

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Начиная с 50-х годов XX века глобальный научно-технический прогресс, обогативший человечество различными техническими средствами, неразрывно связан с развитием интегральных микро- и нанотехнологий.

Под *интегральными* понимают микро- и нанотехнологии, с помощью которых в объеме и на поверхности твердого тела (подложки) создается устройство или множество устройств, каждое из которых состоит, в свою очередь, из огромного количества взаимосвязанных микро- и наноэлементов. Назначение такого рода устройств самое различное. Это могут быть интегральные схемы, микроэлектромеханические системы или, например, волоконно-оптический модулятор.

Основное направление развития данных технологий связано с производством интегральных схем. Сегодня на одной полупроводниковой подложке формируются несколько тысяч чипов, каждый из которых содержит миллионы транзисторов. За указанное время размер элементов интегральной схемы уменьшился от сотен микрометров до десятков нанометров.

Появление интегральных микро- и нанотехнологий стало возможным благодаря разработке ряда базовых технологических процессов: осаждения материалов, их травления, перераспределения атомов вещества и литографии. С одной стороны, за рассматриваемый период времени эти процессы стали уже классическими. Что касается использования в нанoeлектронике, то некоторые из них уступили место другим. Так произошло, например, с процессами диффузии, которые по мере уменьшения размеров элементов были постепенно вытеснены более прецизионным методом ионной имплантации, и с процессами жидкостного травления, на смену которым пришли (опять-таки более прецизионные) методы сухого травления.

С другой стороны, за указанное время базовые процессы постоянно совершенствовались, что привело к появлению самых разнообразных методов и оборудования для их реализации. Поэтому задача современного технолога состоит в правильном выборе из существующего многообразия методов таких процессов и оборудования, которые обеспечат изготовление изделия с требуемыми характеристиками и свойствами.

Цель настоящего пособия состоит в том, чтобы изложить физико-химические основы процессов технологии изготовления интегральных схем, продемонстрировать влияние различных параметров того или иного процесса на конечный результат, а также познакомить читателя с модификациями этих процессов, происходящими вследствие уменьшения размеров элементов интегральных схем.

В пособии рассматриваются процессы эпитаксии, процессы формирования тонких пленок проводящих материалов, процессы получения слоев диэлектрических материалов, процессы сухого травления, процессы создания легированных областей в полупроводниковом кристалле, процессы фотолитографии. Основное внимание уделено эволюции процессов формирования тонкопленочных слоев, поскольку при уменьшении размеров элементов интегральных схем до нанометрового диапазона система межсоединений становится наиболее проблемной из-за увеличения доли необходимых для ее формирования операций в технологическом маршруте изготовления интегральной схемы.

В связи с большим объемом книги было сочтено целесообразным осуществить ее издание в виде двух отдельных томов. При этом каждый из них может представлять вполне самостоятельный интерес.

Второй том «Технологические аспекты» включает материал, дополняющий и развивающий тематику этого, первого, тома.

То обстоятельство, что отдельные главы книги написаны разными авторами, неизбежно привело к некоторым повторениям и различиям в стиле изложения. Однако именно это обеспечило рассмотрение соответствующих вопросов на современном теоретическом уровне.

*д. ф.-м. н., профессор
Ю. Н. Коркишко*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Настоящий том является вторым, переработанным изданием учебного пособия «Физико-химические основы технологии микроэлектроники»*, опубликованного в 1979 г., когда в отечественной литературе отсутствовали хотя бы близкие по тематике учебники, учебные пособия и монографии. Сравнительно небольшой тираж книги сделал ее библиографической редкостью сразу же после выхода в свет.

Интенсивное развитие технологии микроэлектроники приводит к тому, что технологические процессы и соответствующее технологическое оборудование быстро стареют, и практически любое издание, даже самое новое, не может отразить последние достижения в этой области. Поэтому в настоящем учебном пособии основное внимание обращается не столько на конкретные способы производства приборов, сколько на общее описание технологических процессов с детальным рассмотрением их основных физико-химических характеристик.

В новой редакции сохранены основные идеи и большая часть фактического материала аналогичных глав «Физико-химических основ технологии микроэлектроники». За истекшие после первого издания годы некоторые идеи, высказанные ранее, получили дальнейшее развитие, что нашло отражение в последней редакции. Заново написаны разделы по распределению примесей в автоэпитаксиальных структурах, автолегированию, быстрым термическим процессам, тепло- и массообмену в гетерогенных процессах реакционной конденсации, численному моделированию газодинамических течений, геттерированию.

В учебном пособии изложены физико-химические основы всех ключевых процессов, несмотря на то, что некоторые из них являются предметами специальных курсов. Это позволяет определить место каждого процесса в технологии микроэлектроники и сохранить их внутреннюю взаимосвязь. Вместе с тем, в настоящем учебном пособии не все разделы представлены одинаково подробно. Например, в обзорном плане рассматривается ряд процессов физической конденсации из газовой фазы, ионно-плазменного нанесения тонких пленок, литографии. Материалы по этим темам подробно обсуждаются во втором томе этого издания —

* Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники: Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1979. 408 с.

«Технологические аспекты». Исключен раздел, посвященный системам металлизации кремниевых интегральных схем. Это сделано сознательно в связи с выходом в свет в 2006 г. учебного пособия «Материалы и процессы формирования систем металлизации кремниевых интегральных схем» авторов Д. Г. Громова и А. И. Мочалова.

В 1991 г. Ю. Д. Чистяков ушел из жизни, и новое издание подготовлено проф. Ю. П. Райновой, которая выражает искреннюю признательность сотрудникам кафедры материалов и процессов твердотельной электроники Московского института электронной техники профессору Д. Г. Громову и научному сотруднику И. Г. Чулкову.

Работа выполнена в рамках реализации приоритетного национального проекта «Образование».

Ю. П. Райнова

ВВЕДЕНИЕ

Исторически возникновение и развитие микроэлектроники было вызвано бурным ходом научно-технической революции, давшей жизнь промышленной кибернетике, вычислительной технике, радиоэлектронике и потребовавшей тотальной микроминиатюризации всех элементов электронной техники. Создание в 1948 г. транзистора на основе монокристаллического полупроводника и разработка в 1950–1951 гг. первых пленочных пассивных элементов электронной техники подготовили прочную базу для развития технологии микроэлектроники. Обычно рождение микроэлектроники относят к 1957 г., когда была впервые разработана ее технологическая основа и запатентованы методы локальной диффузии через маску оксида, профилированную фотолитографией.

Важнейшие используемые в технологии микроэлектроники процессы — нанесение пленок и эпитаксиальных слоев, удаление (в растворах и паро-газовых средах) вещества с поверхности твердой фазы, легирование и диффузионное перераспределение — по своей сути являются физико-химическими и имеют особенности, связанные с их протеканием на поверхности или в объеме твердой фазы. Продуктом (полуфабрикатом) сложной совокупности технологических процессов является кусочек монокристалла объемом от долей до единиц кубического миллиметра в виде микрогетерогенного, заведомо метастабильного твердого тела, способного функционировать в весьма сложных условиях и практически без ограничения срока службы. В этом отношении технолог должен решить две диаметрально противоположные задачи: создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объемов и при этом обеспечить длительную стабильную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации (выравниванию состава).

Основным технологическим направлением в микроэлектронике является производство монокристаллических, тонко- и толстопленочных интегральных схем (ИС), а также микроминиатюрных функциональных дискретных приборов. В основе технологии толстых пленок лежит трафаретная печать и вжигание в керамическую подложку элементов и проводников. При изготовлении монокристаллических ИС используются процессы диффузии, эпитаксии, окисления и др.; при изготовлении же тонкопленочных микро-

схем доминирующими являются процессы конденсации из молекулярных пучков в вакууме.

Главной задачей технологии микроэлектроники является создание в минимальном объеме (твердого тела или на его поверхности) максимального количества строго определенных областей с заданными геометрией, составом, структурой (а следовательно, и свойствами), способных выполнять определенные функции элементов или эквивалентов элементов электронных схем при высокой стабильности преобразуемой информации, малом расходе энергии и высокой надежности многократного повторения всех возложенных на данную ИС задач. При этом обращают внимание на повышение рентабельности при снижении расхода материалов, на простоту и комплексность технологического производства и на максимум выхода годных изделий при минимальном использовании ручного труда. Эти цели достигаются путем автоматизации и интеграции технологических процессов микроэлектроники, использования новых материалов и их композиций, а также внедрения новых технологических процессов и их сочетаний.

В настоящее время технология микроэлектроники уже прошла основные стадии своего развития и становления. Рост сложности ИС был впервые проанализирован в 1975 г., когда были изготовлены устройства с шириной линий 5 мкм на подложке* диаметром 3 дюйма. Выполнил этот анализ Гордон Мур (G. E. Moor). В соответствии его с прогнозом сложность чипа** в период 1959–1995 гг. должна была бы ежегодно удваиваться, размер чипа ежегодно вдвое увеличиваться, размер элементов вдвое уменьшаться (рис. В.1). Этот прогноз известен в литературе как закон ежегодного удваивания, или закон Мура. В своем прогнозе Мур предсказал отклонения этого закона, которые заключались в том, что начиная с 1980 г. удваивание должно было бы происходить один раз в два года. Однако действительность превзошла ожидания, и даже в новом столетии темп не изменился.

Закон ежегодного удваивания взят за основу при разработке основополагающего документа мирового масштаба — Национальной технологической программы США по полупроводникам (*National Technology Roadmap for Semiconductors, NTRS*), опубликованной Ассоциацией полупроводниковой промышленности (*Semiconductor Industry*

* Под термином «подложка» следует понимать твердую фазу (монокристаллическую, поликристаллическую или стеклообразную), на которую не только наносят новую фазу, но которая может быть использована в качестве матрицы для создания в ее объеме заданных областей с помощью легирования и других операций технологии микроэлектроники. Подложка является обязательным участником всех технологических процессов, гетерогенных по своей природе.

** Чип — вырезанная часть подложки, в объеме или на поверхности которой сформированы элементы ИС или отдельного прибора).

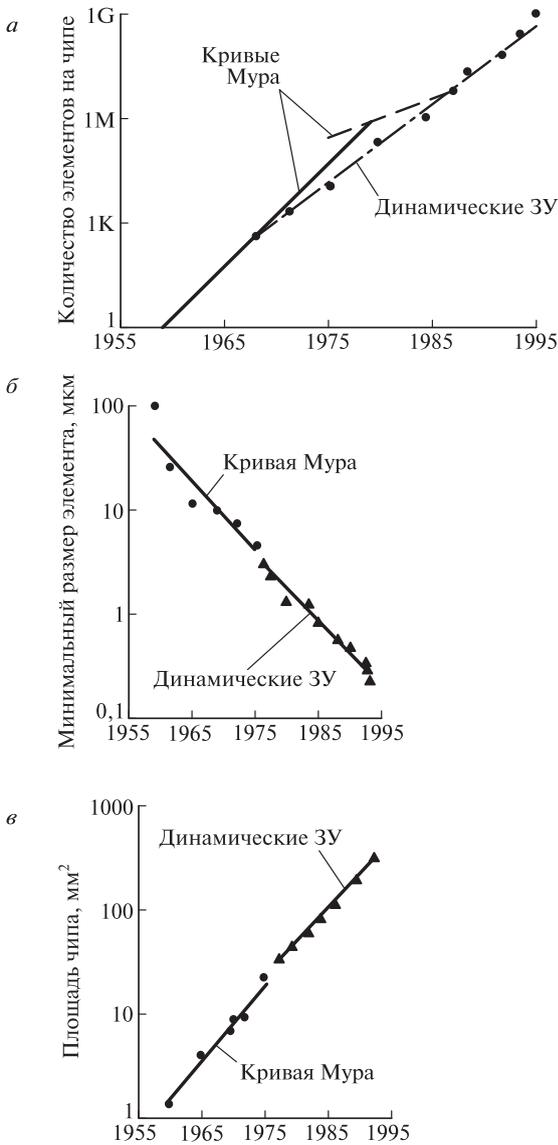


Рис. В.1. Эволюция и прогноз развития основных параметров ИС в период 1959–1995 гг. (по Муру): изменение сложности чипа (а), минимального фотолитического размера топологии (б) и площади чипа (в)

Основные требования к технологии (выдержки из NTRS)

| Годы | 1995 | 1998 | 2001 | 2004 | 2007 | 2010 |
|---|------|------|------|------|------|-------------------|
| Минимальный размер элемента изделия, мкм (<i>DRAM</i>)* | 0,35 | 0,25 | 0,18 | 0,13 | 0,10 | 0,07 |
| Функциональные возможности, бит/чип (<i>DRAM</i>) | 64М | 256М | 1G | 4G | 16G | 64G |
| Размер чипа, мм ² (<i>DRAM</i>) | 190 | 280 | 420 | 640 | 960 | 1400 (28 × 50) |
| Максимальный диаметр подложки, мм (<i>DRAM</i>) | 200 | 200 | 300 | 300 | 400 | 400 |
| Минимальное число фотолитографий (<i>L</i>)** | 18 | 20 | 20 | 22 | 22 | 24 |
| Максимальное число уровней разводки на чип (μP)*** | 4–5 | 5 | 5–6 | 6 | 6–7 | 7–8 |
| Продолжительность цикла изготовления, дни (<i>L</i>) | 9 | 10 | 10 | 11 | 11 | 12 |

* *DRAM, Dynamic Random Access Memory* — динамические оперативные запоминающие устройства, ДОЗУ.

** *L, logic IC* — логические микросхемы.

*** $\mu P, microprocessor$ — микропроцессор.

Association, SIA) в 1994 г. В этой программе, в которой заложены трехлетние технологические циклы, сформулированы основные требования к технологии, гарантирующие прогресс в производстве ИС (табл. В.1). Как следует из таблицы, за рассматриваемый 15-летний период минимальный размер элемента должен уменьшиться в 5 раз, размер чипа увеличиться более чем в 7 раз, а диаметр подложки — в 2 раза, количество стадий процесса (например, число фотолитографий) должно возрасти с 18 до 24. При этом стоимость транзистора должна сократиться в 50 раз.

Микроминиатюризация элементов влечет за собой изменение толщины слоев, ужесточает требования к контролю параметров процесса (особенно температуры) и к чистоте технологических сред (табл. В.2).

В 2000 г. по итогам работы более 60 организаций, в числе которых крупнейшие фирмы Европы, Японии, Тайваня, Южной Кореи, была принята Международная технологическая программа по полупроводникам — *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, содержащая

Таблица В.2

**Технологические требования к параметрам тонких слоев
и термическим процессам (NTRS)**

| | | | | | |
|--|--------|--------|-------|-------|-------|
| Минимальный размер элемента изделия, мкм | 0,35 | 0,25 | 0,18 | 0,1 | 0,07 |
| Толщина поликремния, нм | 300 | 200 | 125 | 90 | |
| Толщина оксида, нм | 8,3 | 7,3 | 5,0 | 3,4 | |
| Глубина залегания перехода, нм | 70–150 | 50–120 | 30–80 | 20–60 | 10–30 |
| Контроль толщины, % | ±5 | ±5 | ±4 | ±4 | ±4 |
| Динамический контроль температуры, град | ±10 | ±5 | ±3 | | |
| Содержание кислорода в газовой фазе, ppm | 3 | 1 | 0,1 | | |

исчерпывающую информацию о динамике изменения характеристик микроэлектронных устройств и о технологических требованиях к параметрам производства и уровню контроля. В ITRS анализируется сложившаяся в электронной промышленности ситуация, рассматриваются вопросы надежности, экологии, систем безопасности. Как и в NTRS, при составлении ITRS за основу взяты трехлетние технологические циклы (табл. В.3).

Таблица В.3

**Эволюция основных параметров ИС и прогноз динамики
развития производства (выдержки из ITRS-2006 *)**

| Характеристика \ Годы | 2005 | 2008 | 2011 | 2014 | 2017 | 2020 |
|--|------|------|------|------|------|------|
| Минимальный размер элемента изделия, нм | 80 | 57 | 40 | 28 | 20 | 14 |
| Функциональные возможности, бит/чип | 1G | 2G | 4G | 8G | 16G | 32G |
| Максимальный диаметр подложки, мм | 300 | 300 | 300 | 450 | 450 | 450 |
| Число фотолитографий в маршруте изготовления изделия | 24 | 24 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| Максимальное число уровней металлизации на чип | 11 | 12 | 12 | 13 | 14 | 14 |
| Стоимость готового изделия на стадии производства, микроцент/бит | 1,9 | 0,68 | 0,24 | 0,08 | 0,03 | 0,01 |

* Приведены данные по динамическим оперативным запоминающим устройствам.

Поставленные цели достигаются путем автоматизации и интеграции технологических процессов микроэлектроники, использования новых материалов и их композиций, а также новых технологических процессов и их сочетаний. Такого многообразия процессов нет ни в одной другой отрасли техники, поэтому особенно важными являются их систематизация и классификация с использованием различных принципов, имеющих физико-химическую основу.

Классификация физико-химических процессов технологии микроэлектроники

Количество физико-химических процессов, входящих в общий цикл технологических процессов микроэлектроники, весьма велико, и их общее описание становится затруднительным, как и правильное понимание их природы. Поэтому целесообразно провести классификацию физико-химических процессов технологии микроэлектроники (ФХПТМ), которая позволила бы объединить их в классы и группы и найти соответствующую подчиненность и взаимосвязь между отдельными группами и процессами. В основу классификации могут быть положены различные принципы: геометрический, структурный и физико-химический.

По характеру протекания все ФХПТМ можно разделить на три класса (рис. В.2):

- процессы *формирования* новой фазы на поверхности подложки;
- процессы *удаления* вещества с поверхности подложки;
- процессы *перераспределения* атомов (ионов) примесей между внешней средой и подложкой или в объеме подложки.

Первые два класса процессов протекают с существенным изменением геометрии твердой фазы, третий — только с изменением состава, свойств и структуры внутренних областей, без существенного изменения геометрических размеров.

Как правило, большинство физико-химических процессов в современной технологии микроэлектроники активируется термически. Так, например, при изготовлении КМОП-транзистора требуется осуществить более 20 термических процессов, которые могут быть квазиравновесными и неравновесными.

В квазиравновесных процессах режим нестационарного теплового баланса исчисляется минутами, а подложка в большинстве случаев находится в термическом равновесии с рабочей зоной. Доминирующими механизмами теплообмена при этом являются теплопроводность и конвекция.

Неравновесные процессы относят к так называемым быстрым термическим процессам. Стационарный тепловой баланс в таких процессах

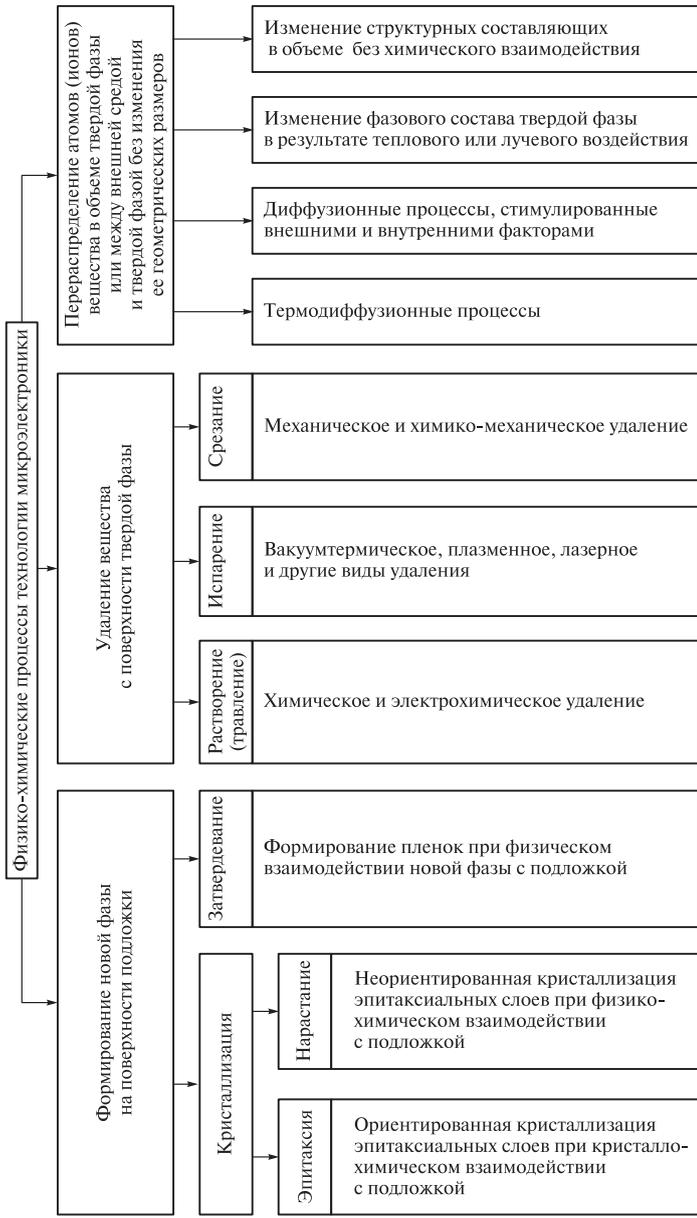


Рис. В.2. Классификация физико-химических процессов технологии микроэлектроники

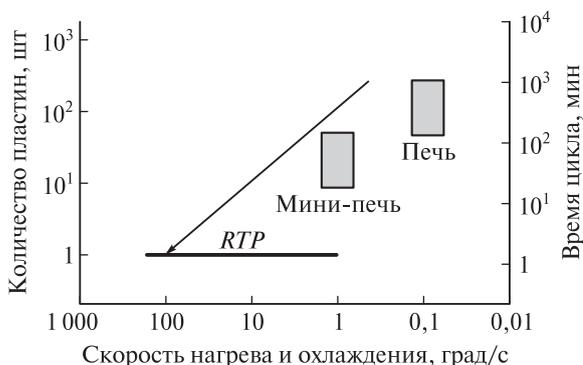


Рис. В.3. Сравнение характеристик традиционных и быстрых термических процессов

устанавливается в течение нескольких секунд, подложка не находится в равновесии с окружающей средой, и основным механизмом теплопереноса является радиационный.

Квазиравновесные термические процессы реализованы в полномасштабном промышленном производстве, они обеспечивают групповую обработку сотен подложек. Их применение ограничено размерами элементов микросхем до 0,25 мкм.

Стимулом к внедрению быстрых термических процессов является непрерывный рост сложности и микроминиатюризация ИС. Эти процессы используются для индивидуальной обработки подложек (рис. В.3). Они стремительно внедряются и успешно конкурируют с новейшими и традиционными процессами технологии микроэлектроники. Сейчас трудно представить термический процесс, который бы не пытались реализовать, используя быстрое термическое воздействие. Это может быть быстрый термический отжиг (*RTA, Rapid Thermal Annealing*), быстрое термическое окисление (*RTO, Rapid Thermal Oxidation*), быстрая термическая нитридизация (*RTN, Rapid Thermal Nitridation*), химическое осаждение из пара (*RTCVD, Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*), а также синтез соединений, формирование контактов, очистка поверхности, кристаллизация кремния, геттерирование примесей, диффузия, селективное осаждение дисилицида титана и нитрида титана, получение магнитных пленок и т. д.

Физико-химические процессы могут быть активированы и нетермически. Из всех нетермических видов активации широко используется метод локального фотохимического воздействия различных видов излучения

при проведении процессов формирования рисунков микросхем методами фото-, электроно- и рентгенолитографической обработки.

Другие способы нетермической активации находятся лишь на стадии лабораторных исследований и хранят в себе большие скрытые возможности для локального проведения процессов. Формирование сложного рисунка ИС, а особенно больших интегральных схем (БИС) и СБИС, настоятельно требует совершенствования методов локальной обработки материала и локального управления процессами. Кроме того, полная интеграция (совмещение) различных технологических процессов невозможна без их локальной нетермической стимуляции.

Для более полной классификации ФХПТМ следует рассмотреть ряд критериев общности процессов, которые могут быть использованы для детальной характеристики как самих процессов, так и продуктов, получаемых в результате их реализации.

Геометрический критерий позволяет дифференцировать все процессы по признаку управления геометрией их протекания (рис. В.4):

- тотальное (послойное) протекание всех трех классов процессов;
- локальное (управляемое субъективно) протекание процессов по заданной топологии*;
- селективное (реализуемое за счет воздействия дефектов подложки) протекание процессов;
- сложное локально-селективное протекание процессов, связанное с ускорением некоторых ФХПТМ за счет дефектов структуры, расположенных определенным образом по отношению к маске, локализующей процесс.

Структурный критерий объединяет процессы по признаку чувствительности некоторых свойств к структуре и их зависимости от ориентации по отношению к кристаллической решетке материала подложки. Анизотропия процессов и их результатов наиболее явно проявляется при использовании монокристаллических подложек.

Анизотропными могут быть процессы, относящиеся ко всем трем классам ФХПТМ: нарастание новой фазы бывает ориентированным (эпитаксия), локально-анизотропным и неориентированным; при удалении вещества с поверхности твердой фазы в ряде случаев также проявляется ориентационная зависимость (тотально и локально анизотропное удаление); в меньшей степени этот эффект выражен в процессах перераспределения, однако и здесь он имеет место (эндотаксия, каналирование при ионной имплантации и др.). В то же время существует большая

* Локальность протекания процессов обусловлена физическим ограничением размеров строго заданных областей.

| Процесс | Нанесение | Удаление | Перераспределение |
|-------------------------|-----------|----------|-------------------|
| Тотальный (послойный) | | | |
| Локальный | | | |
| Селективный | | | |
| Локально-селективный | | | |
| Тотально-анизотропный | | | |
| Локально-анизотропный | | | |
| Селективно-анизотропный | | | |

Рис. В.4. Дифференциация процессов по геометрическому (*вверху*) и структурному (*внизу*) критериям. 1 — исходные границы подложки; 2 — изменение границ после проведения соответствующего процесса; 3 — маска, локализирующая процесс; 4 — области скопления дислокаций

группа изотропных процессов, характеристики которых не несут никакой информации о свойствах и строении материала подложки.

Физико-химический критерий учитывает характер одноименного взаимодействия, который находит наиболее полное отражение в диаграмме фазовых равновесий данной системы. Использование этого критерия необходимо при прогнозировании взаимосвязи условий протекания процессов и их результатов с составом, структурой и свойствами конечных продуктов.

С термодинамической точки зрения ИС, полученная с помощью указанных ФХПТМ, представляет собой микрогетерогенную систему, которая состоит из нескольких фаз, имеющих различную физико-химическую природу. Для такой системы характерно наличие развитой сети внутренних поверхностей раздела, контактов разнородных материалов, градиентов концентраций и напряжений. Все это приводит к термодинамической нестабильности ИС, прежде всего проявляющейся в межфазном взаимодействии как в ходе технологического процесса (активные среды, высокие температуры и пр.), так и в процессе эксплуатации.

Проблема межфазного взаимодействия тесно связана с выбором технологии изготовления ИС, поскольку выбор рациональной технологии в виде совокупности различных ФХПТМ невозможен без знания основных закономерностей такого взаимодействия. Без учета этих закономерностей не могут быть указаны и оптимальные режимы эксплуатации ИС. Поэтому очевидна необходимость разработки критериев, позволяющих выбирать состав наносимых материалов в зависимости от заданного материала подложки, чтобы обеспечить достаточную стабильность (надежность) при повышенных температурах и больших токовых нагрузках.

Определение *временной стабильности* микрогетерогенной системы (ИС) и ее оценка дают возможность прогнозировать физико-химическую надежность работы ИС.

Критериями совместимости при оценке временной стабильности микрогетерогенной системы являются:

- химическая стабильность и совместимость материалов;
- физическая стабильность и совместимость структуры и свойств.

К числу *критериев химической стабильности и совместимости материалов* относятся:

- термодинамическая совместимость (градиенты химических потенциалов и разность электроотрицательностей, гомотипность и изотипность срастающихся материалов и пр.);
- кинетическая совместимость (скорости диффузии и фазообразования, скорости и пределы растворимости, энтропийный фактор и пр.).

Наиболее общим параметром, характеризующим химическую совместимость материалов, является энергия смешения компонентов, величина которой определяет характер физико-химического взаимодействия компонентов в данной системе, а также изменение характеристических функций системы при взаимодействии контактирующих фаз.

К *физическим критериям стабильности и совместимости структуры и свойств контактирующих фаз* относятся:

- критерии совместимости теплофизических свойств контактирующих фаз (термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР),

- теплопроводностей, теплоемкостей, отношений температур плавления и кипения и пр.);
- критерии совместимости механических свойств контактирующих фаз (твердости, прочности, пластичности и пр.);
 - критерии совместимости электрофизических свойств контактирующих фаз (типы проводимости, переходные сопротивления и пр.);
 - критерии совместимости оптических свойств контактирующих фаз (для оптоэлектронных и других устройств);
 - критерии совместимости структурно-геометрических и размерных факторов.

Процессы формирования метастабильной микрогетерогенной системы обусловлены прежде всего характером физико-химического (межфазного) взаимодействия, учет которого позволяет получить заданные микрообъемы с нужными составом, структурой и свойствами. Однако не всегда возможно выполнение требований разработчиков и топологов, задающих расчетные параметры (геометрию, структуру и свойства) элементов системы, так как ее формирование как целого вносит существенные коррективы в заданные величины. Основная задача технолога состоит в том, чтобы подобрать нужные пары веществ или легирующих добавок в одном веществе, способных не только обеспечить требуемые структуру и свойства, но и значительно повысить временную стабильность всей неравновесной системы, обеспечив максимальную надежность с учетом экстремальных режимов ее работы при минимальных объемах отдельных элементов. В некоторых случаях повышение химической стабильности и совместимости материалов может быть достигнуто путем незначительного снижения физической стабильности и совместимости структуры и свойств, и это снижение оправдано увеличением надежности всей системы (интегральной схемы или сложного дискретного прибора) в целом.

Рассмотренные нами принципы классификации легли в основу материала настоящего учебного пособия.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОДЛОЖКИ

1.1. Общие понятия и определения основных терминов

В технологии микроэлектроники процессы формирования новой фазы на поверхности подложки (процессы гетерогенного фазообразования) занимают весьма существенное, если не главное, место. Эти процессы относятся к ростовым и подразделяются на две большие группы: процессы затвердевания стеклообразных (аморфных) веществ и процессы кристаллизации. Сложность и актуальность создания теоретических основ и изучение механизмов этих процессов общепризнаны, постоянно растет количество публикаций по теоретическим исследованиям, совершенствуются экспериментальные методики.

Практически на атомном уровне дают возможность проводить исследования трансмиссионная и сканирующая электронная микроскопия, все виды электронографии, Оже-электронная спектрометрия и др. Разработаны и широко применяются и более сложные методы исследования состава и структуры вещества, позволяющие присоединять к поверхности твердой фазы-подложки даже отдельные атомы. Многие из считавшихся ранее уникальными приборов и установок в настоящее время выпускаются серийно (сканирующие электронные микроскопы, Оже-спектрометры и др.).

По характеру внешней среды, из которой поступает нарастающий на подложку элемент, методы формирования новой фазы на поверхности подложки можно разделить на газо-*, жидко- и твердофазные. Наиболее широкое практическое применение в настоящее время находят *газофазные методы*. В соответствии с характером физико-химического

* Имеется в виду газообразная фаза, которая может быть в виде пучков частиц (молекулярных, ионных и плазменных), в парообразном состоянии или представлять собой паро-газовую смесь (ПГС), когда один из компонентов смеси находится в газообразном, а другой — в парообразном состоянии. Разреженное состояние вещества при температуре выше критической называется газом, а при температуре, близкой к критической — паром. Критическая температура — это температура, выше которой газ нельзя превратить в жидкость путем повышения давления.

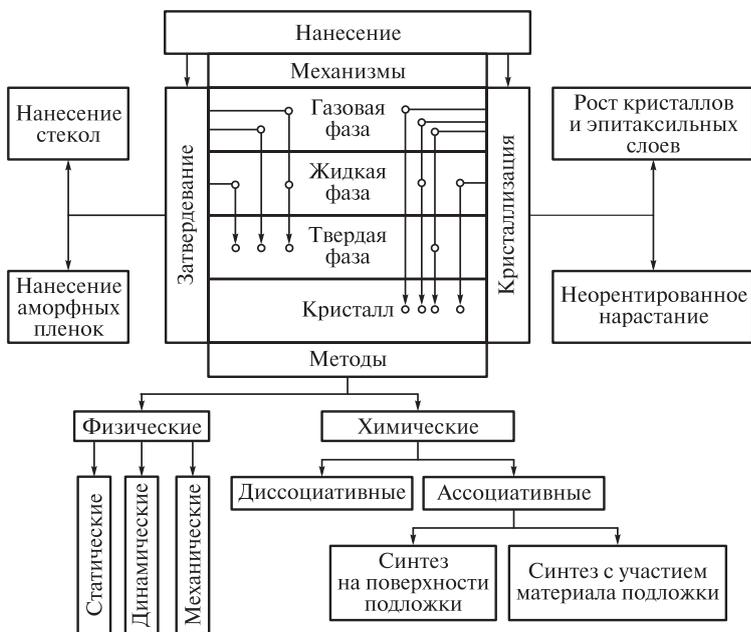


Рис. 1.1. Классификация методов формирования новой фазы на поверхности подложки

взаимодействия внешней газообразной среды с поверхностью твердой фазы-подложки их можно разделить на две основные группы:

- физические методы, основанные на простой конденсации, когда перенос вещества от источника к подложке протекает без промежуточных реакций;
- химические методы, основанные на реакционной конденсации.

В случае реакционной конденсации формирование новой фазы происходит при протекании химических реакций либо во внешней среде, либо на поверхности подложки (рис. 1.1).

Методы реакционной конденсации включают в себя две подгруппы:

- диссоциативные методы, основанные на диссоциации, диспропорционировании, восстановлении нарастающего вещества из соединений;
- ассоциативные методы синтеза соединения без участия или с участием материала подложки.

При простой конденсации нанесение вещества может осуществляться с использованием динамических (пучки материальных частиц), статических (основанных на простой сублимации) и механических методов.

Обязательными условиями протекания процессов простой сублимации являются высокое давление насыщенного пара переносимого вещества и отсутствие диссоциации, если происходит перенос химического соединения. Эти процессы, как правило, протекают при повышенных температурах и давлениях внутри реакционного объема.

Динамические методы в зависимости от величины кинетической энергии потока материальных частиц разделяются на методы конденсации из молекулярных, ионных и плазменных пучков. В механических методах используется нанесение вещества шелкографией (толстые пленки), пульверизацией и пр.

Газофазные методы, основанные на реакционной конденсации, распространены в эпитаксиальной технологии, при получении пленок диэлектриков, поликристаллических слоев кремния и др. Для нанесения пленок металлов и резистивных сплавов чаще используются методы простой (физической) конденсации.

Процессы нанесения вещества из жидкой фазы можно разделить в зависимости от состава и физико-химической природы жидкой фазы (а также механизма нарастания) на следующие группы:

- нарастание из расплавов элементов — металлов, полупроводников и их сплавов;
- нарастание из водных и прочих растворов;
- нарастание из водных электролитов и солевых расплавов с пропусканием электрического тока (электролиз);
- нарастание из солевых расплавов.

В микроэлектронике наиболее широкое применение нашли первые три группы процессов.

Процессы нанесения вещества из расплавов элементов и их сплавов используются главным образом для получения эпитаксиальных слоев, сплавных р-п- и изотипных переходов, сплавных контактов металл-полупроводник, для сварки и пайки корпусов приборов, при установке интегральных схем в корпуса.

Твердофазные взаимодействия используются в технологии микроэлектроники в меньшей степени, нежели две первые группы методов. В основном они применяются для заключительных операций изготовления приборов — термокомпрессионных присоединений выводов к интегральным схемам, герметизации корпусов и т. д. Совсем недавно появились сообщения о перспективности твердофазной эпитаксии. Однако не меньшую важность представляют также твердофазные взаимодействия, самопроизвольно протекающие на различных этапах изготовления приборов. Они могут привести к значительному изменению свойств последних.

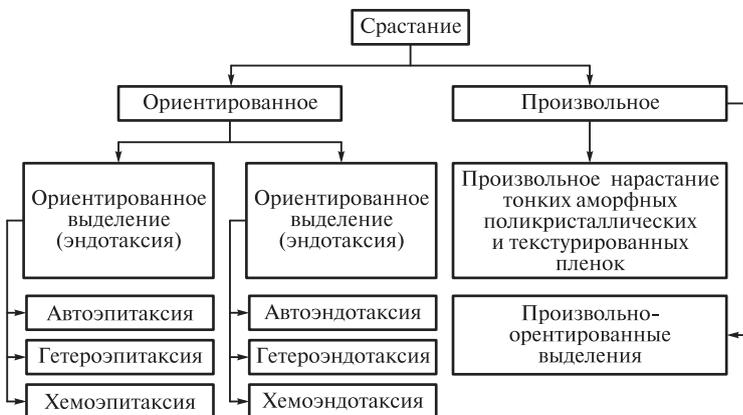


Рис. 1.2. Классификация процессов срастания

Терминология, используемая в современной литературе при описании процессов гетерогенного фазообразования, не является устоявшейся. В ряде случаев имеются противоречивые толкования одних и тех же понятий, явлений и процессов. Для того чтобы сделать изложение материала более четким, уточним некоторые определения основных используемых терминов.

Термин «с р а с т а н и е» используется как характеристика общего процесса, который может быть разделен на процессы нарастания, происходящие на поверхности подложки, и процессы выделения, происходящие в объеме кристаллической или стеклообразной матрицы.

Все процессы срастания кристаллических и аморфных веществ можно разделить на два основных класса — ориентированное и произвольное срастание (рис. 1.2). К процессам ориентированного срастания относятся ориентированное нарастание (эпитаксия) и ориентированное выделение (эндотаксия).

Э п и т а к с и я (от греч. *epi* — на и *taxis* — упорядочение) — процесс ориентированного нарастания, в результате которого образующаяся новая фаза естественным образом продолжает кристаллическую решетку имеющейся фазы-подложки с образованием переходного эпитаксиального слоя (ПЭС), способствующего когерентному срастанию двух решеток по плоскостям и направлениям со сходной плотностью упаковки атомов; через ПЭС в нарастающую фазу передается основная информация о кристаллической структуре подложки.

В процессе эпитаксии не обязательно должен формироваться сплошной монокристаллический слой. Возможно также появление разоб-

ных кристаллических образований правильной формы, ориентированных строго определенным образом относительно кристаллографической плоскости, выходящей на поверхность подложки.

Переходный эпитаксиальный слой представляет собой промежуточную область между двумя срастающимися фазами, структура и химический состав которой определяются характером физико-химического взаимодействия в данной системе, находящим наиболее полное отражение в ее диаграмме фазовых равновесий. В этом слое начинается и заканчивается собственно процесс эпитаксии.

Эпитаксия, в свою очередь, может быть разделена на три вида процессов: авто-, гетеро- и хемозпитаксию.

Автоэпитаксия (от греч. autos — само) — процесс ориентированного нарастания кристаллического вещества, гомотипного по структуре* веществу подложки и незначительно отличающегося от него по химическому составу (в пределах существования твердого раствора на основе кристаллической решетки вещества подложки). В полупроводниках оно приводит к существенному изменению электрофизических свойств и дает возможность образовать гомогенный электронно-дырочный переход.

Гетерозпитаксия (от греч. hetero — другой) — процесс ориентированного нарастания вещества, отличающегося по составу от вещества подложки, который происходит при кристаллохимическом взаимодействии срастающихся веществ с образованием ПЭС в соответствии с характером физико-химического взаимодействия. При нарастании гетерозпитаксиальных слоев полупроводников в зоне ПЭС формируется гетерогенный электрический переход, способный выполнять ряд функций в качестве основы активных элементов ИС или дискретных приборов. Процесс гетерозпитаксии возможен для элементов и сложных веществ, не образующих между собой химических соединений.

Хемозпитаксия — процесс ориентированного нарастания, в результате которого образование новой фазы — хемозпитаксиального слоя (ХЭС) — происходит при химическом взаимодействии (реакционной диффузии) вещества подложки с веществом, поступающим из внешней среды. Полученное соединение отличается по химическому составу как от вещества подложки, так и от вещества из внешней среды. Образующаяся фаза продолжает кристаллическую решетку подложки, а ее протяженность определяется рядом внешних и внутренних факторов: скоростью реакционной диффузии, скоростью поступления вещества из внешней среды, изменением температуры процесса и др. Как правило,

* Гомотипная (от греч. homos — одинаковый, равный) структура срастающихся веществ подобна не только по строению кристаллической решетки, но и по характеру и типу связей атомов, ее образующих, а **изотипная** — только по геометрии.

толщина хемозпитаксиального слоя незначительна. В ряде случаев при нарастании ХЭС (например, на кремний) может образоваться гетеропереход или невыпрямляющий контакт.

На поверхности монокристаллической подложки в процессе эпитаксии формируется эпитаксиальный слой (авто-, гетеро- или хемозпитаксиальный — АЭС, ГЭС, ХЭС), который имеет прочную кристаллохимическую связь с подложкой и не может быть отделен от нее без разрушения слоя или поверхности подложки.

Э н д о т а к с и я — процесс ориентированного выделения новой фазы в объеме кристаллической решетки имеющейся фазы (матрицы), происходящий в результате пересыщения последней диффундирующими от поверхности вглубь матрицы атомами соответствующего вещества или вследствие распада полученного другим способом (закалкой, ионной имплантацией) пересыщенного твердого раствора на основе кристаллической решетки подложки.

Эндотаксию также можно разделить на три самостоятельных процесса: авто-, гетеро- и хемэндотаксию. Эндотаксия в некоторых случаях сопутствует процессу хемозпитаксии. Если растворимость вещества, поступающего из внешней среды, в решетке подложки значительна, то после получения пересыщенного твердого раствора (при высоких температурах) возможно ориентированное выделение соответствующего соединения в матрице решетки подложки.

Н е о р и е н т и р о в а н н о е (произвольно ориентированное) нарастание может происходить при физико-химическом взаимодействии новой фазы (тонкой или толстой пленки) с подложкой или без взаимодействия. В последнем случае пленка удерживается лишь за счет межмолекулярных сил. При неориентированном нарастании, в соответствии с характером физико-химического взаимодействия, также образуется переходный слой, который способствует увеличению сил адгезии. При этом подложки могут быть моно-, поликристаллическими и стеклообразными, а нарастающая на них пленка — поликристаллической или стеклообразной (аморфной).

1.2. Теоретические основы процессов гетерогенного фазообразования

Материал, представленный в этом разделе, необходим для изложения физико-химических основ процессов нанесения вещества на поверхность твердой фазы-подложки: эпитаксии и неориентированного нарастания тонких пленок.

[. . .]