

Модуль №2

Процессы получения полупроводниковых пленок

2.1. Химическая, электрохимическая и ионно-плазменная обработка.

Задачи, решаемые с применением химической и электрохимической обработок, можно разбить на три группы:

1. Очистка и стабилизация поверхности.
2. Профилирование поверхности. Контроль качества полупроводникового материала или *p-n*-перехода.
3. Нанесение на поверхность полупроводника стабилизирующих, защитных или контактных покрытий.

Химическая обработка

Процесс химической обработки полупроводниковых подложек состоит в растворении их поверхностного слоя под действием кислотных или щелочных травителей.

Травление германия. Для химической обработки германия используют различные по составу травители. Основными составными частями травителей для германия является **азотная** и **плавиковая** кислоты, а также **перекись водорода**. К основным частям травителя иногда вводят добавки, которые играют роль ускорителей химической реакции (бром) или замедлителей (уксусная кислота).

5 об. ч. HNO_3 + 3 об. ч. HF + 3 об. ч. CH_3COOH + 0,06 об. ч. Br_2 .

Травление кремния. Химическая инертность кремния объясняется наличием на исходной пластине оксидной пленки, которая растворима только в водных растворах щелочей и плавиковой кислоты. Поэтому для химической обработки кремния используют два вида травителей: кислотный и щелочный. В качестве кислотных травителей применяют различные смеси азотной и плавиковой кислот.



Щелочной травитель часто используют для так называемого анизотропного травления, т. е. в тех случаях, когда требуется вытравить на поверхности подложки лунку определенной формы. Особый интерес представляют лунки V-образной формы, широко используемые для изоляции отдельных областей ИМС.

Травление карбида кремния. Карбид кремния чрезвычайно устойчив к химическому воздействию при температурах до нескольких сотен градусов Цельсия.

Наиболее подходящими травителями для карбида кремния являются составы на основе расплавленных солей и щелочей. В качестве примера приведем несколько травильных составов для карбида кремния: расплавленная NaOH(KOH) при температуре 900°C

Травление арсенида галлия. Арсенид галлия травят как в щелочных, так и в кислотных травителях. Щелочной травитель, состоящий из 5%-ного водного раствора NaOH и 30% -ной перекиси водорода, взятых в соотношении 5: 1, используют для химической обработки подложек при температуре 40—60°C.

Термодинамика травления

С точки зрения химии процесс травления можно представить схемой

твердая фаза + травитель → продукты;

Поскольку травление переводит упорядоченные структуры в неупорядоченные, термодинамические соображения о поведении свободной энергии ΔF системы должны учитывать изменения как энтропии ΔS , так и энтальпии ΔH (теплоты растворения или испарения)

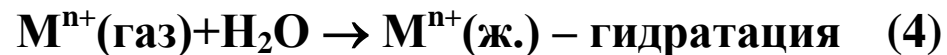
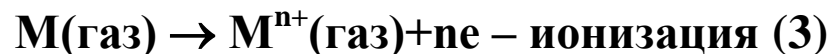
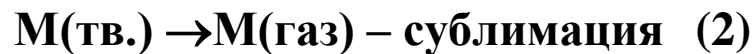
$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

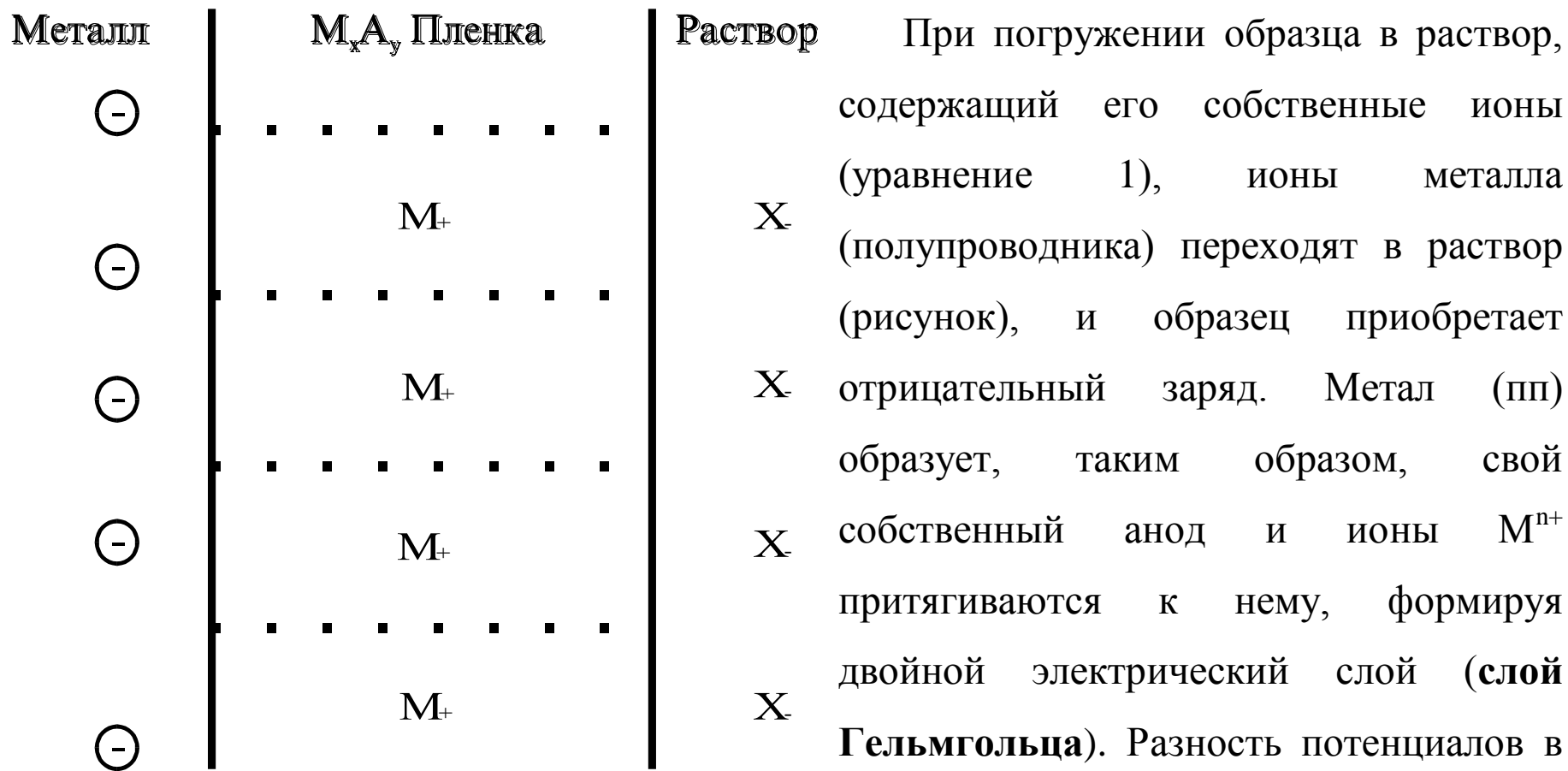
Например, реакция травления аморфного оксида кремния является эндотермической, $\Delta H = +11$ ккал/моль

Переход полупроводника (кремния) в растворимое состояние включает в себя ионизацию (определяемую потенциалом ионизации) и перенос электрона к соответствующему восстановителю с высоким сродством к электрону



Реакция эта трехстадийная:





нем называется **абсолютным электродным потенциалом**. Стандартные окислительные и восстановительные потенциалы можно найти в литературе по электрохимии.

Общие принципы кинетики травления

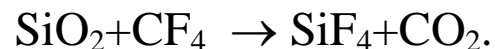
Гетерогенные твердофазные реакции затрагивают различные разделы химии, механики и физики. Типичный процесс включает в себя следующую последовательность реакций:

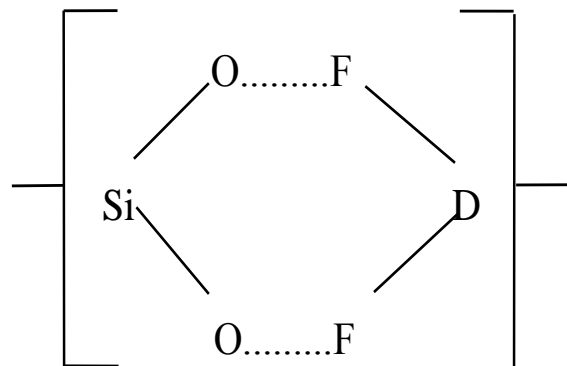
- 1) перенос реагента;
- 2) адсорбция реагента ΔH_{ads} ;
- 3) реакция на поверхности ΔF ;
- 4) десорбция продуктов ΔH_{var} ;
- 5) перенос продуктов.

Рассмотрим механизм переноса для двух основных типов реакций - диффузионно-контролируемых и ограниченных скоростью реакции.

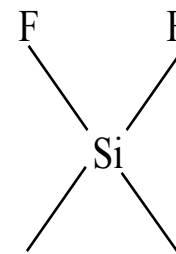
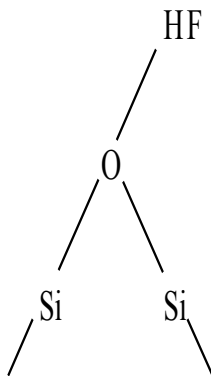
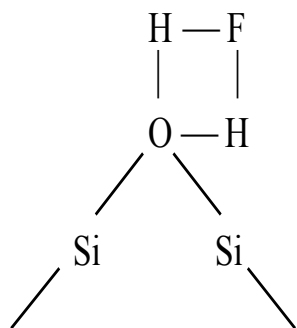
- 1) твердая фаза → скрытая химическая энергия и физическая структура пленки;
- 2) жидкая фаза → перенос ионов в жидком диэлектрике, обладающем высокой вязкостью;
- 3) газообразная фаза → хемосорбция, рекомбинация, ионизация и средний свободный пробег газовых частиц при пониженном давлении.

Феноменологический механизм травления

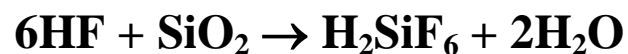




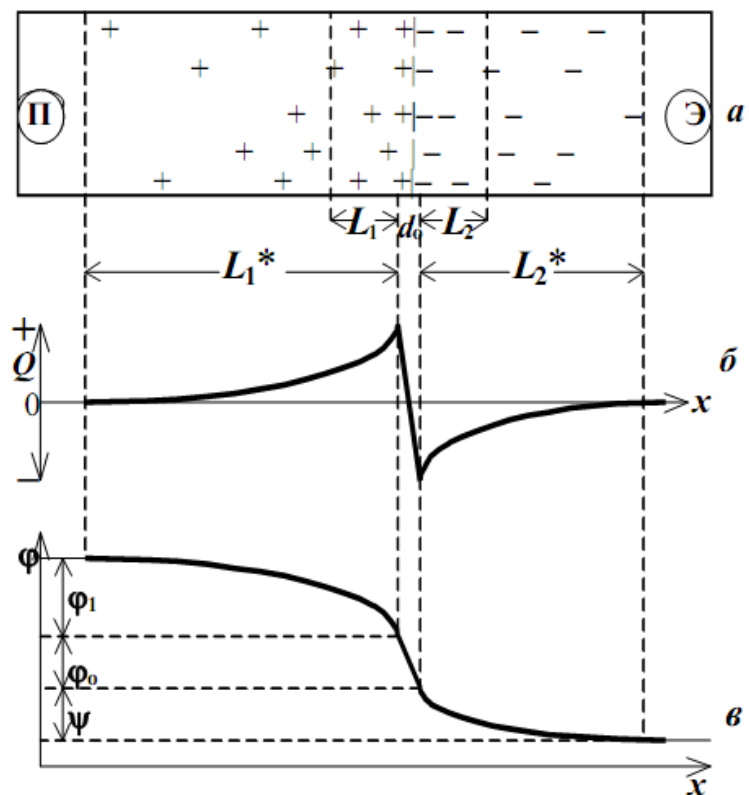
Во взаимодействии HF с оксидом кремния участвуют, вероятно, поверхностные состояния



В конце концов фтор замещает кислород. Атомы водорода присоединяются к атому кислорода на поверхности SiO_2 , а в координационную сферу SiF_4 включаются два или более ионов фтора, так что в растворе образуется SiF_6^{2-} . Окончательно реакция травления может быть представлена как



Строение границы раздела полупроводник – электролит



a – строение границы раздела;

b – распределение заряда на границе раздела;

v – распределение потенциала на этой границе.

L_1 – приведённая толщина ОПЗ полупроводника;

d_0 – толщина плотного слоя (слой Гельмгольца);

L_2 – приведённая толщина слоя Гуи.

ϕ_1 – падение потенциала в ОПЗ полупроводника;

ϕ_0 – падение потенциала в слое Гельмгольца;

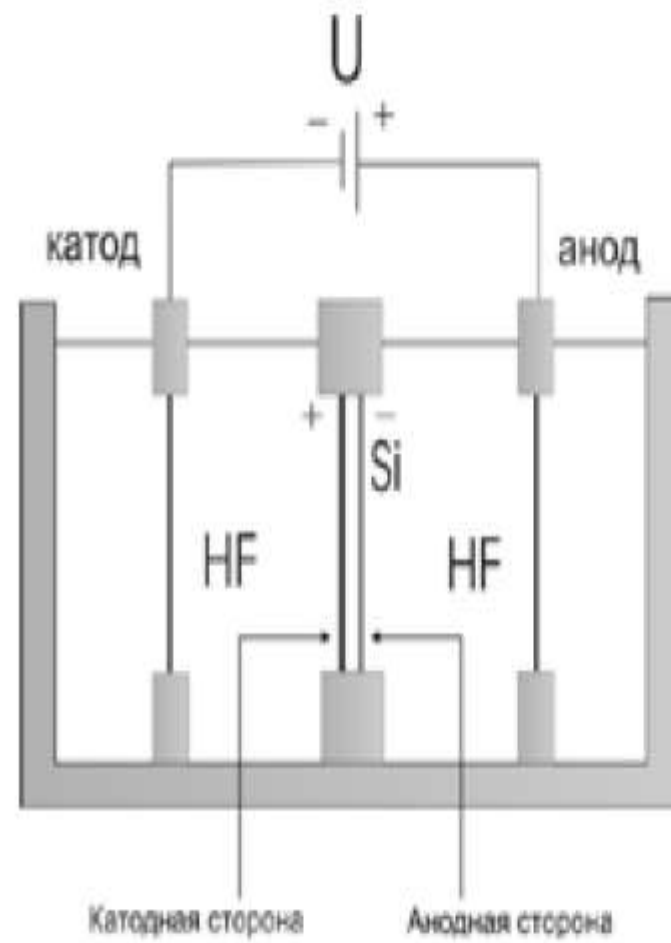
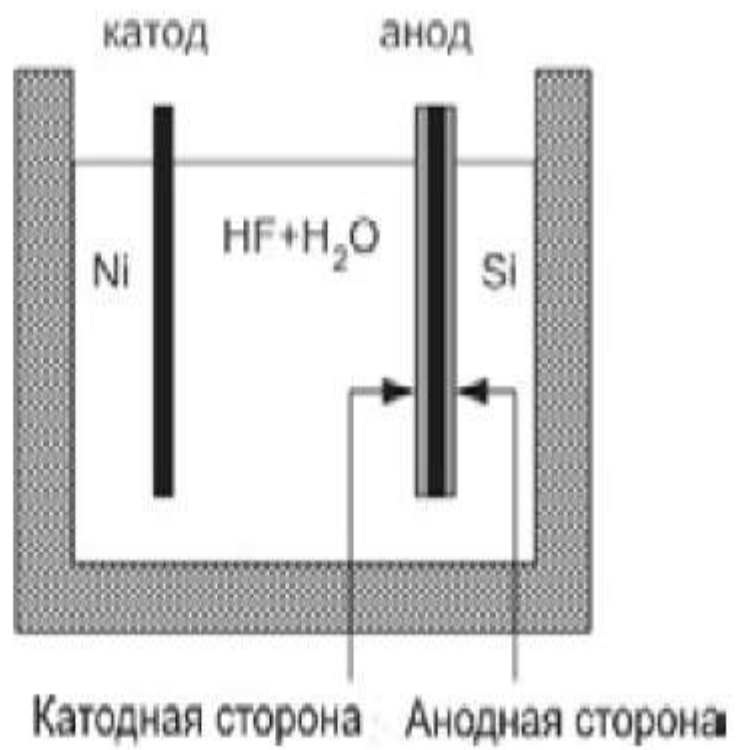
ψ – падение потенциала в слое Гуи

Электрохимическая обработка

Электрохимическая обработка полупроводниковых подложек включает в себя два процесса: **электролитическое анодное растворение** и **анодирование** полупроводниковых материалов.

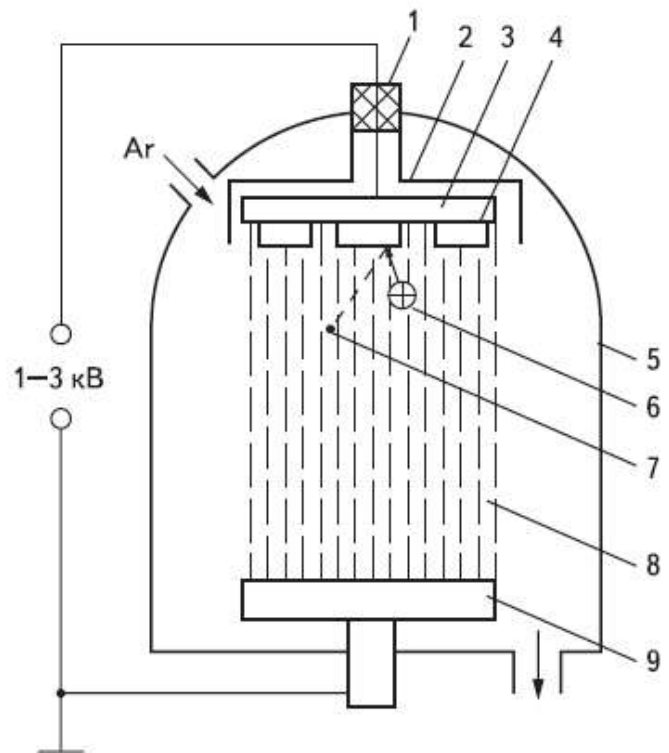
Анодирование – это образование на поверхности анодно-поляризуемого электрода пленки продуктов его анодного окисления. Чаще всего эти пленки представляют собой оксиды материала анода, и процесс их образования называют оксидированием или анодным окислением.

Виды растворения: *полирующее растворение* – равномерное растворение, сглаживающее неровности поверхности твёрдого тела; *селективное растворение* – это растворение разных участков поверхности с различной скоростью; анизотропное растворение – разновидность селективного растворения, обусловленная разной скоростью травления различных граней монокристаллов.



Ионно-плазменная обработка

Ионно-плазменная обработка подложек является одним из специфических процессов в полупроводниковой микроэлектронике, который не требует использования жидких травителей. Сущность процесса состоит во взаимодействии ускоренного потока ионов инертного газа с поверхностью обрабатываемой подложки.



- 1 — изолятор; 2 — экран; 3 — катод;
- 4 — пластины; 5 — вакуумная камера;
- 6 — бомбардирующий ион аргона;
- 7 — частица распыленной пластины;
- 8 — плазма тлеющего разряда; 9 — анод

Процесс травления.

Для осуществления этого процесса исходную полупроводниковую подложку помещают в рабочую камеру, где создается определенное давление инертного газа. С помощью расположенных внутри камеры (невдалеке от подложки) электродов добиваются стабильного тлеющего разряда. Пространство тлеющего разряда заполнено квазинейтральной электронно-ионной плазмой. На обрабатываемую полупроводниковую подложку относительно плазмы подается достаточно большое отрицательное напряжение (2—3 кВ). В результате положительно заряженные ионы плазмы бомбардируют поверхность подложки и слой за слоем выбивают атомы с поверхности, т. е. обрабатывают (травят) ее.

2.2. Литография.

Фотолитография – основа планарной технологии.

Под фотолитографией понимают процесс образования на поверхности подложки с помощью светочувствительных материалов локальных защитных участков пленки (микронзображение), рельеф которых повторяет рисунок топологии прибора или схемы, и последующего переноса этого микроизображения на подложку.

Сущность процесса фотолитографии заключается в следующем. На поверхность специально обработанной пластины (подложки) наносят тонкий слой светочувствительного материала — *фоторезиста*. После высыхания фоторезиста на исходной подложке образуется прочная пленка. Облучение этой пленки фоторезиста через прижатый к ней фотошаблон (контактная печать) актиничного светом приводит к изменению ее свойств. Проявление и полимеризация пленки фоторезиста позволяют получить в ней рельеф нужного рисунка, т. е. открытые (свободные от пленки фоторезиста) и закрытые (наличие пленки фоторезиста) участки пленки. Образовавшийся в пленке фоторезиста рельеф определенного рисунка переносят на подложку.



Фоторезистами называют светочувствительные вещества, изменяющие свои свойства, прежде всего растворимость, под действием актиничного света и устойчивые к кислотным и щелочным травителям.

Под **актиничным** светом понимают световое излучение, воздействующее на фоторезист, вызывающее протекание фотохимических реакций и изменение растворимости облученных участков фоторезиста.

Процессы, происходящие в фоторезистах под действием света, подчиняются основным фотохимическим законам: 1) фотохимически активными являются только те световые лучи, которые поглощаются при реакции взаимодействия света с фоторезистом; 2) химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его воздействия; 3) каждому поглощенному кванту света соответствует одна прореагировавшая молекула.

Фотошаблоны

Для проведения процессов фотолитографии в планарной технологии используют **фотошаблоны**.

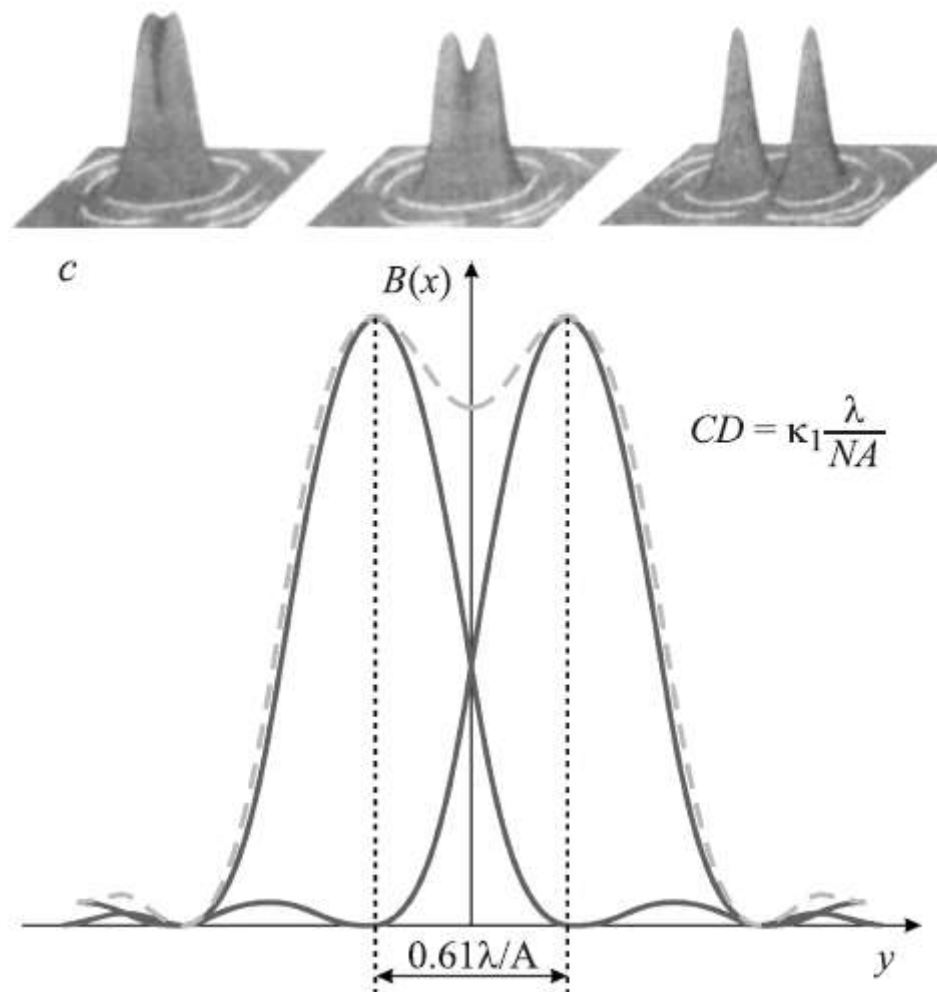
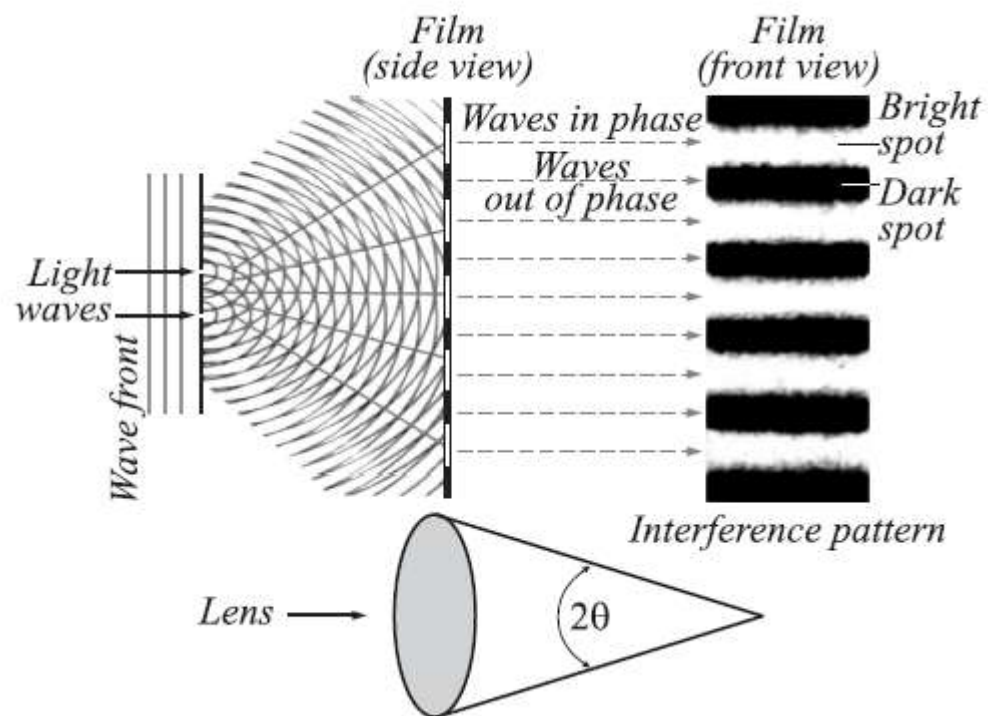
Фотошаблоном в производстве полупроводниковых приборов и интегральных микросхем принято называть плоскопараллельную пластину из прозрачного материала, на которой имеется рисунок, состоящий из сочетания прозрачных и непрозрачных для света определенной длины волны участков, образующих топологию прибора или группы приборов, многократно повторенных в пределах рабочего поля пластины.

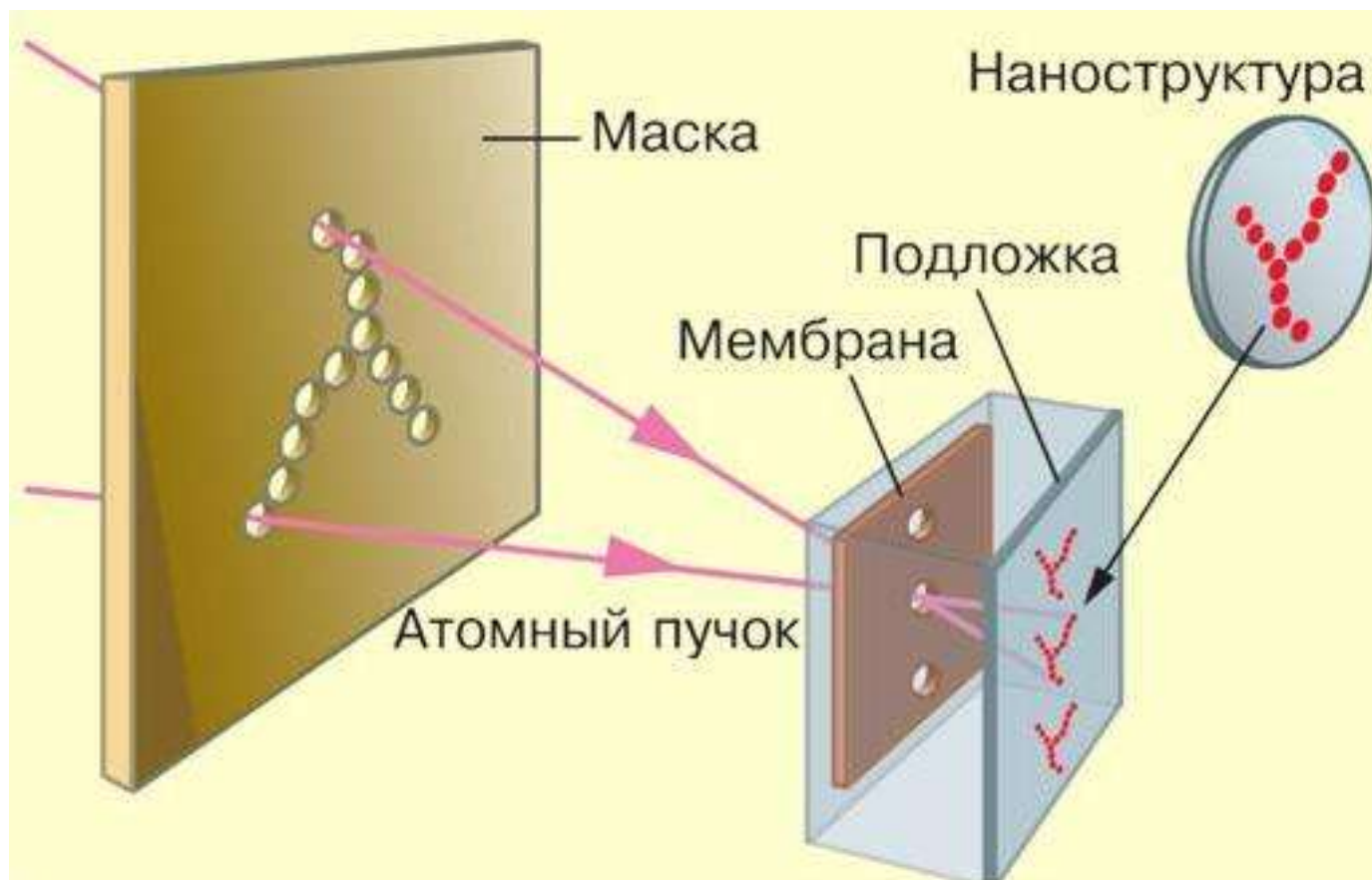
Рентгенолитография

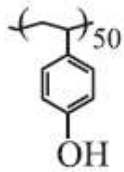
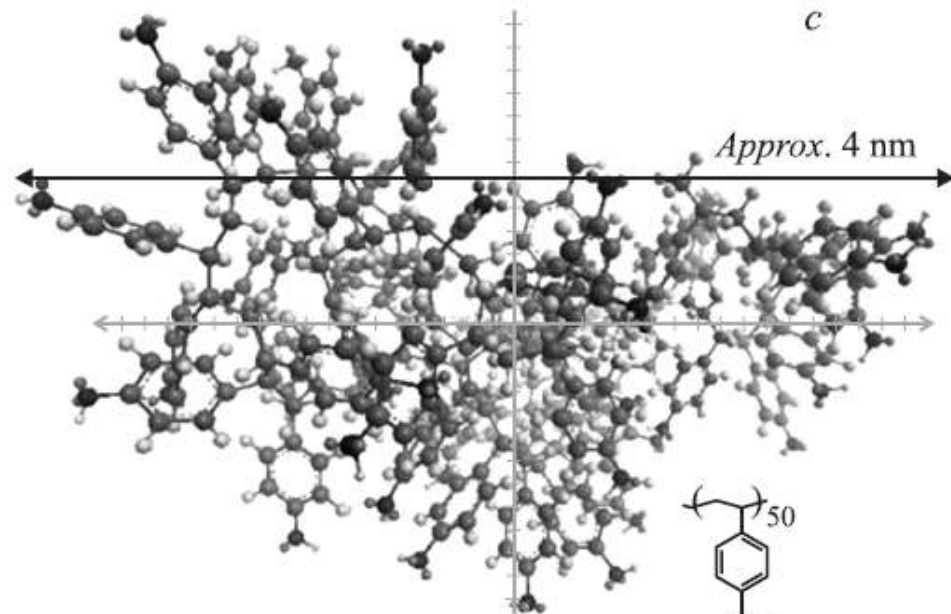
Под рентгенолитографией принято понимать процесс образования рисунка микроизображения на подложке со специальным чувствительным слоем с помощью рентгеновских лучей. Интерес к этому процессу вызван тем, что он позволяет получать элементы интегральных микросхем с размерами менее 0,1 мкм. При обычной фотолитографии таких размеров элементов рисунка получить нельзя из-за физических ограничений оптических средств, связанных с длиной волны применяемого ультрафиолетового света.

Основным физическим явлением, ограничивающим возможность фотолитографии, является дифракция.

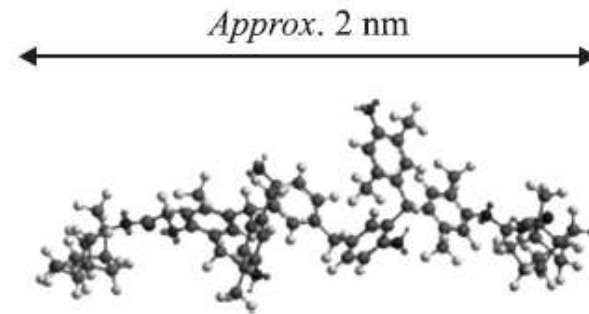
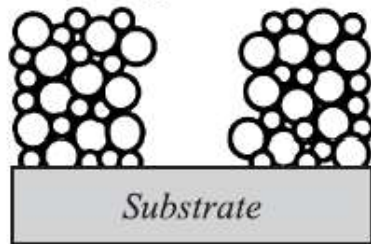
Нанолитография (атомная).





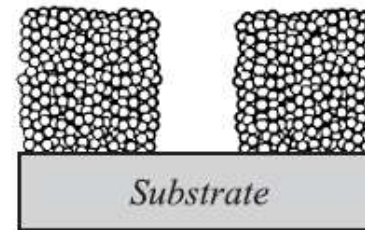


Polymer resists



Bond energy: 669.5 kcal/mol

Molecular resists (MG)



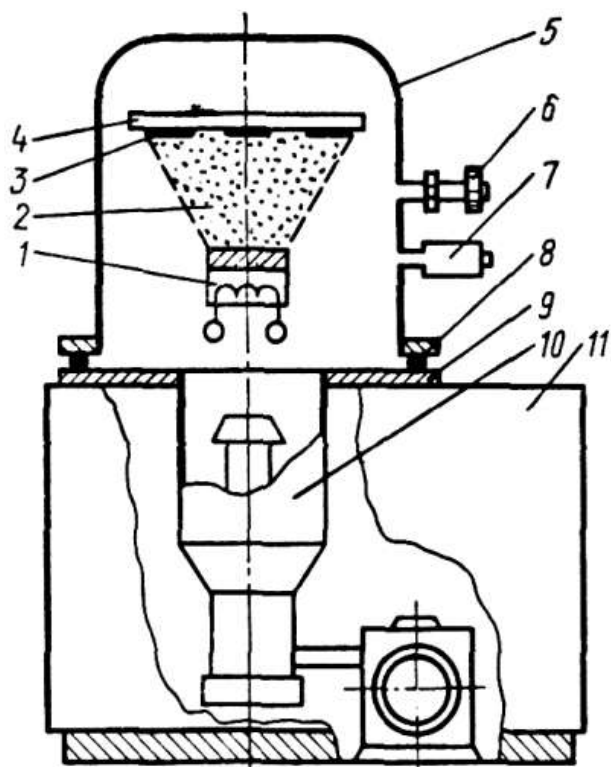
2.3. Получение пленок термическим распылением в вакууме.

Технологические особенности термического испарения материалов

Процесс нанесения тонких пленок в вакууме состоит в создании (генерации) потока частиц, направленного в сторону обрабатываемой подложки, и последующей их конденсации с образованием тонкопленочных слоев на покрываемой поверхности.

Таким образом, при нанесении тонких пленок одновременно протекают три основных процесса: **генерация направленного потока частиц** осаждаемого вещества; **пролет частиц** в разреженном (вакуумном) пространстве от их источника к обрабатываемой поверхности; **осаждение (конденсация)** частиц на поверхности с образованием тонкопленочных слоев.

Вакуумные установки для нанесения тонких пленок состоят из следующих основных элементов: **источника** генерации потока частиц осаждаемого материала; **вакуумной системы**, обеспечивающей требуемые условия для проведения технологического процесса; **транспортно-позиционирующих устройств**, обеспечивающих ввод подложек в зону нанесения пленок и ориентирование обрабатываемых поверхности относительно потока частиц наносимого материала.



1 - источник потока наносимых частиц; 2 - поток частиц; 3 - подложка; 4 - подложкодержатель; 5 - рабочая вакуумная камера; 6 - кран напуска воздуха; 7 - датчик изменения вакуума; 8 - кольцевая резиновая прокладка; 9 - базовая плита; 10 - вакуумная откачная система; 11 - каркас

Метод термического испарения основан на нагреве веществ в специальных испарителях до температуры, при которой начинается заметный процесс испарениями последующей конденсации паров вещества в виде тонких пленок на обрабатываемых поверхностях, расположенных на некотором расстоянии от испарителя. T_y – условная температура испарения.

Элемент	Атомная масса	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_y, ^\circ\text{C}$	Рекомендуемые материалы испарителя	
				проволоки, ленты	тигля
1	2	3	4	5	6
Ag	107,9	961	1047	Mo, Ta	Mo, C
Al	27	660	1150	W	C, BN
Au	197	1063	1465	W, Mo	Mo, C
Cr*	52	1800	1205	W, Ta	
Cu	63,5	1083	1273	W, Mo, Ta	Mo, C, Al ₂ O ₃
Ge	72,6	959	1251	W, Mo, Ta	W, C, Al ₂ O ₃
Mg*	24,3	651	443	W, Mo, Ta, Ni	FeC
Mn	54,9	1244	980	W, Mo, Ta	Al ₂ O ₃
Mo**	95,9	2622	2533	–	–
Ni	58,7	1455	1510	W	Al ₂ O ₃ , ZrO ₂