповідає найімовірнішій проекції пробігу R_p ($x = R_p$),

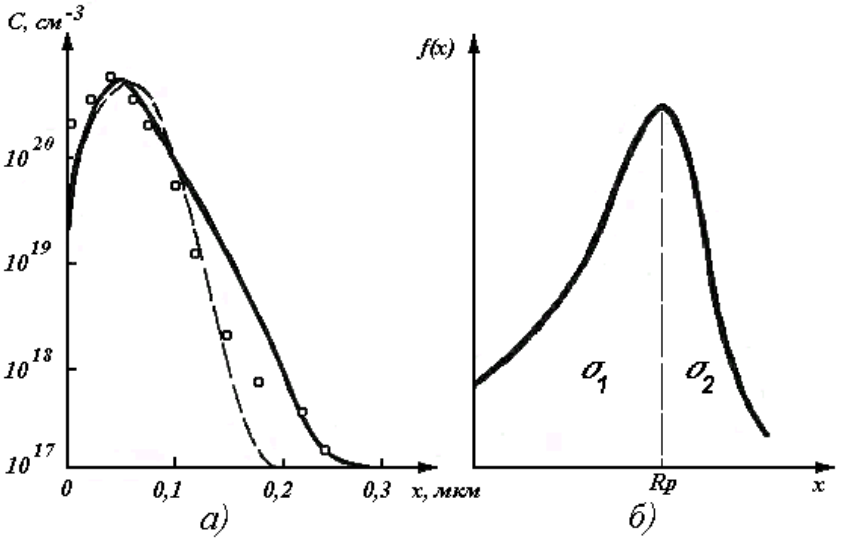
$$N_{\max} = \frac{0,4Q}{\Delta R_p}.$$

Глибина залягання *p–n*-переходу за умови повної активації домішки визначається інверсією типу провідності, тобто рівністю $N_x = N_{вх}$:

$$x_j = R_p \pm \Delta R_p \sqrt{2\ln\frac{Q}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p N_{вх}}}.$$

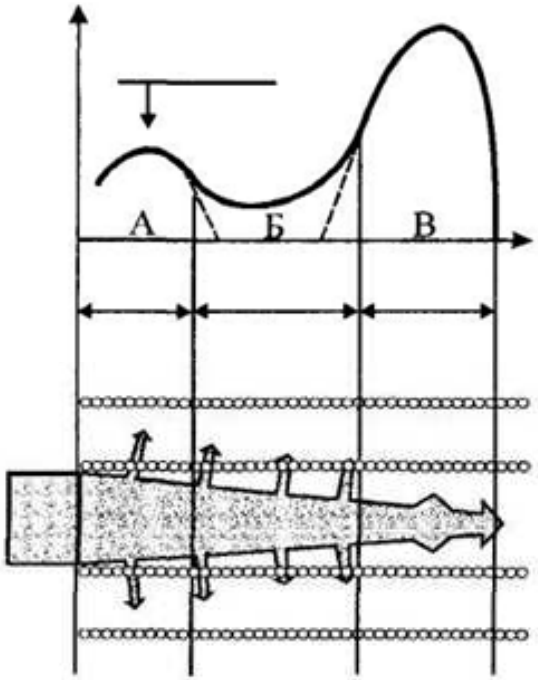
При добуванні кореня слід враховувати обидва знаки, оскільки концентрації визначаються в об’ємі напівпровідника. При цьому можливе одночасне утворення двох *p–n*-переходів, розділених базовим шаром.

Найбільш старим описом профілю впровадженої домішки, згідно класичної теорії ЛШШ, є симетрична гауссіана. Проте вже ранні експериментальні дослідження показали, що даний опис є істотно неадекватним експериментально знятим профілям для більшості іонів, як в кремнії, так і в інших напівпровідниках. Було знайдено, що профілі більшості впроваджених іонів асиметричні в аморфних і кристалічних мішенях, причому асиметрію можна відобразити введенням третього центрального моменту розподілу σ_2 до двох колишнім σ_1, R_p (рис. а, б). Більшість експериментальних даних по розподілах іонів фосфору, миш'яку, сурми добре апроксимується теоретичними розрахунками з використанням третього центрального моменту в розподілі типу "здвоєна гауссіана" – гауссіани з різними дисперсіями на лівому і правому плечах розподілу (рис. б).

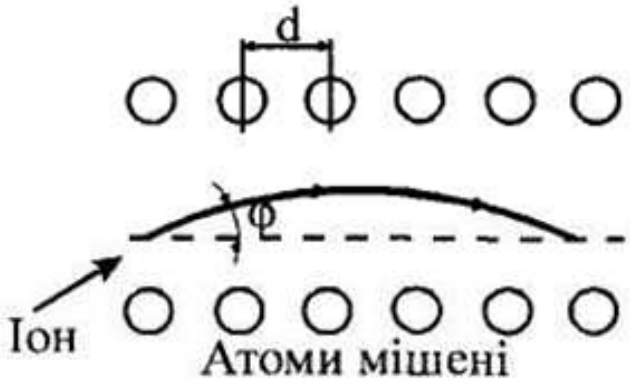


Моделі іонного легування миш'яком з енергією 150 кеВ, дозою $3 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ через SiO_2 товщиною 50 нм (а); розподіл типу "здвоєна гауссіана" (б); ○ – експеримент; —— - розподіл PEARSON; – – – - розподіл Гауса.

Розподіл пробігів іонів у монокристалічних мішенях відрізняється від їх розподілу в аморфних тим, що в монокристалах напрямок падаючого пучка може збігатися з одним із основних кристалографічних напрямків мішені (рис. а), що пов'язано з ефектом каналювання.



а)



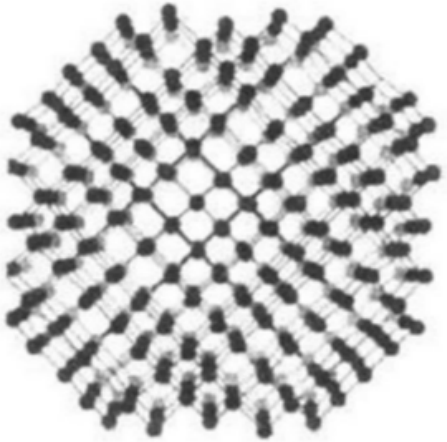
б)

Схема, що пояснює процеси каналювання і розподіл падаючих іонів за глибиною (а) та траєкторія руху канальованого іона (б):

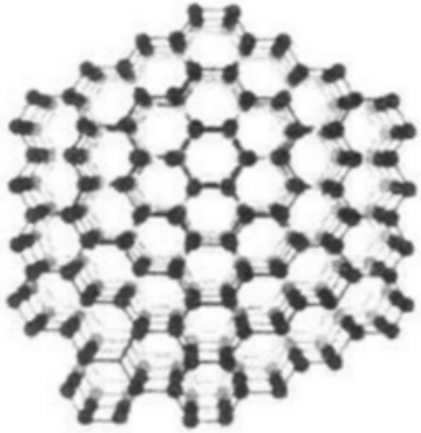
А – область, у якій розподіл має такий самий вигляд, як і в аморфній мішені;

Б – область деканалювання; В – розподіл іонів, створений каналюванням .

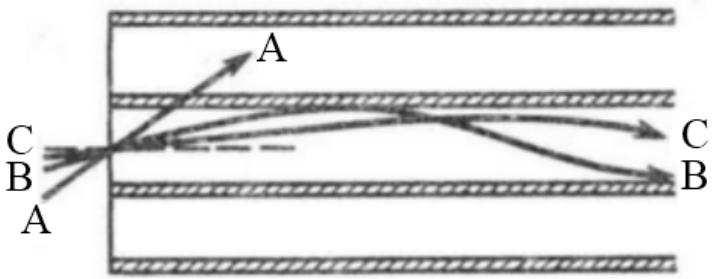
Рух іонів строго по центру каналу малоймовірний. Однак може існувати траєкторія, яка осцилює навколо осі каналу, якщо імплантовані іони пересуваються (постійно зберігаючи імпульс, направлений до центру каналу) за допомогою послідовних легких співударів з атомами, які утворюють “стінки” каналу. Така траєкторія руху іонів показана на рис. б, де напрямок шляху іона утворює кут φ з віссю каналу.

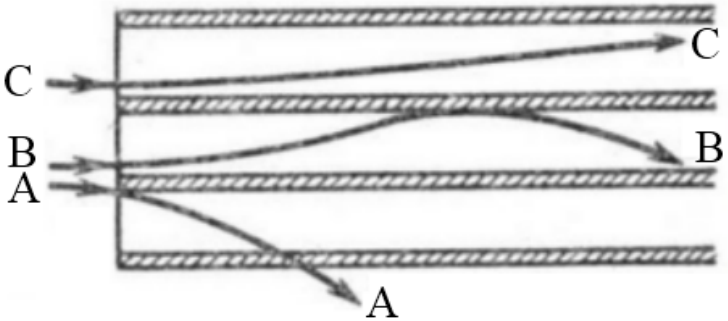


<100>



<110>





Максимальний кут φ, при якому зникає направляюча дія атомів мішені, називається критичним кутом каналювання $\varphi_{кр}$. Він визначає можливість каналювання.

Для великої енергії падаючих іонів E_i , тобто $E_i \geq \dfrac{z_1 z_2 e^2 d}{2\pi\varepsilon_0 a^2} = E_0$

$$\varphi_{кр} = \sqrt{\frac{z_1 z_2 e^2}{E_i \cdot 2\pi\varepsilon_0 d}} \sim \sqrt{E_i},$$

а для енергії, меншої ніж E_0,

$$\varphi_{кр} = \sqrt{\frac{z_1 z_2 e^2}{E_i \cdot 2\pi\varepsilon_0 d} \frac{c\,a}{\sqrt{2d}}} \sim \sqrt[4]{E_i},$$

де z_1, z_2 – атомні номери іонів і атомів мішені; e – заряд електрона; ε_0 – діелектрична стала; d – відстань між атомами мішені; c – стала, яка залежить від потенціальної енергії; a – радіус екранування; E_i – енергія падаючих іонів.

У таблиці наведені критичні кути каналювання в кремнії для іонів бору, азоту, фосфору і миш'яку.

Критичні кути каналювання в кремнії для іонів B, N, P та As

Іон	Енергія, кеВ	$\varphi_{кр}$, град		
		Орієнтація кристалу		
		[110]	[111]	[100]
B	30	4,2	3,5	3,3
	50	3,7	3,2	2,9
N	30	4,5	3,8	3,5
	50	4,0	3,4	3,0
P	30	5,2	4,3	4,0
	50	4,5	3,8	3,5
As	30	5,9	5,0	4,5
	50	5,2	4,4	4,0

Якщо відомі експериментальні значення S_e, то $R_{p\max} = 2\sqrt{E}B$,

де $B = N S_e \sqrt{E_\varphi}$ – стала, що залежить від S_e, виміряної при деякому фіксованому значенні E_φ.

Якщо припустити, що всі іони ідеально канальовані, то розподіл концентрації іонів у мішені буде мати два максимуми: один для неканальованих іонів, другий для ідеально канальованих іонів (рис.). У напівпровідниковій технології ефект каналювання дає можливість одержувати глибші леговані шари і зменшувати кількість радіаційних порушень.

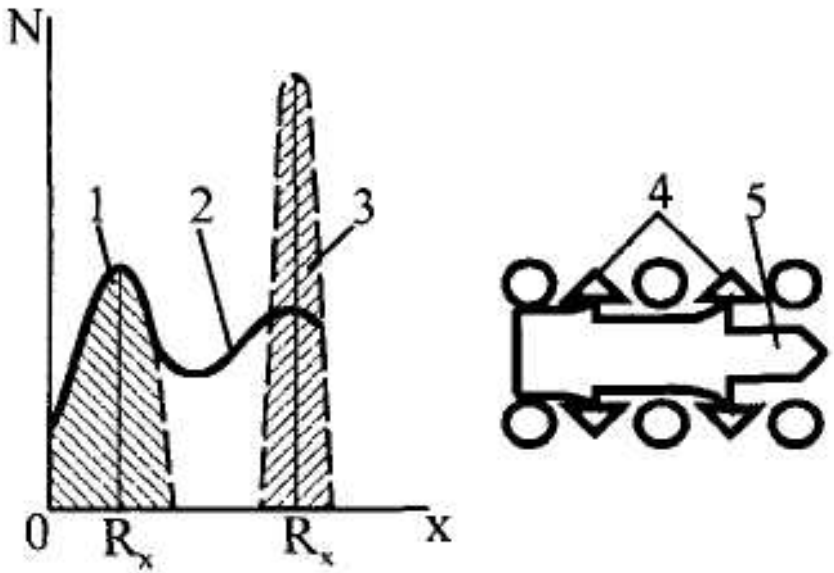
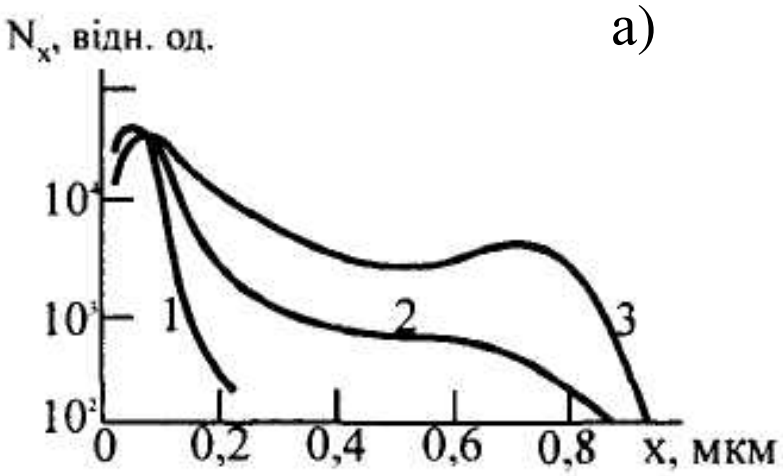


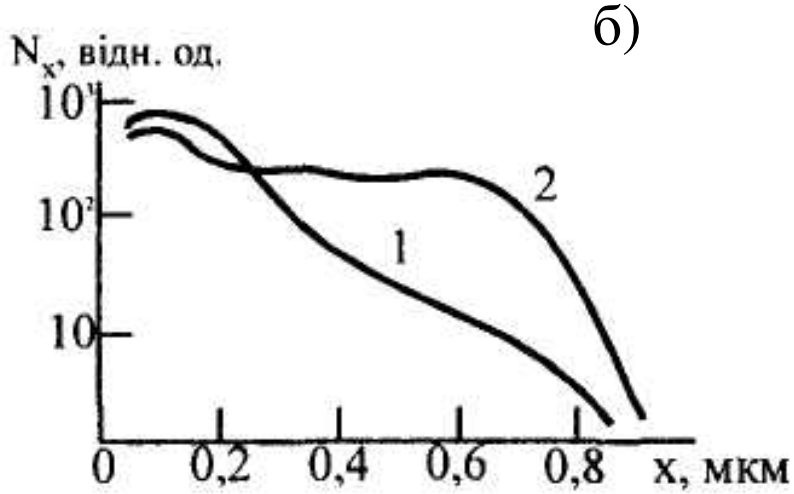
Схема утворення реального профілю концентрації домішок у твердому тілі: 1 – для неканальованих іонів; 2 – реальний розподіл; 3 – для ідеально канальованих іонів; 4 – деканальовані іони; 5 – залишок канальованого пучка.

Розрахунок концентрації впроваджених іонів для канальованого пучка ускладнюється дією деканалюючих факторів (теплові коливання атомів мішені, недосконалість структури тощо).

На зразках кремнію з орієнтацією поверхні [110] відносно пучка з точністю до 0,1° ймовірність каналювання з ростом енергії іонів зростає, а зі збільшенням дози опромінювання спадає. При кутах розорієнтації пучка іонів у мішені приблизно 8° профілі розподілу концентрацій змінюються мало. Збільшення температури мішені викликає деканалювання іонів внаслідок теплових коливань кристалічної ґратки, значення R_p при цьому майже не змінюється.

На рис. а і б наведені криві, що характеризують вплив дози і температури опромінювання на розподіл іонів фосфору в кремнієвій мішені.





Вплив дози опромінення на характеристики розподілу іонів фосфору $^{31}P^+$ при імплантації в кремнієву мішень з орієнтацією [110] та енергією $E = 6 \cdot 10^{-15}$ Дж:

1 – $N_s = 1{,}2 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$;

2 – $N_s = 8{,}9 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$;

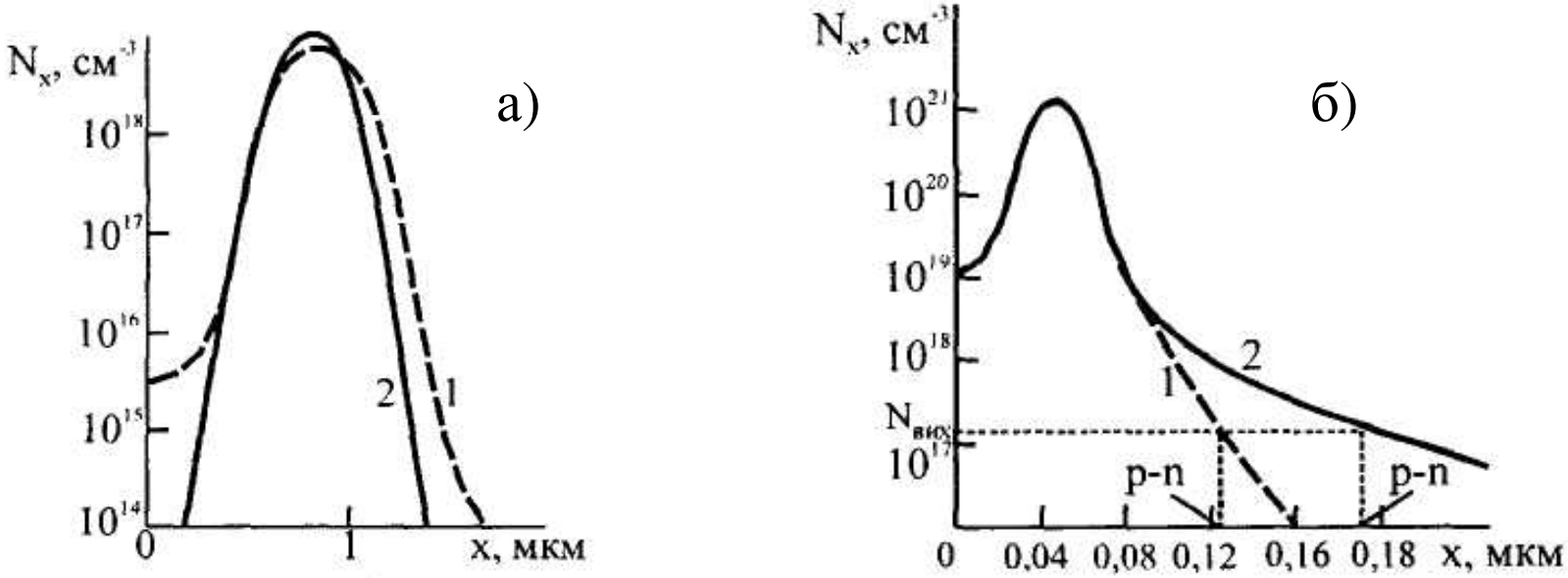
3 – $N_s = 7{,}25 \cdot 10^{14}$ см$^{-2}$.

Вплив температури та профіль розподілу іонів фосфору $^{31}P^+$ при імплантації в кремнієву мішень з орієнтацією [111] та енергією $E = 6 \cdot 10^{-15}$ Дж:

1 – $t = 400$°C; 2 – $t = 20$°C.

Профіль розподілу концентрації іонів фосфору при імплантації з енергією $1{,}6\cdot10^{-13}$ Дж (рис. а) вказує на хорошу відповідність розрахункових і експериментальних даних.

Крива розподілу іонів фосфору при імплантації (рис. б) має максимум при R_x = 0,04 мкм, що відповідає теоретичним розрахункам (0,037 мкм). Однак глибина залягання *p-n*-переходу при $N_{вх} = 1{,}5\cdot10^{17}$ см $^{-3}$, яка дорівнює 0,19 мкм, істотно відрізняється від розрахункової (0,125 мкм), що пояснюється ефектом каналювання.



Профілі розподілу концентрації іонів фосфору $^{31}P^{+}$ при імплантації в кремнієву мішень з орієнтацією [111] та енергією для температури відпалу 700°С та часу відпалу 30 хв:
а) $N_s = 4\cdot10^{14}$ см $^{-2}$; $E = 1{,}6\cdot10^{-13}$ Дж; б) $Q_{опр} = 4\cdot10^{-3}$ Кл·см $^{-2}$; $E = 4{,}8\cdot10^{-17}$ Дж.
1 – теоретична крива; 2 – експериментальна крива.

Способи подавлення ефекту каналювання:

1. Легування через плівку (SiO_2, Si_3N_4) завтовшки 3…10 нм;
2. Створення поверхні аморфізованого шару (іонне легування Ne, Ar).
3. На практиці впровадження здійснюється при куті падіння іонів, який більших критичного.

3. Переваги та недоліки іонної імплантації

Переваги іонної імплантації

- висока чистота процесу;
- можна проводити за кімнатної температури;
- можна застосовувати для легування домішками з низькими коефіцієнтами дифузії або низькими розчинностями у твердій фазі, а також для легування напівпровідників з низькою температурою плавлення (InAs) або напівпровідників, дифузійне легування яких потребує дуже високих температур (SiC);
- точне дозування домішки (теоретично – 1%, практично – 5%);

• розширена можливість локального легування (широкий клас маскуючих матеріалів, менше бічне легування);

• можна легувати через маску;

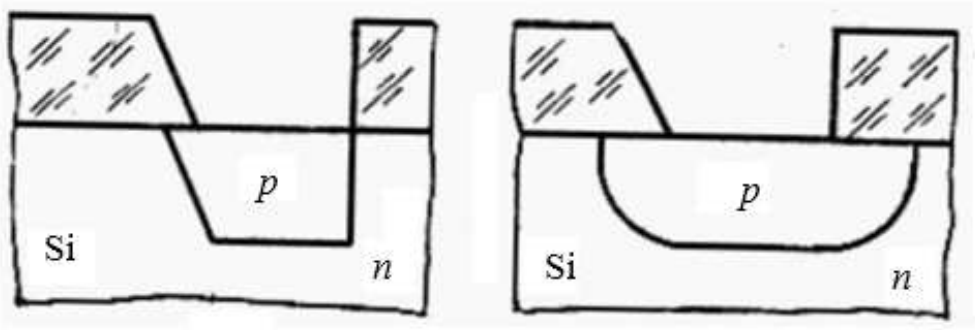
• можливість отримання керованого профілю розподілу (аж до формування прихованого шару);

• можливість створення мілких *p–n*-переходів (технічно здійсненним є зосередження легуючих домішок у шарі завтовшки 20 нм, це означає, що *p–n*-перехід буде помітний на глибині близько 40 атомних шарів. Створення дрібних переходів вимагає виключення ефекту каналювання, повне усунення якого досягається попередньою аморфізацією кремнію);

• швидкий процес;

• на відміну дифузії при іонній імплантації властивості одержуваних шарів переважно визначаються зовнішніми електричними параметрами процесу. Іонним легуванням легко керувати шляхом зміни прискорюючої напруги, густини іонного пучка, кута нахилу пучка, часу опромінення пластин, а у разі обробки сфокусованим пучком і швидкості його сканування;

• імплантація, як і дифузія, може бути загальною і локальною. Важливою перевагою імплантації є те, що іони, рухаючись по прямій лінії, впроваджуються тільки вглиб пластини, а бічна дифузія (під маску) практично відсутня (рис.). При локальній імплантації можливий незалежний вибір профілів домішки у вертикальному та горизонтальному напрямках. Для широкофокусного пучка профіль розподілу впроваджених іонів у горизонтальному напрямку формується за допомогою маски, при цьому розміри легованої області точніше, ніж за дифузії, відтворюють розміри вікна.



Фронт *p–n*-переходу при іонному (а) і дифузійному (б) локальному легуванні

Маскування проводиться плівками оксиду чи нітриду кремнію, фоторезистами, полікремнієм або плівками металів.

Вимоги до масок: мають бути досить товстими для повного гальмування іонів, мати низький коефіцієнт розпилення іонним пучком і добре розчинятися після опромінення.

Недоліки та обмеження іонної імплантації

- необхідність застосування термічного відпалу;
- складність відтворюваного легування шарів завтовшки більше 1 мкм;
- складність однорідного легування пластин великого діаметра через розфокусування променя при великих відхиленнях;
- складність обладнання.

Лекція 7. Технологія епітаксійних шарів та методи її проведення.

1. Фізичні основи процесу епітаксії.

2. Методи проведення епітаксії.

3. Легування в процесі епітаксії.

1. Фізичні основи процесу епітаксії

Епітаксія – це процес кристалографічно орієнтованого нарощування монокристалічного шару на монокристалічній підкладці, за якого нова фаза закономірно продовжує кристалічну ґратку підкладки.

Походить від двох грецьких слів: епі – “на”; таксіс – “розташовувати в порядку”.

Поштовхом до розвитку методу епітаксії кремнію стала вимога поліпшення характеристик дискретних біполярних транзисторів. Транзистори формувалися d об’ємі напівпровідникової пластини. Питомий опір пластини визначав напругу пробою колекторного переходу. Для збільшення напруги пробою необхідно використовувати матеріал із високим питомим опором. З іншого боку, виходячи з вимог механічної міцності, пластина має бути досить товстою. Виконання цих двох умов призводить до надмірного збільшення опору колектора, що, у свою чергу викликає збільшення потужності, що розсіюється, зменшення коефіцієнта підсилення на високих частотах і погіршення інших параметрів транзистора. Вирішити цю проблему вдалося, використовуючи високоомний епітаксійний шар, вирощений на низькоомній підкладці.

Застосування методу епітаксійного нарощування у технології інтегральних схем дозволяє:

- створювати монокристалічні плівки напівпровідника із заданим питомим опором;
- забезпечувати рівномірний розподіл домішок за товщиною плівки (що практично неможливо при дифузії);
- покращувати частотні характеристики планарних транзисторів за рахунок зменшення товщини високоомної колекторної області;
- створювати різкі переходи між областями з різною концентрацією домішок;
- скорочувати кількість операцій дифузії під час створення багатошарових структур;
- спрощувати операції із ізоляції компонентів інтегральної схеми *p-n* переходами.

***Класифікація епітаксійних процесів за природою взаємодій "підкладка- зростаюча кристалічна фаза"*:**

– автоепітаксія;

– гетероепітаксія;

– хемоепітаксія.

Автоепітаксія (гомоепітаксія) – це процес орієнтованого нарощування кристалічної речовини, однакової за структурою і який не відрізняється (або незначно відрізняється) хімічно від речовини підкладки. Відмінність може полягати в типі домішок і різному рівні легування підкладки і шару, що нарощується.

Гетероепітаксія – процес орієнтованого нарощування речовини, що відрізняється за хімічним складом від речовини підкладки. Шляхом утворення гетероепітаксійних шарів у напівпровідниках можливе формування гетеропереходів, які здатні виконувати численні функції як у дискретних приладах, так і в ІМС.

Хемоепітаксія – процес орієнтованого нарощування, в результаті якого утворення нової кристалічної фази – хемоепітаксійного шару – відбувається за рахунок хімічної взаємодії речовини підкладки з осаджуваною речовиною. Отриманий шар за хімічним складом відрізняється як від підкладки, так і від вихідної фази, але закономірно продовжує кристалічну структуру підкладки. Як правило, товщина хемоепітаксійного шару невелика. При утворенні таких шарів може бути сформований гетероперехід або невипрямний контакт.

***Класифікація епітаксійних процесів за хімічним станом речовини*:**

Залежно від хімічного складу вихідної фази при перенесенні від зовнішнього джерела до підкладки епітаксійні процеси поділяють на:

– прямі;

– непрямі.

Прямі процеси

При процесах цього типу речовина переноситься до підкладки без проміжних реакцій. Хімічний склад речовини джерела, його склад у процесі перенесення та склад епітаксійного шару однакові.

Приклади: вакуумне випаровування; сублімація; молекулярна епітаксія.

Непрямі процеси

У процесах цього типу при перенесенні речовини від джерела до підкладки відбуваються хімічні перетворення:

- піроліз,
- відновлення,
- окислення,
- диспропорціонування,
- різні стадії хімічного синтезу.

Склад проміжної фази відрізняється і від складу джерела, і від складу епітаксійного шару, що росте. Ці процеси найбільш поширені.

Класифікація епітаксійних процесів за агрегатним станом вихідної фази:

– епітаксія з газової фази;

– епітаксія в рідкій фазі;

– епітаксія в системі пара-рідина-кристал;

– епітаксія при твердофазній взаємодії.

Газофазна (парофазна) епітаксія

У прямих процесах даного типу осаджена речовина у вихідному середовищі знаходиться у вигляді атомної або молекулярної пари (молекулярних пучків) у вакуумі або інертній атмосфері.

У непрямих процесах осаджена речовина або її компоненти містяться у вихідному середовищі у вигляді пари (або газоподібних) хімічних сполук або їх сумішей з газовими хімічно активними реагентами та газами-носіями.

Епітаксія у рідкій фазі

У даному випадку осаджена речовина знаходиться у вигляді розчину (розчину-розплаву). Перенесення речовини до підкладки здійснюється при розпаді перенасиченого розчину дифузійним шляхом, іноді за участю конвективного обміну в рідкій фазі.

Епітаксія в системі пара-рідина-кристал

У даному випадку ріст епітаксійного шару відбувається шляхом перенесення осаджуваної речовини з газової фази через тонку плівку проміжної стабільної або метастабільної рідкої фази.

Епітаксія при твердофазній взаємодії

Даний метод являє собою перекристалізацію речовини в поверхневому шарі твердої фази або її синтез в поверхневому шарі з подальшою перекристалізацією.

Частинні випадки:

– перекристалізація склоподібної фази на поверхні монокристалу за рахунок фазового переходу 2 роду;

– синтез тонких шарів хімічних сполук поблизу поверхні твердого тіла шляхом іонної імплантації одного із компонентів сполуки з подальшою рекристалізацією у процесі епітаксійного відпалу.

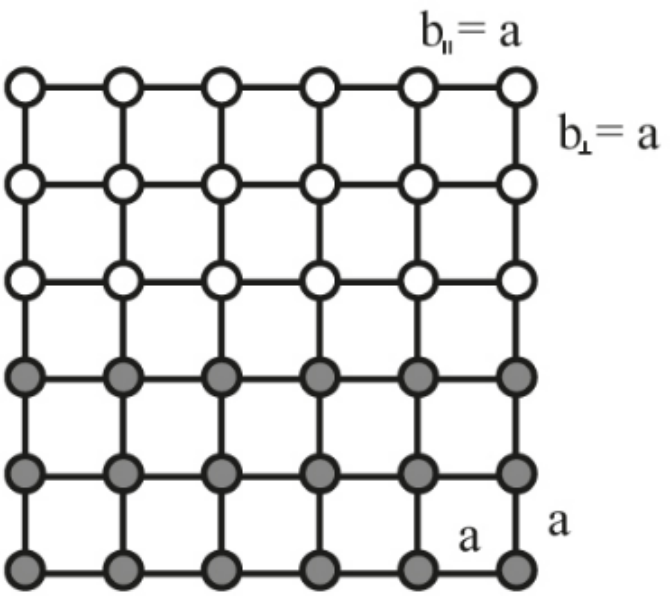
Прагнення довільної системи до мінімуму вільної енергії приводить до того, що в процесі епітаксії нарощувані шари орієнтуються з деякою відповідністю по відношенню до стичної атомарної площини підкладки. По відношенню до епітаксії невідповідність кристалічних решіток може бути визначена як

$$d = \frac{a_i - b_i}{a_i}.$$

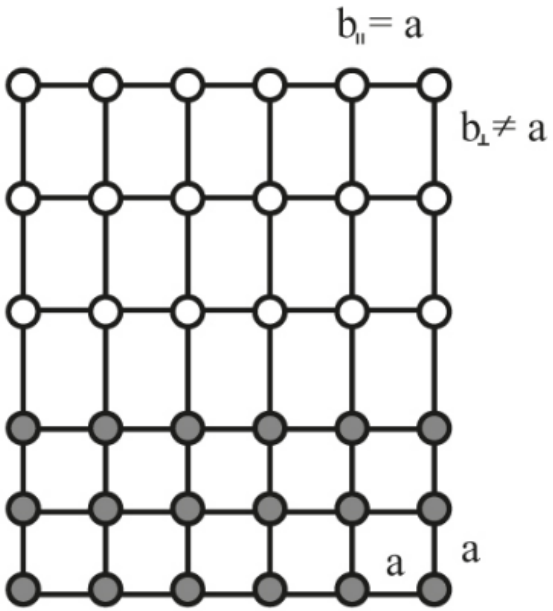
Індекс i використовується для позначення двох вибраних напрямків на поверхні розділу; a_i, b_i – нормальні міжатомні відстані в плівці та підкладці в напрямку i.

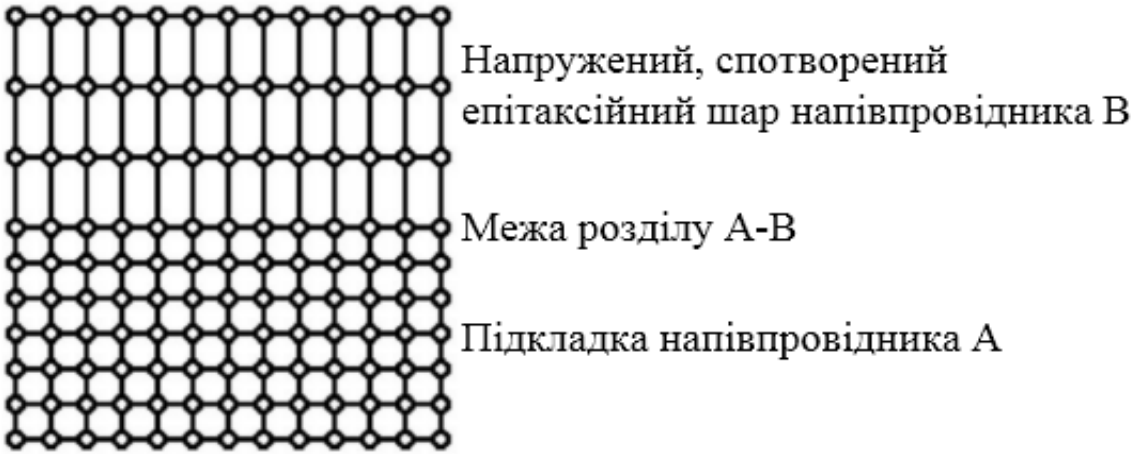
Існує кілька моделей, які пояснюють характер сполучень суміжних атомних площин двох речовин.

Якщо параметри кристалічних ґраток підкладки і плівки однакові, то говорять про *когерентну поверхня розділу* – поверхню, через яку здійснюється досконале сполучення атомів обох речовин ($a = b$) (рис.). Звичайно такі поверхні (площини) визначають в індексах Міллера.

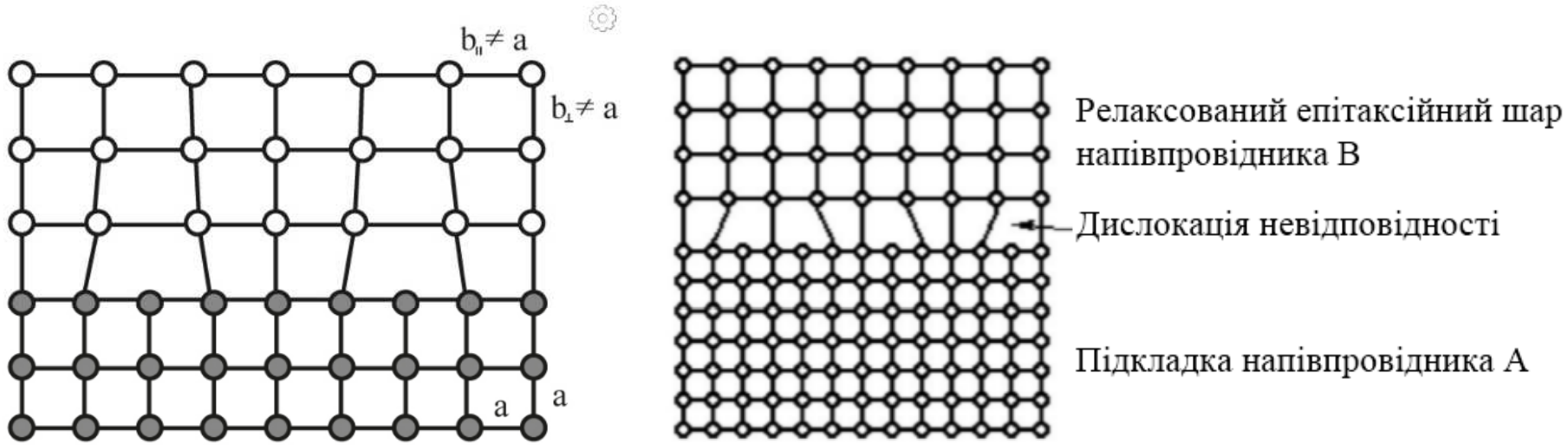


Якщо параметри ґратки речовини мало відрізняються, говорять про ***псевдоморфізм*** – результат пристосування міжатомних відстаней нарощуваного кристала до міжатомних відстаней підкладки (рис.). Невеликі невідповідності параметрів ґратки можуть бути адаптовані за рахунок пружних напруг, тобто за рахунок деформації ґратки таким чином, що напружена ґратка зберігає періодичність підкладки в площині межі розділу, але в перпендикулярному напрямку набуває іншої періодичності, зберігаючи при цьому об'єм елементарної комірки. Цей тип росту називається псевдоморфним .





Однак при великих невідповідностях параметрів ґраток механічна напруга досягає такої величини, що її релаксація можлива лише через виникнення дислокацій невідповідності, що виникають на межі розділу (рис.). Відбувається ***ріст по дислокаціям***.



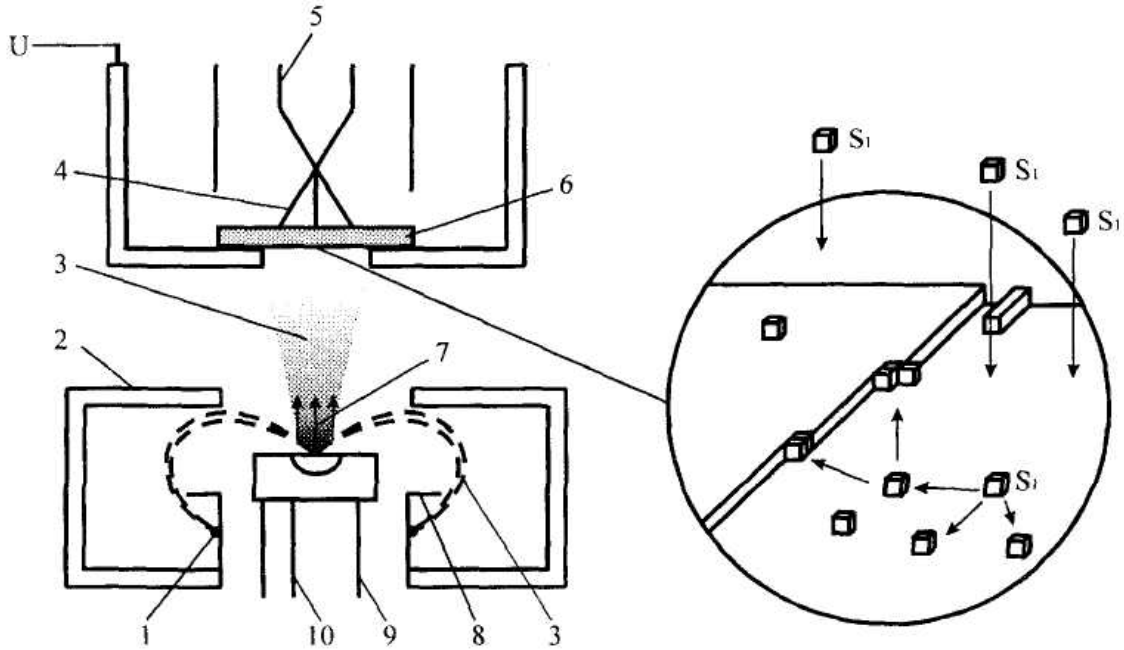
Підкладка має значний вплив на процес кристалізації нарощуваної речовини. Атом, який приходить із зовнішньої фази, може передати їй свою кінетичну енергію. Сили зв'язку між підкладкою та адсорбованими атомами утримують останні на поверхні; кристалохімічні особливості підкладки впливають на швидкість поверхневої дифузії адсорбованих атомів і тим самим на кристалографічну орієнтацію осаджуваної плівки. Недосконалості будови поверхні підкладки також впливають на характер розподілу і будову нарощуваного матеріалу.

У процесі проведення епітаксійного нарощування при високих пересиченнях легко утворюються зародки різних орієнтацій і епітаксія не відбувається. При збільшенні температури підкладки може відбуватися також зміна орієнтації росту.

2. Методи проведення епітаксії

Конденсація з парової фази у вакуумі

Атоми напівпровідника переносяться безпосередньо від джерела до кристалу-підкладки без проміжної взаємодії шляхом випаровування, сублімації, розпилення і т.д. Кількість атомів або молекул, які осіли на підкладці, значною мірою залежить від температури підкладки, стану її поверхні, природи осаджуваних атомів, їх кінетичної енергії і кута падіння (рис. а).



Випаровування та нагрівання підкладки електронним бомбардуванням у процесі епітаксії:
а – установка; б – схема росту епітаксійної плівки.
1 – нитка розжарення джерела; 2 – електростатичний екран; 3 – пара кремнію; 4 – електронний пучок; 5 – нитка підігрівання підкладки; 6 – кремнієва підкладка;
7 – розплавлений кремній; 8 – екран; 9 – основа з водяним охолодженням (нульовий потенціал); 10 – твердий кремній.

При автоепітаксії кремнію атоми, рухаючись по нагрітій поверхні, займають положення, які відповідають кристалічній структурі підкладки, формуючи плоску двомірну ґратку з острівців, що ростуть вздовж поверхні (рис. б). Конденсація з молекулярного потоку на холодній підкладці приводить до утворення полікристалічних або аморфних плівок. При нагріванні підкладки вище 1000°С одержують монокристалічні плівки, їх якість значною мірою залежить від стану підкладки і залишкового тиску газу. Для забезпечення чистоти процесу випаровування кремнію проводять прямим нагріванням електричним струмом пластини кремнію, віддаленої від підкладки на $(1...10)\cdot10^2$ мкм. Одержані даним методом полі- і монокристалічні плівки мають більший питомий опір.

Залежно від способу доставки кремнію до підкладки існують такі методи одержання епітаксійних шарів кремнію у вакуумі: ***метод молекулярних пучків у вакуумі***, ***сублімація*** та ***катодне розпилення***.

Спільним для даних методів є те, що кремній при випаровуванні і перенесенні від джерела до підкладки, а потім при кристалізації не має яких-небудь необоротних хімічних змін. Відрізняються вони один від одного методикою випаровування кремнію, умовами осадження і апаратурним оформлення процесу.

Метод молекулярних пучків у вакуумі (МПВ)

Даний метод полягає у випаровуванні напівпровідника з рідкої фази (джерела) і наступній його кристалізації на поверхні розігрітої підкладки, розміщеної поблизу від джерела.

Способи випаровування напівпровідників:

- тигельні (Al_2O_3, ThO, SiO_2 і графіт);
- безтигельні (або автотигельні).

Перевага надається безтигельним методам.

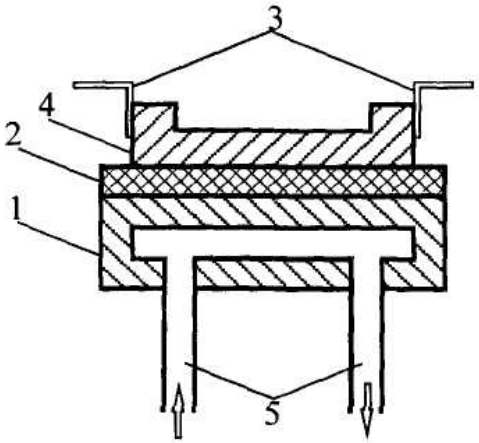


Схема пристрою для випаровування кремнію: 1 – основа; 2 – ізолюючий прошарок; 3 – струмопроводи; 4 – кремнієвий брусок; 5 – мідні трубки.

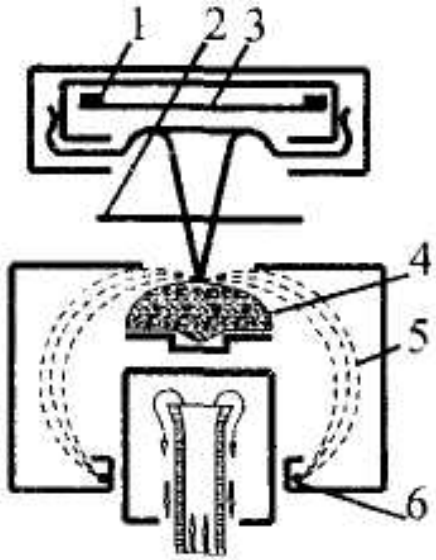


Схема пристрою для електронно-променевого випаровування кремнію: 1 – нагрівач підкладки; 2 – заслінка; 3 – кремнієва підкладка; 4 – кремнієве джерело; 5 – електронний пучок; 6 – вольфрамова нитка.

Високі швидкості нарощування (до 4 мкм/хв) при мінімальних забрудненнях.

Сублімація

Метод полягає у випаровуванні напівпровідника з розігрітої до високої температури (для кремнію до 1350°С) поверхні твердого зразка і наступної його кристалізації на розміщеній поблизу джерела поверхні підкладки, яка має нижчу температуру при значенні тиску залишкових газів $133\cdot(10^{-7}...10^{-10})$ Па.

Способи розігрівання джерела:

- пряме пропускання струму через нитку або брусок кремнію;
- індукційне;
- електронно-променеве нагрівання.

Нагрівання підкладок:

- лампами розжарювання, встановленими поза камерою;
- випромінюванням від джерела кремнію;
- стрічковими нагрівниками;
- пропусканням струму через кремнієву підкладку;
- розфокусованим електронним пучком.

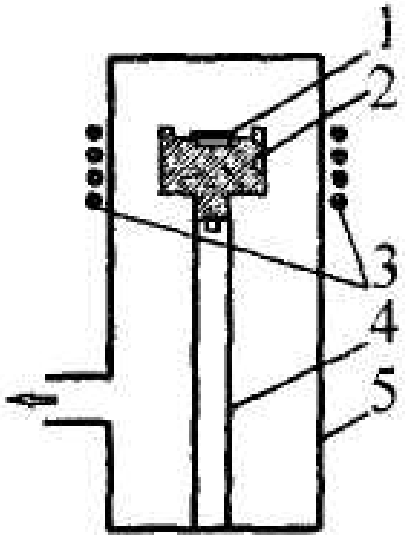


Схема пристрою для одержання шарів кремнію методом сублімації:
1 – кремнієва підкладка; 2 – джерело кремнію (підставка); 3 – високочастотний індуктор;
4 – тримач з кварцу; 5 – робоча камера з кварцу.

Підкладка кремнію встановлюється на підставці, виготовленій з монокристалічного кремнію, яка є одночасно джерелом кремнію. Підставка нагрівається за допомогою високочастотного індуктора (P = 3 кВт; f = 1,5 МГц) до температури 1350...1380°С. При цьому можливе нагрівання підставки випромінюванням до 1100°С. Швидкість росту шарів становить 0,3 мкм/хв.

Переваги методу:

- ✓ простіший в апаратурному оформленні,
- ✓ проводиться в порівняно “чистих” вакуумних умовах.

Недоліки методу:

- ✓ низькі швидкості осадження (максимальна 0,3 мкм/хв);
- ✓ малий коефіцієнт корисної дії;
- ✓ обмежені можливості при виготовленні напівпровідникових приладів.

Катодне розпилення

Даний метод розпилення відрізняється від двох вищеописаних тим, що процес здійснюється в середовищі інертного газу (звичайно аргону) при значенні тиску $133\cdot(10^{-2}...10^{-4})$ Па.

Матеріал, що випаровується, в цьому випадку є катодом тліючого розряду. Атоми та іони матеріалу, вибиті з поверхні катода позитивними іонами аргону, конденсуються на розігрітій до заданої температури підкладці.

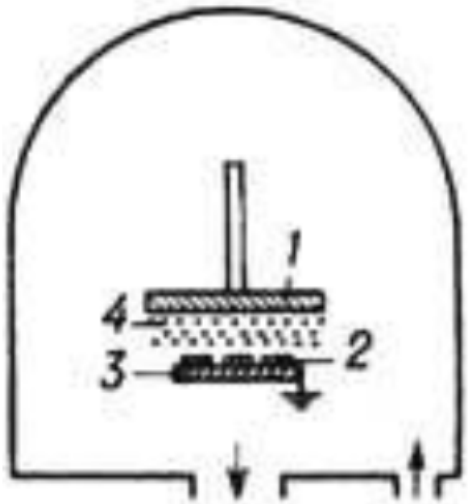


Схема пристрою для катодного розпилення кремнію:
1 – випарник (катод); 2 – підкладка; 3 – анод; 4 – плазма аргону.

<u>Переваги методу:</u>

- ✓ легкість очищення поверхні;
- ✓ простота обладнання;
- ✓ відсутність тиглів;
- ✓ достатня універсальність;
- ✓ сталість складу легованого кремнію в процесі його осадження;
- ✓ порівняно низька температура кристалізації (750...900°С).

<u>Недоліки методу:</u>

- ✓ низькі швидкості катодного розпилення (одиниці нм/с);
- ✓ забруднення шарів в процесі розпилення через наявність газів у робочій камері, необхідних для підтримки тліючого розряду.

Кристалізація з газової фази

Етапи процесу епітаксії із газової фази

Доставка:

- об'ємне транспортування реагентів до поверхні підкладки;
- дифузія газоподібних реагентів до поверхні підкладки;
- адсорбція реагентів на поверхні підкладки.

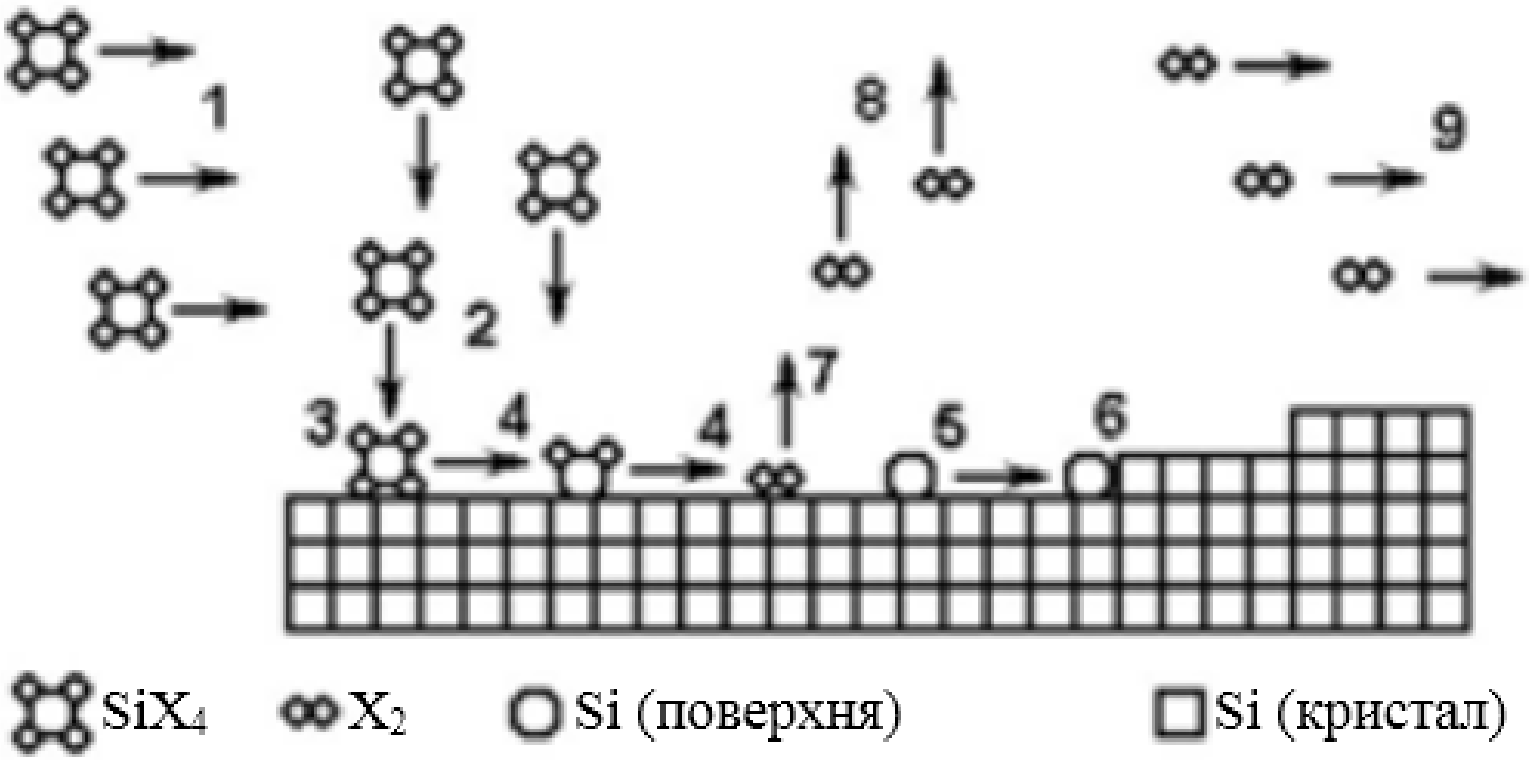
Поверхневі реакції:

- поверхневі реакції (або реакції, що протікають в об'ємі газу над поверхнею);
- поверхнева дифузія;
- вбудовування дифундуюючих елементів в кристалічну гратку.

Видалення продуктів реакції:

- десорбція продуктів реакції;
- дифузія газоподібних продуктів реакції у напрямку від поверхні;
- об'ємне транспортування продуктів реакції від зони взаємодії.

Схема реакцій етапів процесу епітаксії із газової фази



1 – об’ємне транспортування реагентів до зони реакції; 2 – дифузія реагентів до поверхні підкладки; 3 – адсорбція реагентів на поверхні підкладки; 4 – реакції на поверхні підкладки; 5 – поверхнева дифузія; 6 – вбудовування дифундуюючих елементів у кристалічну гратку; 7 – десорбція продуктів реакції; 8 – дифузія продуктів реакції від поверхні; 9 – об’ємне транспортування продуктів від зони взаємодії.

Кінетика процесу епітаксії

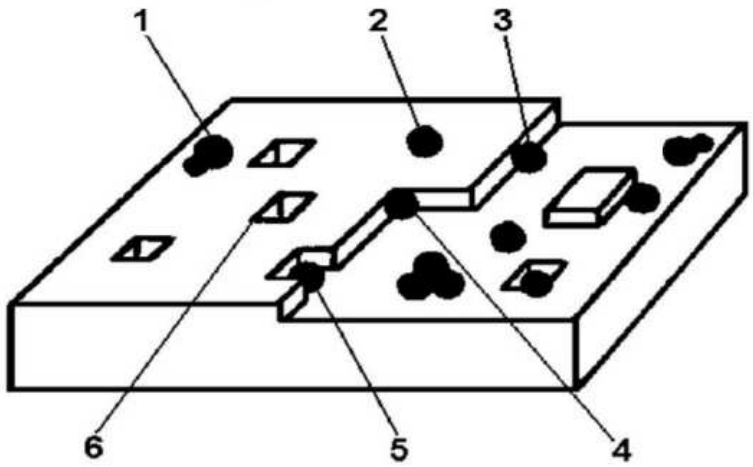
Необхідна умова росту нової фази – перенасичення реагуючої фази осаджуваним компонентом.

1. Формування системи зародків. Активними центрами утворення зародків є вакансії, сторонні адсорбовані атоми, дислокації, моноатомні сходинки. Найбільша ймовірність осадження атомів – біля зламів сходинок.

2. Міграція по поверхні атомів, молекул або кластерів реагуючої фази, що осіли на підкладці, їх закріплення біля зародків, збільшення у розмірі та утворення острівцевої структури.

3. Злиття острівців у суцільний шар.

Центри утворення зародків на поверхні підкладки



1 – адсорбовані атоми двохатомної сполуки; 2 – адсорбований атом лежить на поверхні; 3,4,5 - адсорбовані атоми на елементах сходинок; 6 – дефект поверхні.

Лімітуючі стадії процесу епітаксії

Швидкість епітаксійного росту лімітується швидкістю найповільнішої стадії.

Якщо швидкість росту обмежується процесами масопереносу дифузії реагентів до підкладки, то епітаксія відбувається з ***дифузійним*** контролем. Найбільш досконалі епітаксійні шари з однорідною гладкою поверхнею отримують в процесах з дифузійним контролем.

Якщо ж швидкість росту обмежується кінетикою поверхневих процесів (адсорбції, поверхневих реакцій, десорбції), то епітаксійний ріст проходитиме з ***кінетичним*** контролем. Шари, отримані у процесі з кінетичним контролем, характеризуються сильно розвиненою поверхнею, найчастіше з мозаїчною структурою.

Лімітуюча стадія повністю визначається режимами технологічного процесу, тому процес може протікати в перехідній ділянці як з дифузійним, так і з кінетичним контролем.

Фактори, що визначають процес епітаксії

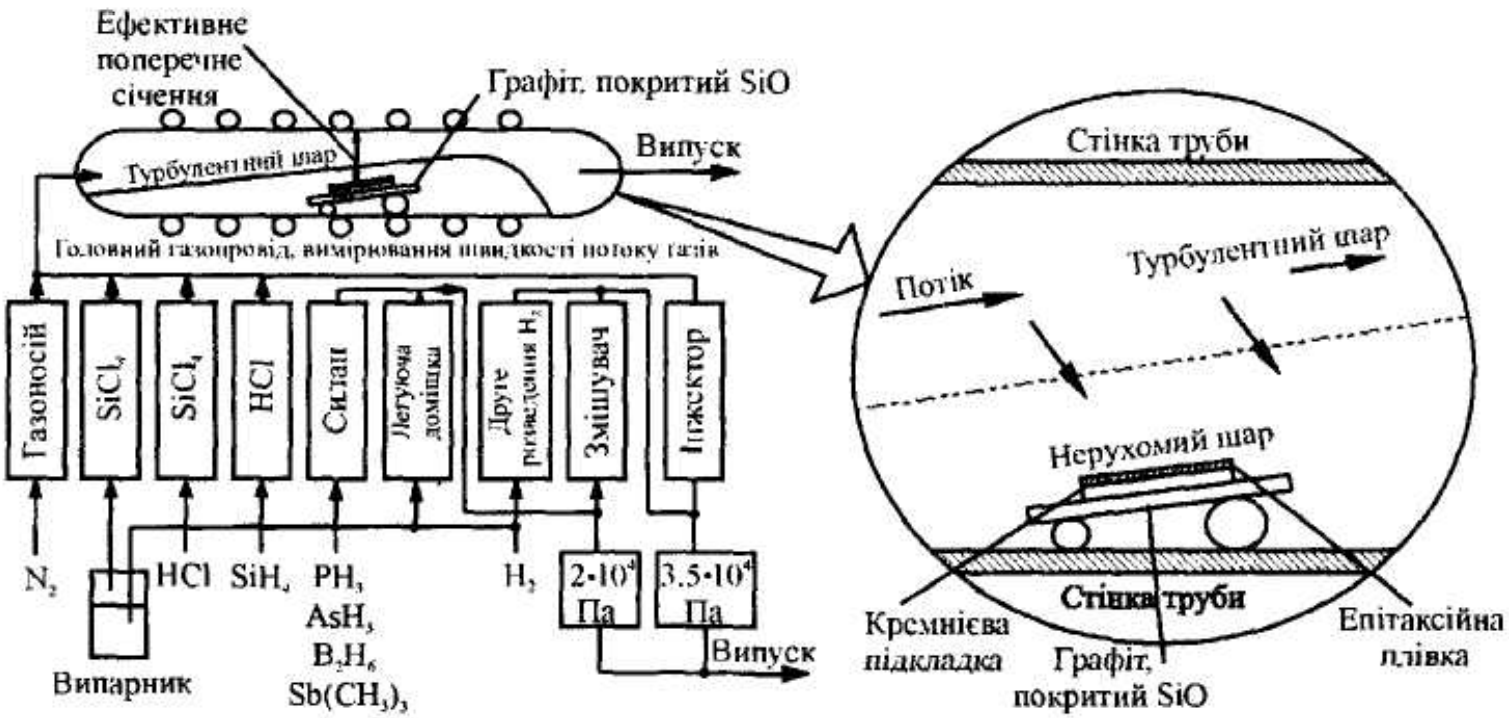
Детальний опис процесу епітаксійного росту включає розгляд:

- термодинаміки;
- кінетики хімічних реакцій;
- механізм перенесення газового потоку в реакторі.

Осадження при нормальному тиску

Осадження з газової фази при нормальному тиску застосовується для епітаксійного вирощування кремнію, осадження плівок SiO_2, Si_3N_4, напівкристалічного кремнію тощо. Цей метод забезпечує достатню однорідність нанесених покриттів і може проводитися при низькій температурі. Для осадження плівок полікристалічного кремнію і нітриду кремнію використовуються установки вертикального і горизонтального типів з нормальним тиском.

Схема горизонтального епітаксійного реактора, який використовує високочастотне нагрівання



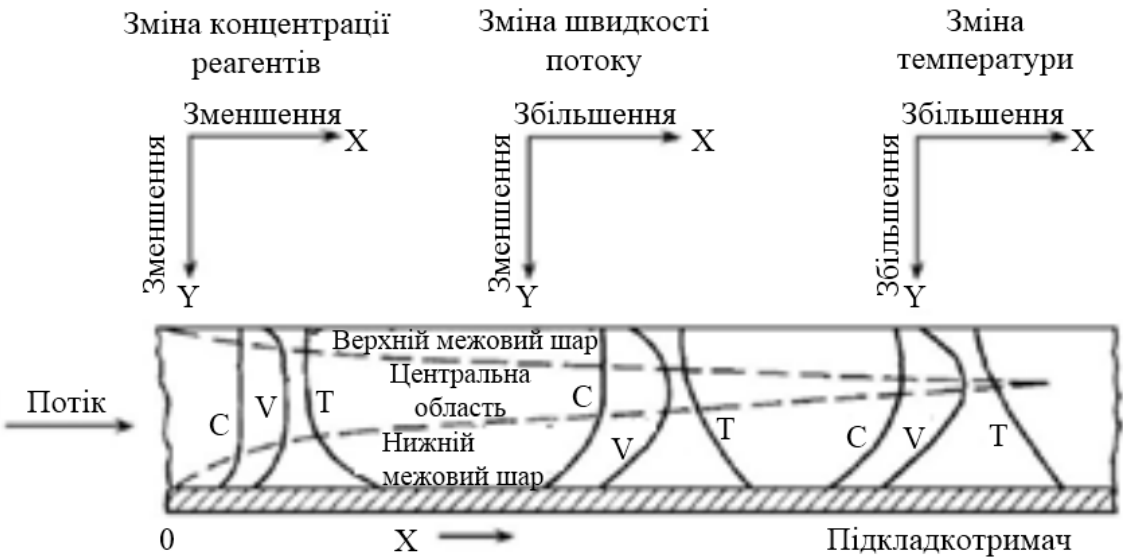
Перенесення газового потоку в реакторі

При подачі в реактор потоку парогазової суміші над підкладкотримачем і стінками на вході в реактор утворюється межовий (граничний) шар, товщина якого збільшується в міру просування вздовж реактора.

Через межовий шар вихідні реагенти переносяться з газового потоку до поверхні підкладок, а продукти реакції дифундують у напрямку від поверхні та видаляються основним потоком газу.

Таким чином, потоки реагентів, які спрямовані до поверхні підкладки і від неї, є складною функцією декількох змінних: температури, тиску в системі, концентрації реагентів і товщини межового шару.

Утворення межового шару в епітаксійному реакторі



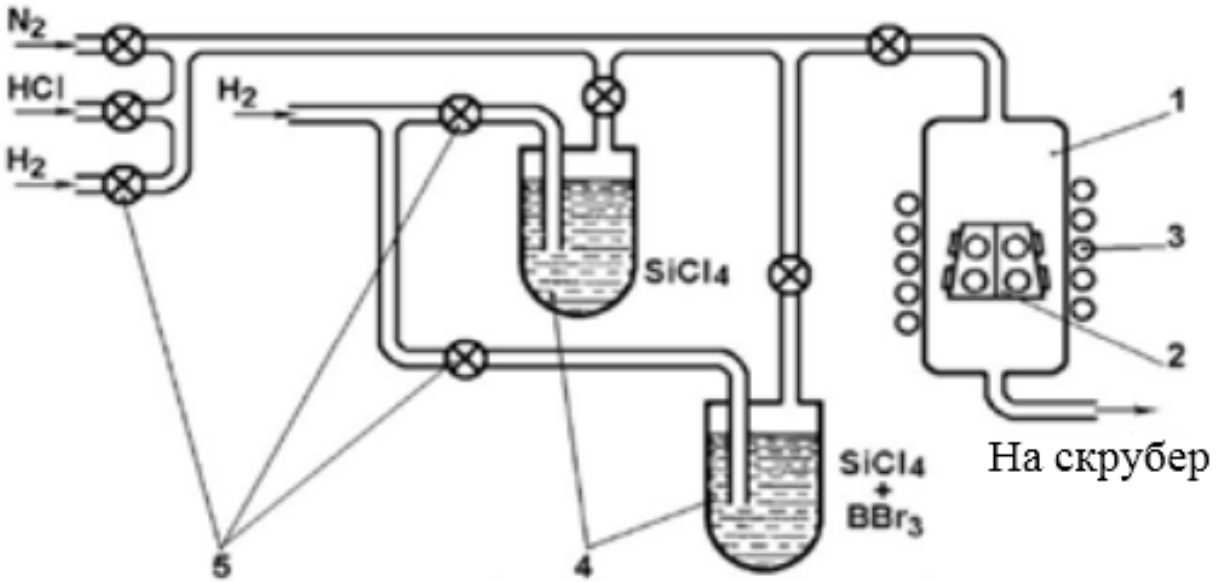
C – розподіл концентрації; V – розподіл швидкості потоку; T – розподіл температури

Основні гази, які застосовуються в реакторі, та їх призначення

Газ	Призначення	Примітка
N_2	газоносій	Очищує від вибухонебезпечних і токсичних газів, які є в реакторній трубі перед напуском повітря
H_2	газоносій	Використовується для вирощування епітаксійних шарів
SiCl	джерело Si	Звичайно рідке джерело Si випаровується в пухирцях H_2, пара корозійна, температурний інтервал 1150…1200°C, швидкість росту 0,2…10 мкм/хв
SiH_4	джерело Si	Звичайно газоподібне джерело Si, пірофорний газ, температурний інтервал 1000…1050°C, швидкість росту 0,2…1,0 мкм/хв
HCl	травник Si	Використовується для підготовки поверхні підкладки, корозійний токсичний газ
PH_3	легування Si	Використовується як джерело фосфору для легування епітаксійних плівок, займистий токсичний газ
AsH_8	легування Si	Властивості, аналогічні PH_3
$Sb(CH_3)_3$	легування Si	Рідке джерело сурми використовується як випарник при концентрації декількох сотень на мільйон молекул H_2 замість нестабільного SbH_3, пара токсична
B_2H_6	легування Si	Властивості, аналогічні PH_3

Автоепітаксійні шари кремнію

Структури даного типу формують, як правило, осадженням кремнію з газової фази в реакторі, виготовленому з склоподібного кварцу на розташованому всередині нього підкладкотримачі (рис.).



1 – реактор; 2 – підкладкотримач; 3 – ВЧ-індуктор; 4 – живильники для рідких реагентів; 5 – запірні вентилі.

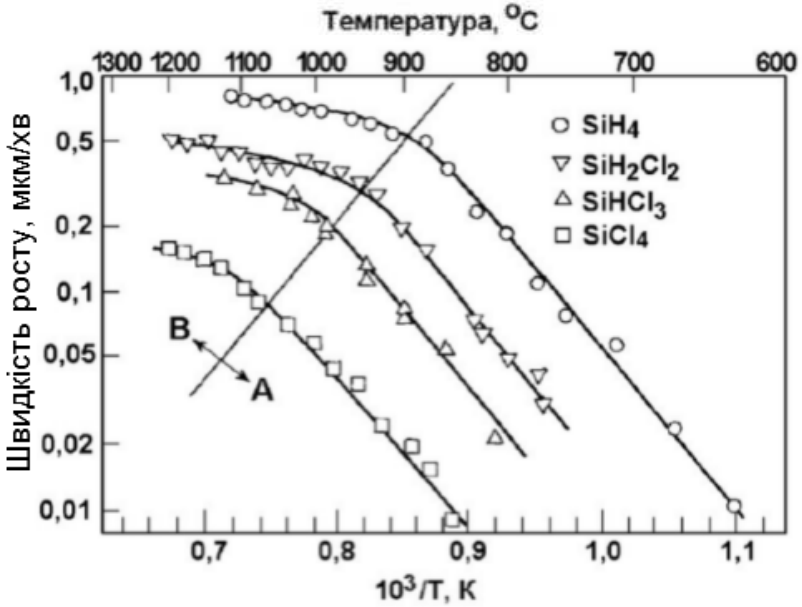
***Реагенти для автоепітаксійного нарощування кремнію*:**

- тетрахлорид кремнію ($SiCl_4$);
- трихлорсилан ($SiHCl_3$);
- дихлорсилан (SiH_2Cl_2);
- моносилан (SiH_4).

Найбільш широке застосування у виробництві отримав процес вирощування кремнію відновленням воднем тетрахлориду кремнію (хлоридний процес).

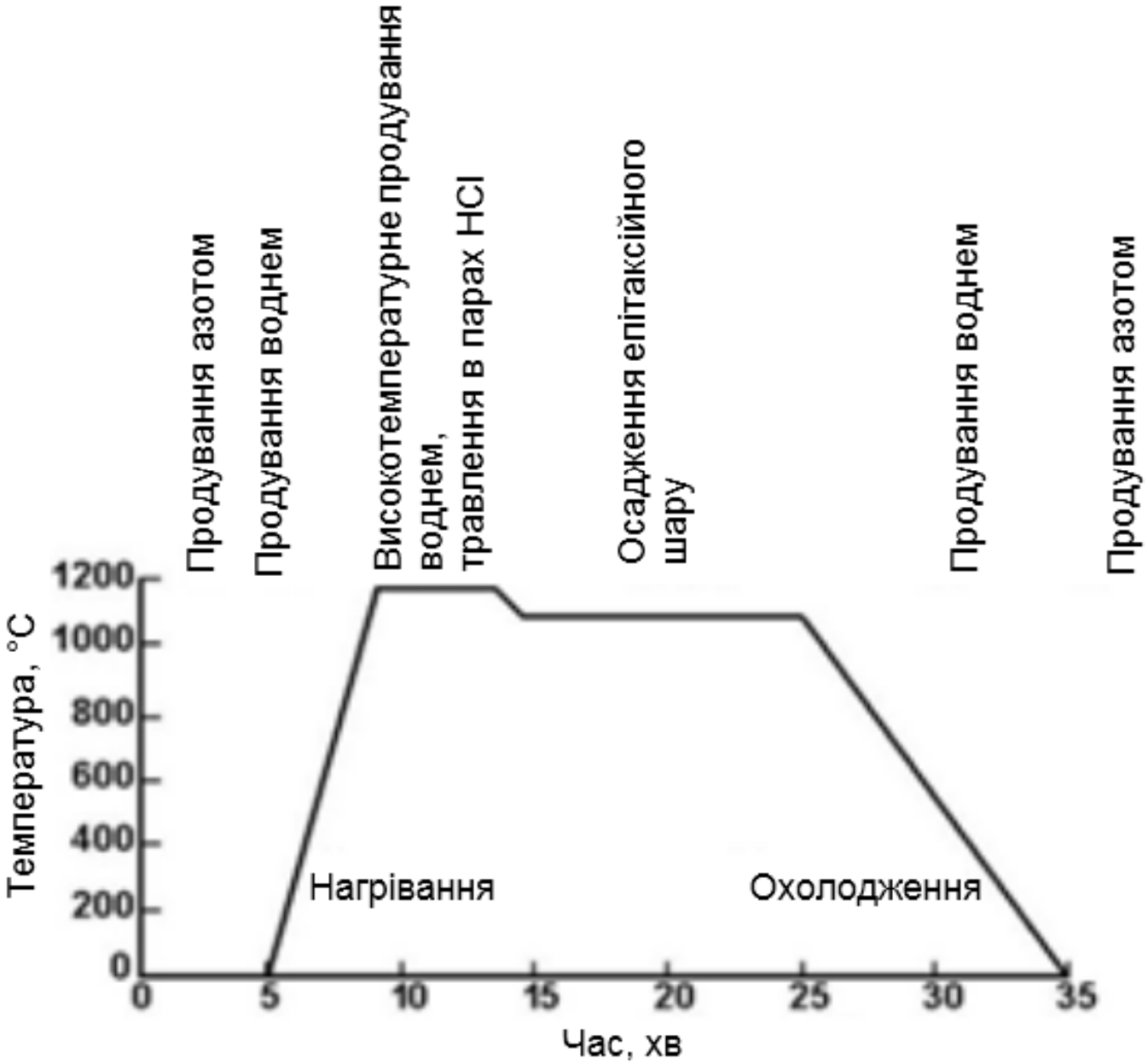
$$SiCl_4 + H_2 \rightleftarrows SiHCl_3 + HCl,$$
$$SiHCl_3 + H_2 \rightleftarrows SiH_2Cl_2 + HCl,$$
$$SiH_2Cl_2 \rightleftarrows SiCl_2 + H_2,$$
$$SiHCl_3 \rightleftarrows SiCl_2 + HCl,$$
$$SiCl_2 + H_2 \rightleftarrows Si + 2HCl.$$

Залежність швидкості росту від температури



А – кінетичний контроль, В – дифузійний контроль

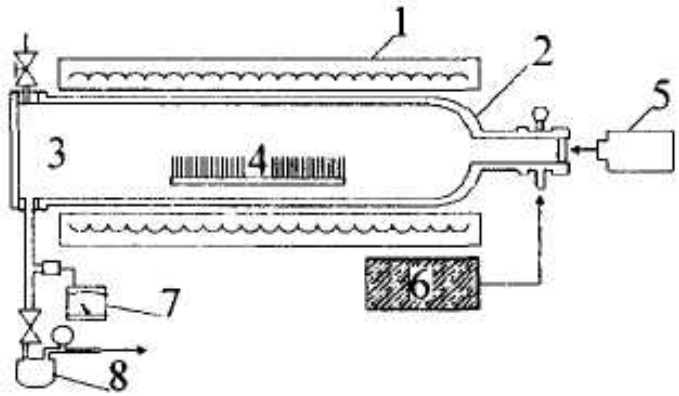
Типовий цикл епітаксійного осадження



Осадження при низькому тиску

Установки, які працюють при низькому тиску, прості конструктивно, продуктивні, забезпечують хорошу однорідність плівки, мають мале газоспоживання. На рисунку показана одна з таких установок, в якій газом-носієм є гелій. При осадженні, наприклад, плівки полікристалічного кремнію шляхом піролізу силану (SiH_4) можна легко одночасно обробляти 50 пластин діаметром 100 мм. Однорідність за товщиною становить ± 2 %. Із меншою однорідністю за товщиною на цій установці можна одержувати плівки Si_3N_4 (таблиця).

Схема установки для осадження з газової фази при низькому тиску



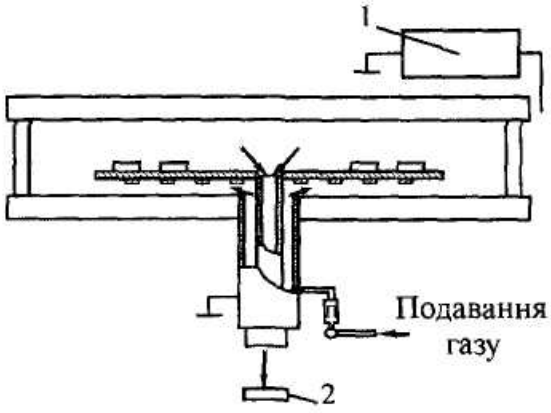
1 – пічка резистивного нагрівання; 2 – реакційна пічка; 3 – човник; 4 – пластини; 5 – пірометр; 6 – система регулювання газу; 7 – вакуумметр; 8 – вакуумний насос.

Основні типи реакцій осадження, які використовуються в установках осадження з газової фази при низькому тиску

Осаджувана плівка	Рівняння реакції осадження
Полікристалічний кремній	$SiH_4 \xrightarrow{500...700^\circ C} Si + 2H_2$
Нітрид кремнію	$SiH_2 + NH_3 \xrightarrow{650...900^\circ C} Si_3N_4 + H_2$
	$SiH_2Cl_2 + NH_3 \xrightarrow{750...800^\circ C} Si_3N_4 + HCl$
Діоксид кремнію	$SiH_2 + O_2 + PH_3 \xrightarrow{450...600^\circ C} SiO_2 + P_2O_5 + H_2$
	$Si(OC_3H_7)_4$ або $Si(OC_2H_5)_4 + (CH_3O)_3PO \xrightarrow{>700^\circ C} \xrightarrow{>700^\circ C} SiO_2 + P_2O_5 + H_2O$

Плазмове осадження

У кремнієвій технології застосовується метод плазмового осадження нітриду кремнію, що відрізняється значними перевагами перед іншими методами. За рахунок регулювання величини потоку газу (рис.) в залежності від рівня ВЧ-потужності та умов розподілу можна одержати плівку з високою однорідністю на великій площі. В установці використовується система газів N_2 + NH_4 + SiH_4 і осаджується плівка складу $Si_xH_yN_2$, температура обробки 200...300°С, вакуум $0{,}26 \cdot 10^2$ Па, ВЧ-потужність 500 Вт, швидкість осадження плівки 0,67 нм/с.



Конструкція установки плазмового осадження з газової фази конденсаторного типу:
1 – джерело ВЧ-потужності;
2 –вакуумний насос.

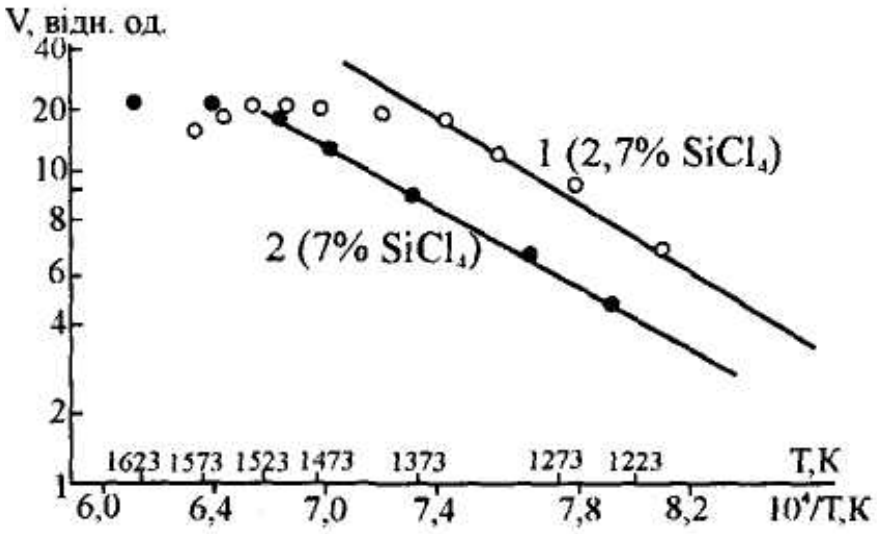
Найчастіше використовується для осадження кремнію силан (SiH_4), який внаслідок високої температури осадження малочутливий до окислення, що приводить до виникнення поверхневих дефектів.

$$SiH_{4(газ)} \xrightarrow{1000^\circ C} Si_{(тв)} + 2H_{2(газ)}.$$

Установки для епітаксійного вирощування відновленням тетрахлориду кремнію мають вертикальний або горизонтальний реактор. Перед осадженням пластини кремнію обробляють у потоці хлористого водню при 1200°С для усунення залишкової поверхневої плівки SiO_2, потім у реактор подається водень, насичений парою тетрахлориду, і на пластині відбувається відновлення $SiCl_4$ до атомарного кремнію

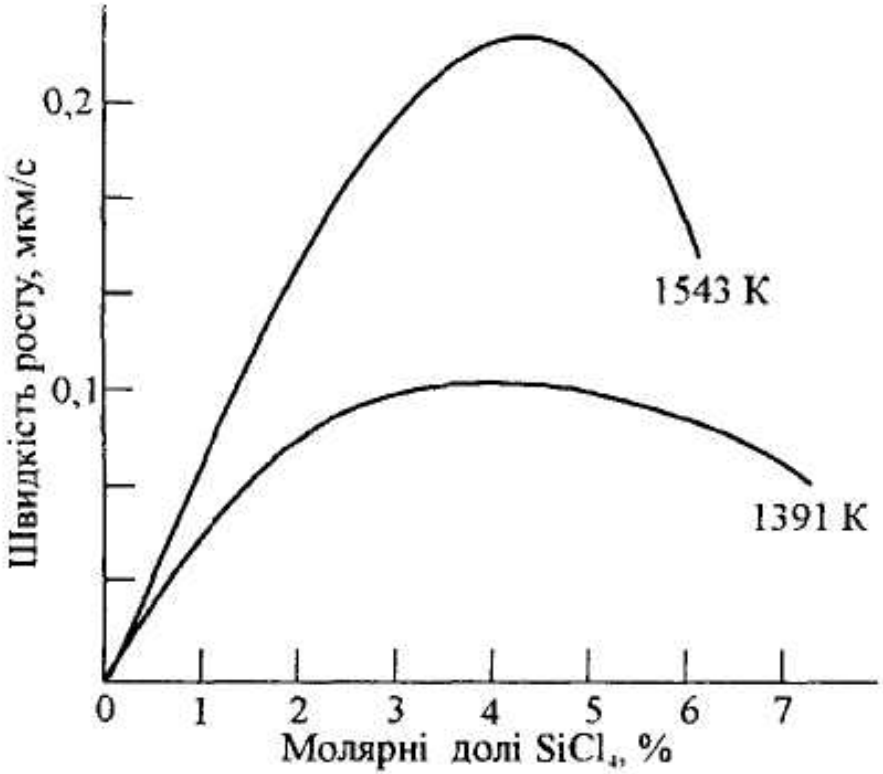
$$SiCl_4 + 2H_2 \Leftrightarrow Si + 4HCl.$$

Швидкість росту плівки кремнію пропорційна парціальному тиску силану, її температурні залежності для вертикального і горизонтального реакторів наведені на рисунку.



Температурна залежність швидкості росту плівки кремнію для вертикального (1) і горизонтального (2) реакторів.

Збільшення вмісту $SiCl_4$ до 5 % приводить до збільшення швидкості росту плівки (рис.). Потім швидкість зменшується внаслідок неповного відновлення $SiCl_4$. При невисоких температурах підкладки і великому вмісті $SiCl_4$ утворюються пухкі аморфні плівки. Збільшення температури і зменшення молярної частки $SiCl_4$ зумовлюють ущільнення плівок. Вирощування проводять при температурах підкладки 1200...1280°C, молярному вмісті $SiCl_4$ 1...3 % і швидкості протікання водню $(2...3)\cdot 10^5$ м^3/с. Оптимальна швидкість росту 16...20 нм/с.



Залежність швидкості росту плівки кремнію від молярного вмісту $SiCl_4$.

Кремнієва епітаксія широко застосовується в технології кремній-на-сапфірі (КНС), де на сапфіровій підкладці вирощується епітаксійний шар кремнію товщиною 0,5...1,0 мкм, в якому за допомогою травлення одержують острівці для формування *p*- і *n*-областей. У результаті досягається висока густина упаковки елементів з хорошою ізоляцією без паразитних зв’язків.

Рідкофазна епітаксія

Метод полягає в нарощуванні монокристалічного шару з металічного розплаву, насиченого напівпровідниковим матеріалом, який рекристалізується на поверхні підкладки. При температурній рівновазі підкладки з розчином нарощування відбувається внаслідок перенасичення розчину. Розчинником може бути легкоплавкий компонент нарощуваної сполуки, що знижує температуру кристалізації, підвищує чистоту нарощуваного шару і зменшує концентрацію вакансій. Для одержання епітаксійних шарів сполук $A^{III}B^{V}$ використовуються тільки монокристалічні підкладки.

На рисунку показана схема пристрою, який забезпечує одержання гетеропереходів (Ge-Si, GaAs-GaP) товщиною менше 1 мкм.

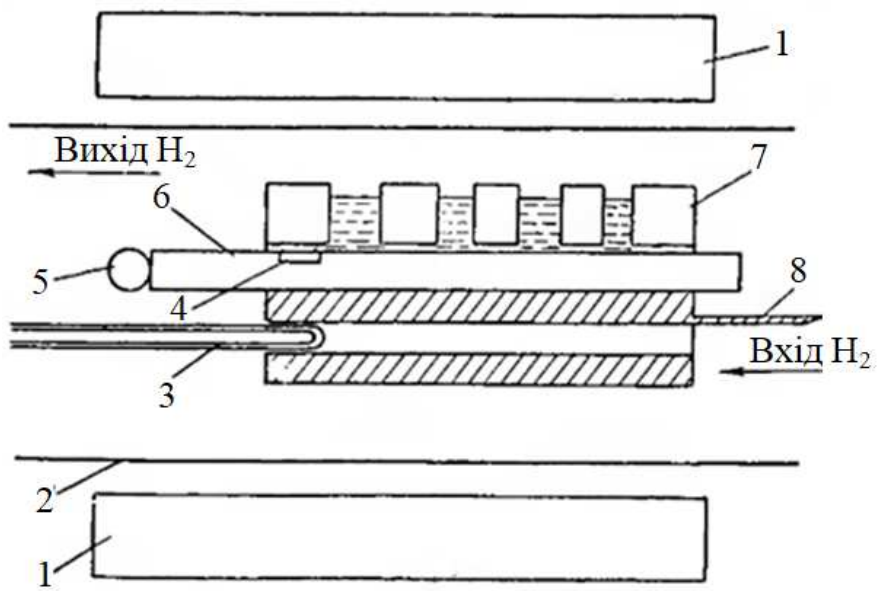
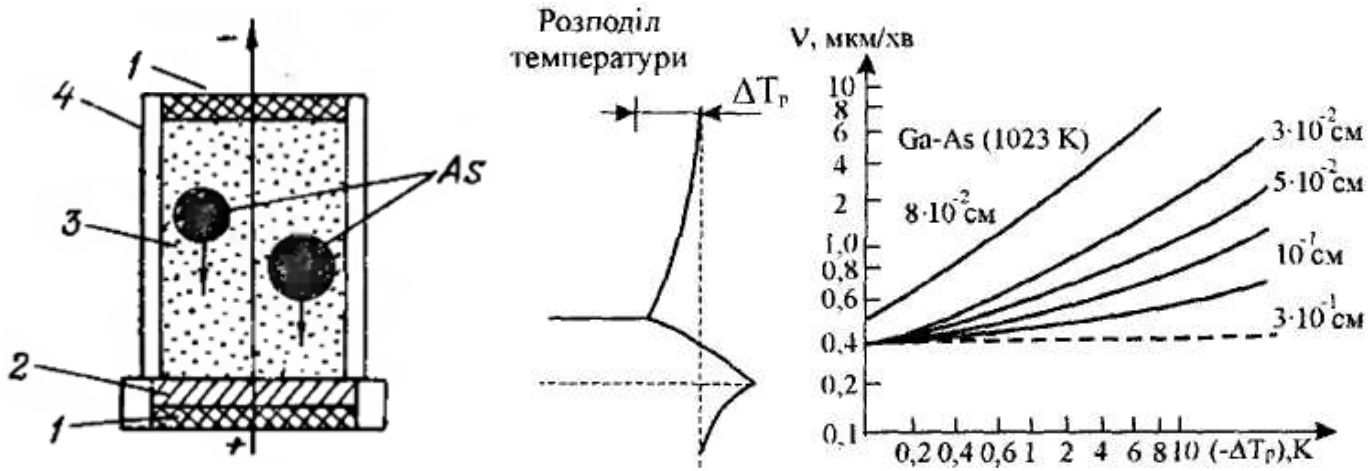


Схема рідкофазної епітаксії:
1 – електрична пічка; 2 – кварцова труба; 3 – термопара; 4 – підкладка; 5 – обмежувач; 6 – основний графітовий тримач; 7 – графітовий ковзний тримач розчину; 8 – штовхач.

При епітаксії, яка керується струмом (електроепітаксії), через вирощуваний граничний шар пропускають електричний струм, температура системи підтримується постійною. Таким способом вирощуються напівпровідникові шари InSb, GaAs, InP, $Al_xGa_{1-x}As$, гранатів.

Вдосконалення реакторів для рідинної епітаксії можливе шляхом пропускання струму через межу розчин-підкладка (рис.), що супроводжується Пельтьє-нагріванням або Пельтьє-охолодженням в залежності від напрямку струму. Кінетика росту плівки залежить від товщини шару, утвореного на межі розчину.



Електроепітаксійне нарощування: а) конструкція комірки для електроепітаксійного нарощування GaAs з розчину GaAs; б) залежність швидкості росту плівки GaAs з розчину GaAs від зміни швидкості на межі розчину.

1 – електричний контакт; 2 – підкладка (GaAs); 3 – розчин GaAs; 4 – ізолятор (——— ефект Пельтьє з електроміграцією; – – – – тільки електроміграція).

Твердофазна епітаксія (ТФЕ)

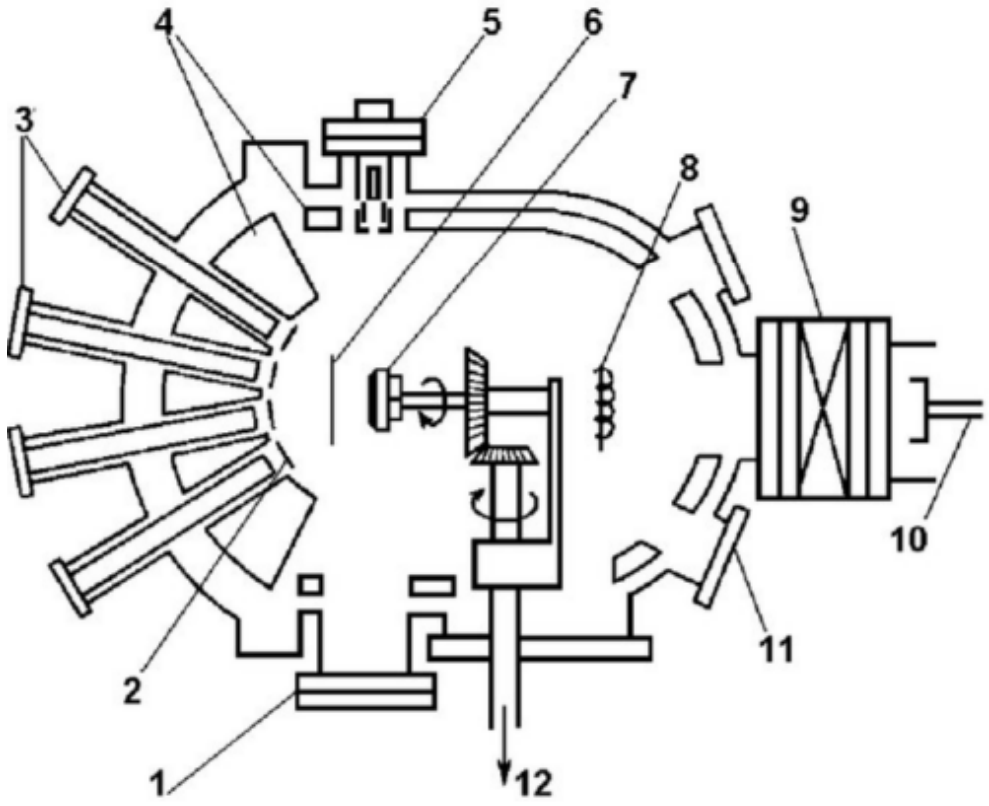
В основі ТФЕ лежать процеси твердофазної взаємодії в багатошаровій тонкоплівковій системі, які відбуваються при ізотермічному відпалі. У нарощуванні епітаксійних шарів можуть брати участь дві або три тверді фази, які мають хороший контакт між собою. Одна з фаз – монокристалічна підкладка, інші можуть бути аморфними, полікристалічними або частково орієнтованими. При епітаксії з твердої фази відбувається процес перекристалізації однієї з фаз та її орієнтоване нарощування на поверхні підкладки в процесі ізотермічного відпалу багатошарової композиції.

Перед процесом ТФЕ на монокристалічних підкладках кремнію або германію з орієнтацією (111) або (100) осаджують плівку металу за допомогою електронно-променевого випарювання з швидкістю 0,2...6 нм/с і проводять процес осадження аморфного напівпровідника з швидкістю 1...10 нм/с. Тиск у процесі осадження становить $(0{,}67...1{,}33)\cdot 10^{-4}$ Па. Потім без розвакуумування системи зразки піддають ізотермічному відпалу в вакуумі 10^{-4}... 10^{-3} Па або в потоці сухих інертних газів (Ar, N_2).

Молекулярно-променева епітаксія (МПЕ)

Метод МПЕ є процесом епітаксійного росту, який базується на взаємодії одного або декількох пучків атомів або молекул з кристалічною підкладкою в умовах надвисокого вакууму.

Схема установки МПЕ



1 – флуоресцентний екран; 2 – заслінки ефузійних комірок (ефузія – повільний витік газів через малі отвори); 3 – фланці ефузійних комірок; 4 – екрани з азотним охолодженням; 5 – електронна гармата дифрактометра; 6 – основна заслінка; 7 – підкладкотримач, що обертається; 8 – іонізаційний індикатор; 9 – шлюзовий клапан; 10 – шлюз для зміни зразків; 11 – оглядове вікно; 12 – вісь приводу підкладкотримача.

Очищення підкладок під час проведення МПЕ

Проводять відкачування системи МПЕ, охолодження екрану (4) рідким азотом та виведення ефузійних комірок на задану температуру, нагрівання підкладки.

Із поверхні підкладки GaAs кисень десорбується в інтервалі температур 580…620°С.

Очищення підкладок InP, нагрітих до температури 520°С, від оксидного шару здійснюють опроміненням пучком As або P. При цьому поверхня InP повністю очищається від кисню шляхом заміни оксиду індію на оксид миш'яку As_2O_3, який десорбується з нагрітої підкладки. Після цього підкладка стає атомарно чистою та придатною для епітаксійного росту.

Нанесення шарів МПЕ

Відкривають заслінки (2) відповідних ефузійних комірок – відбувається ріст епітаксійного шару.

<u>Кінетика процесу включає такі стадії:</u>

– адсорбція відповідних атомів та молекул;

– міграція по поверхні та дисоціація адсорбованих молекул;

– приєднання атомів до підкладки, що призводить до утворення зародків та епітаксійного росту.

Вирощений тонкий шар має кристалографічну структуру, яка визначається структурою підкладки.

Для отримання досконалих епітаксійних шарів важливо точно контролювати температуру підкладки та швидкість надходження речовин з ефузійних комірок на підкладку.

Епітаксійний ріст здійснюється в надвисокому вакуумі шляхом одночасної реакції численних молекулярних пучків різної густини та хімічного складу з нагрітою підкладкою і характеризується малою контрольованою швидкістю проходження епітаксії (1 мкм/год або 1 атом. шар/с), що дає змогу модулювати молекулярний пучок з точністю до моношару. Низька температура підкладки (500...600°С) зменшує кількість термодинамічних дефектів (вакансій) в епітаксійному шарі з вищим структурним розділенням, яке перевищує традиційні методи на два порядки, і дуже малою дифузією легуючого матеріалу навіть всередині моноатомного шару.

Контроль якості епітаксійних шарів

Інформація про чистоту підкладки та умови росту реєструється методом дифракції швидких електронів (ДШЕ), який реалізується за допомогою електронної гармати (5) та флуоресцентного екрана (1). Крім того, в сучасних установках МПЕ склад і ступінь легування епітаксійного шару контролюють вбудованим електронним Оже-спектрометром, і навіть вторинним іонним мас-спектрометром.

У таблиці наведені методи вимірювань, які здійснюються при МПЕ.

Методи вимірювання, що застосовуються в процесі МПЕ

Вид вимірювання	Методи вимірювання
Визначення хімічного складу поверхні та профілю концентрацій різних елементів	Оже-електронна спектроскопія Рентгеноелектронна спектроскопія Іонна оже-спектроскопія Мас-спектроскопія вторинних іонів
Визначення кристалічної структури поверхні	Дифракція електронів низьких енергій Дифракція електронів високих енергій
Визначення складу молекулярних пучків	Мас-спектроскопія
Вимірювання температур джерел і підкладки	Контактний і безконтактний
Вимірювання інтенсивності молекулярних пучків	Оптичний
Вимірювання товщини епітаксійних шарів	Еліпсометрія

Порівняльні характеристики МПЕ

Переваги:

- на відміну від методів газофазної та рідкофазної епітаксії, МПЕ забезпечує виключно точне керування профілями хімічного складу та легування.

- оскільки процес МПЕ реалізується у надвисокому вакуумі, то дана технологія легко суміщається з іншими методами напівпровідникової технології: іонно-променевим травленням, іонною імплантацією, розпиленням та травленням у газовому розряді, електронною літографією тощо.

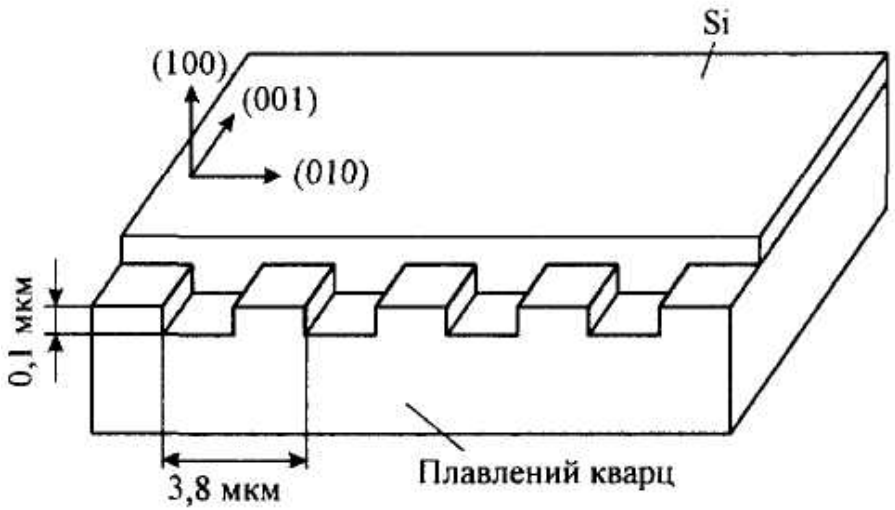
Недоліки:

- для реалізації методу МЛЕ потрібне досить складне обладнання.

Епітаксія з використанням сканування променя лазера

Даний метод використовується для вирощування плівки монокристалічного кремнію на монокристалічних кремнієвих і сапфірових підкладках. Монокристалічну плівку кремнію вирощують на сапфірі методом МПЕ, причому на межі розділу утворюється аморфна плівка з великою кількістю дефектів. Її кристалічні властивості відновлюють лазерним відпалом. Особливістю даного методу є те, що плівку монокристалічного кремнію можна виростити на аморфних плівках плавленого кварцу, оксиду кремнію, нітридів.

На рисунку показана структура плівки оксиду кремнію товщиною 0,5 мкм, вирощеної на підкладці з плавленого кварцу. У результаті лазерного відпалу одержана монокристалічна плівка розміром 1,5 х 1,5 мм, орієнтована в площині (100). Цей метод одержав назву графоепітаксії.



Структура монокристалічної плівки кремнію, отриманої методом графоепітаксії.

Гетероепітаксія кремнію на сапфірі здійснюється, як правило, силановим методом, при температурі 1000…1050°С:

$$SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2.$$

При вищих температурах:

- хімічні агенти хлоридної системи взаємодіють із сапфіром;

- відбувається автолегування шару алюмінієм та киснем шляхом їхньої дифузії з підкладки через межу розділу, а також через газову фазу в результаті реакції:

$$2Si + Al_2O_3 \rightarrow Al_2O + 2\ SiO.$$

Формування гетероепітаксійних шарів КНС

- ретельне механічне полірування (видалення порушеного шару 8…10 мкм);

- відпал сапфірових підкладок у вакуумі при температурі 1500…1600°С або травлення у водні:

$$Al_2O_3(\text{тв}) + 2H_2(\text{г}) \rightarrow Al_2O(\text{пара}) + 2H_2O(\text{пара})$$

- осадження кремнію.

На початку епітаксійного росту кремнію на сапфірі кремній замінює алюміній у структурі сапфіру та утворює зв'язок з киснем. Так формується перший шар, на який відбувається подальший ріст кремнію.

3. Легування в процесі епітаксії

Рідинне легування епітаксійних шарів

Для легування епітаксійних плівок кремнію в газову суміш спеціально вводять сполуки легуючих елементів. При рідкому легуванні такими сполуками є галогеніди легуючих елементів:

- хлорид фосфору (PCl_3);
- броміб бору (BBr_3);
- хлорид мишяку ($AsCl_3$).

Їх додавання до парогазової суміші здійснюють безпосереднім змішуванням $SiCl_4$ з рідкими джерелами галогенідів домішок.

Газове легування епітаксійних шарів

У даному випадку в газову суміш вводять гідриди легуючих елементів, такі як:

- арсин (AsH_3);
- фосфін (PH_3);
- диборан (B_2H_6).

Дані гідриди відносно стійкі в середовищі водню і можуть добре зберігатися і дозуватися у вигляді розчинених воднем газів.

Процеси, що відбуваються при легуванні під час росту епітаксійної плівки кремнію:

– адсорбція молекул гідриду домішкового елемента на поверхні;

– дисоціація молекул гідриду;

– вбудовування атомів домішкових елементів в епітаксійний шар.

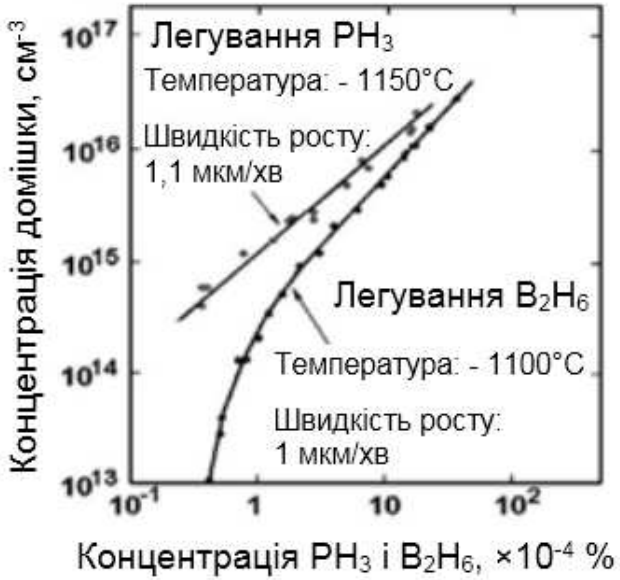
Рівень легування епітаксійної плівки визначається:

– концентрацією легуючого елемента в газовій суміші;

– швидкістю росту епітаксійної плівки;

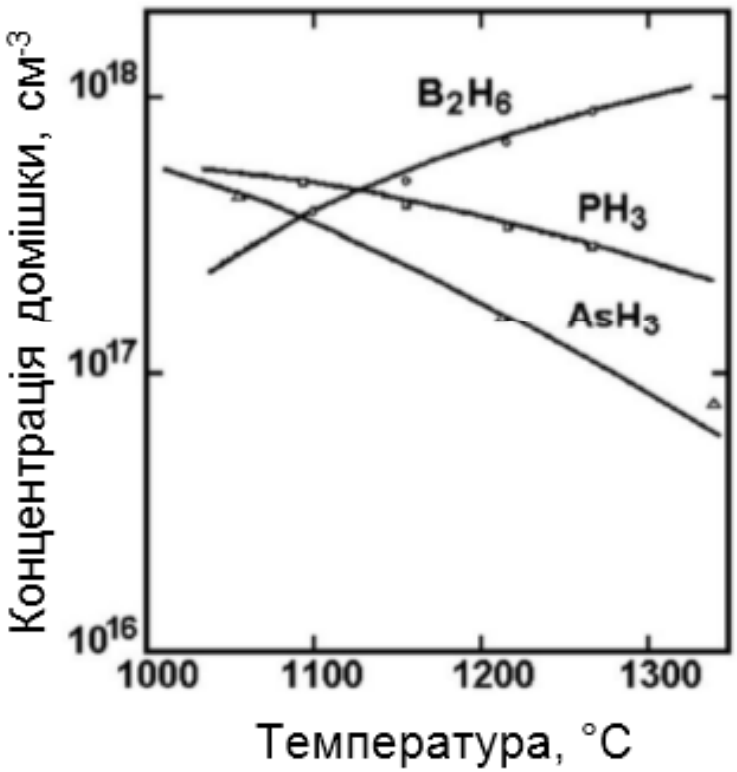
– температурою процесу епітаксії.

Залежність концентрації бору та фосфору в епітаксійному шарі від концентрації диборану (B_2H_6) та фосфіну (PH_3)



Вплив швидкості росту на концентрацію легуючої домішки (As) в епітаксійному шарі

Залежність рівня легування епітаксійного шару від температури процесу



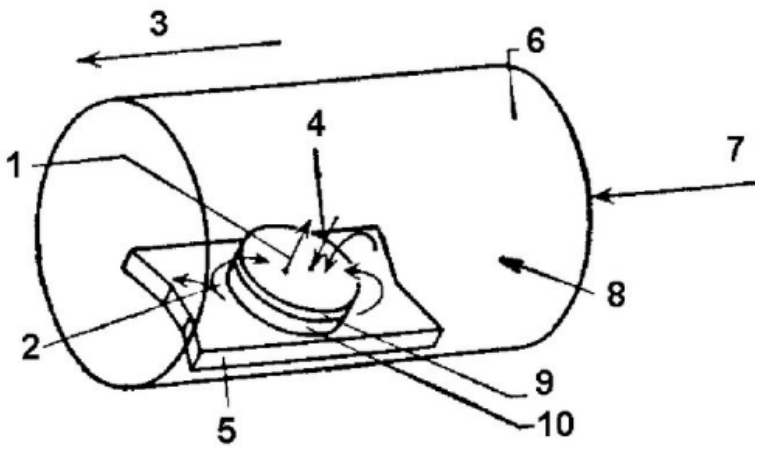
Автолегування

Крім домішки, яка спеціально вводиться в епітаксійний шар, в нього входять також неконтрольовані домішки з підкладки. Цей ефект називають ***автолегуванням***.

Домішки можуть впроваджуватися в шар, що росте:

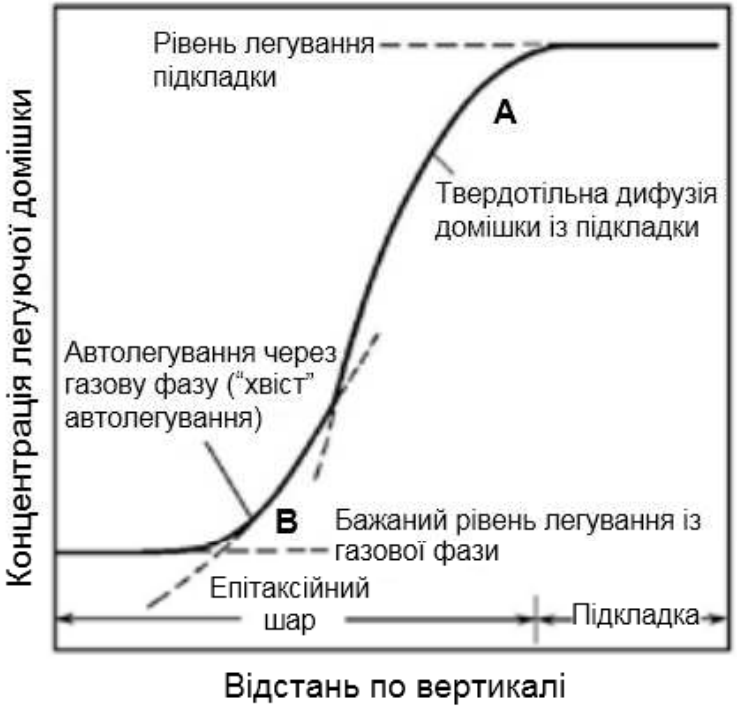
- за рахунок твердотільної дифузії з об'єму вихідної підкладки;
- за рахунок випаровування та перенесення через газову фазу:
  - з поверхні вихідної підкладки;
  - інших підкладок;
  - підкладкотримача;
  - інших елементів реакційної камери.

Джерела домішок при епітаксійному рості



1 – дифузія домішок із підкладки; 2 – десорбція домішки зі зворотної та бічної поверхонь підкладки; 3 – напрямок основного газового потоку; 4 – адсорбція домішки на поверхні підкладки; 5 – підкладкотримач; 6 – реактор; 7 – легуюча домішка, що спеціально вводиться; 8 – домішки, які десорбуються з інших підкладок та інших елементів реакційної камери; 9 – епітаксійний шар; 10 – підкладка.

Узагальнений профіль легування епітаксійного шару



Автолегування проявляється у вигляді збільшення ширини перехідної області між епітаксійним шаром та підкладкою.

Форма кривої розподілу домішки в області А обумовлена твердотільною дифузією з об'єму підкладки.

Профіль легування в області В визначається перенесенням домішки через газову фазу.

Розмір хвоста автолегування залежить від: виду легуючої домішки, температури та швидкості росту.

Автолегування обмежує мінімальну товщину епітаксійних шарів, яка може бути отримана керованим легуванням.

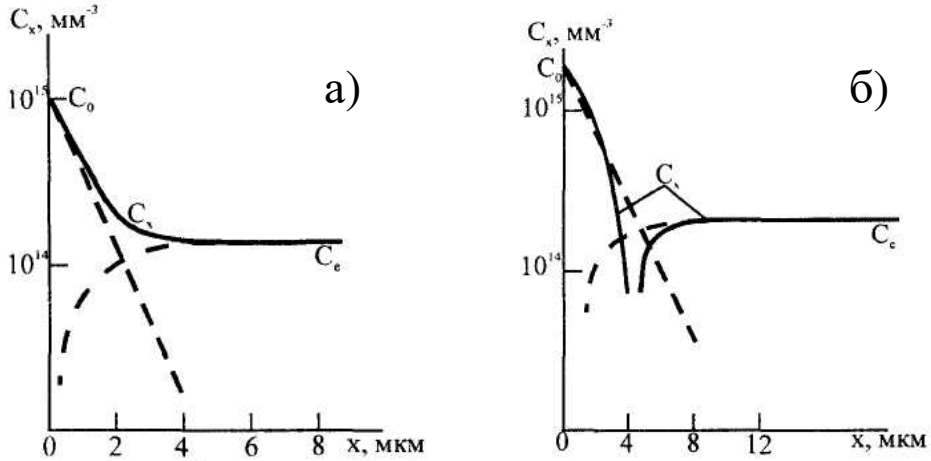
Розподіл концентрації домішки на межі плівка-підкладка виражається рівністю

$$C_x = C_0 \exp\left(-x_1/L\right) \pm C_e\left[1-\exp\left(-x_1/L\right)\right],$$

де C_x – концентрація домішки в плівці на глибині x_1, C_0 – концентрація домішки на межі плівки з підкладкою; C_e – рівноважна концентрація домішки, яка встановилася в епітаксійному шарі; L – параметр нахилу функції розподілу, який залежить від коефіцієнта і часу дифузії.

Перший член рівняння характеризує легування плівки домішкою підкладки, другий – легування газової фази. Результуюча концентрація визначається сумою обох членів, якщо плівка і підкладка мають один тип електропровідності, і різницею, якщо тип електропровідності різний. Відповідні криві розподілу домішок показані на рис.

Розподіл концентрації домішки в епітаксійному шарі при створенні *n-n* (а) та *p-n*– (б) переходів



Положення *p–n*-переходу x в епітаксійному шарі можна вирахувати, логарифмуючи наведений вираз з урахуванням умови $C_x = 0$ при $x = x_j$,

$$x_j = L\ln\left(C_0/C_e + 1\right).$$

Лекція 8. Методи отримання тонких плівок.

1. Тонкі, плівки, види та методи отримання.
2. Термовакуумні методи нанесення тонких плівок.
3. Імпульсне нанесення тонких плівок.
4. Методи іонного осадження тонких плівок.

1. Тонкі плівки, види та методи отримання.

Тонкі плівки – тонкі шари матеріалу, товщина яких знаходиться в діапазоні від часток нанометра (моноатомного шару) до декількох мікрометрів.

За агрегатним станом тонкі плівки поділяються на:

- тверді;
- рідкі;
- газоподібні.

До ***твердих тонких плівок*** відносяться оксидні плівки на поверхні металів і штучні плівкові покриття, що формуються на різних матеріалах з метою створення приладів мікроелектроніки, запобігання корозії, поліпшення зовнішнього вигляду і т. п.

Рідкі тонкі плівки розділяють газоподібну дисперсну фазу в пінах і рідкі фази в емульсіях; утворення стійких пін і емульсій можливо тільки при наявності поверхнево-активних речовин у складі плівок. Рідкі тонкі плівки можуть виникати мимоволі між зернами в полікристалічних твердих тілах, якщо поверхнева енергія межі зерна перевищує поверхневий натяг на межі твердої і рідкої фаз більш, ніж удвічі (умова Гіббса-Сміта).

Газоподібні тонкі плівки з помітним часом життя можуть виникнути між краплею і об’ємної рідиною в умовах випаровування.

Види (призначення) тонких плівок

1. Діелектричні (ізолятор, маска, підзатворний діелектрик).
2. Напівпровідникові (активні і пасивні елементи ІМС).
3. Металічні (контактні площадки та розведення).

Тонкі плівки широко застосовуються у виробництві дискретних напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем (ІМС), а також при виготовленні фотошаблонів – основного технологічного інструмента мікроелектроніки. Тонкоплівкові елементи можуть займати до 80% площі напівпровідникових кристалів, що зумовлено постійним функціональним ускладненням ІМС.

Одержання високоякісних і відтворюваних за електрофізичними параметрами тонкоплівкових шарів є одним з найважливіших технологічних процесів формування структур як дискретних діодів і транзисторів, так і активних і пасивних елементів ІМС.

Тонкі плівки наносяться також при заключних технологічних операціях виготовлення напівпровідникових приладів та ІМС, тобто після виконання великого числа інших технологічних операцій. При цьому брак особливо економічно відчутний і, природно, повинен бути зведений до мінімуму. Таким чином, від досконалості технологічних процесів нанесення тонких плівок у значній мірі залежать надійність і якість виробів мікроелектроніки, технічний рівень і економічні показники їхнього виробництва.

Методи отримання тонких плівок

Фізичні:

а) ***термовакуумне випаровування***:

- випаровування при резистивному нагріванні;
- електронно-променеве випаровування;
- випаровування “вибухом”.

б) ***імпульсне нанесення плівок***:

- електричний вибух провідників і напівпровідників;
- імпульсне випаровування під дією електронного бомбардування;
- імпульсне лазерне випаровування в режимі вільної генерації;
- імпульсне лазерне випаровування в режимі модульованої добротності;
- імпульсні генератори ерозійної плазми.

в) ***методи іонного осадження***:

- метод іонно-кластерного осадження;
- автоемісійний метод;
- катодне розпилення іонним променем в плазмі газового розряду;
- плазмові методи;
- іонно-променеві методи;
- осадження з пучка іонізованих кластерів;
- вакуумно-дуговий метод;
- магнетронне розпилення.

Хімічні:

а) ***осадження із газової фази***:

- хімічне осадження;
- хімічне осадження з використанням лазера;
- фотохімічне осадження;
- плазмове хімічне осадження;
- металорганічне хімічне осадження.

б) ***осадження із рідкої фази***:

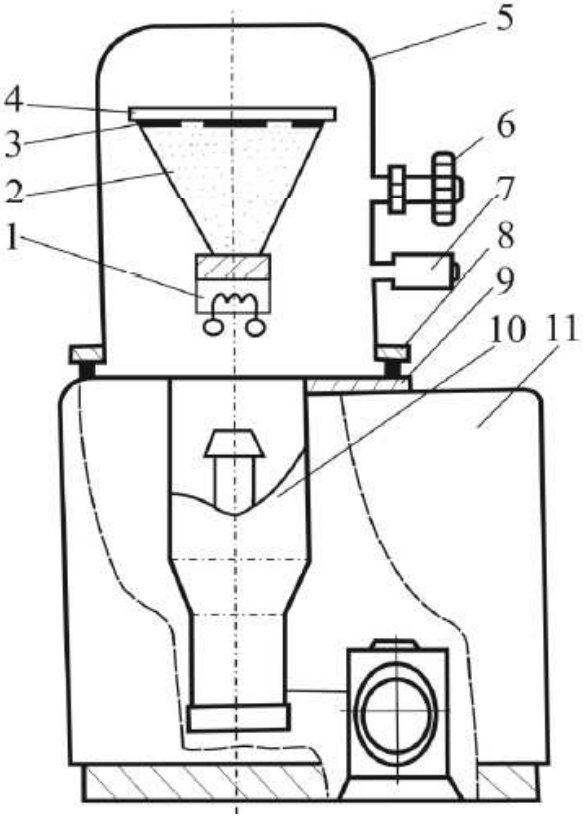
- розпилювальний піроліз;
- електроосадження;
- хімічне осадження із ванни;
- золь-гель методи;
- рідкофазна епітаксія;
- центрифугування.

При нанесенні тонких плівок у вакуумі з використанням ***фізичних методів*** одночасно протікають **<u>три основних процеси</u>**:

•генерація спрямованого потоку частинок речовини, що осаджується;

•перенесення частинок у розрідженому (вакуумному) просторі від їхнього джерела до оброблюваної поверхні;

•осідання (конденсація) частинок на поверхні з утворенням тонкоплівкових шарів.



<u>Основні елементи вакуумної установки</u>:

•джерело генерації потоку частинок матеріалу, що осаджується;

•вакуумна система, що забезпечує необхідні умови для проведення технологічного процесу;

•транспортно-позиційні пристрої, що забезпечують введення підкладок у зону нанесення плівок і орієнтування оброблюваних поверхонь щодо потоку частинок матеріалу .

Схема установки для нанесення плівок:
1 – джерело потоку часток, що наносяться, 2 – потік часток, 3 – підкладка, 4 – підкладкотримач, 5 – робоча вакуумна камера, 6 – кран впуску повітря, 7 – датчик зміни вакууму, 8 – кільцева гумова прокладка, 9 – базова плита, 10 – вакуумна система відкачування, 11 – каркас.

Основні операції нанесення тонких плівок у вакуумі:

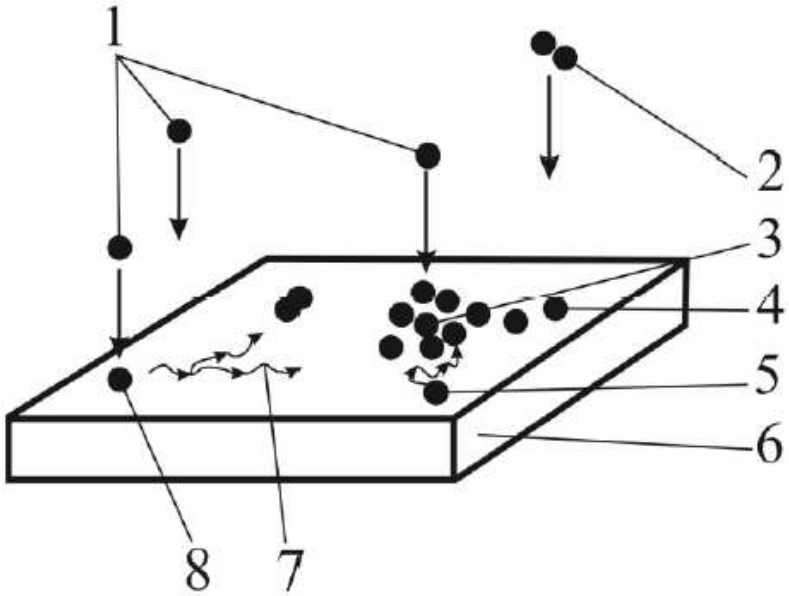
- установлення і закріплення підкладок, які підлягають обробці, на підкладкотримачі при піднятому ковпаку;
- закриття (герметизація) робочої камери і відкачування її до необхідного вакууму;
- включення джерела, що створює атомарний (молекулярний) потік речовини, що осаджується;
- нанесення плівки визначеної товщини при постійно працюючому джерелі потоку частинок і вакуумній системі;
- вимкнення джерела потоку частинок, охолодження підкладок і пуск повітря в робочу камеру до атмосферного тиску;
- підйом ковпака і зняття оброблених підкладок з підкладкотримача.

У деяких випадках виконують додаткові операції (наприклад, попереднє нагрівання підкладок). Ефективність процесу характеризується його продуктивністю, чистотою і рівномірністю товщини плівки.

Як зазначалося вище, при нанесенні тонких плівок фізичними методами використовують **<u>три способи генерації потоку частинок у вакуумі</u>**: ***термічне випаровування***, ***імпульсне нанесення*** та ***іонне розпилення***.

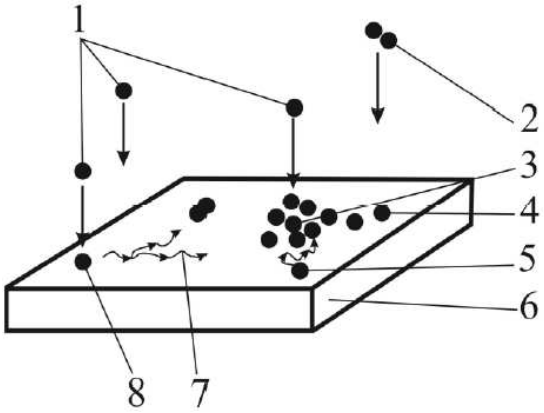
Вибір того чи іншого методу нанесення плівки залежить від багатьох факторів, основним з яких є природа і сортамент використовуваного матеріалу, вид і стан оброблюваних поверхонь, вимоги до чистоти і товщини плівки, продуктивність процесу.

Для розуміння фізичних явищ, що відбуваються при нанесенні тонких плівок у вакуумі, необхідно знати, що процес росту плівки на підкладці складається з двох етапів: початкового і завершального. Розглянемо, як взаємодіють частинки матеріалу у вакуумному просторі і на підкладці.



Взаємодія частинок, що осаджуються, з підкладкою:
1 – частинки у вакуумному просторі, 2 – дуплет частинок у вакуумному просторі, 3 – центр кристалізації, 4 – адсорбований дуплет частинок, 5 – ріст кристаліта за рахунок мігруючих частинок, 6 – підкладка, 7 – поверхнева міграція частинок, 8 – адсорбована частинка речовини, здатна мігрувати по поверхні підкладки.

Частинки речовини 1, що покидають поверхню джерела, рухаються через вакуумний (розріджений) простір з великими швидкостями (порядку сотень і навіть тисяч метрів за секунду) до підкладки 6 і досягають її поверхні, віддаючи їй при зіткненні частину своєї енергії (наприклад, частинка 8). Частина переданої енергії тим менша, чим вища температура підкладки. Зберігши при цьому деякий надлишок енергії, частинка здатна мігрувати по поверхні підкладки. При міграції вона поступово втрачає надлишок своєї енергії, прагнучи до теплової рівноваги з підкладкою. При цьому, якщо на шляху руху частинка втратить надлишок своєї енергії, вона фіксується на підкладці (конденсується). Зустрівши ж на шляху руху іншу мігруючу частинку (чи групу частинок), вступає з нею в сильний зв'язок (металевий), створивши адсорбований дуплет 4. При досить великому об'єднанні такі частинки цілком втрачають здатність мігрувати і фіксуються на підкладці, стаючи центром кристалізації 3.



Навколо окремих центрів кристалізації відбувається ріст кристалітів, що згодом зростаються й утворюють суцільну плівку. Ріст кристалітів відбувається як за рахунок мігруючих по поверхні частинок 5, так і в результаті безпосереднього осідання частинок 1 на поверхню кристалітів. Можливе також утворення дуплетів 2 у вакуумному просторі при зіткненні двох частинок, що в остаточному підсумку адсорбуються на підкладці.

Початковий етап процесу закінчується утворенням суцільної плівки. Із цього моменту якість поверхні підкладки перестає впливати на властивості плівки. Початковий етап має вирішальне значення у формуванні плівок. На завершальному етапі відбувається ріст плівки до необхідної товщини.

2. Термовакуумний метод одержання тонких плівок.

Термовакуумний метод одержання тонких плівок полягає в нагріванні у вакуумі матеріалу до температури випаровування, утворенні пари та конденсації її на підкладці. Якщо тиск пари випаруваного матеріалу перевищує тиск у робочій камері, то утворюється потік частинок, які випаровувалися.

Випаровування відбувається, коли з підвищенням температури середня коливальна енергія його частинок зростає настільки, що стає вище енергії зв'язку з іншими частинками, і вони залишають поверхню (випаровуються) та поширюються у вільному просторі. Умовною, практично встановленою температурою випаровування T_y вважається температура, при якій тиск насиченої пари речовини складає приблизно 1,3 Па.

Температури плавлення і випаровування найбільш важливих елементів наведені в таблиці. Із цієї таблиці видно, що умовна температура випаровування більшості елементів є вищою за їх температуру плавлення, тобто випаровування відбувається з рідкого стану. Деякі речовини мають умовну температуру випаровування нижче температури плавлення, тобто вони досить інтенсивно випаровуються з твердого стану (сублімуються).

Швидкість випаровування більшості елементів за температури T_y становить 10^{-4} г/(см^2×с). Для одержання прийнятних швидкостей росту плівки, а також ощадливого використання матеріалу (нерідко доровартісного) варто створювати умови руху частинок речовини, що випаровується, переважно в напрямку до підкладки.

Таблиця

Елемент	$t_{пл}$, °C	T_y, °C	Рекомендовані матеріали випаровувача	
			дроту, стрічки	тигля
Ag	961	1047	Mo, Ta	Mo, C
Al	660	1150	W	C, BN
Au	1063	1465	W, Mo	Mo, C
Cr*	1800	1205	W, Ta	–
Cu	1083	1273	W, Mo, Ta	Mo, C, Al_2O_3
Ge	959	1251	W, Mo, Ta	W, C, Al_2O_3
Mg*	651	443	W, Mo, Ta, Ni	FeC
Mn	1244	980	W, Mo, Ta	Al_2O_3
Mo**	2622	2533	–	–
Ni	1455	1510	W	Al_2O_3, ZrO_2
Pt	1774	2090	W	ZrO_2
Si	1415	1342	–	BeO, ZrO_2
Ta**	2996	3070	–	–
Ti*	1725	1546	W, Ta	–
W**	3382	3309	–	–

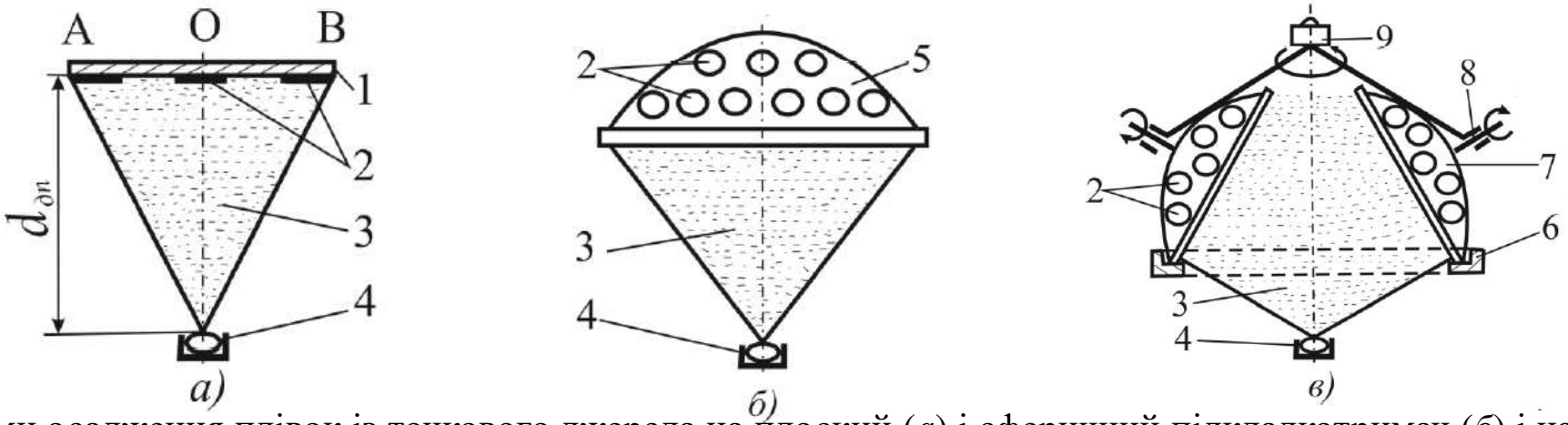
* випаровується з твердого стану (сублімується);
** рекомендується випаровування електронно-променевим нагріванням чи розпиленням іонним бомбардуванням

При цьому необхідний досить глибокий вакуум, при якому виключаються зіткнення молекул залишкового. Для створення прямолінійних траєкторій руху молекул речовини в просторі між випарником і підкладкою необхідний тиск порядку 10^{-3} Па.

$$\upsilon = 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{M}{T_y}}.$$

Крім того, необхідно забезпечувати рівномірність розподілу товщини плівки на підкладці, що є одним з основних її параметрів. Товщина плівки в даній точці підкладки визначається кількістю частинок, що досягають її в одиницю часу. Якби потік частинок був однаковий на всю поверхню підкладки, ми б отримували плівку однакової товщини. Однак площа випарників речовин у багато разів менше площі підкладкотримачів (тому їх називають точковими джерелами). У результаті домогтися рівномірності потоку неможливо.

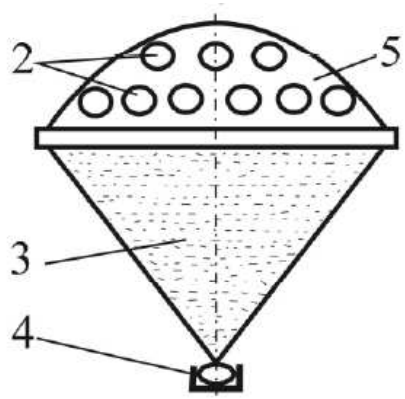
Як видно з рис. *а*, швидкість нанесення плівки буде неоднакова в точці О і в точках А і В: чим далі від осі OS ці точки, тим нижча швидкість нанесення плівки і тим менша її товщина за даний час нанесення. При плоскому підкладкотримачі нерівномірність товщини плівки складає ±20%.



Схеми осадження плівок із точкового джерела на плоский (*а*) і сферичний підкладкотримач (*б*) і на планетарний підкладкотримач із двома напрямками обертання (*в*):

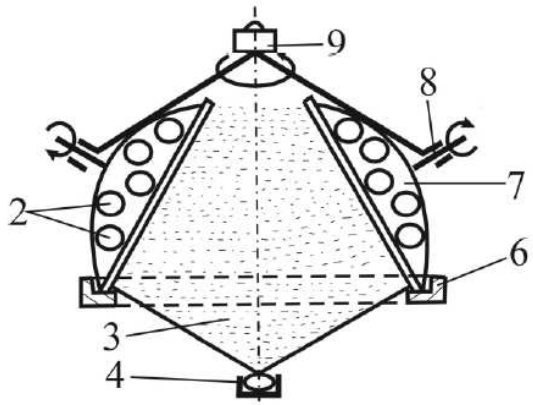
1, 5, 7 – плоский, сферичний і планетарний підкладкотримачі, 2 – підкладки, 3 – потік частинок, що осаджуються, 4 – точкове джерело потоку частинок, що осаджуються, 6 – кільце, 8 – вісь підкладкотримача, 9 – приводна обертова вісь.

Найбільш простим способом зниження нерівномірності розподілу плівки по товщині є збільшення відстані між джерелом і підкладкою $d_{дп}$. Однак це зменшує швидкість конденсації плівки, що негативно позначається на її властивостях. Максимально можлива відстань $d_{дп}$ обмежена розмірами робочої камери установки.



б)

На практиці застосовують більш складні способи, одним із яких є надання підкладкотримачеві сферичної форми (рис. *б*). Нерівномірність товщини плівки знижується при цьому до ±10 %.



в)

Якщо цього недостатньо, використовують систему з подвійним обертанням, так звану планетарну карусель (рис. *в*), що складається з привідної обертової осі 9, на якій встановлені три підкладкотримачі 7. Кожен підкладкотримач може обертатися навколо власної осі 8 при обкатуванні по кільцю 6. Так здійснюється планетарний рух підкладок. Планетарні каруселі є дорожчими, однак при їхньому використанні нерівномірність плівок по товщині складає ±(3-4) %.

А) Випаровування при резистивному нагріванні

Нагрівання електропровідного тіла, що володіє високим електричним опором при проходженні через нього електричного струму, називають ***резистивним***. При цьому, як правило, використовують змінний струм.

Переваги резистивного нагрівання:

– високий ККД;

– низька вартість устаткування;

– безпека в роботі (низька напруга на затискачах);

– малі габаритні розміри.

Фактори, що обмежують застосування випарників з резистивним нагріванням:

– можливість забруднення плівки матеріалом нагрівача;

– малий ресурс роботи через старіння (руйнування) нагрівача, що вимагає його періодичної (іноді досить частої) заміни.

Типи випарників:

– з безпосереднім нагріванням речовини, що випаровується;

– з непрямим нагріванням речовини, що випаровується.

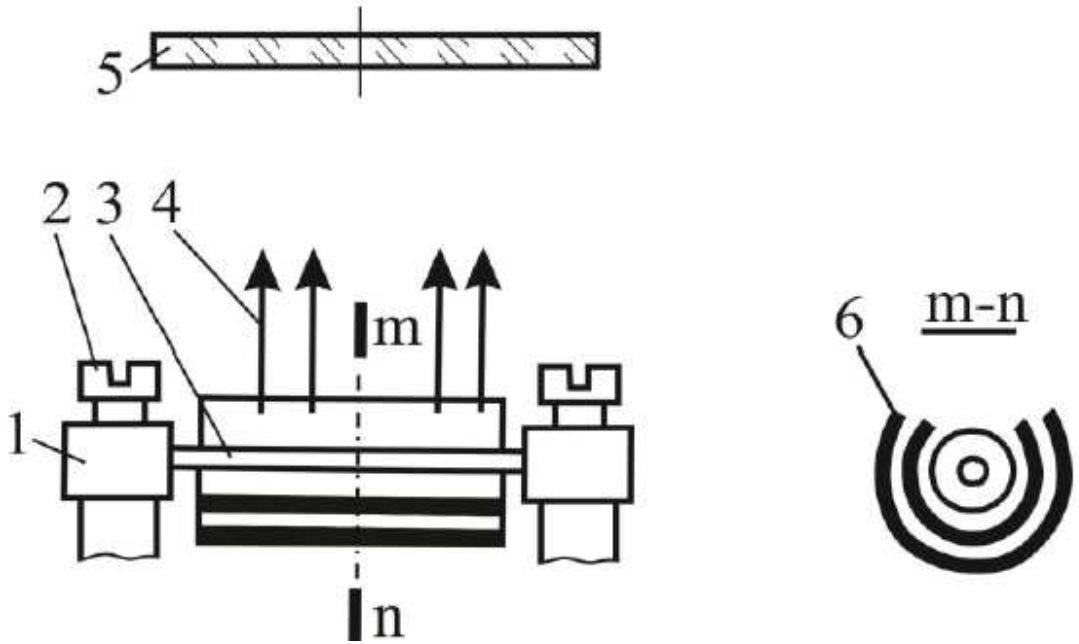
Вимоги до матеріалів (W, Ta, Mo), які використовуються для виготовлення випарників:

– випаровуваність матеріалу випарника при температурі речовини, що випаровується, повинна бути дуже малою;

– для хорошого теплового контакту матеріал випарника повинен добре змочуватися розплавленою речовиною, що випаровується;

– між матеріалом випарника і речовиною не повинні відбуватися ніякі хімічні реакції, а також утворюватися легковипаровувані сплави, тому що це призводить до забруднення плівок і руйнування випарників.

У ***випарниках з безпосереднім нагріванням*** струм у кілька десятків ампер проходить безпосередньо через матеріал, що випаровується. Такий метод випаровування може бути застосований тільки для металів, що сублімуються, тобто металів, температура плавлення яких вище температури випаровування (хром, титан та ін.).



Випарник з резистивним безпосереднім нагріванням:
1 – контактний затискач, 2 – гвинт, 3 – матеріал, що випаровується, 4 – потік пари, 5 – підкладка, 6 – багатошаровий екран.

Перевага – відсутність теплового контакту між їхніми нагрітими елементами і металом, що випаровується, що забезпечує високу чистоту нанесеної плівки.

Недоліки:

- забезпечують низьку швидкість випаровування;
- дають можливість випаровувати малу кількість матеріалу, що може бути використаний тільки у вигляді стрічки чи дроту;
- не дозволяють випаровувати діелектрики і більшість металів.

Випарники з непрямим нагріванням, у яких речовина, що випаровується, нагрівається за рахунок теплопередачі від нагрівача, більш універсальні, тому що дозволяють випаровувати провідні і непровідні матеріали у вигляді порошку, гранул, дроту, стрічки й ін. Але при цьому через контакт із нагрітими частинами випарника, а також через випаровування матеріалу підігрівника осаджуються менш чисті плівки.

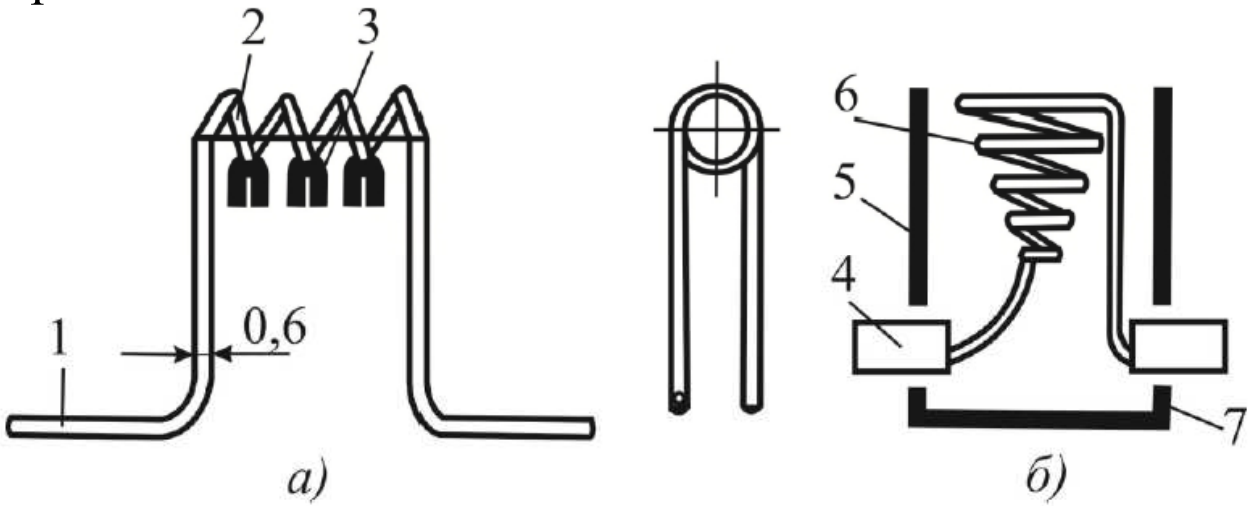
Поверхню резистивних випарників попередньо очищають, промиваючи в розчинниках. Часто їх також відпалюють у вакуумі.

Оскільки форма випарника з непрямим нагріванням залежить від агрегатного стану, у якому знаходиться матеріал, що випаровується, їх поділяють на:

- дротяні (застосовують для випаровування речовин, що змочують матеріал нагрівача);
- стрічкові (застосовуються для випаровування металів, що погано утримуються на дротяних випарниках, а також діелектриків);
- тигельні (використовують, як правило, для випаровування великих кількостей сипучих діелектричних матеріалів).

Істотною ***перевагою*** дротових випарників є простота їхньої конструкції і можливість модифікації під конкретні технологічні умови. Крім того, вони добре компенсують розширення і стиск при нагріванні й охолодженні.

Недолік цих випарників – мала кількість матеріалу, що випаровується за один процес.



Матеріал випарника – дріт діаметром 0,5-1 мм з W і Ta.

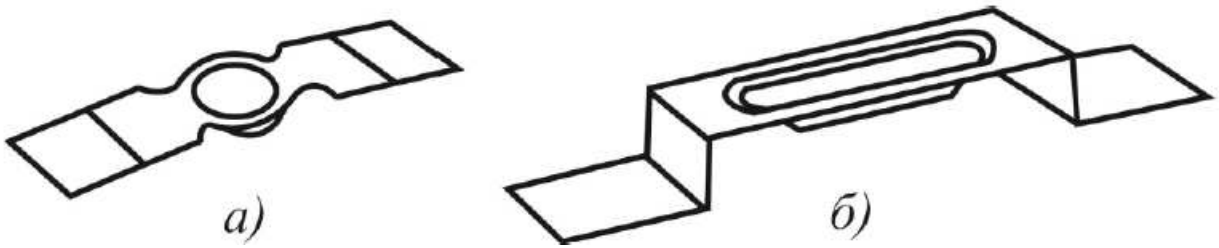
Дротяні випарники непрямого нагрівання з циліндричною (*а*) і конічною (б) дротяною спіраллю:

1 – відігнутий кінець спіралі, 2, 6 – циліндрична і конічна спіралі, 3 – матеріал, що випаровується (гусарик), 4 – затискачі струмопідводу, 5, 7 – циліндричний тепловий і обмежуючий екрани.

Стрічкові випарники застосовуються для випаровування металів, що погано утримуються на дротяних випарниках, а також діелектриків і виготовляються з поглибленнями у вигляді півсфер, жолобків, коробочок чи човників. Найбільш розповсюдженими матеріалами для таких випарників є фольга товщиною 0,1–0,3 мм із вольфраму, молібдену і танталу.

Випарник з поглибленням у вигляді півсфери призначений для випаровування малих кількостей речовини, показаний на рис. *а*. Для зниження теплового потоку з зони випаровування до затискачів струмопідводів по краях півсфери є звуження перерізу (шийки).

Випарники човникового типу (рис. *б*) призначені для випаровування великих кількостей речовини. Щоб компенсувати деформації випарника, його профіль ускладнений відгином лапок, якими він кріпиться до затискачів струмопідводів.

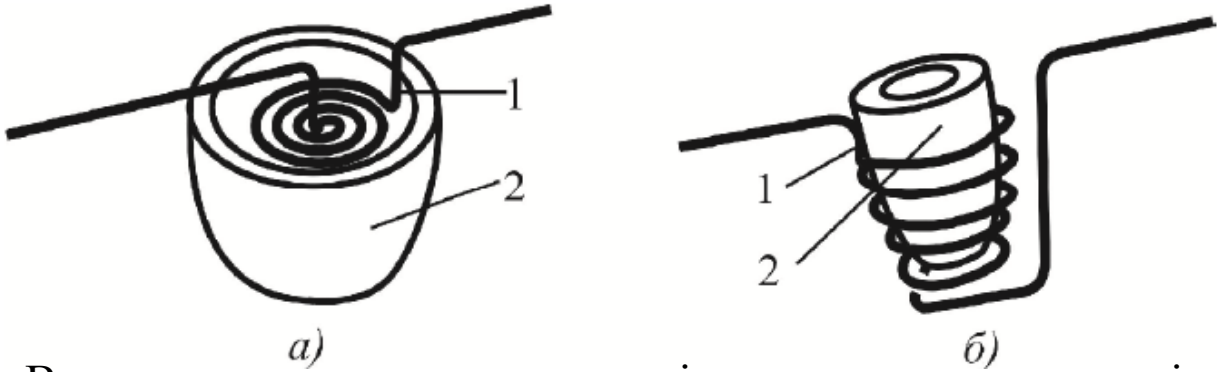


Стрічкові випарники непрямого нагрівання з вольфраму, молібдену і танталу товщиною 0,1 ~ 0,5 мм:
а – із заглибленням у вигляді півсфери, б – човникового типу.

Тигельні випарники використовують, як правило, для випаровування великих кількостей сипких діелектричних матеріалів. Тиглі виготовляють із тугоплавких металів, кварцу, графіту, а також керамічних матеріалів (нітриду бору BN, оксиду алюмінію $A1_2O_3$ – алунду). Максимально допустима температура випарників із кварцу становить 1400°С, графіту – 3000°С, оксиду алюмінію – 1600°С.

Два типи випарників з тиглями з кераміки показано на рисунку. У випарнику першого типу (рис. *а*) нагрівач у вигляді плоскої равликоподібної спіралі 1 розташовується в порожнині керамічного тигля 2, куди насипається матеріал, що випаровується. Такий випарник дозволяє випаровувати з високими швидкостями велику кількість речовини.

У випарнику другого типу (рис. *б*) нагрівач у вигляді конусоподібної спіралі 1 розташований із зовнішньої сторони керамічного тигля 2.



Випарники непрямого нагрівання з тиглями із внутрішнім (а) і зовнішнім (б) спіральними нагрівачами: 1 – спіраль, 2 – тигель.

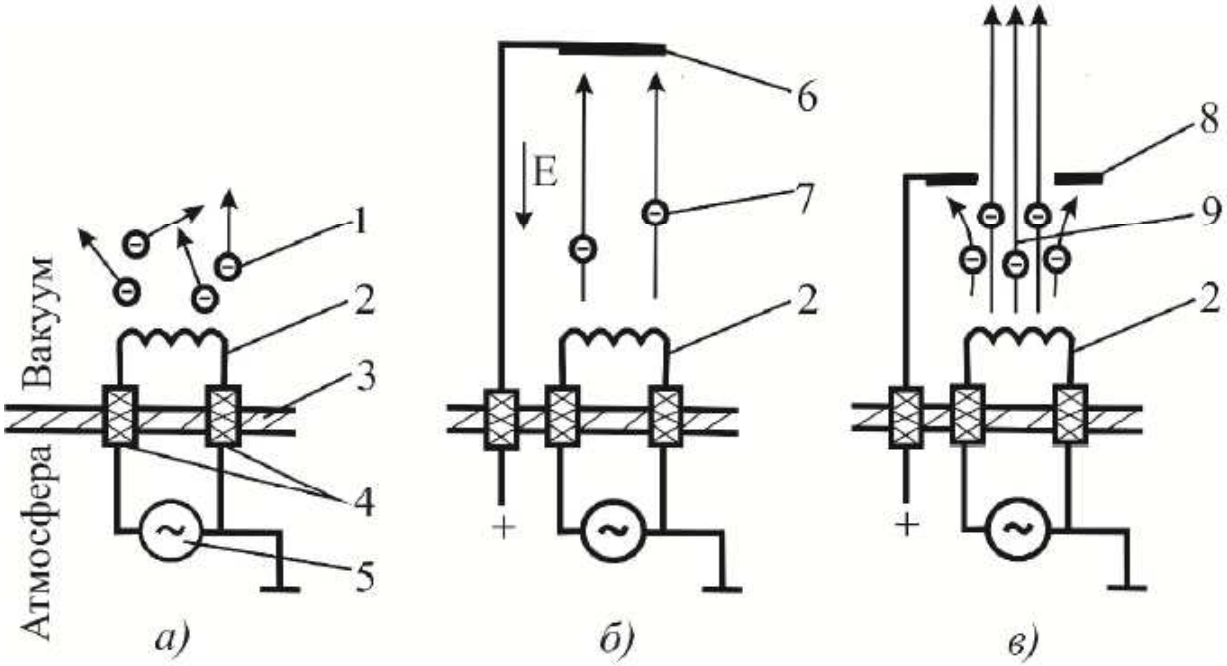
При однаковій потужності живлення перший випарник нагрівається до вищої температури, ніж другий. Однак перевагою другого є відсутність контакту матеріалу, що випаровується зі спіральним нагрівачем.

Експлуатаційним недоліком тигельних випарників є те, що вони інерційні, так як мала теплопровідність матеріалу, з якого виготовляють тигель, не забезпечує швидкого нагрівання речовини, що випаровується.

Б) Електронно-променеве випаровування

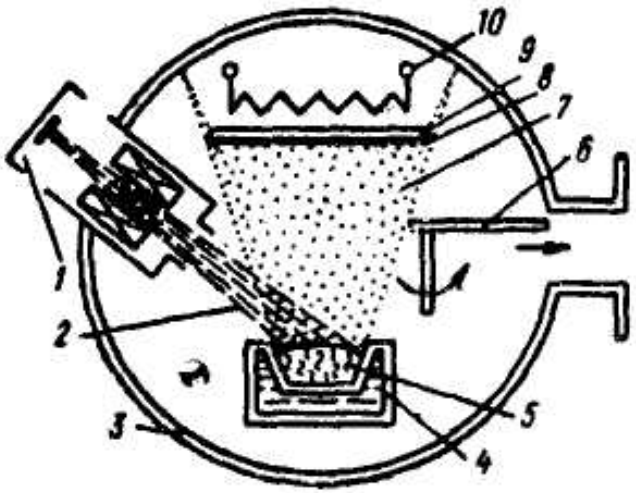
Принцип електронно-променевого нагрівання полягає в тому, що кінетична енергія потоку прискорених електронів при бомбардуванні ними поверхні речовини перетворюється в теплову енергію, в результаті чого поверхня нагрівається до температури випаровування.

Складові частини установки для формування електронного променя подані на рисунку.

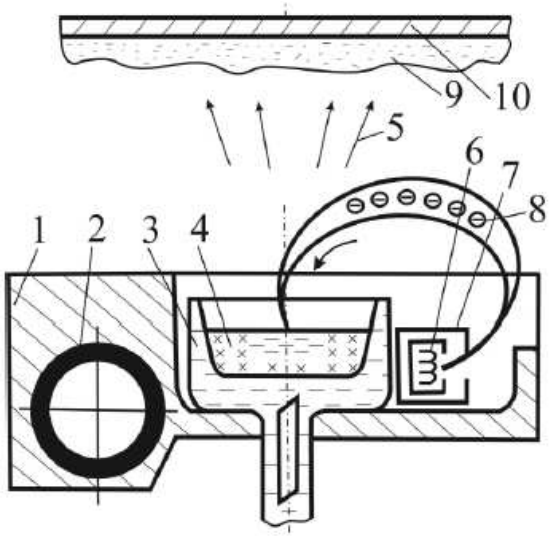


Ефект термоемісії (а), прискорення електронів (б) і формування електронного променя (в): 1 – емітовані електрони, 2 – термокатод, 3 – стінка вакуумної камери, 4 – ізолятори, 5 – джерело живлення, 7 – прискорений електрон, 6, 8 – аноди, 9 – електронний промінь.

Конструкції електронно-променевих установок для даного методу отримання тонких плівок подано на рисунках. Відмінність між обома конструкціями полягає у різній геометрії руху електронного пучка на матеріал, що випаровується.

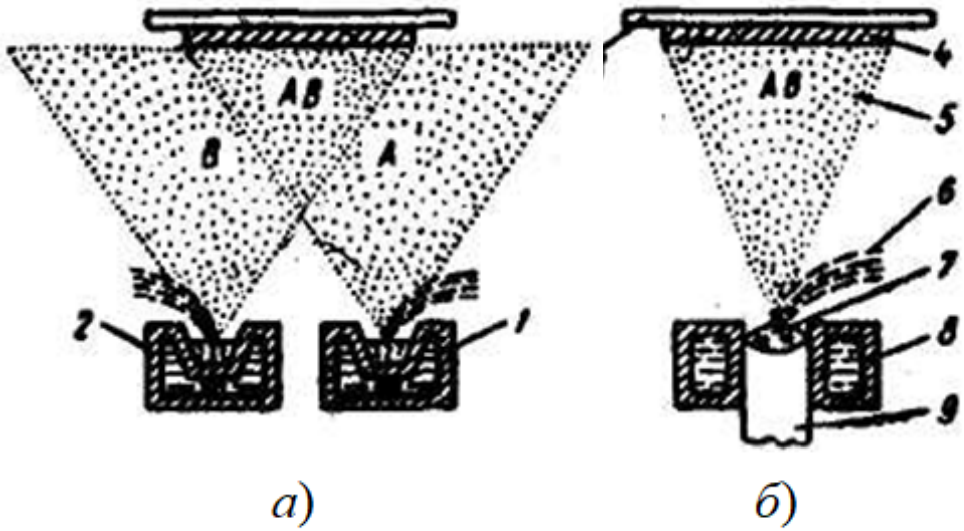


Електронно-променевий випарник з лінійним катодом та електростатичним фокусуванням:
1 – електронна гармата; 2 – електронний пучок; 3 – кожух вакуумної камери; 4 – тигель, що охолоджується водою; 5 – матеріал, що випаровується; 6 – діафрагма випарника; 7 – потік пари; 8 – напилений шар; 9 – підкладка; 10 – підігрівач підкладки.



Електронно-променевий випарник з магнітним поворотом електронного пучка:
1 – полюсний наконечник, 2 – електромагніт, 3 – тигель, що охолоджується водою; 4 – матеріал, що випаровується, 5 – потік матеріалу, 6 – термокатод, 7 – фокусуюча система, 8 – електронний промінь, 9 – тонка плівка, 10 – підкладка

Для формування багатокомпонентних плівок використовуються установки з багато- і однотигельного випаровування.



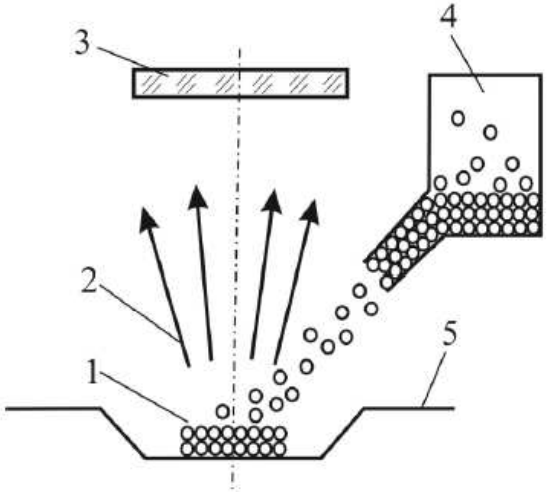
Принцип електронно-променевого випаровування сплавів у випадку багато- (а) і однотигельного (б) випаровування:
1 – тигель з компонентою А; 2 – тигель з компонентою В; 3 – підкладка; 4 – напилений шар; 5 – потік пари; 6 – електронний пучок; 7 – розплавлена речовина; 8 – кільцевий тигель; 9 – твердий штабик зі сплаву, що випаровується.

Переваги: на відміну від термовакуумного методу розпилення речовини відбувається з більшою ефективністю. Метод не має обмежень стосовно температури нагрівання вихідної речовини, яка, проте, не може перевищувати температуру плавлення тигля.

Недоліки: складність апаратури живлення і керування, труднощі випаровування металів високої теплопровідності (мідь, алюміній, срібло, золото) та неелектропровідних матеріалів, необхідність високого вакууму, необхідність частої заміни і налаштування катоду, а також живлення високою напругою, що вимагає дотримання відповідних правил техніки безпеки.

В) Випаровування “вибухом”

Даний метод є різновидністю термовакуумного методу, який здійснюється з поверхневих випарників при неперервному або дискретному випаровуванні дроту або мілкодисперсних частинок (100-200 мкм), що подаються зі спеціальних дозаторів.



Метод дискретного випаровування: 1 – порошок, що випаровується, 2 – пара речовини, 3 – підкладка, 4 – дозатор, 5 – стрічковий випарник.

Подавання дроту або мілкодисперсних частинок відбувається зі швидкістю, що дорівнює швидкості випаровування частинок цієї речовини. У паровій фазі над випарником присутні всі компоненти складної речовини в такому ж співвідношенні, в якому вони знаходяться в твердій фазі, що забезпечує при конденсації на поверхні підкладки можливість одержання плівок потрібного стехіометричного складу.

Переваги методу:

- ефективний при нанесенні багатокомпонентних сплавів;
- відсутність забруднень плівки матеріалом випарника за рахунок малого часу контакту мікродози сплаву з випарником.

Недоліки методу:

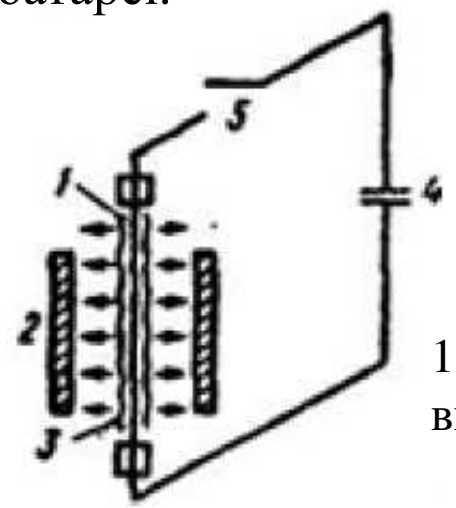
- складність налагодження дозатора для подачі особливо дрібних порцій сплаву, що випаровується;
- існує небезпека розбризкування речовини у вигляді крапель чи твердих частинок.

2. Імпульсне нанесення тонких плівок

Цей метод знімає температурні обмеження при випаровуванні, використовує щільні потоки пари, іонізацію та прискорення плазми, на кілька порядків підвищує миттєву швидкість осадження (до 10^{-1} м/с і більше) і характеризується нестаціонарністю вказаних процесів.

А) Електричний вибух провідників і напівпровідників

Електричний вибух провідників виникає в тонкому зразку конденсованого матеріалу при інтенсивному виділенні джоулевого тепла. Електричні провідники у вигляді дроту, фольги чи плівки, нанесені на діелектричні підкладки, розпилюються при розряді високовольтної і малоіндуктивної конденсаторної батареї.



Діаметр дротинок або товщина плоского зразка становить 0,01...0,1 мм, а інтенсивність об'ємного джерела тепла досягає 10^{11}...10^{13} Вт/г.

Імпульсне нанесення плівок електричним "вибухом": 1 – зразок, що вибухає; 2 – підкладка; 3 – потік продуктів вибуху; 4 – конденсаторна батарея; 5 – керований розрядник.

Вибухи розділяються на ***повільні***, ***швидкі*** та ***вибухову абляцію*** в залежності від співвідношення між часом випаровування дроту τ_e і сталими часу τ_s і τ_h (τ_s - стала нестійкості, тобто характеристичний час, необхідний для того, щоб нестабільність, наприклад хвилястість дроту зросла вдвоє; τ_h - електротермічна стала часу, тобто час, необхідний для проникнення температури, яка дорівнює точці кипіння, на глибину, що приблизно дорівнює радіусу дроту).

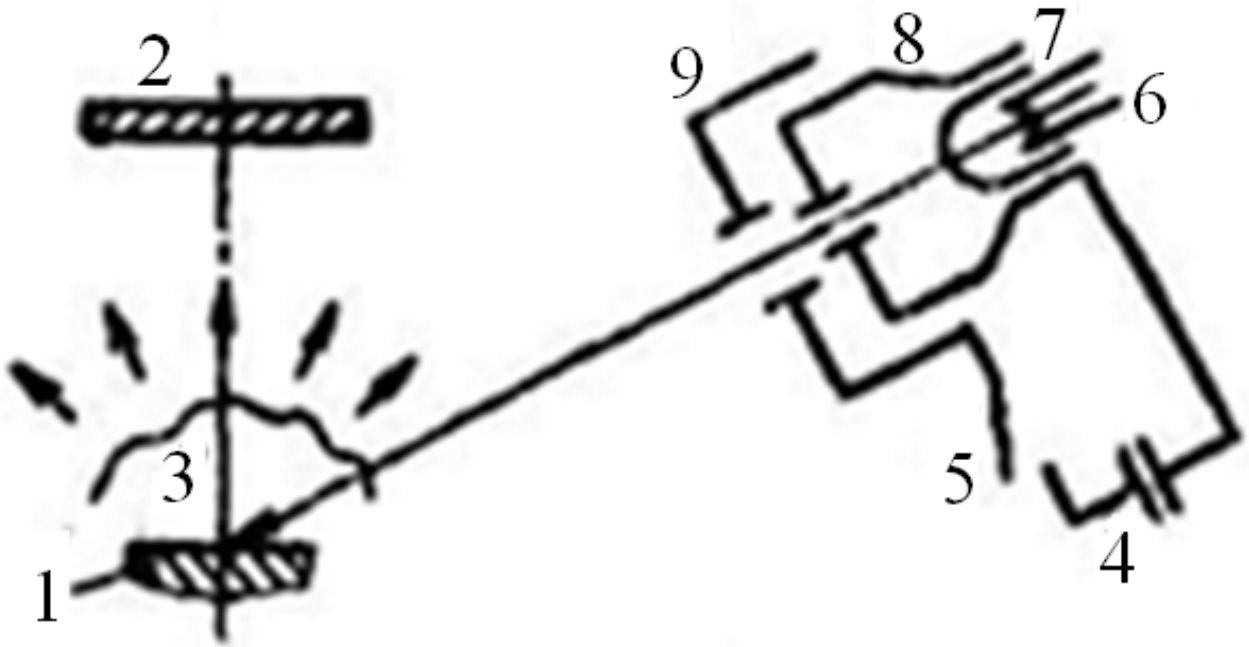
У процесі ***повільного вибуху*** ($\tau_e >> \tau_s$) фізичні спотворення дроту мають значний вплив на характер його протікання. ***Швидкому вибуху*** відповідає умова $\tau_e << \tau_s$. Під ***вибуховою абляцією*** розуміється ситуація, коли процес розвитку вибуху керується скін-ефектом і випаровування відбувається лише в тонкому приповерхневому шарі, а центр залишається непрогрітим.

При швидкому вибуху в вакуумі протягом $10^{-8}...10^{-7}$ с зразок, що вибухає, перетворюється в пару з густиною, близькою до густини твердого тіла і температурою $(1...4)\cdot 10^5$ К (енергія вибуху 10...35 еВ).

Найхарактернішими рисами нанесення плівок при електровибуховому випаруванні є дуже висока швидкість росту плівки ($10^7...10^8$ нм/с) і висока енергія плазми, що конденсується (еквівалентна температура $T \approx 10^5...10^6$°С). Швидкість плазми близько 10^5 см/с, а густина потоку приблизно 10^{23} см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$. Висока інтенсивність потоку пари характеризується також тим, що на 10^8 атомів пари, які бомбардують підкладку, яка знаходиться на відстані $L \approx 7$ см від зразка, припадає всього одна молекула залишкового газу (тиск близько $133\cdot 10^{-5}$°Па). Тим самим електровибухове випаровування дає змогу одержувати виключно чисті плівки.

Б) Імпульсне випаровування під дією електронного бомбардування

Установка для нанесення плівок даним методом подана на рисунку. Густина струму з катоду (LaB_6) електронної гармати може досягти j_c = 300 А·см$^{-2}$, а густина струму в пучку j = 300 А·см$^{-2}$; тепловий потік, що приноситься електронами на одиницю бомбардованої поверхні, $q_m = 10^7$ Вт/см^2, що достатньо для імпульсного випаровування у вакуумі і нанесення таким чином тонких плівок.

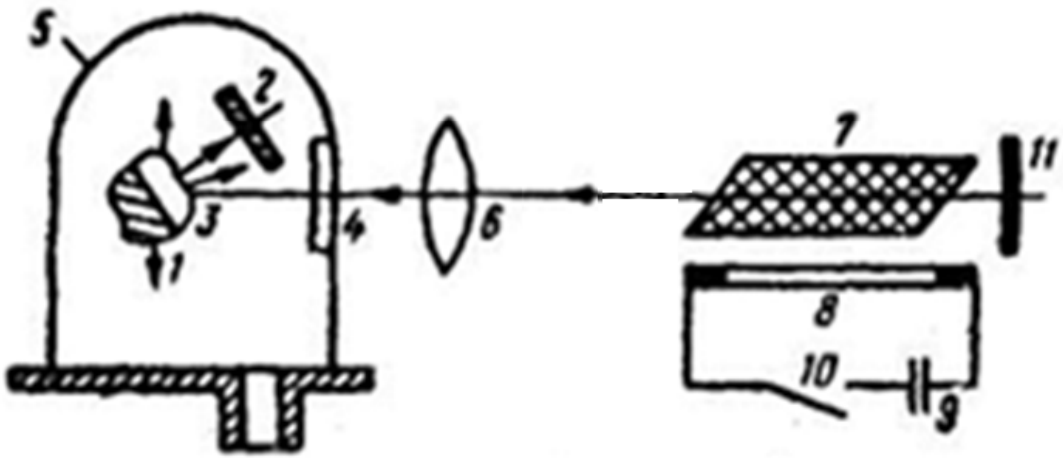


Випаровування потужним електронним пучком:

1 – мішень; 2 – підкладка; 3 – потік пари; 4 – генератор імпульсного струму; 5 – керований розрядник; 6 – розжарювання катоду електронної гармати; 7 – катод; 8 – фокусуючий електрод; 9 – анод.

В) Імпульсне лазерне випаровування в режимі вільної генерації

Імпульсні лазери, які працюють у режимі вільної генерації, забезпечують протягом імпульсу тривалістю близько 10^{-3} с тепловий потік на поверхню тіла, що випаровується, $q_m = 10^6 \ldots 10^8$ Вт/см^2. У цьому випадку генерується послідовність імпульсів тривалістю 10^{-6} с, в чому й полягає імпульсне нанесення плівок. У випадку лазерного імпульсного нанесення плівок лазер розміщують за межами вакуумної камери.



Лазерне випаровування в режимі вільної генерації:
1 – мішень; 2 – підкладка; 3 – потік пари; 4 – прозоре вікно; 5 – вакуумна камера; 6 – фокусуюча лінза; 7 – активна речовина; 8 – лампа накачування; 9 – конденсатор; 10 – керований розрядник; 11 – непрозоре дзеркало.

Поглинання випромінювання лазера непрозорим твердим тілом залежить від зонної структури останнього. Падаючий на поверхню металу світловий потік, за винятком відбитої частини, практично повністю поглинається електронами провідності в шарі товщиною 0,1…1 мкм, яка відповідає глибині проникнення світла в метал.

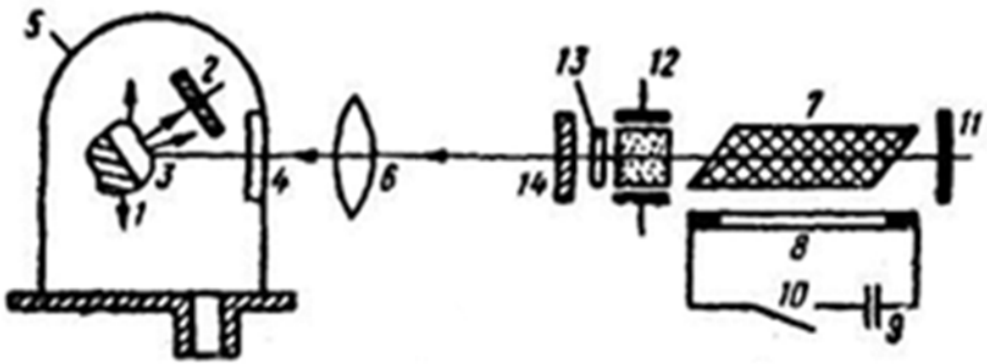
Поглинання енергії електромагнітного випромінювання в напівпровідниках і діелектриках має складніший характер і може бути розділене на кілька типів: власне поглинання, поглинання вільними електронами, поглинання локальними домішковими центрами і поглинання ґраткою. Якщо енергія фотонів не перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, то при досить інтенсивних світлових потоках на початку імпульсу випромінювання спостерігається інтенсивне поглинання - внутрішній фотоефект, електрони валентної зони переходять в зону провідності, причому через 1...10 нс при інтенсивності 10^6 Вт/см^2 концентрації вільних електронів можуть досягати значень приблизно $10^{20}...10^{21}$ см$^{-3}$.

Лазерне імпульсне нанесення плівок дає змогу одержувати полікристалічні плівки GaAs на підкладках з CaF і NaCl стехіометричного складу. Сполуки типу $A^{III}B^{V}$ (GaP, GaS, GaSb, InSb) і типу $A^{II}B^{VI}$ (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe), за винятком ZnO, випаровуються стехіометрично, а утворені плівки мають склад речовини мішені.

Г) Імпульсне лазерне випаровування в режимі модульованої добротності

Модуляція добротності оптичного резонатора за допомогою комірки Керра 12 і поляроїда 13 дає змогу зменшити тривалість світлового імпульсу твердотільного лазера до $10^{-8}...10^{-7}$ с і збільшити густину потоку випромінювання на поверхню мішені до $10^{9}...10^{10}$ Вт/см^2 і більше.

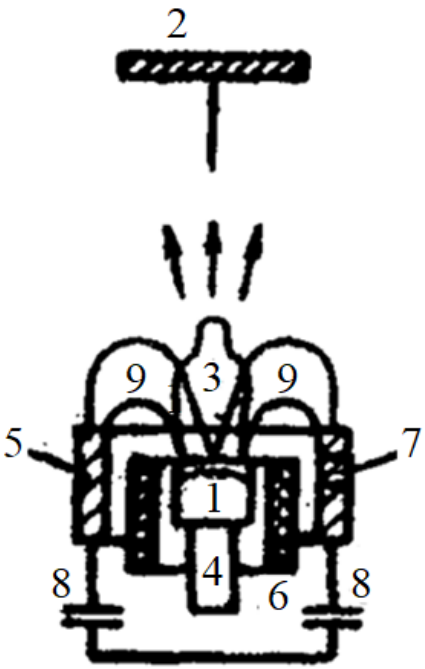
При використанні цього режиму генерації для імпульсного нанесення плівок на 2...3 порядки зменшується кількість випаруваного за імпульс матеріалу та зростає енергії пари поблизу поверхні до 10...50 еВ. Кількість винесеної маси для лазера на неодимовому склі з енергією в імпульсі близько 20 Дж, що дає потік q_m = $10^{10}...10^{11}$ Вт/см^2, не перевищує 1 мг. Густина пари (плазми) поблизу поверхні мішені досягає $10^{19}...10^{21}$ см$^{-3}$.

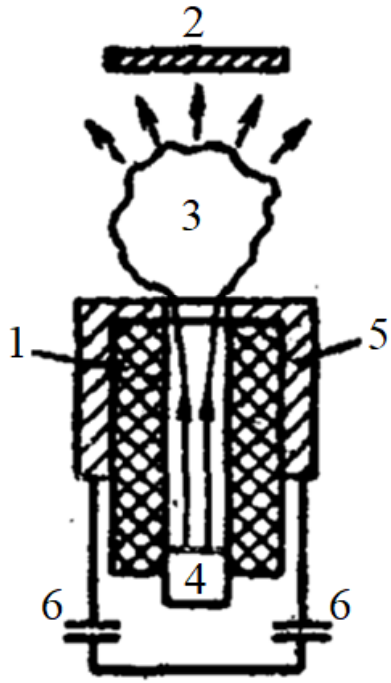


Лазерне випаровування в режимі модульованої добротності:
1 – мішень; 2 – підкладка; 3 – потік пари; 4 – прозоре вікно; 5 – вакуумна камера; 6 – фокусуюча лінза; 7 – активна речовина; 8 – лампа накачування; 9 – конденсатор; 10 – керований розрядник; 11 – непрозоре дзеркало; 12 – комірка Керра; 13 – поляроїд; 14 – напівпрозоре дзеркало.

Д) Імпульсні генератори ерозійної плазми

Пристрої даного типу являють собою плазмові прискорювачі, які використовують як основний фізичний процес сильнострумовий вакуумний розряд, тобто розряд, що горить у парі матеріалів елементів розрядної камери (електродів та ізоляторів) .





Використання генератора діелектричної плазми:
1 – речовина, що утворює плазму; 2 – підкладка; 3 – потік ерозійної плазми; 4 – центральний електрод; 5 – зовнішній електрод; 6 – конденсаторна батарея.

Використання імпульсного генератора металічної плазми:
1 – речовина, що утворює плазму; 2 – підкладка; 3 – потік ерозійної плазми; 4 – центральний електрод; 5 – зовнішній електрод; 6 – ізолятор; 7 – індукуючий електрод; 8 – конденсаторна батарея; 9 – розрядний струм.

Руйнування електродів та ізоляторів в сильнострумовому вакуумному розряді зумовлене тепловими потоками до елементів розрядної камери, які досягають q_m = $10^5...10^8$ Вт/см^2, тобто приблизно такі, що й під дією випромінювання лазерів у режимі вільної генерації. Природа теплових потоків для різних елементів різна. В катодних плямах – це іонне бомбардування поверхні катода іонами, які прискорюються прикатодним падінням напруги, в анодних плямах – це електронне бомбардування; теплові потоки до поверхні ізоляторів обумовлені сусідством плазми і являють собою здебільшого потоки випромінювання з плазми.

Явище ерозії електродів у електронних гарматах складне. Здебільшого фіксується лише результат цілої гами фізичних процесів (народження, пересування і загибель катодних або анодних плям, нагрівання електродів, їх випаровування, іонізація пари, дія на плазму електродинамічних сил), які залежать, у свою чергу, від геометрії і матеріалу електродів, режиму розряду тощо.

Анодний режим роботи імпульсних генераторів ерозійної плазми торцевого типу є ефективним внаслідок більшого ефективного анодного падіння потенціалу і більшої рівномірності підведення енергії до поверхні електрода. В такому режимі одержані шари товщиною 1...10 мкм з Nb, Cu і Al на різних підкладках і з хорошою адгезією.

Руйнування діелектрика, що здійснюється запалюванням розряду у вузьких і довгих діелектричних каналах (трубках)є більш організованим процесом.

3. Методи іонного осадження тонких плівок

А) Метод іонно-кластерного осадження

Метод іонно-кластерного осадження використовує явище утворення кластерів (багатоатомних агрегатів) при витіканні у вакуум з надзвуковою швидкістю потоку пари з квазізамкнутого тигля через один або кілька отворів (сопел) малого діаметра. Якщо температура пари в тиглі T_m, то після виходу його із сопла в результаті адіабатичного розширення температура знижується до $T_в$ і може бути визначена із рівняння

$$\frac{T_в}{T_m} = \left(\frac{p_в}{p_m}\right)^{\frac{\nu-1}{\nu}},$$

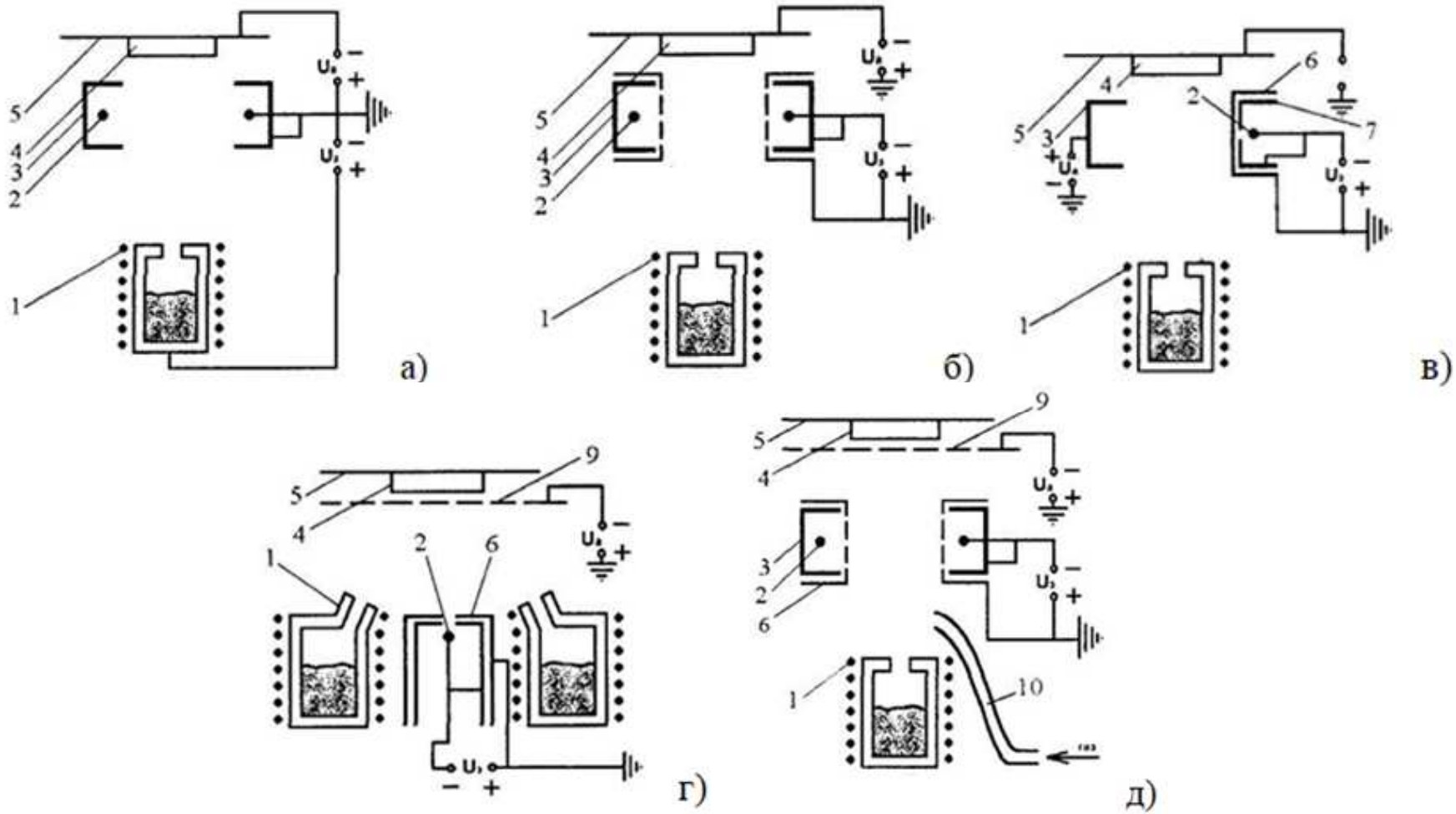
де p_m і $p_в$ – тиск пари в тиглі та у вакуумній камері поблизу сопла. Відношення питомої теплоємності пари при постійному тиску c_p до його питомої теплоємності при постійному об'ємі c_v визначається як

$$\nu = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{2}{n},$$

де n – кількість ступенів вільності молекули пари.

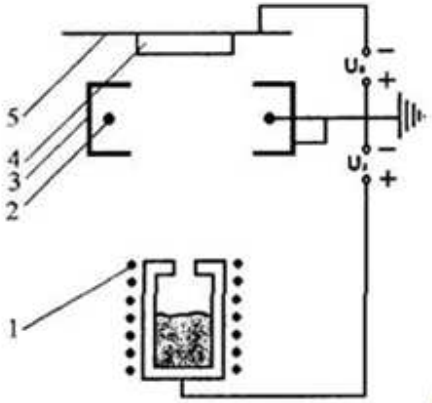
Утворення кластерів відбувається найефективніше, якщо відношення тиску пари в тиглі до тиску у вакуумній камері поблизу сопла перевищує $p_m/p_в > 10^4$, що забезпечується вибором температури тигля і діаметра отвору сопла, який звичайно не перевищує 1...30 % внутрішнього діаметра тигля і становить 0,1...1,0 мм.

Іонізацію потоку кластерів електронним ударом можна здійснити кількома способами.



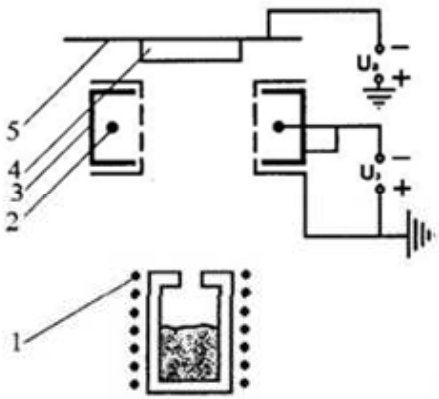
Складові пристроїв іонно-кластерного осадження:

1 – тигель з непрямим нагрівом; 2 – катод; 3 – екран; 4 – підкладка; 5 – підкладкотримач; 6 – анод; 7 – фокусуючий електрод; 8 – колектор; 9 – прискорюючий електрод; 10 – натікач.

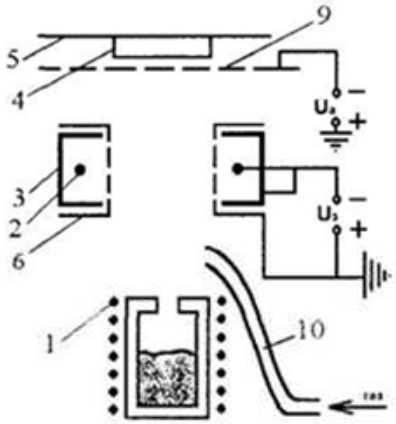


а)

На рис. а електрони, інжектовані кільцевим катодом, поміщеним в екран, витягуються і прискорюються в напрямку тигля під дією різниці потенціалів. Простір між джерелом електронів (іонізатором) і тиглем є зоною іонізації потоку матеріалу, який випаровується.

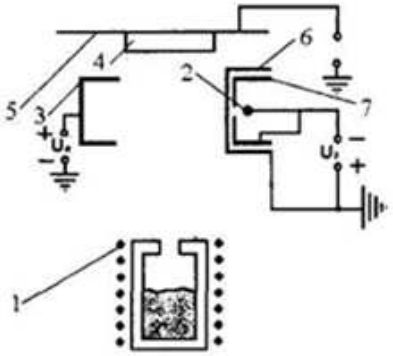


б)



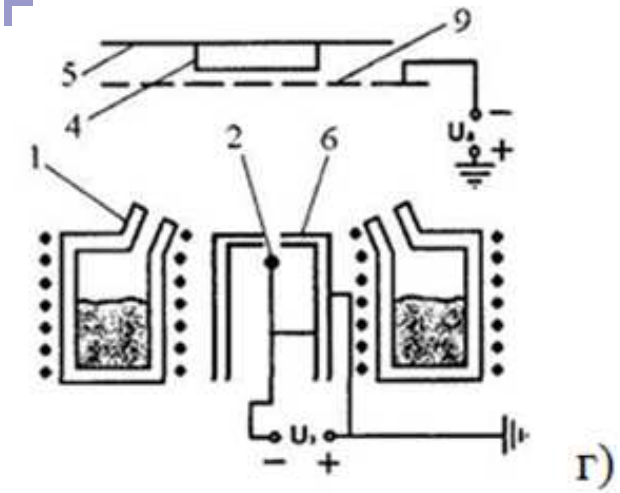
д)

На рис. б, д іонізатором служить циліндричний діод, сітковий анод якого обмежує область, де відбувається бомбардування потоку кластерів осцилюючими електронами.



в)

Іонізатором може бути також і звичайна триелектродна електронна гармата (рис. в), яка складається з катоду, фокусуючого електроду та аноду. Прискорений електронний пучок, проходячи через анодний отвір, бомбардує потік осаджуваного матеріалу в напрямку, перпендикулярному його руху до підкладки і потім попадає на колектор, що знаходиться під невеликим позитивним потенціалом відносно анода.



Якщо для формування потоків кластерів багатокомпонентних матеріалів застосовуються багатотигельні системи, то іонізувати електронним ударом можна як кластери кожного з елементів, так і суміш кластерів вихідних елементів, розміщуючи електронну гармату, наприклад, між тиглями (рис. г) і напрямляючи електронний пучок в бік підкладки.

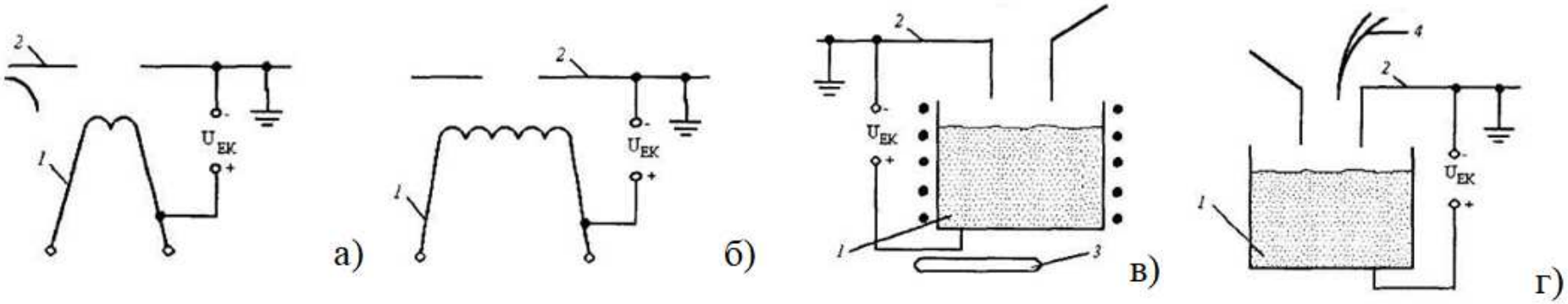
Іонно-кластерним методом одержують плівки металів, напівпровідників, діелектриків простого і складного складу. При цьому робочими речовинами можуть служити матеріали, які легко сублімуються (золото, срібло, мідь, свинець, кремній, сульфіди кадмію і цинку, сплав Au-Be і сполука Mn-Bi). При іонно-кластерному методі осадження можливе легування матеріалу плівок у процесі їх одержання. Для цього легуючого речовину завантажують або в окремий тигель або в тигель разом з матеріалом плівки, що наноситься.

Осадження плівок реактивним іонно-кластерним методом дає змогу одержувати плівки окислів, нітридів і т.п. Такий метод високопродуктивний, причому швидкість осадження можна регулювати в широких межах – від сотих часток до десятків мікрометрів на хвилину навіть при випаровуванні матеріалів з односоплового тигля.

Б) Автоемісійний метод

Звичайний термовакуумний метод одержання тонких плівок можна легко перетворити в метод автоемісійного розпилення. Для цього поблизу випарника, який знаходиться під високим позитивним потенціалом, розміщується заземлений екстрагуючий електрод.

Випарником може бути одновиткова (рис. а) або багатовиткова (рис. б) спіраль, або тигель, поблизу якого розміщується вібратор для створення на поверхні розплавленої речовини загострених виступів (рис. в). Розігрівання осаджуваного матеріалу електронним пучком (рис. г) дає змогу знизити напругу екстракції $U_{ек}$ в кілька разів. При $U_{ек}$ = 1 кВ можна отримати потоки багатоатомних іонізованих частинок свинцю, олова, алюмінію, срібла, золота, платини, вуглецю, вольфраму тощо при іонному струмі до 10 мА.



Автоемісійний спосіб отримання плівок:

1 – випарник; 2 – екстрагуючий електрод; 3 – вібратор; 4 – електронний пучок.

Швидкість осадження регулюється позитивним потенціалом на випарнику. При використанні автоемісійного методу речовина, що розпилюється, звичайно розігрівається тільки до температури плавлення тому знижується потужність, яка підводиться до випарника, помітно зменшуються енергетичні втрати, пов'язані з нагріванням струмовводів, значно розширюється номенклатура матеріалів для виготовлення випарників. Крім того, при осадженні плівок цим методом немає необхідності в додаткових пристроях для іонізації потоку багатоатомних частинок розпиленого матеріалу.

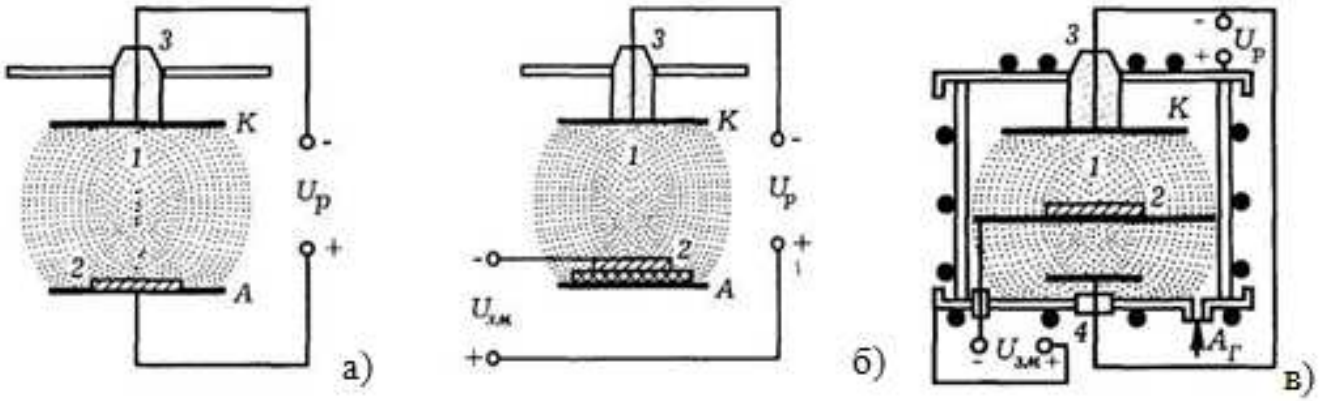
Для реалізації цього методу і одержання високих швидкостей осадження, яка регулюється позитивним потенціалом на випарнику, матеріали, що наносяться, повинні знаходитися в рідкому стані. Іонізовані кластери, утворені при відриванні мікрокрапель з поверхні розплаву, складаються з порівняно невеликої кількості атомів ($5\cdot10^8...5\cdot10^9$), зв'язаних між собою сильніше, ніж атоми кластерів, одержаних іонно-кластерним методом, що зумовлює низьку ймовірність їх руйнування при співударі з підкладкою.

В) Катодне розпилення іонним променем в плазмі газового розряду

При розпиленні твердих тіл бомбардування поверхонь іонами з енергіями, вищими від порогової, викликає їх руйнування, яке супроводжується розпиленням атомів з поверхні. Значення порогової енергії слабко залежить від мас частинок, що стикаються, і лежить у діапазоні 5,6...59 еВ. Зі збільшенням енергії вище від порогової (до 100 еВ) інтенсивність процесу розпилення зростає в 10^3...10 разів, при цьому коефіцієнт катодного розпилення становить 0,1...0,4 атом/іон. Коефіцієнт розпилення зростає зі збільшенням енергії до 300...500 еВ, а потім його збільшення припиняється. Збільшення коефіцієнта спостерігається при бомбардуванні іонами з великими масами, а також при опроміненні поверхні під кутом до нормалі приблизно 50...70°.

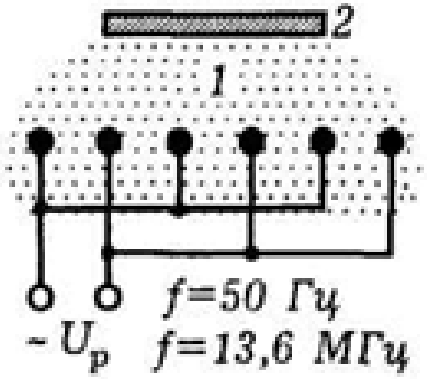
При нанесенні тонких плівок катодним розпиленням широко застосовуються наступні методи:

а) з використанням тліючого розряду постійного струму.



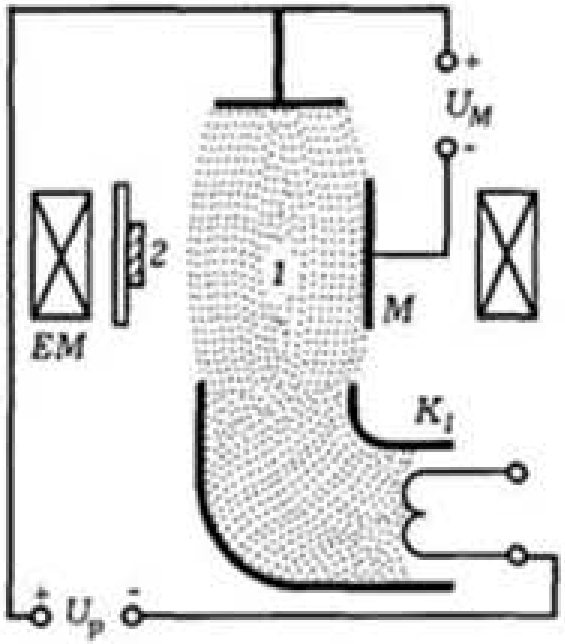
Осадження плівок з використанням тліючого розряду постійного струму:
А – анод; *К* – катод; $A_Г$ – подача газу; U_p – напруга розряду; $U_{зм}$ – напруга зміщення підкладки.
1 – область розряду; 2 – підкладка; 3 – ізолятор; 4 – електрод, що прискорює іони.

б) розпилення на змінному струмі .

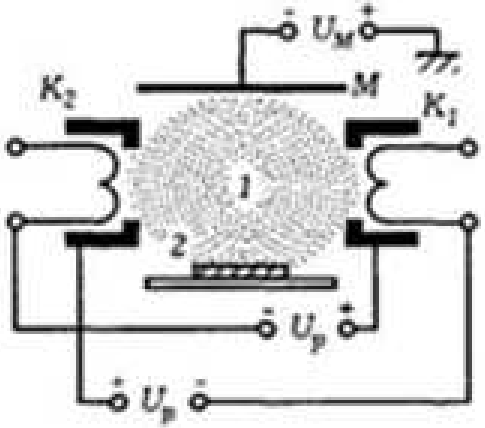


Осадження плівок з використанням розпилення на змінному струмі :
U_p – напруга розряду; 1 – область розряду; 2 – підкладка.

в) несамостійного розряду з розжарюваним термокатодом.



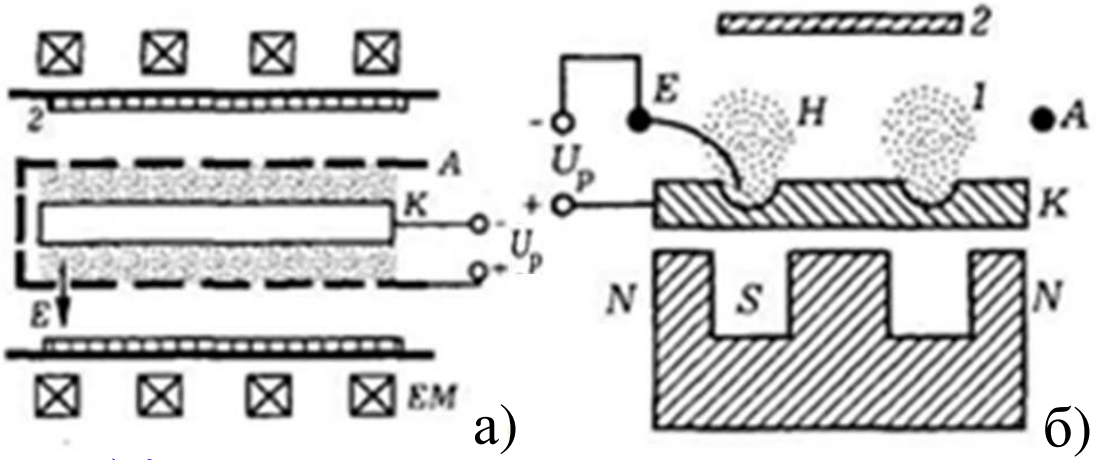
а)



б)

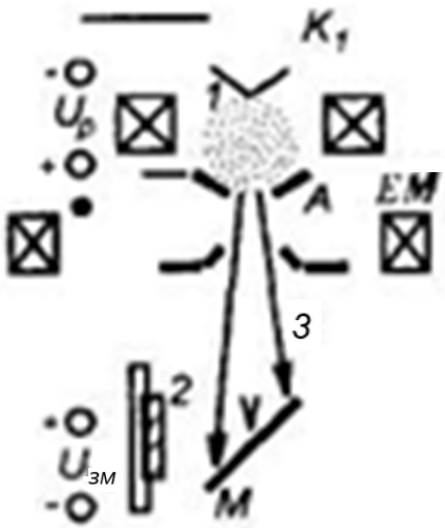
Осадження плівок методом несамостійного розряду з розжарюваним термокатодом:
K_1, K_2 – термокатоди; M – мішень; EM – електромагніт; U_p – напруга розряду; U_M – напруга мішені.
1 – область розряду; 2 – підкладка;

г) магнетронного розряду в схрещених електричних і магнітних полях.



Осадження плівок методами магнетронного розряду в схрещених електричних і магнітних полях:
A – анод; *K* – катод; *EM* – електромагніт; U_p – напруга розряду; *E* – силова лінія електричного поля; *H* – силова лінія магнітного поля.
1 – область розряду; 2 – підкладка.

д) іонно-променевого розпилення.



Осадження плівок методом іонно-променевого розпилення:
A – анод; K_1 – термокатод; *M* – мішень; *EM* – електромагніт; U_p – напруга розряду; $U_{зм}$ – напруга зміщення підкладки).
1 – область розряду; 2 – підкладка; 3 – іонний пучок.

Значення робочого тиску для цих типів пристроїв лежить в межах $10^0...10^1$ Па (з використанням тліючого розряду постійного струму), $10^{-1}...10^{-2}$ Па (метод несамостійного розряду з розжарюваним термокатодом), $10^0...10^{-1}$ Па (методи магнетронного розряду в схрещених електричних і магнітних полях).

При розпиленні на змінному струмі газовий розряд локалізується в просторі між стержнями, які розпилюються поперемінно лише протягом одного півперіоду, коли на них подається негативна напруга і вони служать катодом розряду.

Магнітні поля сприяють підвищенню ефективності іонізації газу, тобто зменшенню робочого тиску і напруги розряду, локалізують плазму поблизу об'єкту, який розпилюється (катода або мішені), а також ослаблюють бомбардування підкладки швидкими електронами, яка приводить звичайно до різкого спонтанного її розігріву.

В установках з тліючим розрядом підкладка розміщується на аноді, частинки дифундують до підкладки через газовий розряд, багаторазово стикаються з атомами робочого газу і розсіюються назад на катод.

В тліючому і магнетронному розрядах іонізатор і джерело пари живляться від одного й того ж самого блока U_p, в установках з нагромаджуючим катодом утворення плазми і процес розпилення виконується за допомогою самостійних вузлів і джерел живлення (U_p, U_M).

Ще більше розділення функцій іонізатора і джерела пари здійснюється в установці іонно-променевого розпилення, в якій область розряду відокремлена від вузла мішені. Напускання робочого газу проводиться в камеру іонного джерела, а його відкачування здійснюється через анодну діафрагму малого перерізу, так що перепад тисків між областями становить близько півтора порядки. З межі плазми, що проникає з анода *A*, прискорювальним електродом витягується пучок іонів, який транспортується на мішень.

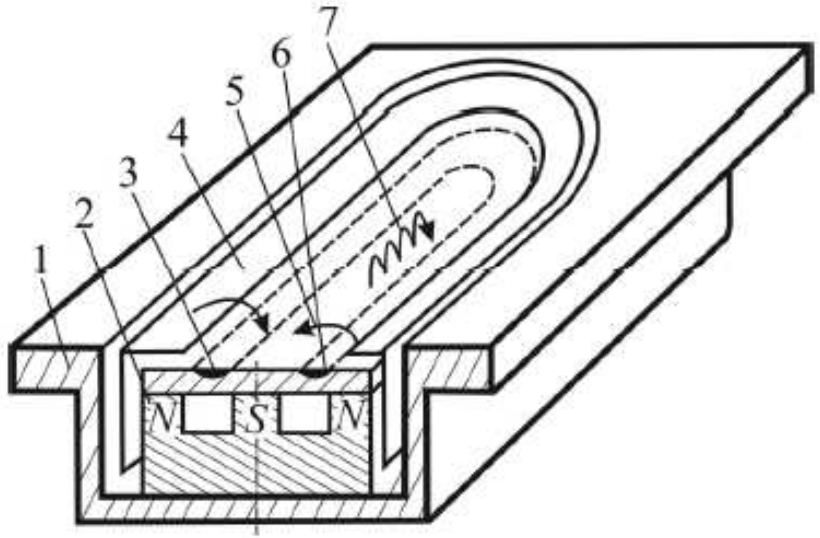
Розпилення на постійному струмі застосовується лише у випадку одержання плівок з матеріалів з високою електропровідністю. Для розпилення діелектриків використовується високочастотна напруга U_p, U_M. Під час від'ємного півперіоду мішень розпилюється, а під час додатного електрони, які приходять на її поверхню, нейтралізують створений іонами позитивний поверхневий заряд.

Для всіх типів розпилювальних пристроїв загальною вимогою є необхідність утримання плазми і швидких частинок, які виходять з неї, в обмеженому просторі вакуумної камери за допомогою магнітних полів або екранів. Внаслідок цього не підвищується газовиділення зі стінок вакуумної камери і внутрішньокамерної арматури.

Зразок, що розпилюється, може бути плоским або циліндричним. Від цього залежать конфігурація електродів всієї розрядної системи і вузла кріплення підкладок, характеристики розряду, розподіл нейтральних та заряджених частинок в просторі.

Г) Магнетронні системи іонного розпилення

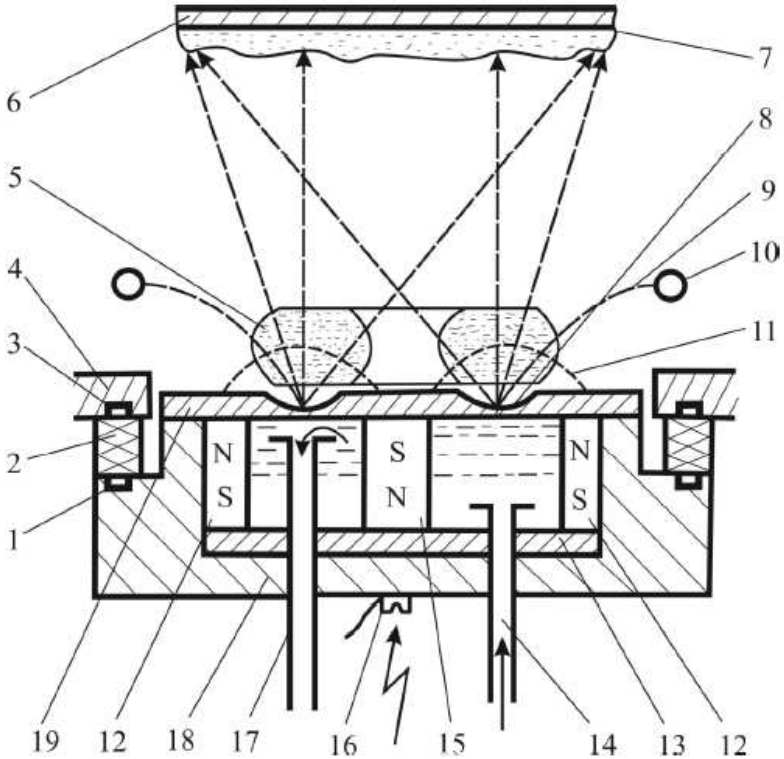
Магнетронні системи іонного розпилення є удосконаленими діодними системами і відрізняються від них наявністю в прикатодній області електричного і кільцеподібного магнітного полів, спрямованих перпендикулярно один до одного.



Овально-протяжний планарний магратрон: 1 – корпус, 2 – магнітний блок, 3 – мішень, 4 – екран, 5 – магнітне поле, 6 – зона ерозії, 7 – траєкторія електронів.

Застосування магнітного поля збільшує ефективність іонізації, тліючий розряд у магнетронних системах підтримується при більш низьких тисках, ніж у діодних. Магнетронні системи дуже ефективно працюють при тисках аж до 10^{-2} Па і постійній напрузі, що забезпечує високу чистоту отримуваних плівок.

В устаткуванні для нанесення тонких плівок використовують плоскі (планарні) магратрони з овально-протяжною і кільцевою зонами ерозії.



Кільцевий планарний магратрон:
1, 3 – ущільнювальні прокладки, 2 – ізолююче кільце, 4 – фланець камери, 5, 8 – зони плазми й ерозії, 6 – підкладка, 7 – тонка плівка, 9, 11 – електричне і магнітне поля, 10 – анод, 12, 15 – периферійні і центральні магніти, 13 – підставка магнітного блоку, 14, 17 – трубки подачі і зливу води, 16 – затискач, 18 – корпус, 19 – мішень.

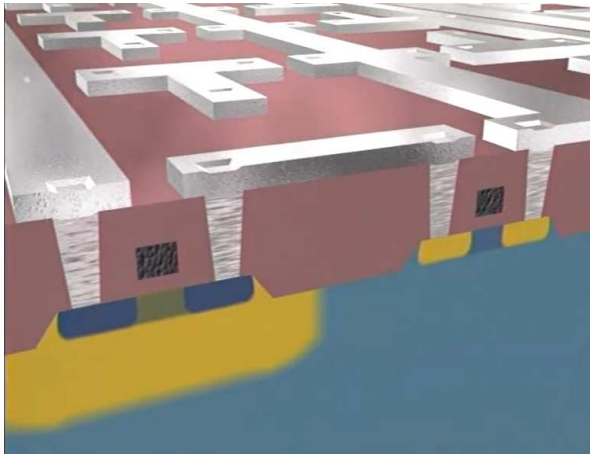
Принцип дії системи

При подачі негативного потенціалу на катод у прикатодній області утворюється зона схрещених магнітних і електричних полів. Електрони, що там знаходяться, під дією цих полів здійснюють складні рухи, іонізуючи газ. У результаті виникає розряд і над поверхнею катода утвориться кільцеподібна зона плазми – світний позитивний стовп. При цьому позитивні іони прискорюються в напрямку катода, бомбардуючи і розпилюючи його поверхню в зоні, яку називають зоною ерозії. Частинки матеріалу, що залишають мішень, осаджуються у вигляді плівки на підкладці , а також частково розсіюються молекулами залишкових газів і осаджуються на стінках робочої камери і поверхнях технологічного оснащення.

Джерела магнетронного розпилення, які називають магратронами, дозволили значно підвищити параметри і розширити технологічні можливості діодних розпилюючих систем:

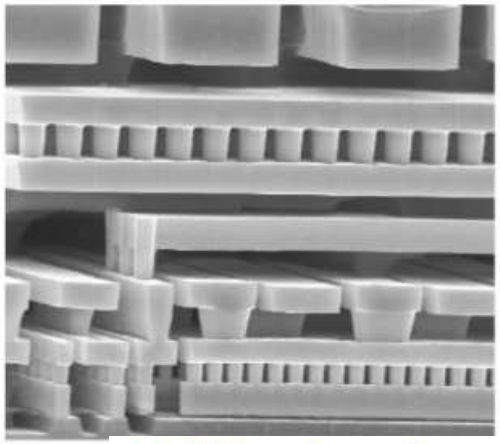
- збільшити більш ніж на порядок швидкість нанесення плівок, наблизивши її до швидкості термовакуумного напилення, і зменшити на порядок робочий тиск, а отже, і ймовірність попадання газових включень у плівку;
- виключити інтенсивне бомбардування підкладок високоенергетичними електронами, тобто знизити неконтрольоване нагрівання підкладок і ушкодження напівпровідникових структур;
- забезпечити нанесення плівок алюмінію і його сплавів з великими швидкостями розпилення;
- замінити високовольтне устаткування низьковольтним.

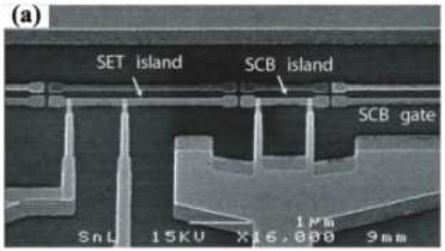
Крім того, магратрони забезпечують тривалий ресурс роботи і відкривають можливість створення промислових установок напівнеперервної і неперервної дії. На даний час магратрони є одним з основних пристроїв нанесення тонких плівок при виробництві всіх типів ІМС.

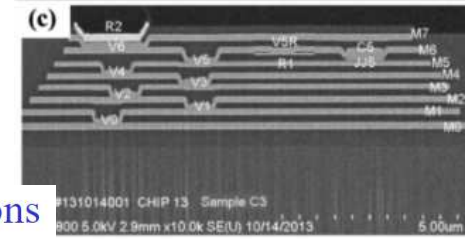


Metal Materials Requirements

Multilevel Metallization







Multi-level metal connections

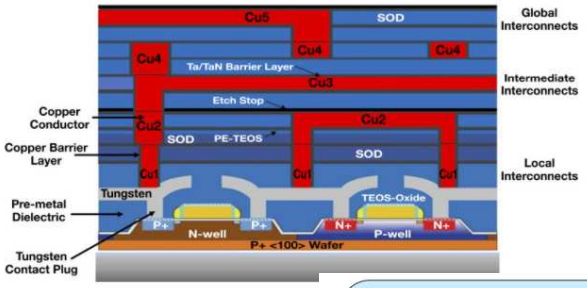
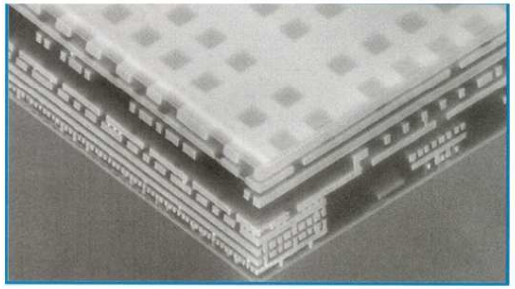


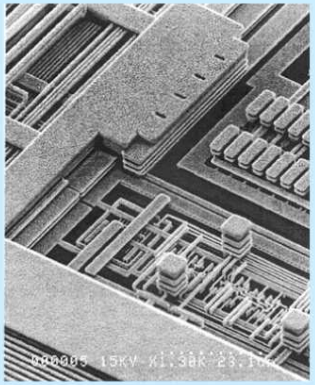
Figure 1. Metal applications within an older planar IC. M
terminology.

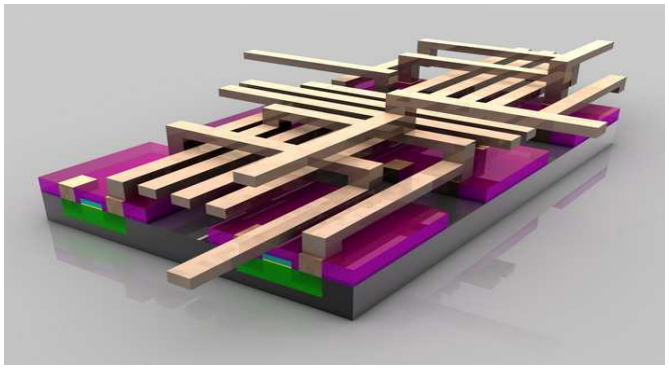


Multi-level Metallization

Lower levels: fine connections to individual devices

Upper levels: thicker/wider common connections





Література

1. М.М Погребняк, В.П Прищепа. Мікроелектроніка: ч. 1. – К.: Вища школа, 2004. – 431 с.
2. Закалик Л.У., Ткачук Р.А. Основи мікроелектроніки. – Тернопіль, ТДТУ ім. І. Пулюя, 1998.
3. С.П. Новосядлий. Суб - і наномікронна технологія структур великих інтегральних схем: монографія. – Івано-Франківськ: Місто-НВ, 2010. – 456 с.
4. Л. Ткачук, Р. Закалик. Основи мікроелектроніки. – Тернопіль: Медап, 1998. – 350 с.
5. D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich, W. Heywang, R. Müller. Technology of Integrated Circuits. – Berlin, Heidelberg, 2000.
6. С.П. Новосядлий. Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих інтегральних схем. – Івано-Франківськ: Сімик, 2003. – 352 с.
7. Кузьмичев А.І., Писаренко Л.Д., Цибульский Л.Ю. Технологія виробництва мікросхем: навч. посібник – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019.
8. Ю.М. Поплавко, О.В. Борисов, В.І. Ільченко, Ю.І. Якименко. Мікроелектроніка і наноелектроніка. Вступ до спеціальності: навч. посіб. – К.: НТУУ «КПІ», 2010.
9. М.Г. Находкін, Д. І. Шека. Фізичні основи мікро- та наноелектроніки: підручник. Рек. МОН. – К.: Київський ун-т, 2005. – 431 с.
10. А.О. Дружинін. Твердотільна електроніка. Фізичні основи і властивості напівпровідникових приладів: навчальний посібник. – Львів: Вид-во Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 332 с.
11. П.Г. Стахів. Основи мікроелектроніки: функціональні елементи їх застосування: підручник. – Львів: 2003 – 208 с.