

***ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МИКРО- И
НАНОСТРУКТУР***

Монография

Под редакцией академика НАН Беларуси А. П. Достанко

Минск

Бестпринт

2013

УДК 621.762.27

ББК 34.55

Авторы:

А. П. Достанко, А. М. Русецкий, Л. П. Ануфриев, С. В. Бордусов,
Д. А. Голосов, С. М. Завадский, Н. С. Ковальчук, А. О. Коробко,
В. Л. Ланин, С. И. Мадвейко, Е. В. Телеш

Интегрированные технологии функциональных микро- и наноструктур : монография / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. акад. НАН Беларуси А. П. Достанко. – Минск : Бестпринт, 2013. – 216 с. : ил. – ISBN 985-.

Рассмотрены и обобщены результаты исследований и разработок в области теории и технологии функциональных микро- и наноструктур.

Предназначена для инженерно-технических работников предприятий электронной и других отраслей промышленности, специалистов научно-исследовательских институтов, аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов технических вузов.

Рекомендовано к изданию Советом БГУИР, протокол № от .. 2013 г.

Рецензенты:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор *В. А. Лабунов*,
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор
Ф. И. Пантелеенко

ISBN 985-

© Оформление. УП «Бестпринт», 2013

*THE INTEGRATED TECHNOLOGIES FUNCTIONAL
MICRO-AND NANOSTRUCTURES*

Edited by Academician of National Academy of Science of Belarus

A. P. Dostanko

Minsk
Bestprint

2013

A. P. Dostanko, A. M. Rusetski, L. P. Anufriev, S. V. Bordusov,
D. A. Golosov, S. M. Zavadski, N. S. Kovalchuk, A. O. Korobko,
V. L. Lanin, S. I. Madveika, E. V. Telech

The integrated technologies functional micro-and nanostructures:
monograph

/ A. P. Dostanko [et al.] ; ed. by Academician of National Academy of
Science of Belarus A. P. Dostanko. – Minsk : Best Print, 2013. – 216 p. – ISBN

Results of researches and workings out in the field of the theory and technology of functional
micro-and nanostructures are considered and generalized.

It is intended for technical officers of the enterprises electronic and other industries, experts of
scientific research institutes, post-graduate students, graduates and students of older years of technical
colleges.

It is recommended to the edition Council BSUIR, the report № at 28.10. 2013

Reviewers:

Academician NAS of Belarus, Doctor of Sciences, Professor V.A. Labunov,

Corresponding member NAS of Belarus, Doctor of Sciences, Professor F.I. Panteleenko

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
Глава 1	
ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НИТРИДА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОНИЖЕННЫМИ ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ	9
1.1. Применение пленок нитрида и диоксида кремния в структурах полупроводниковых изделий	9
1.2. Формирование пленок нитрида и диоксида кремния химическим осаждением из газовой фазы с плазменной активацией процесса (PECVD)...	12
1.3. Формирование пленок нитрида кремния химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD).....	18
1.4. Многослойные мембранные структуры микроэлектромеханических приборов на основе нитрида кремния.....	23
Список литературы к главе 1.....	29
Глава 2	
МАГНЕТРОННЫЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ	31
2.1 Магнетронное распыление при пониженном давлении.....	31
2.2 Методы генерации магнетронного разряда при пониженном давлении....	40
2.3 Самораспыление.....	50
2.4 Ионно-ассистированное магнетронное распыление.....	52
Список литературы к главе 2.....	62
Глава 3	
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ СВЧ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ	67
3.1. СВЧ плазмотроны низкотемпературной неравновесной плазмы.....	67
3.2. Резонаторные СВЧ плазмотроны технологического назначения.....	73
3.3. Двухстадийный процесс СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности Si пластин.....	82
3.4. Метод ускоренного определения оптимального давления газовой среды для СВЧ плазмохимической обработки материалов в условиях низкого вакуума.....	89
Список литературы к главе 3.....	93

Глава 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ МОДИФИКАЦИИ СОСТАВОВ МНОГОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ.....97

4.1. Методы и устройства модификации структуры и составов многофазных материалов для формирования контактных соединений.....97

4.2. Ультразвуковые эффекты в жидких средах и их применение для модификации структуры и составов многофазных материалов.....108

4.3. Исследование свойств модифицированных составов многофазных материалов.....112

Список литературы к главе 4.....114

Глава 5

СИЛИЦИДЫ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....116

5.1. Силициды металлов и кинетика их образования.....116

5.2. Методы формирования силицидов металлов и их свойства.....122

5.3. Основные области применения силицидов металлов в микроэлектронике.....132

Список литературы к главе 5.....136

Глава 6

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ.....141

6.1 Процессы и материалы для формирования термостойких контактов с барьером Шоттки на арсениде галлия.....141

6.1.2 Исследование термостойкости контактов Al/TiB₂/GaAs.....142

6.2 Формирование функциональных диэлектрических покрытий на сложных полупроводниках ионно-лучевым распылением диэлектрических мишеней.....144

6.2.1 Исследование процессов формирования диэлектрических слоев ионно-лучевым распылением диэлектрических мишеней.....146

6.3 Активация процесса реактивного ионно-лучевого распыления с использованием ионного источника на базе ускорителя с анодным слоем..155

6.4 Модификация поверхности гибких полимерных подложек пучками ионов инертных и активных газов.....159

Библиотека БГУИР

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные микро- и наноструктуры нашли широкое применение в различных сферах науки и техники: в электронике, технике коммуникаций, компьютерной технике, транспорте, медицинской аппаратуре и др. Развитие технологий функциональных микро- и наноструктуры является одним из приоритетных направлений современного научно-технического прогресса в Республике Беларусь. Интеграция микроэлектронных технологий в одном физическом объеме оборудования позволяет целенаправленно формировать функциональные структуры в микро- и наноэлектронике, интенсифицировать процессы обработки материалов и существенно улучшить характеристики изделий.

Приведенные в монографии научные и практические результаты получены при выполнении Государственных программ научных исследований (ГПНИ): «Функциональные и машиностроительные материалы, наноматериалы», «Композиционные материалы», «Электроника и фотоника», утвержденных Президиумом НАН Беларуси 23.10. 2010 г. в 2010–2013 гг.

Участие авторов выразилось следующим образом: глава 1 – Л.П. Ануфриев, Н.С. Ковальчук, глава 2 – Д. А. Голосов, С.М. Завадский, А. П. Достанко А.П., глава 3 – С. В. Бордусов С.В., С. И. Мадвейко, А.М. Русецкий, глава 4 – В.Л. Ланин, глава 5 – А. О. Коробко, глава 6 – А.П. Достанко, Е.В. Телеш.

Глава 1

ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК НИТРИДА И ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С ПОНИЖЕННЫМИ ОСТАТОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

1.1. Применение пленок нитрида и диоксида кремния в структурах полупроводниковых изделий

Пленки нитрида кремния и диоксида кремния широко применяются в производстве изделий интегральной электроники как непосредственно в различных многослойных структурах микро- и нанoeлектроники, микроэлектромеханических системах (МЭМС) (для изоляции элементов микросхем, вертикальной изоляции высокотемпературных проводящих слоев в многослойных структурах на основе поликремния в качестве барьера по отношению к ионам щелочных металлов и влаги, для геттерирования примесей, планаризации или выравнивания рельефа, для пассивации металла и р-п переходов, в качестве подзатворного диэлектрика для накопительного конденсатора, для компенсации остаточных напряжений), так и в технологии как временные удаляемые слои (маскирующие структуры, геттерирующие слои, защитные слои, защитные слои, неорганические маски для травления, для планаризации) [1].

В зависимости от назначения к ним предъявляются определенные требования к электрофизическим, химическим, физическим, и технологическим свойствам, основными из которых являются высокое напряжение электрического пробоя, высокое удельное сопротивление, требуемая диэлектрическая проницаемость и низкий коэффициент угла диэлектрических потерь, химическая стойкость, низкие остаточные напряжения, хорошая адгезия к выше и ниже лежащим слоям и др.

В табл. 1.1 представлены характеристики (коэффициент термического расширения, модуль Юнга, коэффициент Пуассона) пленок нитрида кремния и диоксида кремния, сформированных различными методами, в сравнении с кремнием, пленкой поликристаллического кремния (ПКК), алюминием.

Тонкий подзатворный диэлектрик во многом определяет надёжность интегральных микросхем (ИС), в особенности больших и сверхбольших – БИС и СБИС. Надёжность собственного окисла (без дефектов), как правило,

значительно превышает требуемые нормы. Наличие дефектов существенно снижает надёжность диэлектрика. При реальном функционировании микросхемы подзатворный диэлектрик в составе транзисторов подвергается длительному воздействию электрического потенциала и, как следствие, происходит пробой диэлектрического слоя по местам локализации дефектов. Чем выше плотность дефектов в диэлектрическом слое, тем больше вероятность пробоя диэлектрика под воздействием электрического потенциала.

Таблица 1.1
Характеристики пленок нитрида кремния и диоксида кремния, сформированных различными методами, кремния, ПКК, Al

Материал	Коэффициент термического расширения, 1/К	Модуль Юнга, ГПа	Коэффициент Пуассона
SiO ₂ термический	$7 \cdot 10^{-6}$	66	0,2
SiO ₂ PECVD	$4 \cdot 10^{-6}$	69	
SiO ₂ (450°C)	$5.5 \cdot 10^{-7}$	60	
Si ₃ N ₄ LPCVD	$3 \cdot 10^{-5}$	298	0,27
Si _x N _y LPCVD	$1,6 \cdot 10^{-6}$	73	
SiN _x PECVD	$0,35 \cdot 10^{-6}$	198	
Si	$4,2 \cdot 10^{-6}$	109	0,23
ПКК	$2.33 \cdot 10^{-6}$	168	0,23
Al	$23,6 \cdot 10^{-6}$	70	0,35

На всех тестовых структурах выборки измеряется величина заряда пробоя и после измерений определяется количество тестовых структур, имеющих величину заряда пробоя меньше установленного критерия. Критерий забракования тестовой структуры по величине заряда пробоя устанавливается для каждого типа микросхем. Считается, что забракованная тестовая структура содержит дефект в подзатворном диэлектрике. В методике устанавливается критерий надежности подзатворного диэлектрика по допустимому количеству бракованных тестовых структур в измеренной выборке. Данный критерий устанавливается на основе закона распределения Пуассона при задании необходимого уровня доверительной вероятности,

например, величиной 0,95. Если в измеренной выборке количество бракованных структур больше допустимого количества, то подзатворный диэлектрик считается ненадёжным.

В микроэлектронике пленки нитрида кремния, сформированные при соотношении рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ равном 4/1, нельзя применить в качестве конденсаторного диэлектрика, так как диэлектрическая проницаемость равна 8,25 – 8,28, а пробивное напряжение имеет очень низкое значение 16,5 В. Поэтому наибольшее применение нашли пленки нитрида кремния (табл. 1.2). Для изделий класса МЭМС превалирующее значение имеет величина остаточных напряжений в пленке, т.к. величина напряжений в пленках, составляющих мембрану, определяет надежность и долговечность мембран.

Таблица 1.2

Характеристики пленок нитрида кремния, полученных при различном соотношении рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$

№ образца	Соотношение $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$	Толщина пленки $d_x, \text{Å}$	Коэффициент преломления, n	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	$I_{ут}$, при $V = 10 \text{ В}$	$V_{проб.}$, В при $I = 0,1 \text{ мкА}$
1	4/1	728	2.20	8,27 8,28 8,25	1,76 нА 1,79 нА 1,80 нА	16,5 16,5 16,5
2	1/4	725	1.92	6,80 6,80 6,78	0,11 пА 0,58 пА 1,47 пА	54,8 54,9 55,0
3	1/10	703	2.0	7,46 7,59 7,58	0,68 пА 1,04 пА 2,30 пА	47,9 47,9 47,9

1.2. Формирование пленок нитрида кремния химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD)

Для получения тонких пленок Si_3N_4 обычно используются два метода осаждения: химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении LPCVD и химическое осаждение из газовой фазы при активации плазмой PECVD. Пленки, полученные LPCVD-методом, чрезвычайно стойки к химическому воздействию и являются предпочтительным материалом защиты кремниевой поверхности в различных многослойных структурах микроэлектроники и микроэлектромеханики. Обычно используются в качестве изолирующего слоя, так как это хороший изолятор с удельным сопротивлением 10^{16} Ом/см. Такие пленки, обладают остаточными напряжениями растяжения различной величины в зависимости от режимов нанесения, в первую очередь от температуры осаждения, рабочего давления и состава газовой среды. Остаточные напряжения в пленках нитрида кремния, сформированных при наиболее часто используемых режимах микроэлектроники: температуре осаждения 1073 К, общем давлении 40 Па и соотношении дихлорсилана (SiH_2Cl_2) и аммиака (NH_3), равном 1/4, имеют уровень 1000 – 1150 МПа (усилие растяжения) при толщине более ~ 0,15 – 0,25 мкм, что является причиной растрескивания пленки при дальнейших технологических операциях (рис. 1.1) [2].

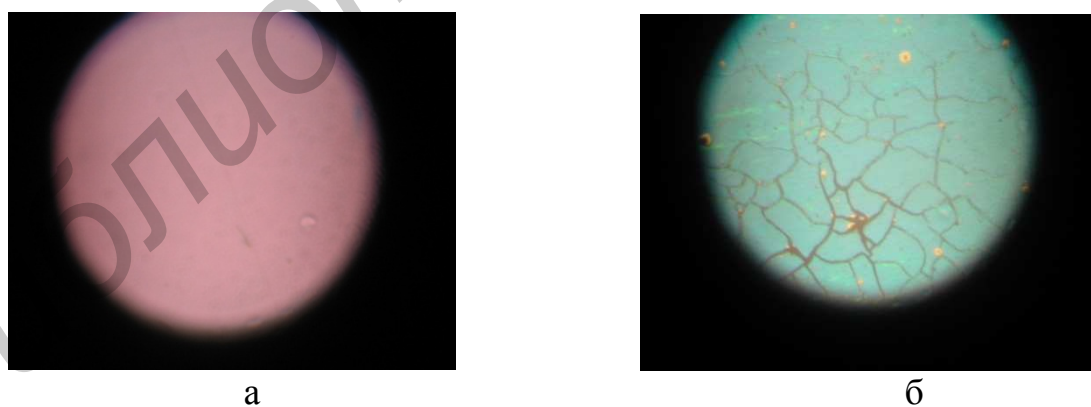


Рис. 1.1. Пленки нитрида кремния толщиной 0,12 мкм (а) и 0,25 мкм (б), сформированного по стандартным режимам после химического травления

Исследовались пленки нитрида кремния, сформированные при $T = 1103, 1113, 1123$ К и общем давлении 40 Па в промышленном реакторе

пониженного давления с горячими стенками горизонтального типа «Изотрон-4-150» и соотношении газов ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$) 1/4, 1/1, 3/1, 4/1, 5/1, 7/1. Низкая механическая прочность пленок нитрида кремния при толщинах более 0,2 – 0,25 мкм является ограничивающим фактором их применения в структурах, требующих обеспечения высоких пробивных напряжений и в микроэлектромеханических системах (МЭМС), испытывающих термические и механические воздействия. На практике, как правило, пленки нитрида кремния используют в структурах, где их толщина не превышает 0,15 – 0,2 мкм, а для обеспечения механической прочности их защищают слоями диоксида кремния (рис. 1.2). Исследования показали, что изменяя режимы осаждения нитрида кремния можно целенаправленно воздействовать на величину остаточных напряжений в формируемых пленках.

На рис. 1.3 показаны зависимости остаточных напряжений в пленке нитрида кремния толщиной 1,0 мкм при различных соотношениях газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$ – от 0,25 до 7, при температурах 1103, 1113, 1123 К. Величина напряжений изменяется от $\sigma = +1150$ МПа до $\sigma = +20$ МПа (растяжение) [1]. При этом также в меньшей степени проявляется эффект гидрогенизации, т.е. наличия в плёнке связанного водорода и образования химических связей Si–H и N–H в процессе роста [2].

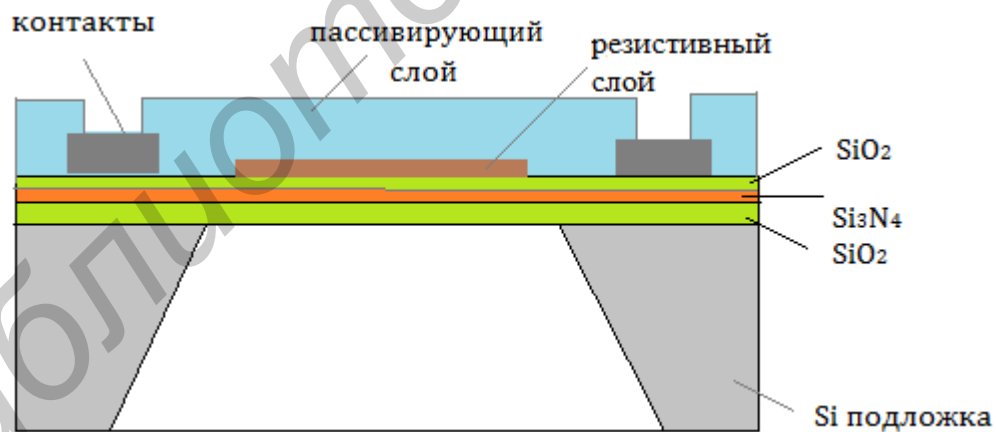


Рис. 1.2. Многослойная структура МЭМС

Как видно, изменение соотношения рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ от 1/4 до 4/1 позволяет уменьшить величину остаточных механических напряжений в пленках нитрида кремния с 1150 – 1200 до 20 – 50 МПа. Наиболее приемлемым режимом осаждения нитрида кремния Si_xN_y : температура осаждения 1123 К при соотношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, равном 4/1, позволяющим получать пленки нитрида кремния с остаточными напряжениями 50 МПа при

толщине 0,8 мкм, что значительно ниже, чем у нитрида кремния, полученного по стандартным режимам

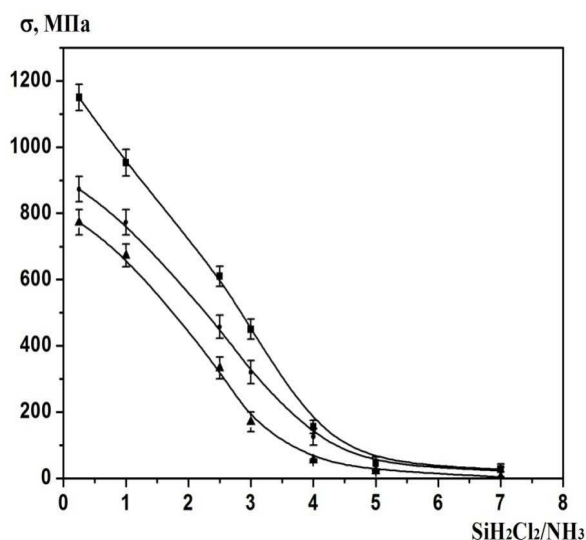


Рис. 1.3. Зависимости остаточных напряжений от соотношения ($\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, толщина $\text{Si}_x\text{N}_y \sim 0,8$ мкм)

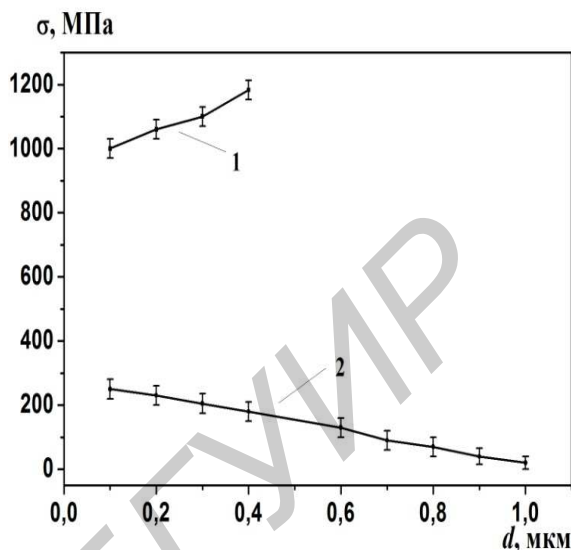


Рис.1.4. Зависимости остаточных напряжений от толщины пленки нитрида кремния при соотношении рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, равном 1/4 (1); 4/1 (2)

Исследование влияния толщины пленок, полученных при соотношении расхода рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ равном 4/1, показало, что увеличение толщины пленки приводит к снижению величины остаточных напряжений (рис. 1.4). При соотношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ равном 4/1 при температуре осаждения 1123 К и давлении 40 Па, осажденные пленки нитрида кремния толщиной 0,8 мкм имеют напряжения растяжения порядка 50 МПа, при толщине 1,2 мкм – 20 МПа и сохраняют целостность.

Изменение соотношения реакционных газов оказывает непосредственное влияние на соотношение атомных концентраций азота (а.к. N) и кремния (а.к. Si) в формируемых пленках нитрида кремния. Пленки, формируемые по стандартным режимам (соотношение $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ равном 1/4), имеют соотношение атомных концентраций кремния и азота (а.к. Si) / (а.к. N) равное 0,75, а при увеличении соотношении до $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ до 4/1 проявляется резкое увеличение содержания Si в пленке, при увеличении соотношения может быть даже выпадение Si в виде отдельных конгломератов (рис. 1.5) [3, 4]. Анализ зависимости величины остаточных напряжений в пленках Si_xN_y от соотношений атомных концентраций (рис.1.6) показал, что величина остаточных напряжений уменьшается с

увеличением соотношения атомных концентраций Si/N с 0,9 до 1,2 и происходит резкий рост величины напряжений при значении соотношения атомных концентраций в диапазоне 0,75 – 0,8.

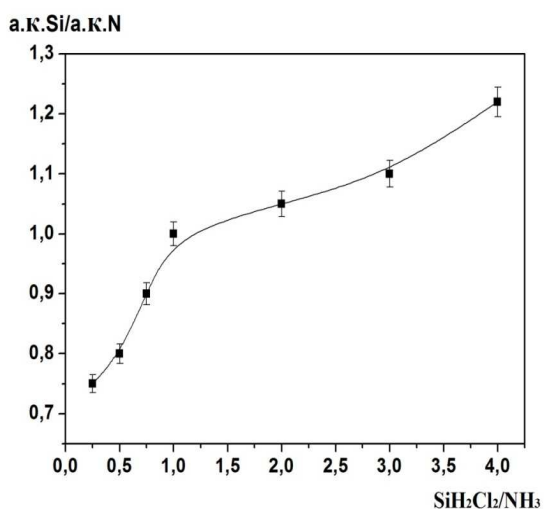


Рис. 1.5. Зависимость отношения атомных концентраций Si и N от соотношения реакционных газов

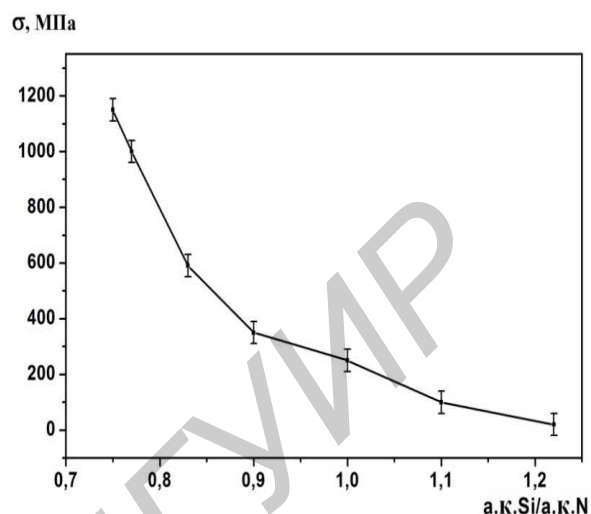


Рис.1.6. Зависимость величины остаточных напряжений в пленках нитрида кремния от соотношений атомных концентраций

При значении соотношений атомных концентраций Si/N равном 0,75 наблюдается максимальная величина остаточных напряжений, при избытке кремния (соотношении атомных концентраций Si/N равном 1,22) можно получить пленку с величиной остаточных напряжений порядка 20 – 50 МПа при толщине 0,8 – 1,2 мкм (рис. 1.7).

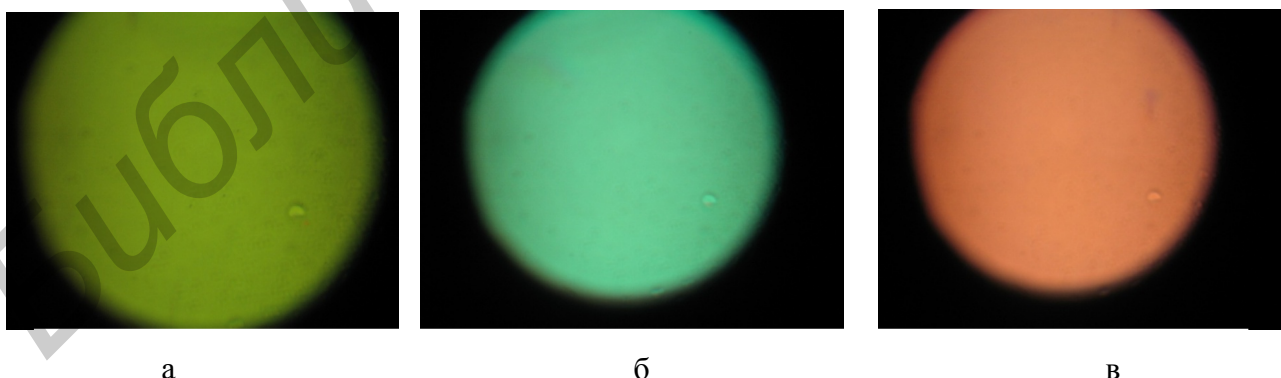
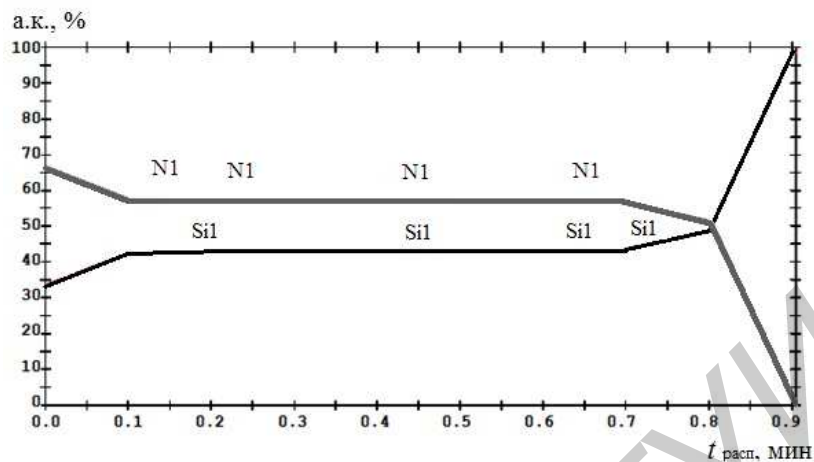


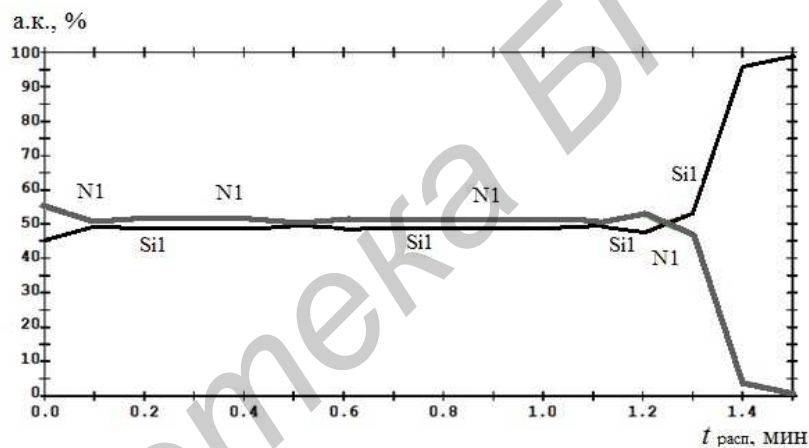
Рис.1.7. Пленки нитрида кремния толщиной 0,56 мкм (а), 0,82 мкм (б) и 1,2 мкм (в), сформированные при температуре 1123 К и соотношении $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3 = 4/1$

На рис. 1.8 показаны спектры пленок нитрида кремния, полученных методом Оже-спектроскопии на установке PHI 700 Nanoprobe при различном

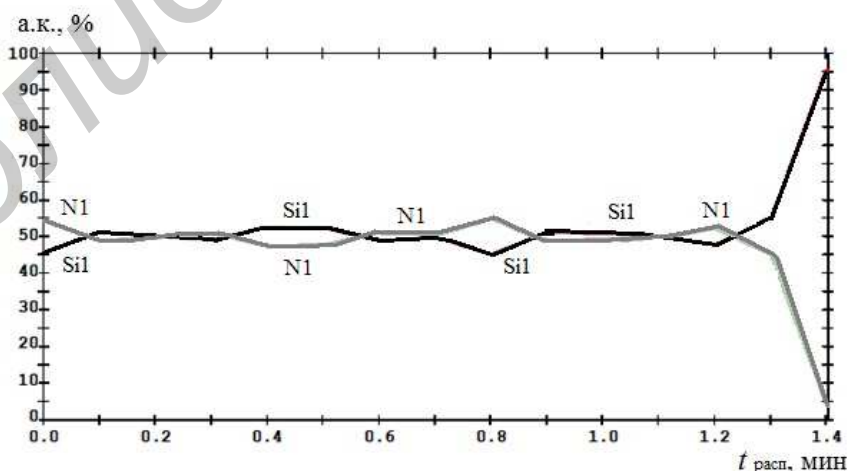
соотношении реакционных газов. При увеличении величины соотношения рабочих газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{NH}_3$ происходит увеличение в пленке содержания кремния, что уменьшает величину остаточных напряжений [5, 6].



а



б



в

Рис.1.8. Распределение азота и кремния в пленках нитрида кремния, полученных при соотношении газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$, равном 1/4 (а), 2/1 (б) и 4/1 (в)

При исследовании зависимости коэффициента преломления n пленки нитрида кремния от соотношения реакционных газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ установлено, что при увеличении соотношения $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ от 0,25 до 10 наблюдается увеличение коэффициента преломления n от 1,95 до 2,9 вследствие обогащения пленки кремнием (рис. 1.9).

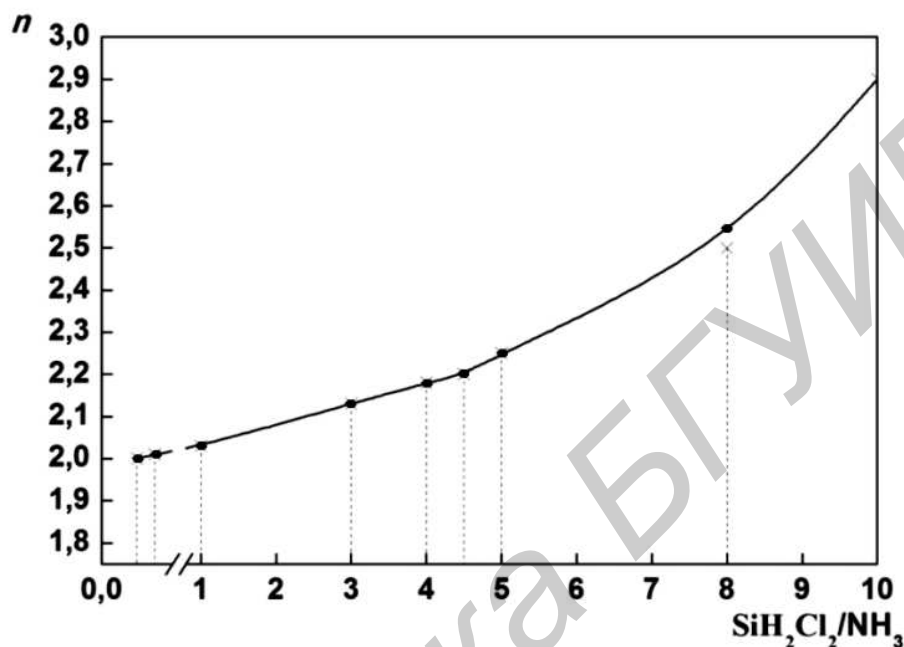


Рис. 1.9. Зависимость показателя преломления Si_xN_y от величины соотношения дихлорсилана и аммиака в процессе осаждения

Сопоставление данных по изменению показателя преломления, отношения атомных концентраций Si к N и величины остаточных напряжений позволяет сделать вывод, что показатель преломления может служить косвенным критерием оценки содержания Si в пленке, а также косвенно оценить величину остаточных напряжений в пленке нитрида кремния.

Пленки нитрида кремния с низкими значениями остаточных напряжений могут заменить пленки стехиометрического нитрида кремния при производстве многих изделий класса МЭМС. Весьма перспективно использование нитрида кремния как материала МЭМС в структурах на кремниевой подложке, так как модуль Юнга пленок нитрида кремния ~ 146 ГПа, а у Si ~ 190 ГПа. Использование пленки нитрида кремния толщиной 0,8 – 1,2 мкм вместо тройной системы $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$

позволяет упростить конструкцию, увеличить чувствительность мембраны и удешевить производство мембранных датчиков.

1.3. Формирование пленок нитрида и диоксида кремния химическим осаждением из газовой фазы с плазменной активацией процесса (PECVD)

Важным преимуществом способа формирования пленки нитрида с плазменной активацией процесса (PECVD-метода) является то, что осаждение материала происходит при температурах, значительно меньших, чем в случае LPCVD-метода. При использовании этих пленок в многослойных структурах мембран датчиков для защиты поверхности мембраны предъявляются высокие требования к механической прочности и адгезии пленки. Величина остаточных напряжений в пленках нитрида кремния и диоксида кремния существенно зависит от условий получения пленок – состава газовой плазмы, общего давления в реакторе, параметров плазмы. Вследствие этого рекомендации для выбора режима осаждения в конкретном процессе могут быть даны только на основании исследований, проводимых с целью установления основных зависимостей между режимами нанесения и характеристиками пленок. Исследованы пленки нитрида кремния сформированные в промышленном реакторе горизонтального типа «Изоплаз-К» при температуре 623 ± 3 К. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния КДБ-10. Подложки очищались в растворе КАРО (H_2SO_4 : H_2O_2 в пропорции 2:1) при 395 К в течение 20 мин, промывались в деионизованной воде и затем высушивались в центрифуге. PECVD-методом формировался слой нитрида кремния, использовались газы SiH_4 , NH_3 и N_2 для поддержания рабочего давления. Скорость потока SiH_4 варьировалась в диапазоне от 3 л/ч до 7,2 л/ч, NH_3 – в диапазоне от 5 до 15 л/ч, N_2 – от 60 до 120 л/ч. Рабочее давление изменялось от 50 до 120 Па. Величина отношения NH_3/SiH_4 влияет на то, с каким элементом – кремнием или азотом – оказывается преимущественно связан водород. Увеличение расхода NH_3 снижает скорость осаждения пленки и может повлечь ухудшение равномерности ее толщины на пластинах из-за недостатка силана. Установленные зависимости остаточных напряжений и скорости осаждения при изменении объемного расхода аммиака показаны на рис. 1.10 и 1.11.

Как видно из рис. 1.11, скорость роста пленки нитрида кремния увеличивается с увеличением объемного расхода аммиака, но при этом и величина остаточных напряжений увеличивается (рис. 1.10). Одной из причин является увеличение содержания азота в сформированной пленке [7]. Это является следствием того, что существует обратная зависимость между объемными расходами SiH_4 и NH_3 и скоростью осаждения, так же как и уровнем остаточных напряжений. Увеличение объемного расхода NH_3 приводит к более высокому проценту азотосодержащих веществ в плазме. Увеличение скорости потока NH_3 приводит к увеличению содержания азота в полученной пленке и как следствие увеличит неоднородность материала [8]. Это приведет к увеличению величины остаточных напряжений в материале.

Зависимость скорости осаждения от объемного расхода силана представлена на рис. 1.12. При увеличении объемного расхода силана скорость осаждения нитрида кремния увеличивается, а величина остаточных напряжений уменьшается. Причиной снижения остаточных напряжений является появление избытка кремния в пленке нитрида кремния с увеличением объемного расхода силана [7]. Рис. 1.13 отображает установленную зависимость величины остаточных напряжений от объемного расхода силана.

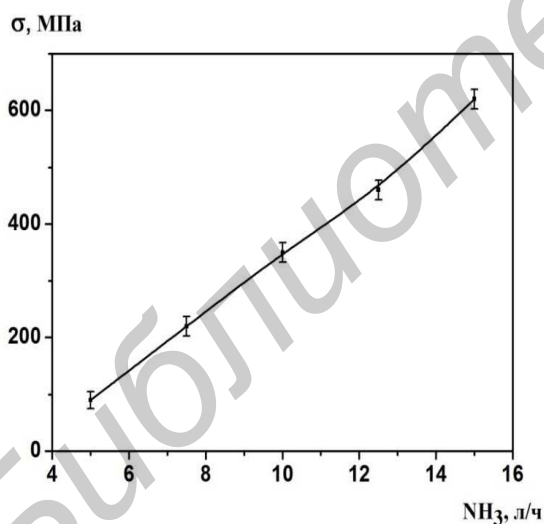


Рис. 1.10. Зависимость величины остаточных напряжений в пленке нитрида кремния, полученной PECVD-методом, от объемного расхода аммиака

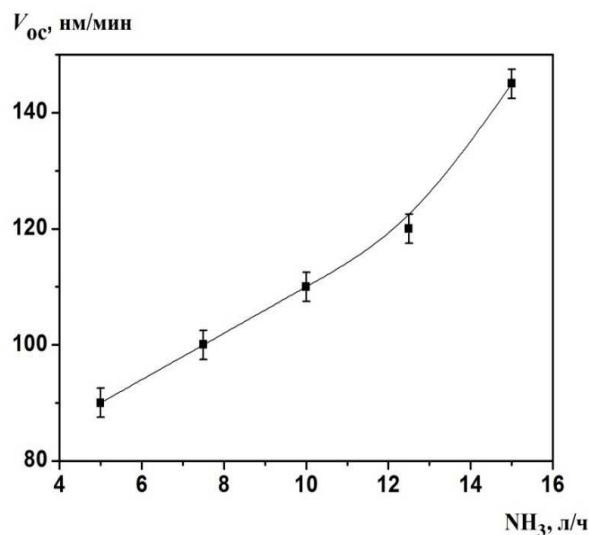


Рис.1.11. Зависимость величины скорости осаждения пленки нитрида кремния, полученной PECVD-методом, от объемного расхода аммиака

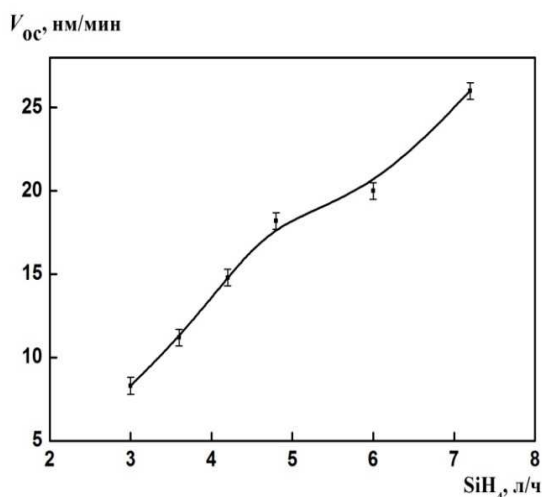


Рис. 1.12. Зависимость скорости осаждения пленки нитрида кремния от объемного расхода

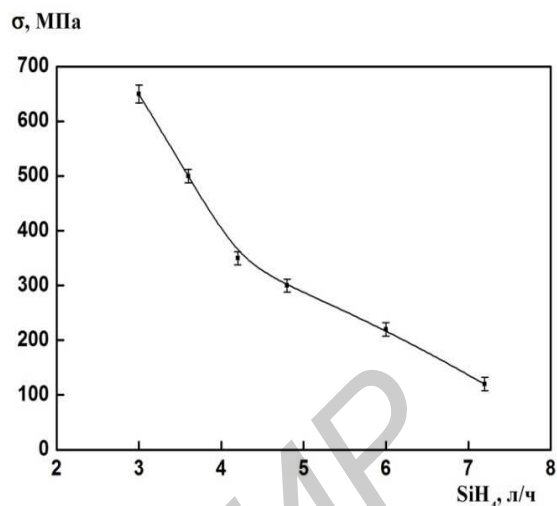


Рис. 1.13. Зависимость величины остаточных напряжений в пленке нитрида кремния от объемного

Когда все реагенты находятся в газообразной фазе, давление в реакторе является важным фактором. В этом эксперименте давление варьировалось от 60 до 120 Па, в то время как объемные расходы газов были постоянными $SiH_4/NH_3/N_2 = 3.0/15/100$ (л/ч), а мощность ВЧ-генератора составляла 800 Вт.

На рис. 1.14 показана зависимость величины остаточных напряжений в пленке нитрида кремния, полученной PECVD-методом, от давления в рабочем объеме реактора при постоянных объемных расходах реакционных газов. Эта зависимость может быть объяснена тем, что с увеличением плотности мощности ВЧ плазмы большее количество содержащих азот молекул наблюдаются в плазме и, следовательно, большее количество азота переходит в пленку нитрида кремния. При этом как NH_3 , так и N_2 способствуют увеличению процентного содержания азота в пленке нитрида кремния, и, следовательно, увеличение давления в реакторе приведет к увеличению остаточных напряжений в осажденной пленке.

Исследована зависимость величины остаточных напряжений от плотности ВЧ мощности при различной скорости потока силана и следующих условиях осаждения: $SiH_4/NH_3/N_2 = 3/15/100$ (л/ч); $SiH_4/NH_3/N_2 = 4,8/15/100$ (л/ч); $SiH_4/NH_3/N_2 = 7,2/15/100$ (л/ч). Мощность генератора на высоких частотах (400 кГц) варьировалась от 500 до 1000 Вт. При увеличении плотности ВЧ-мощности уменьшаются остаточные напряжения в пленке нитрида кремния (рис. 1.16).

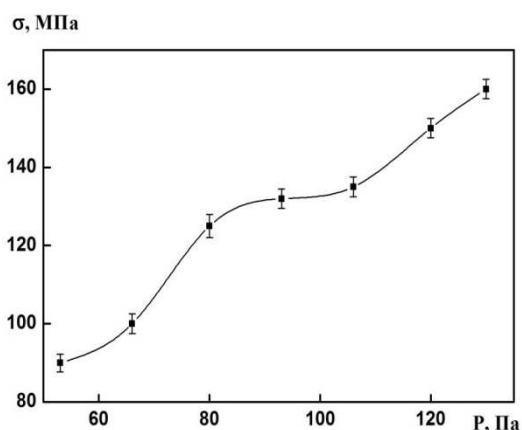


Рис. 1.14. Зависимость величины остаточных напряжений в пленке нитрида кремния от давления в рабочем объеме реактора

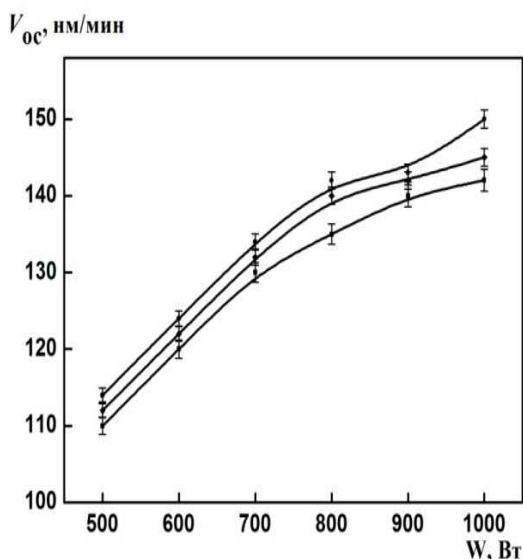
плазме, результатом является высокая диссоциация и ионизация реагирующих газов [9].

Таким образом, повышение давления в реакционной камере с 55 до 130 Па приводит к увеличению остаточных напряжений в пленке нитрида кремния с 90 до 160 МПа; величина остаточных напряжений в пленке нитрида кремния уменьшается с 620 до 90 МПа с увеличением объемного расхода SiH_4 с 3 до 7,2 л/ч; с увеличением объемного расхода NH_3 с 7,2 до 15 л/ч величина остаточных напряжений в пленке нитрида кремния увеличивается с 90 до 620 МПа; при увеличении мощности ВЧ генератора остаточные напряжения в пленке нитрида кремния незначительно уменьшаются.

На рис. 1.17 представлены зависимости остаточных напряжений в пленке диоксида кремния при изменении толщины пленки. Как видно из графика, пленки имеют остаточные напряжения сжатия, величина которых с увеличением толщины пленки увеличивается. При толщине пленки диоксида кремния 0,1 мкм напряжения сжатия порядка – 80 МПа, а при толщине 1,05 мкм они достигают значения – 480 МПа. Из рис. 1.18 видно, что с увеличением общего давления в реакторе напряжения сжатия в пленке диоксида кремния также увеличиваются.

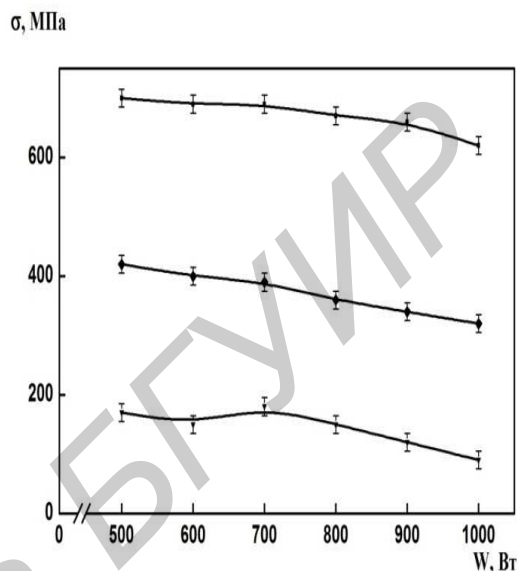
Пленки диоксида кремния, полученные осаждением из газовой фазы PECVD-методом при температуре подложки 620 ± 3 К, травятся в буферных травителях фтористоводородной кислоты со скоростью 100 ± 5 нм/мин. Для сравнения: скорость травления диоксида кремния, легированного фосфором

(НТФСС), полученного при температуре 720 ± 3 К, составляет 200 ± 5 нм/мин, скорость травления пленки диоксида кремния, полученного при температурах выше 1123 К, составляет 60 – 80 нм/мин. Плотность пленок диоксида кремния можно косвенно оценивать по скорости их травления в растворах плавиковой кислоты [9].



SiH₄/NH₃/N₂: 1 – 3,0/15/100;
2 – 4,8/15/100; 3 – 7,2/15/100

Рис. 1.15. Зависимости скорости осаждения пленки нитрида кремния от мощности ВЧ генератора при различной скорости подачи



SiH₄/NH₃/N₂: 1 – 3,0/15/100;
2 – 4,8/15/100; 3 – 7,2/15/100

Рис. 1.16. Зависимости внутренних остаточных напряжений в пленке нитрида кремния от мощности ВЧ генератора

Зависимость остаточных напряжений в пленках SiO₂ (рис. 1.19), сформированных PECVD-методом, от соотношения рабочих газов N₂O/SiH₄ показывает, что при увеличении содержания азота в пленке остаточные напряжения увеличиваются, а с увеличением SiH₄ в соотношении N₂O/SiH₄ величина остаточных напряжений слоя уменьшается. Причиной снижения остаточных напряжений является наличие избыточного количества кремния в пленках, обусловленное увеличением скорости потока SiH₄, что позволяет обеспечить хорошую адгезию к кремниевой подложке [8].

Таким образом, увеличение давления в реакционной камере с 50 до 90 Па увеличивает скорость осаждения с 13 до 33 нм/мин, что делает процесс более производительным, но приводит к увеличению остаточных напряжений в пленках SiO₂ с – 80 до – 210 МПа. Уменьшение величины соотношения рабочих газов NO₂/SiH₄ (за счет увеличения скорости потока

SiH₄) с 60 до 15 позволяет варьировать величиной остаточных напряжений в пленках диоксида кремния с – 480 до – 80 МПа; пленки диоксида кремния, сформированные из газовой фазы PECVD-методом имеют остаточные напряжения сжатия, величина которых с увеличением толщины пленок с 0,1 до 1,1 мкм увеличивается с –135 до –480 МПа [7,8].

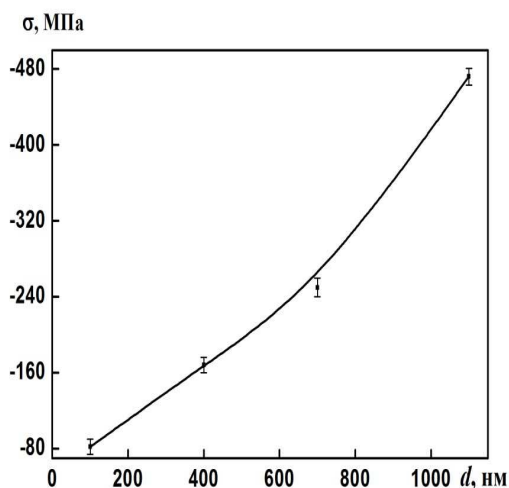


Рис. 1.17. Зависимость остаточных напряжений от толщины пленки диоксида кремния, сформированной PECVD-методом

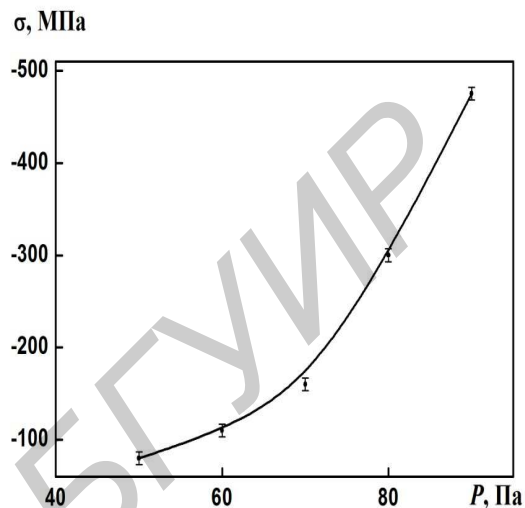


Рис. 1.18. Зависимость остаточных напряжений в пленке SiO₂, сформированной PECVD-методом, от рабочего

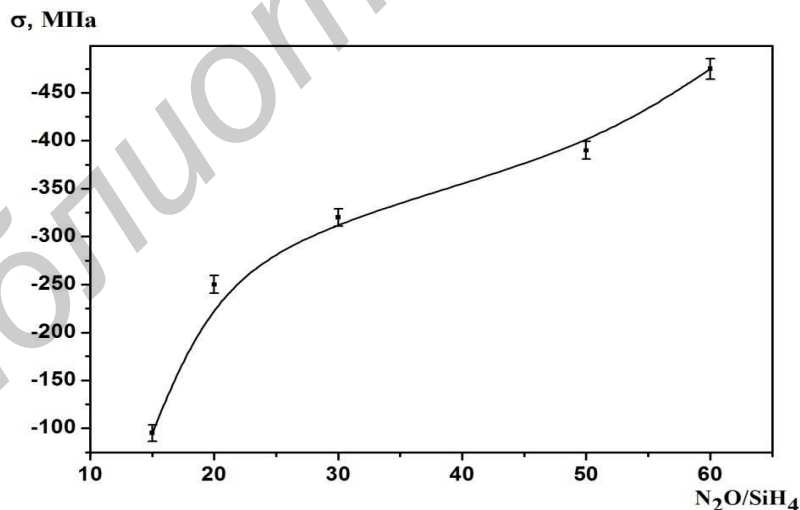


Рис.1.19. Зависимость остаточных напряжений в пленке SiO₂, сформированной PECVD-методом, от соотношения рабочих газов N₂O/SiH₄

1.4. Многослойные мембранные структуры микроэлектромеханических приборов на основе нитрида кремния

Величина напряжений в пленках, составляющих мембрану, определяет надежность и долговечность мембран. Технологический процесс получения мембран предусматривает длительное травление Si без разрушения пленки нитрида кремния. Пленки нитрида кремния являются хорошим материалом мембран высокотемпературных датчиков и структур. На рис. 1.20 показана зависимость скорости травления пленок нитрида кремния от соотношения рабочих газов в процессе осаждения. В сравнении с пленками стехиометрического нитрида кремния скорость травления пленок нитрида кремния, полученных по разработанным режимам, в растворах плавиковой кислоты уменьшилась с 18 до 2,2 нм/мин [2]. Таким образом, появляется возможность более качественного травливания кремния и более устойчивой работы датчика в агрессивных средах. Широко используемая конструкция многослойной мембраны, которая состоит из последовательных слоев диоксида кремния и нитрида кремния, из-за различия в коэффициентах температурного расширения этих материалов позволяет компенсировать механические напряжения, возникающие в мембране при термоциклировании, и получить прочные мембраны площадью в несколько квадратных миллиметров толщиной 2 – 3 мкм. Однако увеличение числа слоев приводит к увеличению потребляемой мощности датчика и уменьшению чувствительности. Этим условиям удовлетворяют пленки нитрида кремния, полученные при соотношении реакционных газов $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ равном 4/1 толщиной 0,8 – 1,2 мкм и более.

Анализ термических напряжений в многослойной мембране исходит из того, что они в основном связаны с различием в значениях температурных коэффициентов линейного расширения функциональных слоев. В этом случае термические напряжения при температуре осаждения или кристаллизации отсутствуют, а возможные деформации, связанные с рассогласованием кристаллических решеток, релаксируют на границах зерен и потому незначительны. Для определения поведения структуры и предотвращения прогиба мембраны и ее разрушения в программном пакете COMSOL Multiphysics 4.0 Structural Mechanical Module было проведено моделирование распределений напряжений в структуре датчика для различных вариантов его исполнения. В модуле Structural Mechanical методом конечных элементов решалось уравнение термоупругости

Дюамеля – Неймана, в котором учитываются термические напряжения, вызванные разностью тепловых коэффициентов расширения материалов структуры (обобщенный закон Гука с учетом изменения температуры). Моделирование распределения напряжений проводилось в двухмерном приближении во фронтальной плоскости, при этом предполагалось, что напряжения вне этой плоскости равны нулю. Однако при анализе напряжений учитывалось, что структура мембраны имеет одинаковые размеры как по оси Ox , так и по Oz . Напряжения определялись для комнатной и рабочей температуры датчиков с многослойными мембранами, в качестве резистивных слоев в которых использовались поликристаллический кремний, никель и платина (табл. 1.3). Параметры слоев материалов, такие как температурный коэффициент расширения, модуль Юнга, коэффициент Пуассона были определены на основе экспериментальных данных. Также на основе этих данных были выбраны начальные толщины слоев мембраны так, чтобы скомпенсировать остаточные напряжения в конечной структуре датчика.

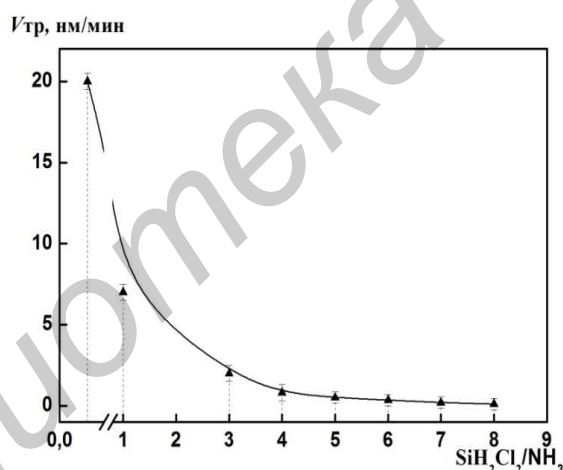


Рис. 1.20. Зависимость скорости травления пленки SiN_3 в HF от величины соотношения дихлорсилана и аммиака

Так как каждый слой формируется при различной температуре, то при нанесении каждого последующего используются начальные условия, полученные на предыдущем шаге моделирования.

При построении сетки конечных элементов учитывалось, что градиент напряжений будет максимален на границах слоев структуры. Поэтому шаг сетки в приграничной области уменьшался. Каждый слой разбивался на 40

горизонтальных участков с самым широким в центре, и уменьшался к границам так, что каждый последующий элемент в 1,2 раза меньше предыдущего, а начальный шаг сетки по горизонтали составлял 20 мкм. Пример сетки для структуры Si–Si_xN_y–ПКК–Si_xN_y приведен на рис. 1.21.

Результаты моделирования распределения напряжений для структур табл. 1.2 представлены на рис. 1.22 – 1.24.

Таблица 1.3

Данные для моделирования результирующих напряжений

T _{раб.} нагр, К	Показатель	Слой, мкм					
		1	2	3	4	5	6
530	Материал	Si	Si _x N _y	Ni	SiN _x	SiO ₂	-
	Толщина, мкм	360	1,2	0,3	0,5	1,0	-
	Температура формирования, К	-	1123	573	623	623	-
	Остаточные напряжения, МПа	-	+20	+450	+90	-480	-
770	Материал	Si	Si _x N _y	ПКК	Si _x N _y	-	-
	Толщина, мкм	360	1,2	0,5	0,5	-	-
	Температура формирования, К	-	1123	888	1123	-	-
	Остаточные напряжения, МПа	-	+22	+20	+22	-	-
1070	Материал	Si	Si _x N _y	Al ₂ O ₃	Pt	SiN _x	SiO ₂
	Толщина, мкм	360	1,2	0,4	0,4	0,5	1,0
	Температура формирования, К	-	1123	888	573	623	623
	Остаточные напряжения, МПа	-	+20	+200	+400	+90	-480

Резистивный слой Ni при толщине 0,3 мкм имеет остаточные напряжения 450 МПа, стандартные методы снижения величины остаточных напряжений (изменение толщины пленки, отжиг) не позволяют существенно их снизить. Слои Ni имеют большие остаточные напряжения растяжения (от 370 до 680 МПа, что приводит к изгибу мембраны), что при длительной эксплуатации приводит к деформации пленки и отслаиванию. Поэтому для исключения данных недостатков предлагается использовать пассивирующий

слой на основе пленок нитрида кремния, сформированных PECVD-методом, и в качестве локально-компенсационного слоя – пленки диоксида кремния, сформированные PECVD-методом. Из рис. 1.22 видно, что при комнатной температуре возникают значительные остаточные напряжения на границах со слоем никеля до 10^3 МПа, а при рабочей температуре напряжения снижаются до 50 МПа. Рассчитанные напряжения на границе структуры нитрид кремния – никель составляют 450 МПа.

На основании математической модели обоснован выбор резистивной системы, состоящей из пленок никеля ($\sigma_{\text{раст}} = +450$ МПа), нитрида кремния, полученного PECVD-методом ($\sigma_{\text{раст}} = +90$ МПа) и диоксида кремния ($\sigma_{\text{сжат}} = -480$ МПа), что обеспечило компенсацию результирующих напряжений в данной конструкции.

При комнатной температуре в структуре $\text{Si-Si}_x\text{N}_y\text{-ПКК-Si}_x\text{N}_y$ с толщинами слоев предложенных на основании экспериментальных данных, мембрана имеет скомпенсированные напряжения сжатия на границе с кремнием около 80 МПа. Увеличение температуры до 770 К приводит к снижению этого напряжения до 22 МПа (рис. 1.23). Это означает, что мембрана не будет иметь начального изгиба, обеспечит хорошую чувствительность, и в течение длительного времени эксплуатации будет выполнять свои функции.

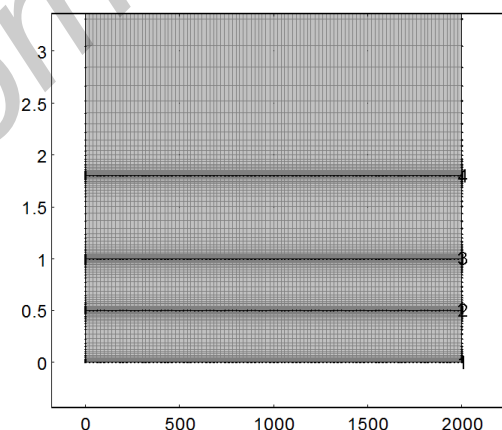


Рис. 1.21. Фронтальный разрез структуры $\text{Si-Si}_x\text{N}_y\text{-ПКК-Si}_x\text{N}_y$ с построенной сеткой конечных элементов (размеры в мкм)

На рис. 1.24 приведен вектор изменения распределения остаточных напряжений в многослойной структуре $\text{Si-Si}_x\text{N}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-SiN}_x\text{-SiO}_2$. При комнатной температуре возникают значительные остаточные напряжения на

границах со слоем платины ~ 500 МПа, но в целом напряжения в мембране уравновешены и имеют величину ~ 25 МПа.

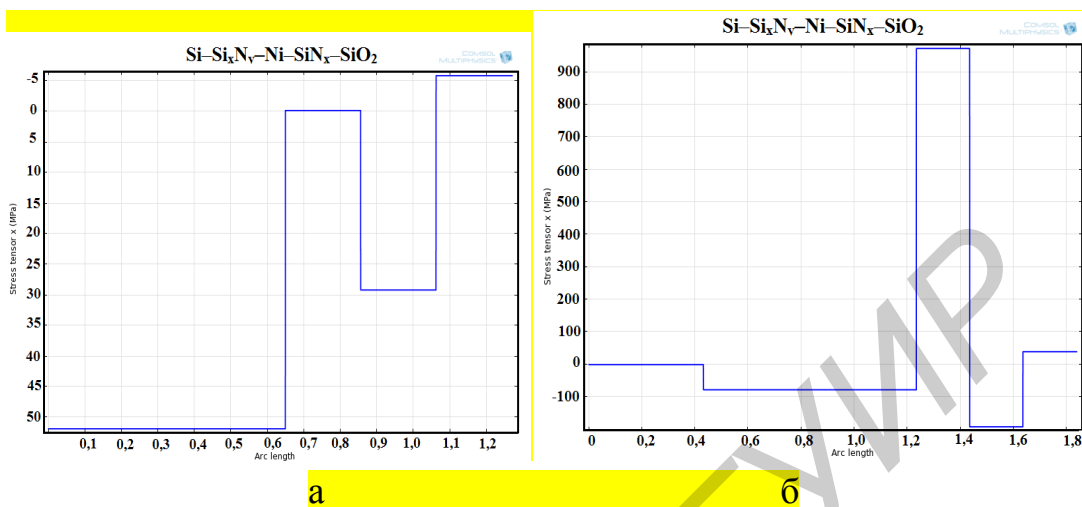


Рис. 1.22. Распределение остаточных напряжений в многослойной структуре Si - Si_xN_y - Ni - SiN_x - SiO₂ при температуре нагревателя: 293 К (а) и 530 К (б)

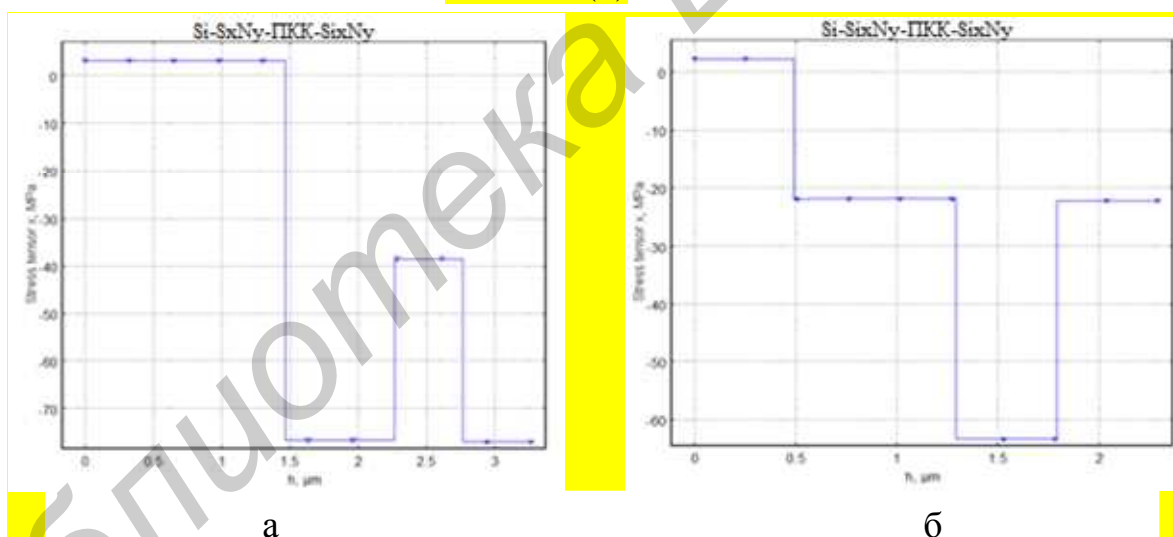


Рис. 1.23. Распределение остаточных напряжений в многослойной структуре Si-Si_xN_y-ПКК-Si_xN_y при температур нагревателя: а – 293 К; б – 770 К

При достижении рабочей температуры напряжения на границе Si_xN_y-Al₂O₃ сильно возрастают и достигают ~ 1,5·10³ МПа, а напряжения в структуре остаются достаточно низкими ~ 25 МПа. Уменьшить эти напряжения можно, уменьшив ТКР слоя SiO₂. Резистивные слои, служащие в качестве нагревателей для стабильной работы при повышенных температурах нуждаются в пассивации.

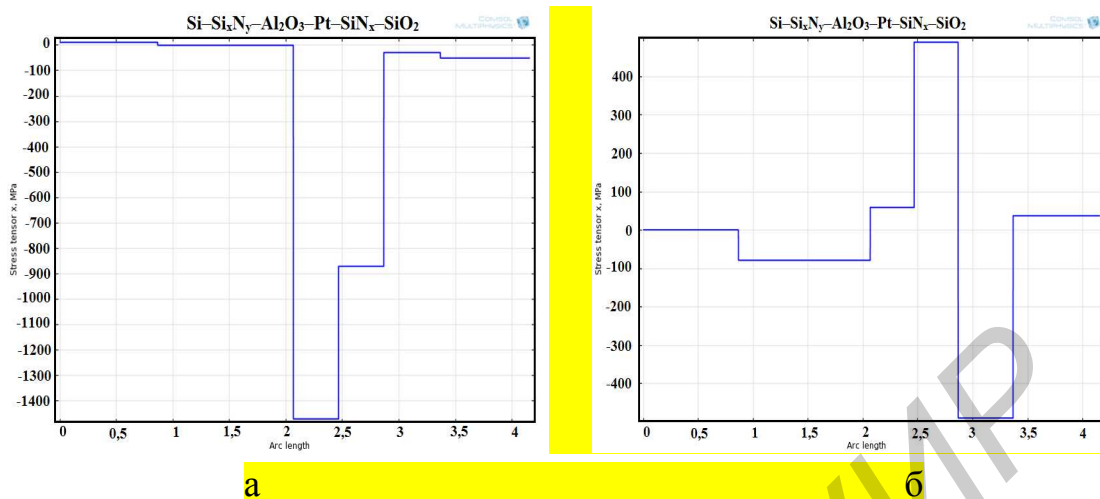


Рис. 1.24. Распределение остаточных напряжений в многослойной структуре $\text{Si-Si}_x\text{N}_y\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-SiN}_x\text{-SiO}_2$ при температуре нагревателя: 293 К (а) и 1070 К (б)

Таким образом, для вычисления величины полной деформации необходимо к упругой деформации прибавить величину температурной деформации. Для увеличения прочности многослойной мембраны необходимо уменьшить остаточные, уменьшить разность величин коэффициентов термического расширения путем выбора функциональных слоев мембраны и оптимизации режимов их получения или уменьшить разность температур (ΔT) работы датчика и температур формирования слоев мембраны.

Список литературы к главе 1

1. Advanced MENS Packaging / J. H. Lau [etc.] – N.Y. : Mc Graw Hill, 2010. – 552 p.
2. Ануфриев, Л.П. Формирование диэлектрических тонкопленочных мембран с управляемыми механическими свойствами / Л.П. Ануфриев, В.Б. Высоцкий, Н.С. Ковальчук // Современные информационные и электронные технологии : матер. 11-й Междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 24 – 28 мая 2010 г. – Одесса, 2010. – С. 164.
3. Temple-Boyer, P. Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiN_x films deposited from silane and ammonia / P. Temple-Boyer, C. Rossi,

E. Saint-Etienne, E. Scheid // J. Vac. Sci. Technol. A 16 (4). – 1998. – N. 7 – 8. – P. 2003 – 2007.

4. Ковальчук, Н.С. Анализ механических напряжений в пленках Si_xN_y / Н.С. Ковальчук, Л.П. Ануфриев, Э.В. Лобко // Современные информационные и электронные технологии : матер. 12-й Междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 23 – 27 мая 2011 г. – Одесса, 2011. – С. 278.

5. Ковальчук, Н.С. Влияние стехиометрии пленок нитрида кремния на величину механических напряжений / Н.С. Ковальчук, Л.П. Ануфриев, В.Б. Высоцкий, Э.В. Лобко // Современные информационные и электронные технологии : матер. 12-й Междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 23 – 27 мая 2011 г. – Одесса, 2011. – С. 286.

6. Ковальчук, Н.С. Влияние стехиометрии пленок Si_xN_y на величину механических напряжений / Н.С. Ковальчук // Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке : материалы 15-го Юбилейн. Междунар. молодежн. форума, Харьков, 18 – 20 апр. 2011 г. – Харьков, 2011. – С. 78.

7. Ковальчук, Н.С. Пленки нитрида кремния с низкими механическими напряжениями для микроэлектромеханических систем / Н.С. Ковальчук // Доклады БГУИР. – 2008. – № 4. – С. 65 – 69.

8. Рубцевич, И.И. Исследования свойств нитрида и оксида кремния, полученных методом плазмохимического осаждения / И.И. Рубцевич, Я.А. Соловьев, В.Б. Высоцкий, А.И. Дудкин, Н.С. Ковальчук // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2011. – № 4. – С. 29 – 32.

9. Ковальчук, Н.С. Функциональные слои мембранных датчиков / Н.С. Ковальчук // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2010 : материалы Междунар. молодежн. науч.-техн. конф., Севастополь, 19 – 24 апр. 2010 г. – Севастополь, 2010. – С. 98.

10. Ануфриев, Л.П. Формирование диэлектрических тонкопленочных мембран с управляемыми механическими свойствами / Л.П. Ануфриев, В.Б. Высоцкий, Н.С. Ковальчук // Современные информационные и электронные технологии : матер. 11-й Междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 24 – 28 мая 2010 г. – Одесса, 2010. – С. 164.

11. Ануфриев, Л.П. Функциональные слои высокотемпературных мембранных датчиков / Л.П. Ануфриев, В.Б. Высоцкий, Н.С. Ковальчук, Э.В. Лобко // Современные информационные и электронные технологии : матер. 15-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28 – 30 сент. 2010 г. – Минск, 2009. – С. 81 – 82.

12. Баранов, В. В. Формирование мембран для сенсоров в микроэлектронном исполнении / В.В. Баранов, В.Б. Высоцкий, Н.С. Ковальчук // Современные информационные и электронные технологии : матер. Междунар. науч.-практ. конф., Одесса, 18 – 22 мая 2009 г. – Одесса, 2009. – С. 140.

Библиотека БГУИР

Глава 2 МАГНЕТРОННЫЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

2.1 Теория магнетронного распыления при пониженном давлении

За последние годы метод магнетронного распыления занял лидирующее положение среди вакуумных методов получения тонкопленочных слоев. К достоинствам метода можно отнести возможность получения пленок металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков (в случае использования реактивных процессов или ВЧ распыления диэлектрических мишеней), высокую скорость нанесения, относительно высокую адгезию и низкую пористость нанесенных пленок, возможность изменения свойств наносимых слоев за счет изменения напряжения смещения подложки, давления и состава газовой среды, более низкое по сравнению с другими ионно-плазменными методами радиационное и тепловое воздействие на обрабатываемую структуру.

Одним из недостатков метода является сравнительно высокое рабочее давление (как правило, более 0.1 Па). При более низких давлениях процесс нанесения слоев распылением становится практически бесстолкновительным, т.е. средняя длина свободного пробега распыленных частиц становится значительно больше, чем расстояние мишень – подложка [1]. При этом значительно изменяются физические условия, при которых формируются тонкие пленки. При пониженных давлениях распыленные атомы имеют более высокую энергию, что изменяет характер взаимодействия с подложкой в процессе их конденсации (увеличивается адгезия, улучшается взаимодействие с атомами реактивного газа при реактивном распылении и т. д.). Особенностью магнетронного распыления при пониженном давлении также является возможность нанесения покрытий с неординарными свойствами, соответствующими зоне T зональной модели *Thornton* и возможность формирования пленок без внутренних напряжений или с напряжениями сжатия [2] (рис. 2.1). Низкое рабочее давление позволяет достигнуть этого при относительно низком значении соотношения T/T_m (T – температура подложки, T_m – температура плавления наносимого материала). Это дает широкие перспективы для разработки новых технологических процессов нанесения слоев без нагрева подложек [3] и открывает новые области применения магнетронного распыления, в частности для эффективного формирования покрытий со специальными

свойствами ((трибологических, защитных, антифрикционных, антикоррозионных и др.).

Уменьшение рабочего давления МРС также увеличивает гибкость при проектировании распылительных систем за счет возможности значительного увеличения расстояния мишень – подложка. При этом становится возможным реализация таких методов как *sight-of-line* нанесение (минимизация межатомного взаимодействия при транспортировке распыленного потока), ионно-ассистированное магнетронное распыление [4], и распыление мишени ионами распыляемого материала (самораспыление). Кроме того, при пониженном давлении за счет уменьшения площади гистерезиса характеристик появляется возможность стабилизировать процессы реактивного распыления без использования систем с обратной связью. Все эти возможности позволяют значительно расширить область применения магнетронного распыления [5, 6]. Таким образом, разработка МРС пониженного давления является одним из перспективных направлений развития технологии магнетронного распыления [7]. Однако для реализации процесса магнетронного распыления при пониженном давлении необходимо преодолеть определенные ограничения, связанные с проблемами формирования разряда при пониженных концентрациях частиц.

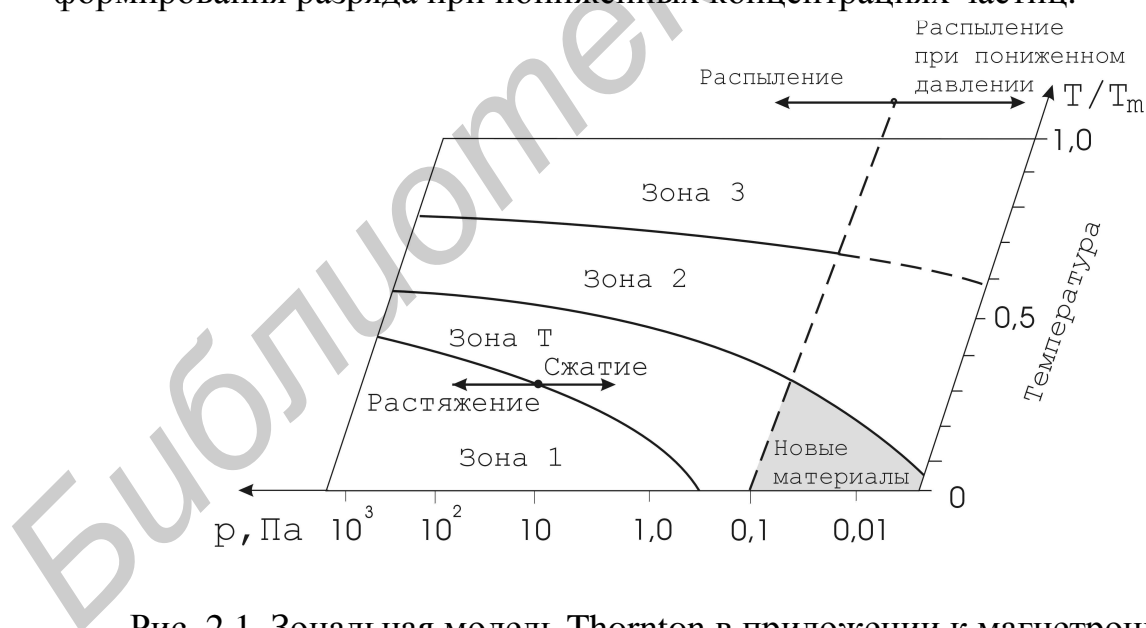


Рис. 2.1 Зональная модель Thornton в приложении к магнетронному распылению при пониженном давлении

В МРС формирование пленок производится путем распыления мишени (катода) ионами, генерируемыми разрядом в скрещенных $E \times H$ полях. Совместное действие электрического и магнитного полей вызывает дрейф

электронов в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полю, а основным видом направленного движения электронов в плоскости, перпендикулярной силовым линиям магнитного поля, является циклотронное вращение, характеризуемое ларморовским радиусом. Вследствие различной подвижности электронов вдоль и поперек магнитного поля наблюдается фокусировка электронов в магнитном поле арочной конфигурации и формирование так называемой магнитной ловушки. При этом плазма локализуется у распыляемой поверхности мишени, имеет форму близкую к тороидальной и степень ее ионизации максимальна в центральной части над зоной распыления. Ионизация атомов рабочего газа в плазме происходит за счет электронного удара. Ионизированные атомы ускоряются и бомбардируют поверхность мишени. Процесс бомбардировки вызывает распыление атомов мишени, которые затем конденсируются на подложке. Замагничивание электронов позволяет резко увеличить интенсивность электронно-атомного взаимодействия и, как следствие, увеличить степень ионизации плазмы [8]. Это обеспечивает высокую степень ионизации газа и, как следствие, целый ряд преимуществ МРС по сравнению с другими распылительными устройствами. Увеличение эффективности ионизации в МРС ведет к увеличению плотности ионного тока (примерно в 100 раз по сравнению с диодными распылительными системами), что существенно (в 50 – 100 раз) увеличивает скорость распыления материала мишени и, соответственно, скорость нанесения. Плотность тока на катоде МРС может достигать 60 мА/см², а плотность мощности до 40 Вт/см². Высокая проводимость плазмы позволяет существовать разряду в МРС при более низком по сравнению с диодными системами рабочем давлении.

Для формирования магнетронного разряда при пониженном давлении важным является вопрос о механизмах генерации носителей заряда в магнетронном разряде. Рассмотрим разряд, заключенный между плоскими электродами, и определим скорость ионизации в слое газа толщиной dx , находящемся на расстоянии x от катода. Один электрон на пути dx создает αdx пар ионов. Если в рассматриваемый слой влетают со стороны катода не один, а n электронов, то увеличение числа электронов на пути dx будет

$$dn = ndx . \quad (2.1)$$

В дальнейшем для простоты мы будем считать, что возникающие ионы существенно не изменяют электрическое поле, которое таким образом остается однородным и при ионизации. Поэтому и коэффициент α мы будем

считать величиной постоянной, не зависящей от x . Тогда, интегрируя уравнение (1.1), и предполагая, что при $x = 0$, то есть на самом катоде, n равно количеству электронов n_1 , и $x = d$, где d – расстояние между катодом и анодом, мы находим число электронов n_a , попадающих на анод

$$n_a = n_1 e^{\alpha d}. \quad (2.2)$$

Таким образом, число электронов, собираемых на аноде, возрастает экспоненциально. Принято говорить, что происходит газовое усиление. Величина

$$M = \frac{n_a}{n_1} = e^{\alpha d} \quad (2.3)$$

носит название коэффициента газового усиления. Если не создаются первичные ионы, то есть при $n_1 = 0$ получаем $n_a = 0$. Подобные разряды, существующие только при действии внешнего источника заряженных частиц, получили название несамостоятельных газовых разрядов. Под самостоятельным разрядом понимают такой разряд, который который продолжается в случае прекращения действия внешнего источника. Это значит, что ионы, необходимые для поддержания электропроводности газа, создаются самим разрядом, в результате процессов, происходящих в разряде. Один из важнейших процессов такого рода заключается в образовании вторичной электронной эмиссии с катода под действием бомбардировки положительными ионами. Если положительный ион при своем движении к катоду приобретает достаточную энергию, то он может выбить из катода некоторое количество электронов. Этот процесс можно охарактеризовать коэффициентом ионно-электронной эмиссии γ_{ie} , который показывает, сколько вторичных электронов выбивает с катода один положительный ион. Величина γ_{ie} зависит от скорости ионов, их природы и материала катода. Одновременное существование обоих процессов, то есть объемной ионизации и ионно-электронной эмиссии, может привести к возникновению самостоятельного разряда.

Предположим, что между электродами имеется установившийся несамостоятельный газовый разряд. Обозначим полное число электронов, выходящих за 1 сек с катода (образованных и внешним ионизатором, и вторичной эмиссией), через n_2 . Согласно формуле (2.2) в результате объемной ионизации количество электронов, попадающих на анод, возрастет до величины

$$n_a = n_2 e^{\alpha d}. \quad (2.4)$$

Следовательно, количество новых электронов, возникших в лавине

$$n_a - n_2 = n_2(e^{\alpha d} - 1). \quad (2.5)$$

Таким же будет и количество произведенных в лавине положительных ионов. Положительные ионы, бомбардируя катод, выбьют $\gamma_{ie} n_2(e^{\alpha d} - 1)$ вторичных электронов. Это количество электронов, сложенное с количеством электронов n_1 , производимых внешним ионизатором, равно, полному числу электронов n_2 , вышедших с катода. Поэтому

$$n_1 + \gamma_{ie} n_2(e^{\alpha d} - 1) = n_2, \quad (2.6)$$

или иначе

$$n_2 = \frac{n_1}{1 - \gamma_{ie}(e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2.7)$$

Подставляя это выражение в (2.3), мы можем выразить число электронов, приходящих на анод, в следующем виде

$$n_a = \frac{n_1 e^{\alpha d}}{1 - \gamma_{ie}(e^{\alpha d} - 1)}. \quad (2.8)$$

Полученное выражение разъясняет условия возникновения самостоятельного разряда. Действительно, при увеличении напряженности электрического поля будут возрастать значения α и γ_{ie} , и n_a . При некоторой напряженности поля будет выполнено условие

$$\gamma_{ie}(e^{\alpha d} - 1) = 1 \text{ или } \alpha d = \ln(1/\gamma_{ie} + 1) \quad (2.9)$$

и знаменатель формулы (2.8) обратится в нуль. При этом n_a будет неограниченно возрастать даже при любом сколь угодно малом значении n_1 . Условие (2.9) является условием превращения несамостоятельного разряда в самостоятельный в однородном поле E_0 , соответствующем напряжению U_0 . Данное условие имеет следующий физический смысл: разряд становится самостоятельным, если один выходящий из катода электрон порождает такое количество положительных ионов, которые приходя к катоду, выбивают из него не менее одного электрона. Однако подача на электроды напряжения, равного U_0 , обеспечивает лишь простое воспроизводство электронов, для поддержания самостоятельного разряда. При этом начальный разрядный ток не может вырасти до макроскопической величины. Для преодоления этого условия требуется хотя бы небольшое “перенапряжение” $U_t - U_0 > 0$, которое обеспечивает расширенное воспроизводство электронов. При этом ток и ионизация в газе будут нарастать, пока не будет остановлено действиями рекомбинации или падения напряжения на электродах U_t . Когда U_t упадет до величины U_0 , рост I прекратится, самостоятельный ток станет стационарным.

Выше мы предполагали, что электроны на катоде возникают только в результате ионно-электронной эмиссии под действием бомбардировки положительными ионами, а также при соударении атомов с положительными ионами. Между тем в разряде могут происходить и другие процессы, приводящие к возникновению электронов. Электроны могут образовываться в результате ионно-, фото-, авто- и термоэлектронной эмиссии с поверхности мишени, а также в плазме разряда в результате ионизации атомов рабочего газа и материала мишени. Оценим вклад каждого из этих процессов в разрядный ток. Автоэлектронная эмиссия является существенной при напряженности электрического поля более 10^7 В/м [9], в то время как для магнетронного разряда характерны значения не более 10^5 В/м [10]. Термоэлектронная эмиссия имеет место при температурах выше 1000 °С [9], и не характерна для охлаждаемых проточной водой мишеней магнетронов. При фотоэлектронной эмиссии освобождение электронов с катода может вызываться излучением самого разряда (внешний фотоэлектрический эффект) или в результате фотоэффекта на атомах (внутренний фотоэффект). Мощность, затрачиваемая плазмой магнетронного разряда на излучение света, составляет менее 2.0 % от суммарной мощности разряда, а коэффициент фотоэлектронной эмиссии в зависимости от длины волны излучения составляет порядка 0.01, что также пренебрежимо мало [11].

Таким образом, оценка вкладов эмиссионных компонент электронного тока показывает, что существенную роль играют только объемная ионизация электронным ударом и ионно-электронная эмиссия. Величина коэффициента ионно-электронной эмиссии зависит от энергии ионов, их природы и материала катода. Однако можно считать, что в процессах магнетронного распыления для характерных материалов мишеней, рабочих газов и энергий ионов значение коэффициента ионно-электронной эмиссии не превышает 0.1. Однако следует учитывать, что в процессах реактивного магнетронного распыления мишень частично или полностью покрыта слоем диэлектрика, у которого коэффициент ионно-электронной эмиссии выше, чем у чистой мишени. Для тяжело оксидируемых мишеней этот коэффициент может иметь значение до 0.2 – 0.5 [10, 12].

Рассмотрим процесс объемной ионизации электронным ударом в разряде магнетрона. В общем случае скорость образования заряженных частиц в результате процесса ионизации в плазме определяется полным

сечением процесса $\sigma_i(v_e)$

$$R = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_i = v_e \sigma_i n_e n_a = k_i n_e n_a = v_i n_e \quad (2.10)$$

где v_e – скорость электрона, n_e – концентрация электронов, n_a – концентрация атомов рабочего газа, v_i – частота ионизации и k_i – коэффициент скорости ионизации, которые рассчитываются по формулам [13]

$$v_i = \frac{v_e}{\lambda_e} = v_e n_a \sigma_i, \quad k_i = v_e \sigma_i. \quad (2.11)$$

Отсюда среднее время τ_e и длина свободного пробега электрона между столкновениями λ_e определяется как

$$\tau_e = \frac{1}{v_e n_a \sigma_i} \quad \lambda_e = v_e \tau_e = \frac{1}{n_a \sigma_i}. \quad (2.12)$$

Из формулы (2.10) следует, что для увеличения эффективности ионизации при пониженной концентрации атомов рабочего газа необходимо увеличивать сечение ионизации, скорость и плотность электронов. Экспериментальные зависимости сечения ионизации от энергии электрона представлены на рис. 2.2 [14]. В последнем случае для возбуждения и отрыва электрона с верхнего уровня требуется меньшая энергия, чем для прямой ионизации атома из основного состояния. Поскольку сечение ионизации зависит от энергии таким образом, что при превышении некоторого порога сечение уменьшается с дальнейшим ростом энергии (сечение ионизации, например, атомов Ar имеет максимум при энергии электронов порядка 50 – 70 эВ), то температура электронной компоненты (скорость электрона) не должна быть чрезмерно высокой и составлять десятки электронвольт. Это достигается путем снижения напряжения разряда магнетрона при постоянном токе разряда (увеличения проводимости). Следует отметить, что процесс ионизации может происходить как в одну стадию, так и путем ступенчатой ионизации.

Таким образом, скорость ионизации можно повышать только за счет увеличения плотности электронов. При этом более эффективным методом является повышение плотности электронов не за счет выбивания новых из нейтральных атомов с последующим их нагревом, а за счет многократного повторного использования одних и тех же электронов. Это достигается за счет увеличения времени нахождения электронов в зоне ионизации, т.е. увеличения длины траектории движения электрона от катода к аноду. При этом для эффективной ионизации необходимо, чтобы электрон до момента

достижения анода растрачивал всю свою энергию на ионизацию атомов рабочего газа. Наиболее очевидным путем увеличения длины траектории движения электрона является увеличение индукции магнитного поля в разрядной зоне МРС. Магнитное поле ловушки, существенно увеличивая путь электронов от катода к аноду, препятствует уходу электронов на анод и другие части системы с положительным потенциалом и повышает число ионизирующих столкновений с атомами газа. Электроны могут перемещаться в ловушке в сторону анода только благодаря столкновениям с молекулами газа. При достаточном запасе энергии каждый электрон генерирует несколько новых электрон-ионных пар, что обеспечивает поддержание разряда даже при низком давлении. Таким образом, магнитная ловушка МРС имеет чрезвычайно важное значение для формирования и поддержания разряда при низких давлениях, когда межэлектродное расстояние меньше средней длины свободного пробега электронов.

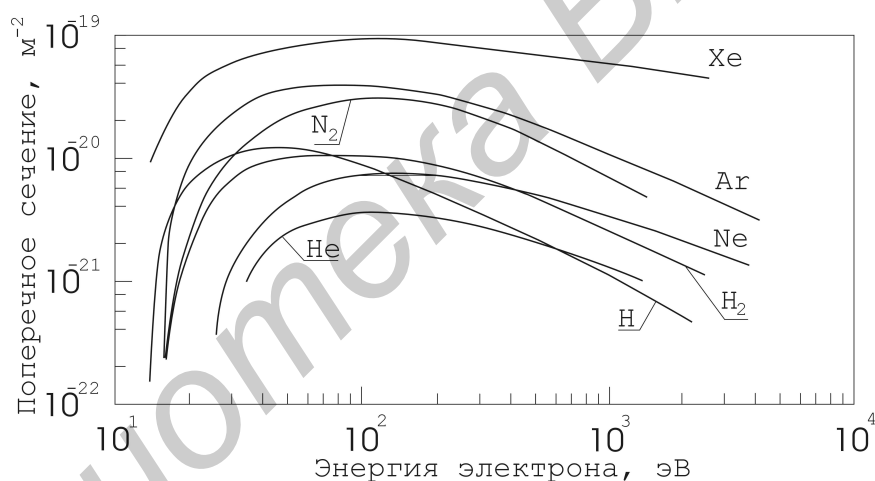


Рис. 2.2 Сечения ионизации электронным ударом некоторых газов

С уменьшением давления рабочего газа вольтамперные характеристики (ВАХ) МРС сдвигаются в область больших рабочих напряжений и приближаются к линейным зависимостям. Аналогичным образом влияет и индукция магнитного поля B – близкие к линейным зависимостям наблюдаются при низких значениях B . Исследования [15] показали, что зависимости напряжения зажигания от давления аргона и индукции магнитного поля имеют аналогичный характер (рис. 2.3). Причем на кривых условно можно выделить три области: при $p > 0.3$ Па и $B > 0.08$ Тл, где минимальное напряжение зажигания практически не зависит от давления и

индукции магнитного поля, в диапазоне давлений от 0.1 до 0.3 Па и $0.04 > B > 0.08$ Тл наблюдается заметное возрастание напряжения зажигания, а при $p < 0.1$ Па и $B < 0.04$ Тл минимальное напряжение зажигания резко растет и достигает значения, соответствующего максимальному напряжению источника питания. Сходство приведенных зависимостей указывает на то, что магнитное поле и рабочее давление в определенной мере оказывают одинаковое влияние на возникновение и развитие разряда в МРС.

Таким образом, для формирования разряда низкого давления необходимо формировать ловушку с индукцией магнитного поля не менее 0.08 Тл. Однако рабочее давление МРС может быть понижено путем увеличения индукции магнитного поля только до определенного предела, который может быть преодолен только качественным изменением в организации разряда.

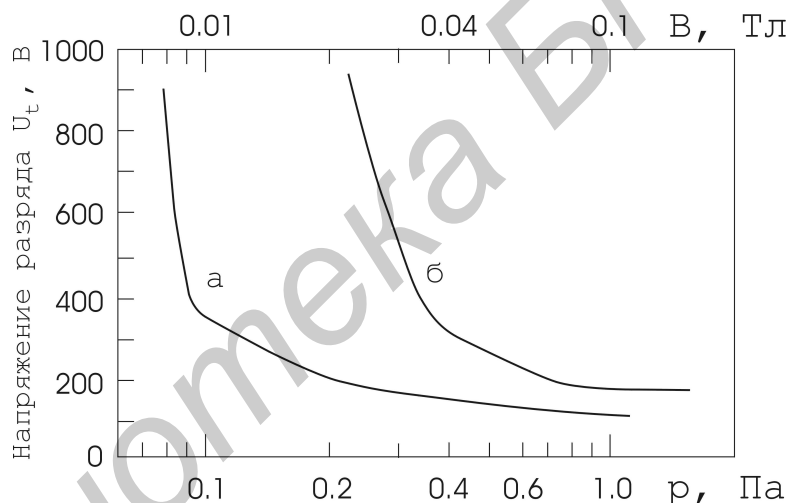


Рис. 2.3 Зависимость минимального напряжения зажигания от давления в камере при $B = 0.06$ Тл (а) и индукции магнитного поля при $p = 0.25$ Па (б)

В определенной степени уменьшение минимального рабочего давления МРС достигается за счет увеличения длины периметра разрядной зоны (*racetrack*) [16-19]. При увеличении длины рейстрека увеличивается вероятность ионизации рабочего газа, что позволяет достигнуть более низкие значения p_{min} . Это обусловлено тем, что электроны дрейфуют вдоль более длинной линии рейстрека над зоной эрозии распыляемой мишени в центре магнитной ловушки и могут совершить больше количество столкновений до ухода с магнитной ловушки. Это позволяет увеличить эффективность ионизации рабочего газа, и компенсировать потери электронов при низком

рабочем давлении. Отметим, что нет больших проблем для работы протяженных МРС при давлении менее 10^{-2} Па. Однако работа магнетрона с мишенью диаметром менее 50 мм при низких давлениях встречает серьезные проблемы. Для работы маленького магнетрона требуются высокие значения индукции магнитного поля более 0.1 Тл. Также для работы при низком давлении необходимо лучшее ограничение плазмы. Одним из возможных решений это работа маленьких магнетронов в конфигурации дуальных магнетронов.

Дальнейшее уменьшение рабочего давления МРС достигается за счет оптимизации конфигурации магнитной ловушки. В большинстве применяемых МРС часть силовых линий магнитного поля в периферийной области разряда часто выходят за пределы мишени. При этом возможен радиальный уход электронов из области разряда. Предотвращение попадания линий магнитного поля за края мишени позволяет увеличить эффективность использования ионизационной способности электронов и понизить рабочее давление. Снижение радиального ухода электронов достигается ограничением внешнего области разряда МРС магнитным полем путем изменения соотношения магнитных потоков внешнего и внутреннего магнитов основной магнитной системы МРС, или использованием дополнительного источника магнитного поля [20-23].

2.2 Методы генерации магнетронного разряда при пониженном давлении

В работах [21, 22, 24] проведен сравнительный анализ возможностей понижения рабочего давления в МРС за счет повышения индукции магнитного поля и изменения конфигурации магнитной ловушки. Исследованы разрядные характеристики четырех конфигураций планарных МРС с мишенью \varnothing 80, 100 и 160 мм (рис. 2.4). В данных МРС основная магнитная ловушка на поверхности мишени МРС формировалась магнитной системой на постоянных магнитах (рис. 2.4 а, б, в) и электромагните (рис. 2.4 г). В магнетронах с дополнительным соленоидом (рис. 2.4 в, г) основная магнитная система на постоянных магнитах или электромагните формировала на поверхности мишени поле сбалансированной конфигурации. Дополнительный соленоид использовался для изменения распределения магнитного поля в области мишень – подложка.

Проведены исследования минимального давления формирования разряда магнетронной распылительной системы МАС-80 с мишенью $\varnothing 80$ мм (материал мишени Ti 99.9 %) без соленоида и с двумя различными дополнительными соленоидами S1 высотой 65 мм (2024 витка) и S2 высотой 45 мм (585 витков) (рис. 2.5). В данной МРС основная магнитная система формировала поле сбалансированной конфигурации (рис. 2.4, а). Для изменения конфигурации магнитного поля на поверхности мишени магнитное поле бокового полюсного наконечника усиливалось относительно центрального полюса путем увеличения объема магнитов (рис. 2.4 б). В этом случае незамкнутые линии магнитного поля с периферии катода направлены к подложке. При использовании дополнительного соленоида, увеличение индукции магнитного поля внешнего магнита приводит к формированию несбалансированной конфигурации магнитного поля с протяженной зоной в области мишень – подложка, где силовые линии перпендикулярны поверхности мишени МРС (рис. 2.4 в).

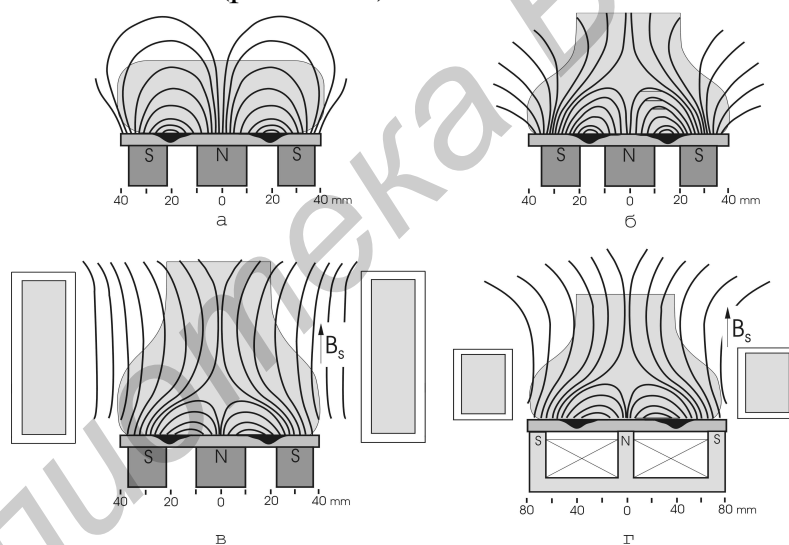


Рис. 2.4 Типы конфигураций МРС: а – сбалансированный магнетрон (МРС); б – несбалансированный магнетрон, в – магнетрон с дополнительным соленоидом и магнитной системой на постоянных магнитах, г – магнетрон с дополнительным соленоидом и магнитной системой на постоянных магнитах

Установлено, что минимальное давление формирования разряда МРС МАС-80 без дополнительного соленоида зависело не только от индукции магнитного поля в области ловушки, но и от соотношения магнитных потоков центрального и бокового магнитов. Так при сбалансированной конфигурации магнитного поля и индукции магнитного поля $B = 0.065$ Тл

минимальное давление зажигания разряда магнетрона составило 0.08 Па, тогда как при увеличении индукции магнитного поля в области ловушки до 0.091 Тл за счет увеличения объема внешнего магнита (несбалансированность II-го типа) минимальное давление увеличилось до 0.10 Па. Как отмечено выше в МРС магнитное поле и рабочее давление оказывают одинаковое влияние на развитие разряда, т.е. эффект наложения магнитного поля эквивалентен увеличению давления газа. Однако в нашем случае, несмотря на большую величину B в несбалансированной МРС, давление зажигания увеличивалось, что можно объяснить искажением формы магнитной ловушки магнетрона и уменьшением ее эффективности.

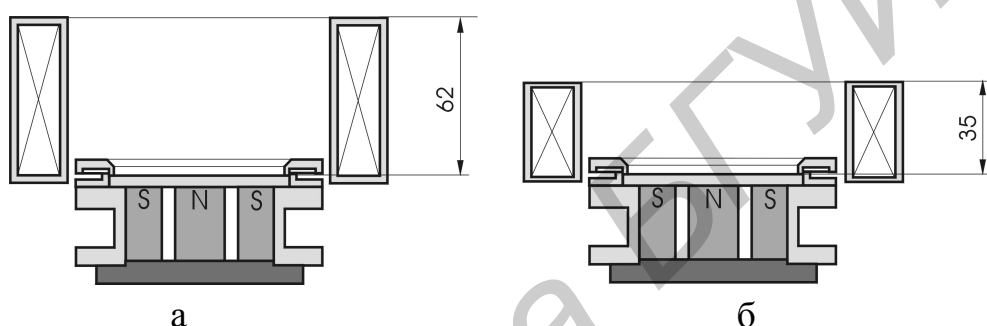


Рис. 2.5 Размещение соленоида $S1$ (а) и соленоида $S2$ (б) относительно мишени магнетронной распылительной системы МАС-80

На рис. 2.6 показана зависимость минимального рабочего давления магнетрона МАС-80 от тока дополнительного соленоида (уровня геометрической несбалансированности) при использовании двух различных соленоидов $S1$ и $S2$. Установлено, что для магнетрона с соленоидом $S1$ минимальное рабочее давление составило 0.028 Па, а с соленоидом $S2$ $p_{min} = 0.037$ Па и достигалось в узком диапазоне значений токов соленоида. Минимум рабочего давления для соленоидов $S1$ и $S2$ достигался при различном токе соленоида. Более низкое минимальное рабочее давление при использовании соленоида $S1$ даже при отсутствии тока возможно связано с увеличением квазизамкнутости разрядной области при использовании более длинного соленоида.

На рис. 2.7 для тех же конфигураций МРС представлена зависимость минимального рабочего давления магнетрона МАС-80 от плотности тока соленоидов. Как видно минимум рабочего давления зависит именно от плотности тока соленоида. Поскольку создаваемый соленоидом магнитный поток пропорционален плотности тока соленоида, можно сделать вывод, что

минимум рабочего давления для определенной конфигурации основной магнитной системы магнетрона обеспечивается при определенном соотношении магнитных потоков основной магнитной системы и дополнительного соленоида.

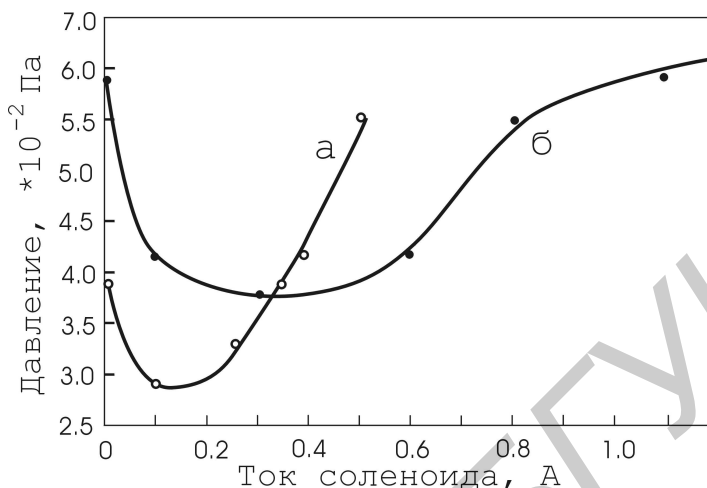


Рис. 2.6 Зависимость минимального рабочего давления магнетрона МАС-80 от тока дополнительного соленоида при использовании соленоида S1(*a*) и соленоида S2 (*б*)

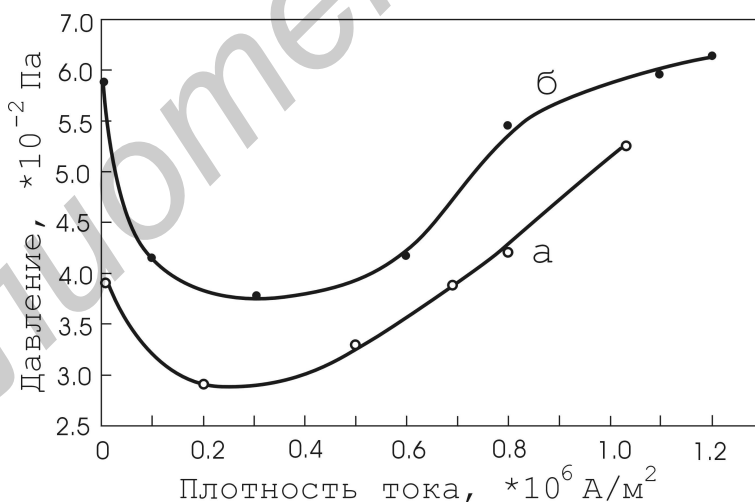


Рис. 2.7 Зависимость минимального давления инициализации разряда магнетрона МАС-80 от плотности тока дополнительного соленоида: *a* – соленоид S1, *б* – соленоид S2

Значение плотности тока соленоида при котором формируется разряд низкого давления зависит от уровня несбалансированности основной магнитной системы. Так для примера на рис. 2.8 представлена зависимость

минимального давления зажигания разряда от тока дополнительного соленоида для магнетрона МАГ-100 с мишенью \varnothing 100 мм (материал мишени Ti 99.9 %). Минимальное давление зажигания разряда магнетрона МАГ-100 составило 0.058 Па. Поскольку основная магнитная система магнетрона имела начальную несбалансированность II-го типа, то минимум давления зажигания разряда наблюдался при отрицательном токе дополнительного соленоида (при меньшем уровне несбалансированности). Можно сделать вывод, что МРС МАГ-100 имела несбалансированность основной магнитной системы выше уровня, при котором достигается минимум рабочего давления. В данном случае обратное включение соленоида (снижение уровня несбалансированности) позволило сформировать разряд при пониженном давлении.

С целью определения оптимального соотношения магнитных потоков основной магнитной системы и дополнительного соленоида проведены исследования магнетронной распылительной системы МАС-160 с мишенью \varnothing 160 мм [25]. Особенностью данное МРС является использование двух электромагнитов, один из которых используется для формирования основной магнитной ловушки, а второй в качестве дополнительного соленоида для изменения конфигурации магнитных полей над поверхностью мишени. На рис. 2.9 представлена зависимость минимального рабочего давления магнетрона МАС-160 (мишень Cr 99.9 %) от тока дополнительного соленоида при различных токах основного соленоида. Установлено, что минимальное давление существования разряда магнетрона МАС-160 при токе основного соленоида более 1.8 А практически не зависело от тока основного соленоида (индукции магнитного поля в зоне разряда) и составляло 3.7×10^{-2} Па. При увеличении тока основного соленоида (индукции магнитного поля магнитной ловушки) минимум рабочего давления МРС смещался в область более высоких токов дополнительного соленоида. Этот эффект может быть вызван двумя причинами: наличием оптимальной конфигурации магнитного поля при которой обеспечивается эффективная ионизация атомов рабочего газа; ограничением радиального ухода электронов за счет усиления вертикальной составляющей магнитного поля на периферии мишени. Отметим, что представленные данные получены при подаче рабочего газа в газораспределительную систему магнетрона. При задувке рабочего газа в вакуумную камеру минимальное рабочее давление составило 4.8×10^{-2} Па. Таким образом, небольшое снижение рабочего

давления также может быть достигнуто путем подачи рабочего газа непосредственно в область разряда за счет увеличения концентрации атомов рабочего газа в зоне ионизации.

Таким образом, результаты исследований показывают, что МРС с дополнительным соленоидом наиболее подходит для реализации процессов магнетронного распыления при пониженном давлении. Применение дополнительного соленоида позволяет сформировать определенную конфигурацию магнитной ловушки. Оптимизация распределения магнитного поля над поверхностью мишени приводит к увеличению эффективности ионизации и позволяет снижать за счет этого минимальное рабочее давление. При этом, одной из задач, которые необходимо решать в процессе разработки МРС низкого давления, является оптимизация конфигурации магнитного поля, при которой баланс осевого и радиального ухода электронов из разряда носит положительный характер.

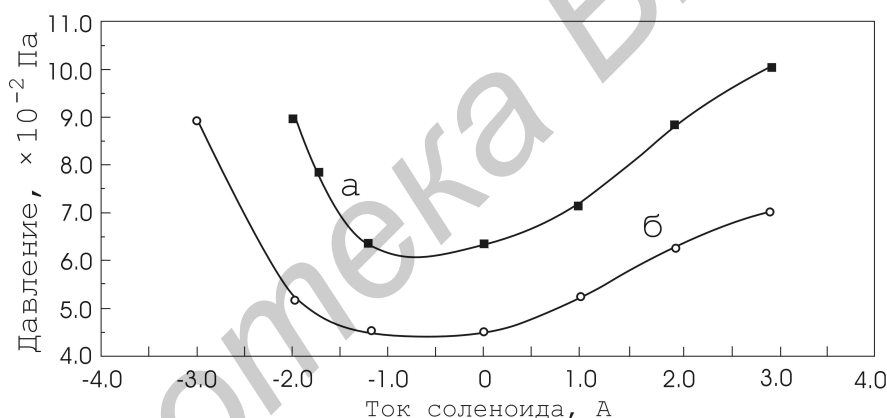


Рис. 2.8 Зависимость минимального давления зажигания разряда от тока дополнительного соленоида при работе магнетрона MAG-100 (а) и при совместной работе MAG-100 с ионным источником ТХУ (б)

Снижение минимального рабочего давления МРС за счет более эффективного удержания электронов может быть достигнуто еще несколькими способами:

1. Электроны удерживаются аксиальным магнитным полем, отражаясь от отрицательно заряженных электродов. Такой тип разряда называют рефлексивным. Это движение представляет собой колебание электронов в потенциальной яме, созданной заряженными электродами, вдоль силовых линий магнитного поля;

2. Электроны могут удерживаться магнитным зеркалом;

3. Может использоваться мультиполюсное магнитное поле для формирования магнитного барьера, окружающего плазменный разряд.

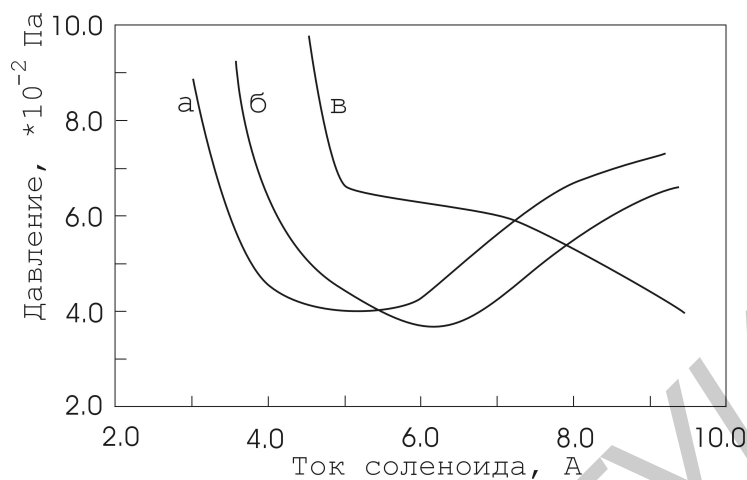


Рис. 2.9 Зависимость минимального рабочего давления МРС МАС-160 от тока дополнительного соленоида при различном токе основного соленоида: а – 2.0 А, б – 2.5 А, в – 3.0 А

Данные распылительные системы с улучшенной конфигурацией магнитного поля представлены на рис. 2.10. МРС с многополюсной системой ограничения плазмы, двухмишенные МРС с электрическими зеркалами [3], многокатодные распылительные системы с замкнутой конфигурацией магнитного поля [6, 26, 27].

Ранее отмечалось, что в процессе распыления в результате эрозии мишени ВАХ разряда магнетрона сдвигается в область меньших рабочих напряжений. Этот эффект возникает не только за счет увеличения индукции магнитного поля в зоне эрозии, но и за счет формирования своеобразного полого катода [28]. Это явление может также быть использовано для понижения минимального давления в разряде МРС. Для этого применяются профилирование мишени (рис. 2.11). Выемки на поверхности профилированной мишени играют роль полых катодов, повышающих концентрацию первичных электронов в разряде, что позволяет понизить минимальное давление формирования стационарного разряда. Применение профилированной мишени позволило достигнуть разрядного тока 5.0 А при давлении 0.07 Па для МРС с мишенью \varnothing 100 мм [29]. Использование плоской мишени при этом давлении даже не обеспечило зажигания разряда. Разница в величине магнитного поля между нижней (B_1) и верхней (B_2)

точками профиля позволило значительно уменьшить разрядное напряжение МРС. На рис. 2.12 показаны ВАХ профилированной мишени с шагом и глубиной профиля 2 мм.

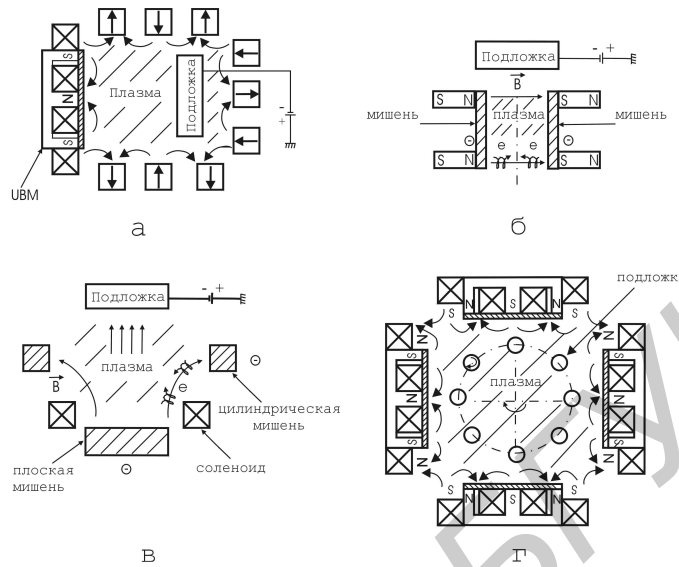


Рис. 2.10 Магнетронные распылительные системы с улучшенной конфигурацией плазмы: *а* – МРС с многополюсной системой ограничения плазмы; *б, в* – двухмишневая МРС с электрическими зеркалами; *г* – многокатодная распылительная система с замкнутой конфигурацией магнитного поля

Значительное снижение минимального рабочего давления МРС может быть достигнуто при формировании несамостоятельного магнетронного разряда путем инжекции электронов из внешнего источника. В данном случае увеличение концентрации первичных электронов достигается за счет использования электронной эмиссии из накаливаемого или полого катода [30], индуктивно связанной ВЧ или СВЧ плазмы (рис. 2.13).

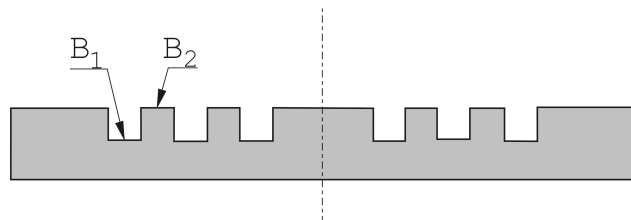


Рис. 2.11 Профилированная мишень для высоковакуумного магнетронного распыления

При формировании несамостоятельного разряда магнетрона за счет инжекции электронов из внешнего источника отмечается практически полное устранение порогового напряжения зажигания разряда и значительном уменьшении предельного давления (рис. 2.14). Например, для магнетрона с Cu мишенью \varnothing 100 мм при использовании дополнительного СВЧ разряда, за счет повышения концентрации заряженных частиц, минимальное рабочее давление снижено до 7×10^{-3} Па [31]. Также отмечается, что использование дополнительного ВЧ или СВЧ разряда позволяет увеличить ионизацию не только атомов рабочего газа, но и распыленного материала (рис. 2.15). Наличие плотной плазмы в промежутке мишень – подложка также обеспечивает ионную бомбардировку наносимой пленки с плотностью тока на порядок превышающей аналогичный показатель в отсутствии стимулирующего разряда [3].

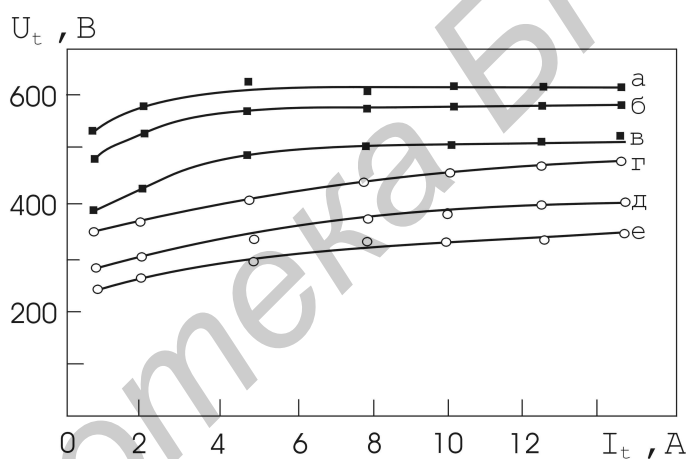


Рис. 2.12 ВАХ МРС с плоской (а – в) и профилированной (г – е) мишенью при давлении в камере: (а, г) – 0.2 Па, (б, д) – 1.0 Па, (в, е) – 10.0 Па

Альтернативой источникам электронов и проникающей плазме может служить ионный пучок, инжектируемый вдоль оси анодного электрода магнетрона, причем роль ионного пучка может быть существенной [32-34]. Применение ионного пучка предполагает развитие процессов ионно-электронной эмиссии процессов ионного физического распыления катода магнетрона. В этих условиях достигается совмещение магнетронного распыления [35-37] и ионного распыления [38]. При этом наряду с распылением катода, становится возможным распыление ионным пучком анода магнетрона, обуславливающие новые, не свойственные обычным конструкциям планарных магнетронов функциональные возможности.

Возможность управления параметрами ионного пучка и мощностью магнетронного разряда упрощает регулирование долевого соотношения распыляемых компонентов по толщине наращиваемой пленки. Такой подход был впервые рассмотрен в [39] и получил развитие в работе [40].

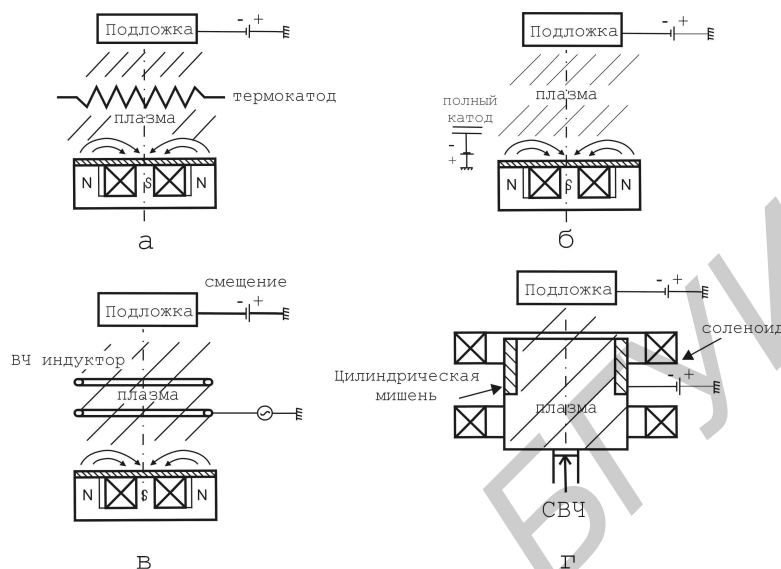


Рис. 2.13 Варианты интенсификации разряда МРС: *а* – за счет использования эмиссии из накаливаемого катода; *б* – за счет использования эмиссии из полого катода, *в* – за счет индуктивно связанного ВЧ разряда, *г* – за счет индуктивно связанного СВЧ разряда

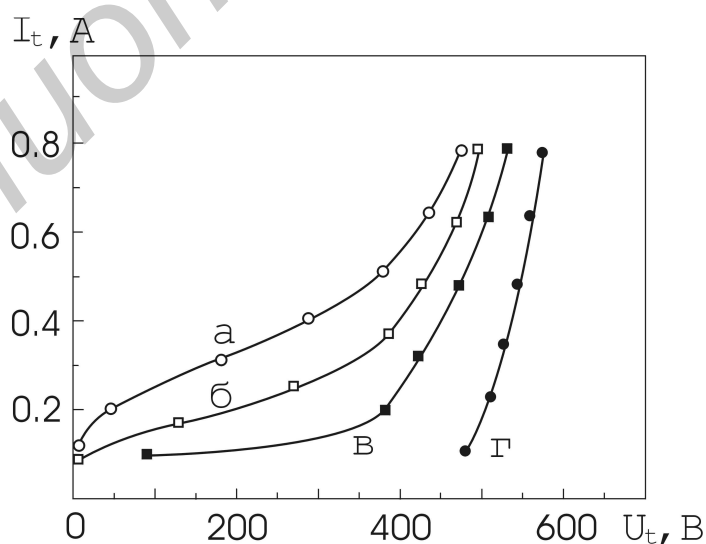


Рис. 2.14 ВАХ магнетронного разряда при различной мощности дополнительного СВЧ разряда: *а* – 120 Вт, *б* – 80 Вт, *в* – 40 Вт, *г* – 0 Вт

Снижение минимального рабочего давления МРС также достигается за счет использования эффекта полого катода в промежутке мишень – подложка (*hollow cathode magnetron sputtering*) [41].

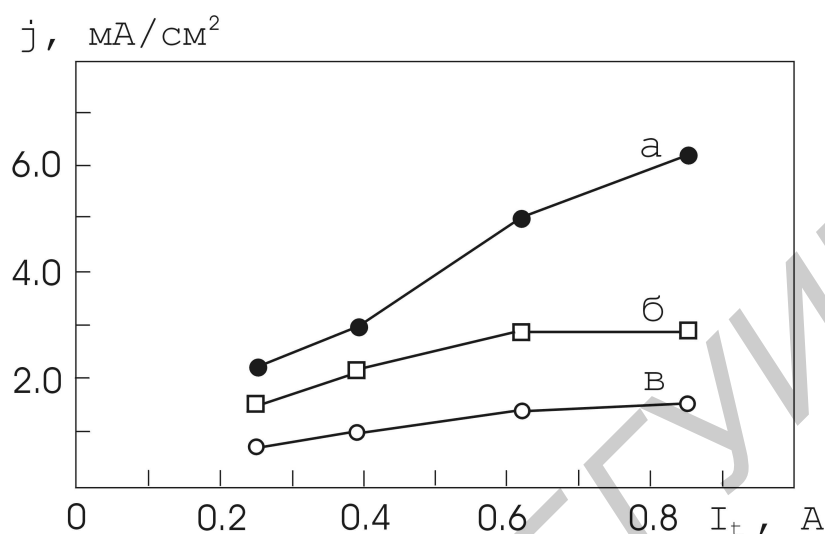


Рис. 2.15 Зависимость плотности ионного тока подложки от тока разряда МРС при различных значениях дополнительной ВЧ мощности: а – 400 Вт, б – 100 Вт, в – 0 Вт (давление Ar 0.05 Па)

2.3 Самораспыление

Логическим продолжением понижения давления МРС является так называемое явление самораспыления (*self-sputtering*), исследованию которого уделяется особое внимание в последние годы [42, 43]. Существует несколько причин, обуславливающих развитие данного направления: увеличение скорости нанесения пленок в сочетании с необходимостью поиска альтернативных технологий, которые могут заменить экологически опасные процессы гальванического осаждения, ионизация распыленного материала, отказ от использования инертного распыляющего газа для процесса распыления. Два последних фактора влияют на механизм роста пленок и увеличивают химическую активность при формировании компонентных слоев.

Однако самораспыление имеет ряд ограничений, связанных как с ужесточением условий соблюдения баланса заряженных частиц в разряде, так и с возможностями ограничения плазмы. Необходимым условием для формирования режима самораспыления является выполнение условия

$$YK_1K_2 > 1, \quad (2.13)$$

где K_1 – коэффициент определяющий вероятность ионизации распыленного атома и K_2 – коэффициент определяющий вероятность десорбции.

Необходимыми условиями для начала самораспыления являются наличие рабочего газа для зажигания разряда и высокая плотность мощности на мишени. При увеличении тока разряда МРС и соответственно плотности мощности разряда отмечается повышение давления в камере (рис. 2.16). Однако для некоторых материалов (например, Ag, Cu) при достижении определенного давления и уровня плотности мощности наблюдается увеличение степени ионизации распыленных атомов. При этом распыление мишени проводится не только ионами Ar^+ , но и ионами металла Ag^+ или Cu^+ . Дальнейший рост плотности мощности приводит к увеличению доли ионов металла в распыленном потоке, что позволяет понизить поток рабочего газа вплоть до полного прекращения подачи газа в вакуумный объем. Так, например, для Cu пороговая плотность мощности составляет порядка 50 Вт/см^2 .

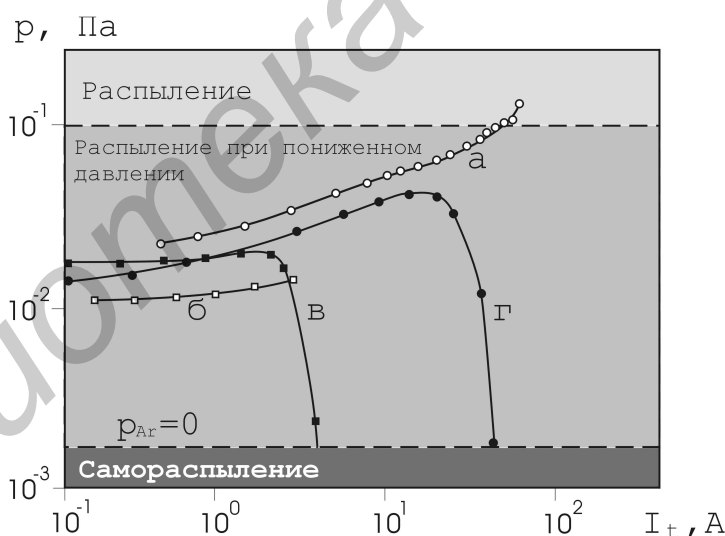


Рис. 2.16 Зависимость минимального рабочего давления от тока разряда для МРС с мишенью $\varnothing 100 \text{ мм}$ (*а, в, г*) и $\varnothing 160 \text{ мм}$ (*б*) при различном материале мишени: *а, б* – Ti; *в* – Ag; *г* – Cu

Очевидно, что самораспыление наблюдается только для материалов с высоким коэффициентом распыления, а также для тех случаев, когда обеспечиваются условия охлаждения мишени. Например, для Ti самораспыление невозможно вследствие низкого коэффициента распыления

($Y_{Ti} < 1.0$) [43].

В режиме самораспыления максимальная скорость нанесения пленок ограничена возможностью охлаждения мишени, что определяется не только потоком и температурой охлаждающей жидкости, но и теплопроводностью материала мишени и ее толщиной. При значительной плотности мощности мишени ($>100 \text{ Вт/см}^2$) может наблюдаться как распыление, так и испарение. Комбинация обоих процессов повышает скорость формирования пленок, но при этом приводит к структурным изменениям выращиваемой фазы и ограничениям в применении этой технологии для процессов, где требуется невысокая температура подложки. (неконтролируемость процесса).

2.4 Ионно-ассистированное магнетронное распыление

В последние годы интенсивно ведутся исследования по разработке и внедрению в промышленность ионно-ассистированных методов нанесения тонких пленок. Это связано, прежде всего, с тем, что методы ионного ассистирования дают возможность точно контролировать состав и энергию бомбардирующих частиц, активно управлять процессом формирования пленок и, тем самым, обеспечивать условия для получения пленок с заданными структурно-фазовыми свойствами и воспроизводимостью параметров от процесса к процессу. При этом имеется возможность изменять плотность пленки, пористость, компонентный состав, внутренние напряжения, микроструктуру, а также значительно увеличить адгезию за счет активации поверхности и ионного перемешивания [44]. В этой связи представляется перспективной комбинация магнетронного распыления с ассистирующим ионным источником, что позволяет совместить высокие скорости нанесения с ионной бомбардировкой подложки из независимого ионного источника. Так называемый метод ионно-ассистированного магнетронного распыления (*ion-beam assisted magnetron* или *IBAM*) позволяет наносить пленки с высокими скоростями и независимо управлять свойствами наносимых слоев за счет одновременной дополнительной ионной бомбардировки растущей пленки ионами с энергией порядка 100 эВ из торцевого холловского ускорителя (ТХУ) или до 1000 эВ при использовании холловских или сеточных ионных источников [45, 46]. При этом возможно обеспечивать режимы ионного ассистирования независимо от режимов МРС,

контролировать состав, энергию, а также угол падения бомбардирующих подложку ионов.

Основной проблемой реализации метода ИВАМ является различие в диапазонах рабочих давлений магнетронных распылительных систем и ионных источников. Максимальное рабочее давление ионных источников с замкнутым дрейфом электронов (ускорителя с анодным слоем или торцевого холловского ускорителя) обычно не превышает 0.06 Па (рис. 2.17). При более высоких давлениях, даже при больших скоростях откачки, разряд ионных источников переходит из вакуумного в интенсивный режим, что сопровождается резким снижением напряжения разряда, ионного тока и появлением неустойчивости генерации разряда [47]. Для эффективной реализации метода ИВАМ необходимо обеспечить некоторое перекрытие диапазонов рабочих давлений ионно-плазменных устройств за счет снижения минимального рабочего давления МРС до уровня 0.02 – 0.04 Па. Как отмечено выше, при таких давлениях инициализация разряда традиционных магнетронов весьма затруднительна. Однако такие рабочие давления обеспечивают высоковакуумные МРС с дополнительным соленоидом.

Система ионно-ассистированного магнетронного распыления реализована с использованием ионного источника на основе торцевого холловского ускорителя \varnothing 140 мм и магнетронной распылительной системы с дополнительным соленоидом MAG-100. Схема и внешний вид экспериментальной установки приведены на рис. 2.18. В качестве мишени магнетрона использовались Ti диски \varnothing 100 мм и толщиной 5 мм. Для питания магнетронной распылительной системы использовался источник питания мощностью 5.0 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. Особенностью данного ионного источника являлось использование в качестве источника магнитного поля соленоида. Применение соленоида позволило изменять индукцию и направление магнитного поля в разрядной зоне ионного источника. Питание соленоида ТХУ осуществлялось от DC блока питания (0 – 50 В, 0 – 5.0 А). Питание анодного напряжения ТХУ осуществлялось от DC блока питания (0 – 250 В, 0 – 5.0 А). Для компенсации объемного заряда и поддержания разряда ионного источника был использован вольфрамовый накальный катод компенсатор (W нить \varnothing 0.8 мм). Питание компенсатора осуществлялось от DC источника питания, который обеспечивал ток до 25.0 А.

Подложкодержатель располагался на расстоянии 18 см от поверхности мишени магнетрона.

Исследованы четыре конфигурации взаимного размещения МРС и ТХУ, которые представлены на рис. 2.19. В данных конфигурациях использовалось два соленоида, изменялся угол наклона ионного источника и расстояние между ионным источником и магнетроном.

В ходе экспериментов камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па. Рабочий газ Ag подавался в газораспределительную систему ТХУ. Поток Ag изменялся от 3 до 16 мл/мин при давлении в камере 0.035 – 0.1 Па. Первоначально включался ионный источник с накальным компенсатором. Ток соленоида ионного источника и ток накального компенсатора во всех экспериментах были постоянными и составляли $I_{cis} = 1.5$ А, $I_f = 32$ А соответственно. После этого устанавливался ток разряда ионного источника (ток анода ТХУ) $I_{dis} = 2.0$ А или 4.0 А (режим стабилизации напряжения разряда) и фиксировалось напряжение разряда. Затем ионный источник выключался, и при том же потоке рабочего газа включалась магнетронная распылительная система. Устанавливался ток разряда магнетрона $I_t = 1.0$ А, 2.0 А или 4.0 А (режим стабилизации тока разряда). Затем включался ионный источник. Устанавливалось напряжение разряда ионного источника равное напряжению разряда при работе без магнетрона.

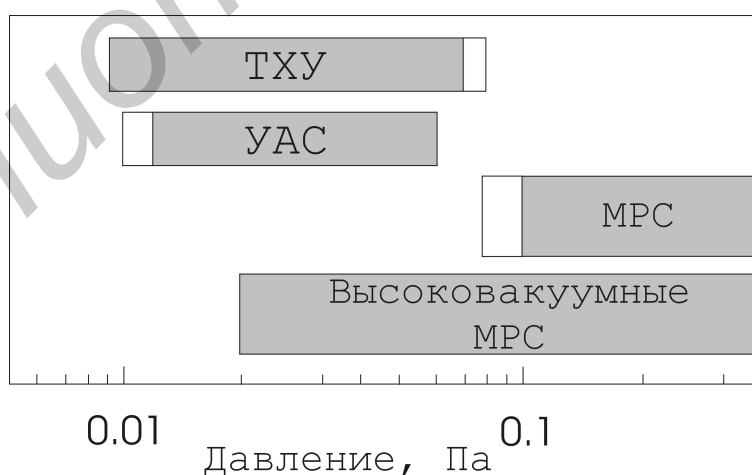


Рис. 2.17 Диапазоны рабочих давлений магнетронных распылительных систем и ионных источников: ТХУ – торцевой холловский ускоритель, УАС – холловский ионный источник

На рис. 2.20 представлены ВАХ ионного источника для различных конфигураций системы ионный источник – магнетронная распылительная система. ВАХ получены при следующих режимах: напряжение и ток разряда магнетрона $U_t = 500$ В, $I_t = 3.0$ А, для конфигураций *a*, *b* $Q_{Ar} = 50$ мл/мин, $I_c = 0.2$ А, для конфигураций *c*, *d* $Q_{Ar} = 60$ мл/мин, $I_c = 0.5$ А, (Ar подавался в газораспределительную систему магнетрона). Ток соленоида ионного источника во всех экспериментах был постоянным и составлял 0.5 А.

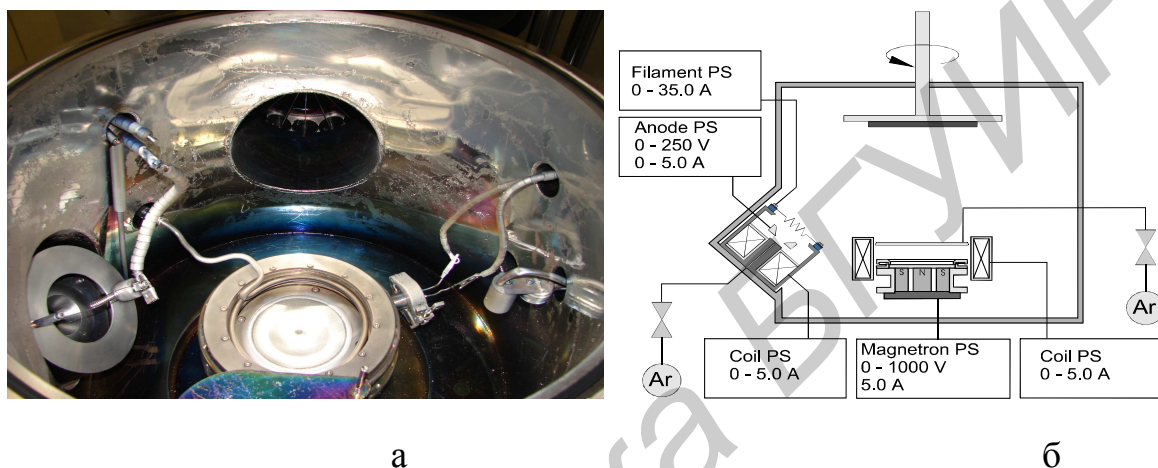


Рис. 2.18 Внешний вид (*a*) и схема экспериментальной установки (*б*) для исследования метода IBAM

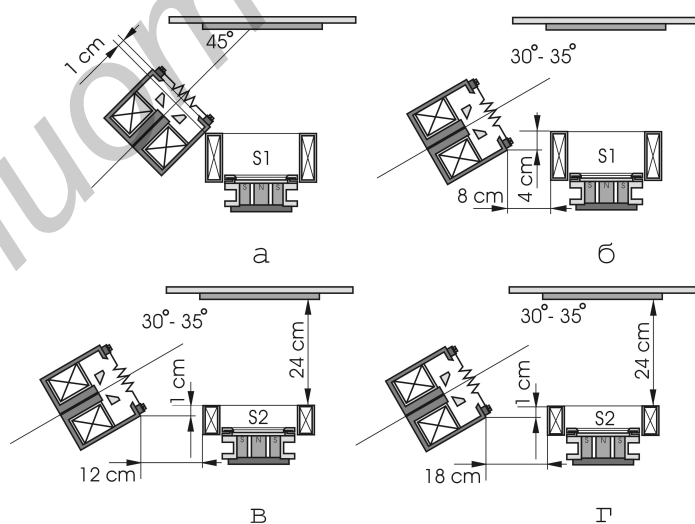


Рис. 2.19 – Конфигурации взаимного размещения магнетронной распылительной системы и ионного источника: в конфигурациях (*a*) и (*б*) использовался соленоид S1, (*в*) и (*г*) – соленоид S2

Отмечено, что в режиме ИВАМ магнетронная распылительная система и ионный источник оказывали взаимное влияние на параметры разрядов. При включении ТХУ за счет дополнительной ионизации рабочего газа происходила интенсификация разряда магнетрона, и минимальное давление возникновения разряда магнетрона снижалось до 0.044 Па (см. рис. 2.8, кривая б), что невозможно было достичь без ионного источника ($p_{min} = 0.058$ Па) [48-50]. Кроме того, магнетрон работал в более широком диапазоне токов дополнительного соленоида. Как видно из рис. 2.20 разрядные характеристики ионного источника практически не зависели от положения и расстояния от ионного источника от магнетрона и типа дополнительного соленоида магнетрона. Рабочие режимы всей системы не зависели от полярности включения соленоида МРС. Также не наблюдались эффекты замкнутой области (*closed field*), характерные для дуальных магнетронов [6]. Следует отметить, что ионный источник устойчиво работал без подачи в него рабочего газа т.е. когда газ подавался только в газораспределительную систему магнетрона. При увеличении потока рабочего газа, подаваемого в ионный источник, ВАХ ТХУ незначительно смещалась в сторону увеличения разрядного тока при постоянном напряжении. При возникновении разряда магнетрона ток разряда ТХУ увеличивался по сравнению с работой с накальным компенсатором (рис. 2.21).

Особо следует отметить, что при включении разряда магнетрона происходила частичная или полная нейтрализация ионного пучка, генерируемого ТХУ, т.е. при определенных режимах МРС ионный источник работал в безнакальном режиме. В данном случае разряд магнетрона являлся источником электронов, необходимых для поддержания разряда и компенсации ионного пучка ТХУ. Максимальный ток разряда ионного источника, при котором сохранялось условие скомпенсированности разряда, немного превышал ток разряда магнетрона и зависел от несбалансированности магнитной системы и тока разряда магнетрона. При этом при постоянном токе разряда магнетрона максимальный ток разряда ионного источника увеличивался при увеличении потока газа, подаваемого в ионный источник. При превышении максимального тока разряда магнетрона появлялись эффекты нескомпенсированности разряда ионного источника, которые проявлялись в виде точечных разрядов на поверхности подложки и стенках камеры. После выключения накального компенсатора ток разряда ионного источника немного уменьшался, но на всех режимах практически равнялся току разряда магнетрона.

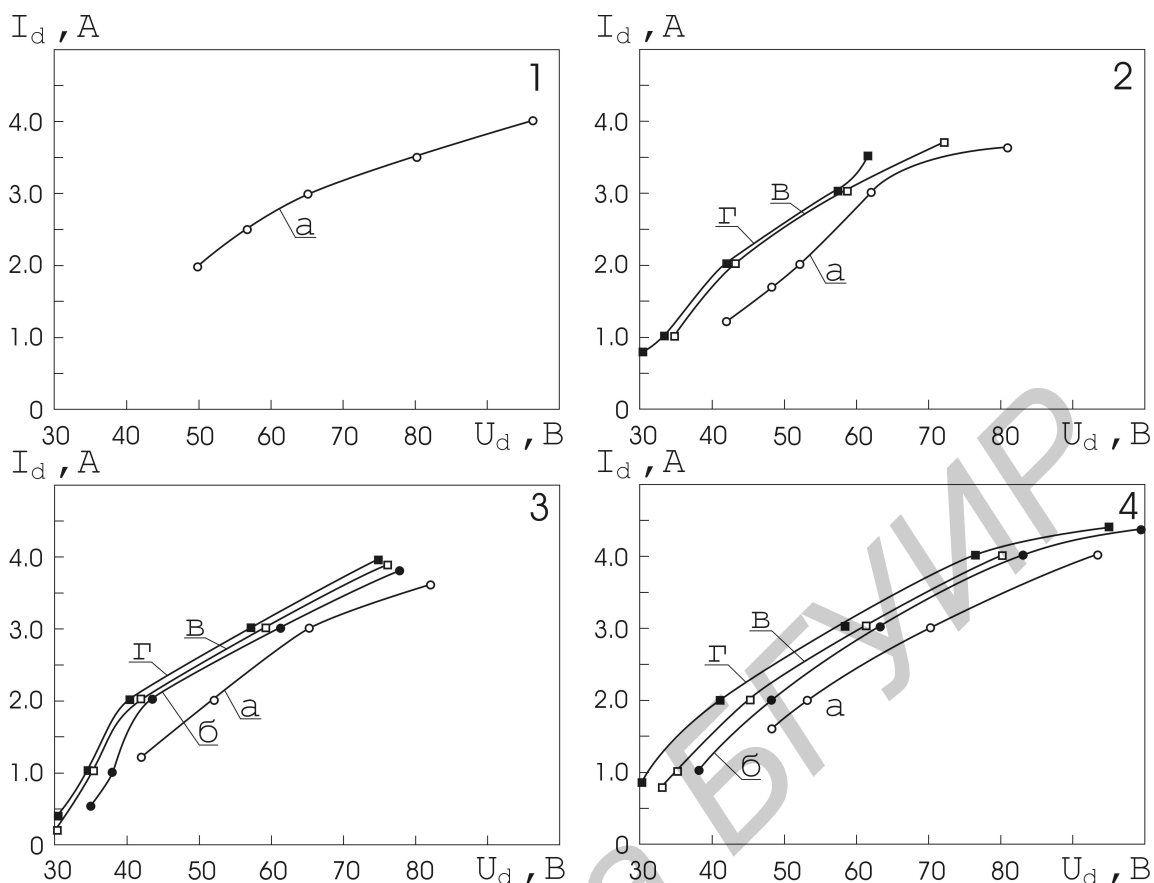


Рис. 2.20 ВАХ ТХУ для конфигураций 1 – 4 системы ионный источник – магнетронная распылительная система при различном потоке рабочего газа, подаваемого в ионный источник: *a* – 0 мл/мин, *б* – 10 мл/мин, *в* – 20 мл/мин, *г* – 30 мл/мин

Исследованы разрядные характеристики ТХУ при использовании в качестве источника электронов магнетронного разряда и зависимости максимального тока разряда ТХУ, при котором обеспечивается условие скомпенсированности разряда. Получены зависимости изменения тока разряда ионного источника от расхода рабочего газа, тока разряда магнетрона и тока дополнительного соленоида магнетрона. На рис. 2.22 представлены зависимости тока разряда ионного источника от тока дополнительного соленоида магнетрона при различном токе разряда магнетрона и потоке газа. Максимум тока разряда ионного источника при токе дополнительного соленоида магнетрона $I_{cmag} = -1.5 \div -2.0$ А. Как отмечено выше, при данном токе дополнительного соленоида мы имеем сбалансированную конфигурацию магнитного поля магнетрона. То есть наиболее эффективная нейтрализация ионного пучка ТХУ обеспечивалась при сбалансированной конфигурации магнитного поля магнетрона.

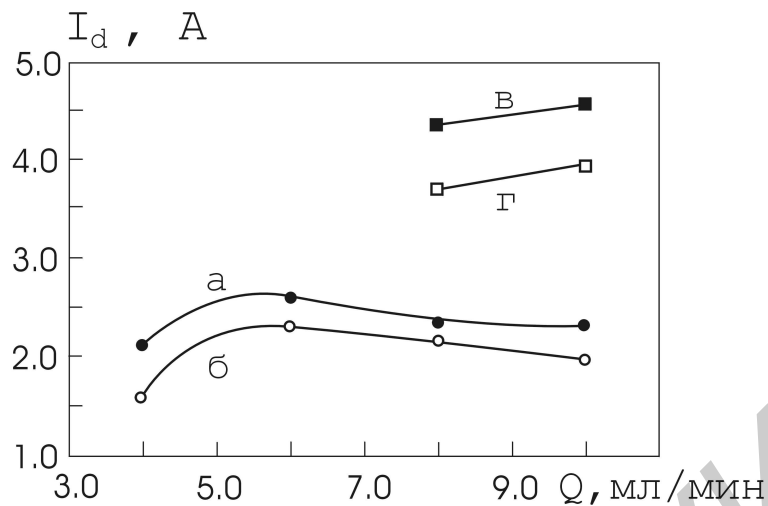


Рис. 2.21 Зависимость тока разряда ионного источника от потока рабочего газа Ar при различном токе разряда магнетрона: (а) и (б) $I_t = 2.0$ А, (в) и (г) $I_t = 4.0$ А (кривые а и в – при работе с накальным компенсатором и магнетроном, б и г – при работе с магнетроном)

На рис. 2.23 б представлена зависимость напряжения разряда магнетрона от тока дополнительного соленоида при совместной работе с ионным источником в безнакальном режиме. Характеристики разряда магнетрона практически не изменились по сравнению с работой магнетрона без ионного источника (см. рис. 2.23 а). Однако при наличии разряда ионного источника магнетрон работал в более широком диапазоне токов дополнительного соленоида.

Отсутствие накального нейтрализатора имеет несколько важных преимуществ. Во-первых, катод нейтрализатора является одним из наименее надежных компонентов систем ионно-ассистированного нанесения. Его отсутствие значительно увеличивает надежность системы. При этом стоимость устройства уменьшается за счет отсутствия сильноточного источника питания нейтрализатора. Во-вторых, катод нейтрализатора ограничивает время между техническим обслуживанием системы. Ресурс накальных катодов составляет десятки часов, но резко сокращается при использовании химически активных газов [51]. Отсутствие катода нейтрализатора может иметь большое значение в вакуумных системах конвейерного типа, где обычно время между техническим обслуживанием должно быть как можно большим. В-третьих, отсутствие накального нейтрализатора позволяет значительно снизить тепловое воздействие на

подложку. Это особенно важно при нанесении тонких пленок на полимерные подложки.

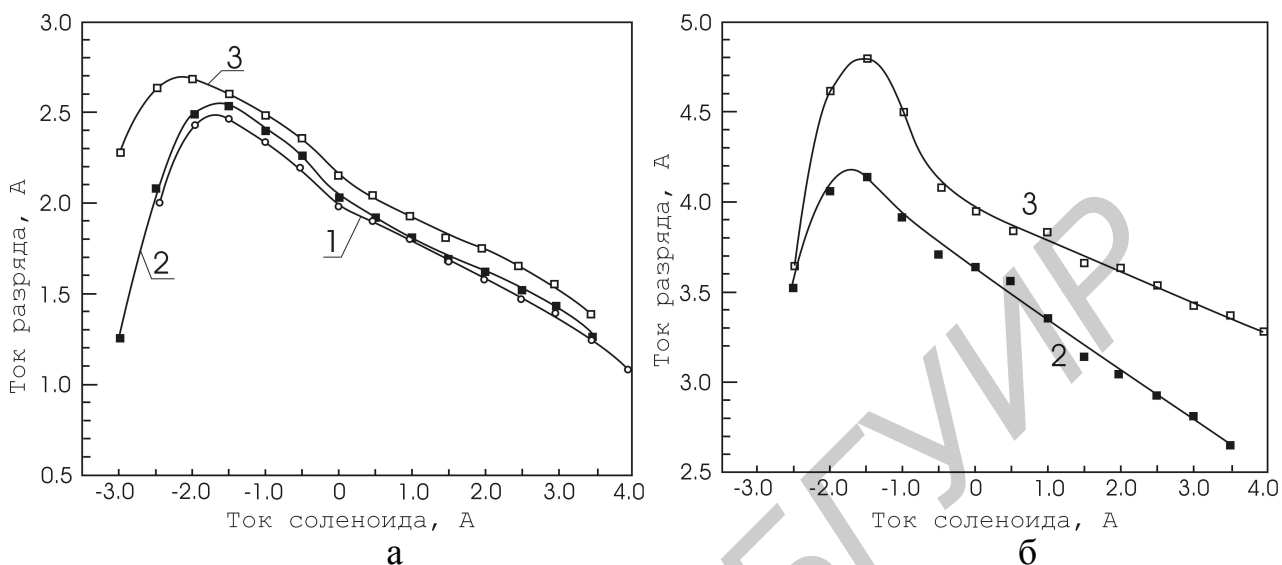


Рис. 2.22 Зависимость тока разряда ионного источника от тока дополнительного соленоида магнетрона при тока разряда магнетрона $I_t = 2.0$ А (а) $I_t = 4.0$ А (б) при различном потоке рабочего газа Ar: 1 – 6.0 мл/мин, 2 – 8.0 мл/мин, 3 – 10.0 мл/мин

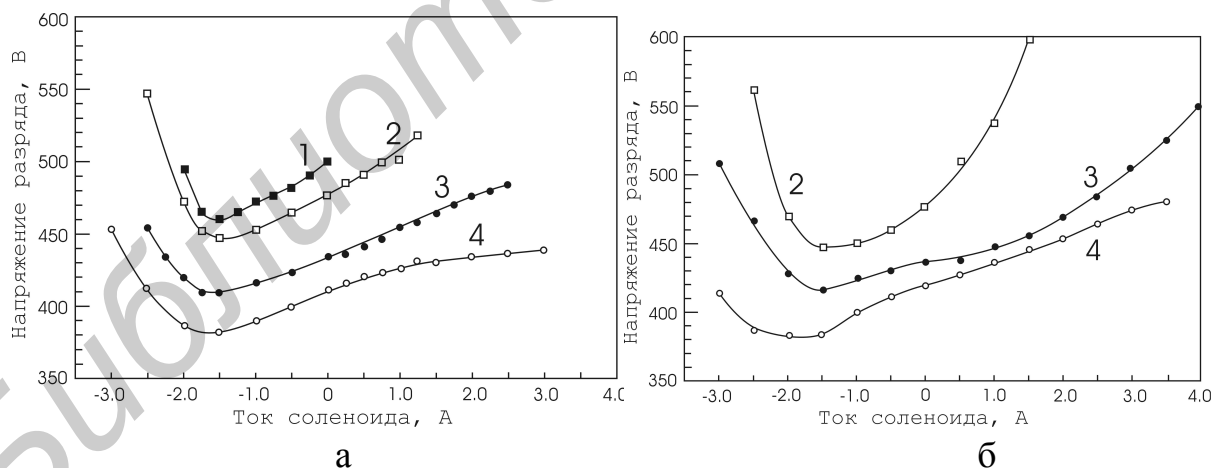


Рис. 2.23 Зависимость напряжения разряда магнетрона от тока дополнительного соленоида при работе магнетрона MAG-100 без (а) и совместно с ионным источником (б) при различном потоке рабочего газа: 1 – 5.5 мл/мин, 2 – 6.0 мл/мин, 3 – 8.0 мл/мин, 4 – 10.0 мл/мин. Ток разряда магнетрона $I_t = 2.0$ А

Рассмотрим механизм взаимодействия разрядов ионного источника и магнетрона (рис. 2.24). Как известно в торцевых холловских ускорителях основным механизмом генерации ионов является ударная ионизация. Количество образующихся в разряде электронов равно количеству образующихся ионов

$$I_{i1} = I_{e1}. \quad (2.14)$$

Для поддержания процесса плазмообразования и компенсации объемного заряда ТХУ необходим мощный источник электронов. Разряд ионного источника не может существовать самостоятельно без дополнительной инжекции электронов в разряд I_{e2} . Дополнительная инжекция электронов чаще всего обеспечивается накальным или плазменным источником электронов (нейтрализатором). Ток разряда ионного источника складывается из тока электронов из разряда и нейтрализатора

$$I_{d1} = I_{e1} + I_{e2}. \quad (2.15)$$

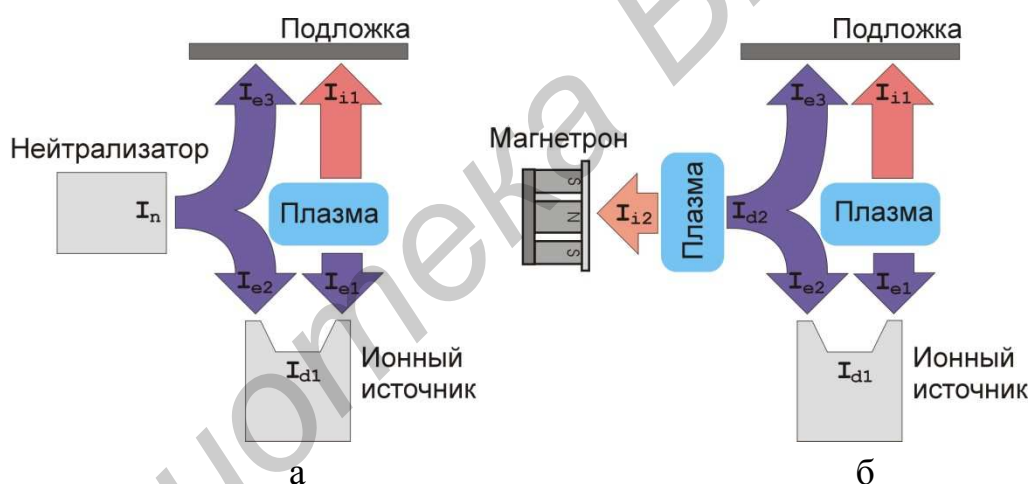


Рис. 2.24 Баланс электронных и ионных токов при работе торцевого холловского ускорителя с накальным или плазменным нейтрализатором (а) и системы ионно-ассистированного магнетронного распыления (б)

Поток электронов, генерируемый нейтрализатором, также используется для компенсации объемного заряда, создаваемого ионным пучком. При этом в режиме скомпенсированности разряда должно соблюдаться условие квазинейтральности плазмы

$$n_e v_e = n_i v_i, \quad (2.16)$$

где n_e и n_i – концентрация электронов и ионов соответственно, v_e – скорость электронов, v_i – скорость ионов. В условиях скомпенсированности заряда на

заземленной подложке $U_{sb} = 0$ ток ионов должен быть равен току электронов (идеальная компенсация):

$$I_{i1} = I_{e3}. \quad (2.17)$$

В случае изолированной подложки на поверхности подложки создаются условия для "принудительной" компенсации, т.е. на подложке образуется положительный или отрицательный потенциал, который тормозит один из типов зарядов, обеспечивая условие (2.17). В случае нескомпенсированности ионного пучка на поверхности подложки и стенках камеры возникают точечные разряды, обеспечивающие электронами ионный пучок.

Таким образом, нейтрализатор должен обеспечивать электронный ток для компенсации объемного заряда и поддержания процесса плазмообразования

$$I_n = I_{e2} + I_{e3} \quad (2.18)$$

Из выражения (2.15) следует, что $I_{e2} = I_d - I_{i1}$, а

$$I_n = I_d. \quad (2.19)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что для работы ионного источника в режиме скомпенсированности разряда, ток нейтрализации должен быть равен или больше тока разряда ионного источника. В системе ионно-ассистированного магнетронного распыления таким источником электронов является разряд магнетрона. Электронный ток магнетрона равен току разряда магнетрона

$$I_{em} = I_{d2} = I_i(1 + \gamma + \mu) \quad (2.20)$$

где I_{em} – электронный ток магнетрона, I_{d2} – ток разряда магнетрона, I_i – ионный ток мишени, γ – коэффициент ионно-электронной эмиссии, μ – коэффициент фотоэлектронной эмиссии.

Таким образом, предложенный метод ионно-ассистированного магнетронного распыления обеспечивает с одной стороны высокие скорости распыления, а с другой – дает возможность независимо управлять структурно-фазовыми и адгезионными свойствами путем использования дополнительной ионной бомбардировки. В данной системе магнетрон используется не только как источник распыленного материала, но и как источник электронов для поддержания разряда и компенсации пространственного заряда ионного пучка ТХУ. При этом ТХУ может функционировать в безнакальном режиме. Отсутствие накального нейтрализатора позволяет существенно расширить возможности

использования данной системы, повысить ее надежность и значительно снизить тепловое воздействие на подложку. Важным преимуществом системы ИВАМ является возможность разделения зон распыления материала мишени и взаимодействия нанесенного материала с ионным потоком. Это особенно важно для проведения процессов реактивного нанесения тонких пленок методом ИВАМ. В данном методе можно обеспечить распыление материала мишени в среде инертного газа (Ar), а взаимодействие распыленного потока с реактивным газом – за счет ионной бомбардировки ионами реактивного газа.

Список литературы к главе 2

1. Materials surface processing by directed energy techniques / Edited by Y. Pauleau. – Elsevier ltd, 2006. – 722 p.
2. Thornton, J.A. Ann. Rev. Mater. Sci. – 1997. – V. 7. – P. 239.
3. Musil, J. Low-pressure magnetron sputtering / Vacuum. – 1998. – V. 50, № 3 – 4. – P. 363–372.
4. Svadkovski, I.V. Low pressure unbalanced magnetron and ion beam assisted magnetron sputtering / Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // II international symposium NEET' 2001 (New electrical and electronic technologies and their industrial implementation), Kazimierz Dolny, Poland, February, 14 – 17, 2001. – Poland, 2001. – P. 217 – 221.
5. Kelly, P.J. Magnetron sputtering: a recent developments and applications / Kelly P.J., Arnell R.D. // Vacuum. – 2000. – V. 56. – P. 159 – 172.
6. Kelly, P.J. The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system / Kelly P.J., Arnell R.D. // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V. 108 – 109. – P. 317 – 322.
7. Thin film materials technology : sputtering of compound materials / Edited by Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi. – William Andrew, Inc, 2004. – 531 p.
8. Плазменные ускорители / под ред. Л.А. Арцимовича. – М. : Машиностроение, 1973. – 312 с.
9. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства материалов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1970. – 148 с.
10. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы. / Данилин Б.С., Сычкин В.К. – М. : Радио и связь, 1982. – 72 с.

11. Kelkar, U.M. et al. / Kelkar U.M., Gordon M.H., Roe L.A. // *J. Vac. Sci. Technol.* – A. – 1999. – V. 17, № 1. – P. 125 – 132.
12. Pekker, L. Plasma chemistry model of DC magnetron reactive sputtering in Ar-O₂ gas mixture // *Thin Solid Films.* – 1998. – V. 312. – P. 341 – 347.
13. Deposition technologies for films and coatings : developments and applications Materials science and process technology series. Rointan Framroze, Bunshah : Noyes Publications, 1982. – 585 p.
14. Жданов, С.К. Основы физических процессов в плазме и плазменных установках / Жданов С.К., Курнаев В.А., Романовский М.К. – М : МИФИ, 2000. – 184 с.
15. Данилин, Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М. : Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
16. Seino, T. 650 mm ×830 mm area sputtering deposition using a separated magnet system / Seino T., Sato T., Kamei M. // *Vacuum.* – 2000. – V. 59. – P. 431 – 436.
17. Shidoji, E. Influence of gas pressure and magnetic field upon dc magnetron discharge / Shidoji E., Ness K., Makabe T. // *Vacuum.* – 2001. – V. 60. – P. 299 – 306.
18. Miura, T. Theory on high-vacuum planar magnetron discharge incorporating the effect of escaping electrons / Miura T. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 39. – P. 4890 – 4894.
19. Kadlec, S. Low pressure magnetron sputtering and selfsputtering discharges / Kadlec S., Musil J. // *Vacuum.* – 1996. – V. 47. – P. 299 – 311.
20. Ido, S. Measurements of plasma controlled by compressed magnetic field magnetron sputtering technique / Ido S., Nakamuta K. // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32, № 5A. – P. 2112 – 2115.
21. Svadkovski, I.V. Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems / Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // *Vacuum.* – 2003. – V. 68, № 4. – P. 283 – 290.
22. Golosov, D.A. Characteristics of unbalanced magnetron sputtering systems / Golosov D.A., Svadkovskii I.V., Zavadskii S.M. // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* – 2002. – № 6. – P. 56 – 64.
23. Ryuta, Ai Magnetron sputtering cathode with confined magnetic flux / Ryuta Ai, Kiyotaka Wasa, Yoko Ichikawa // *Vacuum.* – 2000. – V. 59. – P. 466 – 471.
24. Голосов, Д.А. Исследование характеристик магнетронных распылительных систем несбалансированного типа / Голосов Д.А.,

- Свадковский И.В., Завадский С.М. // Электронная обработка материалов. – 2002. – № 6. – С. 66 – 74.
25. Голосов, Д.А. Низковакуумный режим работы магнетронных распылительных систем / Голосов Д.А., Свадковский И.В., Завадский С.М. // Материалы 6-ой междунар. конфер. по модификации материалов пучками частиц и плазменными потоками, Томск, Россия, 23 – 28 сент. 2002 г. – С. 148 – 150.
26. Bates, R.I. Deposition of highly supersaturated metastable aluminium-molybdenum alloys by closed field unbalanced magnetron sputtering / Bates R.I., Abu-Zeid O.A. // Vacuum. – 1996. – V. 47, № 2. – P. 107 – 111.
27. Kelly, P.J. The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system / Kelly P.J., Arnell R.D. // Surf. Coat. Technol. – 1998. – V. 108 – 109. – P. 317 – 322.
28. Bradley, J.W. Modifying the electrical characteristics of magnetron sputtering sources using hollow cathode structured targets / Bradley J.W., Cecconello M. // Vacuum. – 1998. – V. 49. – P. 315 – 329.
29. Musil, J. Pound magnetron with grooved target / Musil J., Leipner I., Vleck J. // Contributed paper at 7th Joint vacuum conference. Hungary, 26 – 29 May, 1997.
30. Cuomo, J.J. Hollow cathode-enhanced magnetron sputtering / Cuomo J.J., Rossnagel S.M. // J. Vac. Sci. Technol. – A. – 1986. – V. 4, № 3. – P. 393 – 396.
31. Musil, J. Planar magnetron sputtering discharge enhanced with radio frequency or microwave magnetoactive plasma / Musil J., Mišina M., Novorka D. // J. Vac. Sci. Technol. – A. – 1997. – V. 15, № 4. – P. 1999 – 2006.
32. Семенов, А.П. Снижение давления зажигания аномального тлеющего разряда в магнетроне при облучении катода магнетрона ионным пучком / Семенов А.П., Семенова И.А. // ПТЭ. – 2009, № 1. – С. 110 – 114.
33. Жуков, В.В. Распыление мишени при ассистировании магнетронного разряда ионным пучком / Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. // Изв. Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307, № 7. – С. 40 – 45.
34. Жуков, В.В. Распыление мишени магнетронного диода в присутствии внешнего ионного пучка / Жуков В.В., Кривобоков В.П., Янин С.Н. // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 61 – 66.
35. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы. / Данилин Б.С., Сычкин В.К. – М. : Радио и связь, 1982.
36. Белянин, А.Ф. ПТЭ / Белянин А.Ф., Пащенко П.В., Семенов А.П. – 1991, № 3. – С. 220.

37. Семенов, А.П. ПТЭ / Семенов А.П., Батуев Б-Ш.Ч. // – 1991, № 5. – С. 192.
38. Семенов, А.П. Пучки распыляющих ионов : получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского научного центра СО РАН, 1999.
39. Семенов А.П., Батуев Б-Ш.Ч. // А.С. 1832134 С23 С 14/35 РФ // БИ 1993. № 29. – С. 26.
40. Белянин, А.Ф. ПТЭ / Белянин А.Ф., Семенов А.П. // ПТЭ. – 1995, № 4. – С. 185.
41. Wang, Z. Hollow cathode magnetron / Wang Z., Cohen S. // J. Vac. Sci. Technol. – A. – 1999. – V. 17, № 1. – P. 77 – 82.
42. Musil J. Low-pressure magnetron sputtering // Vacuum. – 1998. – V. 50, № 3 – 4. – P. 363 – 372.
43. Kadlec, S. Low pressure magnetron sputtering and selfsputtering discharges / Kadlec S., Musil J // Vacuum. – 1996. – V. 47. – P. 299 – 311.
44. Arnell, R.D. Recent advances in magnetron sputtering / Arnell R.D., Kelly P.J. // Surface and Coatings Technology. – 1999. – V. 112. – P. 170 – 176.
45. Svadkovski, I.V. Low pressure unbalanced magnetron and ion beam assisted magnetron sputtering / Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // II international symposium of New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation NEET' 2001. – Kazimierz Dolny, Poland, February, 14 – 17, 2001. – P. 217 – 221.
46. Svadkovski, I.V. Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems / Svadkovski I.V., Golosov D.A., Zavatskiy S.M. // Vacuum. – 2002. – V. 68, № 4. – P. 283 – 290.
47. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий : Монография / Под ред. А.П. Достанко. – Мн.: Беспринт, 2002. – 214 с.
48. Golosov, D.A. Deposition of multilayered reflecting structures by hybrid methods of reactive ion-beam and magnetron sputtering / Golosov D.A., Svadkovski I.V., Zavadskiy S.M. // The 1st International Symposium on Hybrid Materials and Processing HyMap. – Busan, Korea, 2008 October 27 – 29. – 2008. – P. 99.
49. Svadkovski, I.V. Low-pressure ion beam assisted magnetron sputtering / Svadkovski I.V., Eungsun Byon, Gun-Hwan Lee, Golosov D.A., Sang-Jo Jeon, Young-Shin Kim // Interfinish 2008 17-th World congress & Exposition. – Busan, Korea, June 16 – 19 2008. – P. GO – 27.

50. Голосов, Д.А. Ионно-ассистированное магнетронное распыление / Голосов Д.А., Свадковский И.В., Завадский С.М // Материалы 7-ой Международной конференции “Взаимодействие излучения с твердым телом”, Минск, Беларусь 26 – 28 сент. 2007 г. – Минск : Издательский центр БГУ, 2007. – С. 356 – 358.

51. Маишев Ю.П. // Микроэлектроника. – 1977, № 3, С. 31 – 36.

Библиотека БГУИР

Глава 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ПРОЦЕССЫ СВЧ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

3.1 СВЧ плазмотроны низкотемпературной неравновесной плазмы

В последнее время значительно возрос интерес к проблеме повышения эффективности обработки материалов при помощи микроволновых технологий. Достоинства СВЧ диапазона обуславливаются возможностью создания конструкций разрядного устройства для получения плазмы с очень широким спектром параметров. Технические приемы, которые используются для получения СВЧ плазмы, свойственны именно СВЧ диапазону и, соответственно, отличны от применяемых при других частотах [1]. Это связано с тем, что длина волны соизмерима с размерами устройств и для конструирования СВЧ разрядных устройств используются системы с распределенными параметрами (волноводы, резонаторы и др.). Разрешенными для промышленного применения частотами являются 460, 915 МГц и 2,45 ГГц.

СВЧ разрядные устройства, служащие для получения низкотемпературной плазмы, получили название СВЧ плазмотронов. Техника СВЧ диапазона позволяет создавать разрядные устройства, обеспечивающие независимость мощности и частоты, генерируемых источником колебаний, от параметров плазмы. Выбирая определенный тип электромагнитной волны, характеризующейся определенным распределением полей по объему, можно создать плазмотрон, к.п.д. которого мало зависит от изменения параметров и объема плазмы.

Современные СВЧ плазмотроны работают в диапазоне давлений 10^{-2} – 10^5 Па объемной мощностью в интервале 1 – 10^4 Вт/см³ (последнее ограничено возможностями надежного получения СВЧ энергии) при напряженности электрического поля в разряде до 10^4 В/см. При этом температура тяжелых частиц меняется в интервале 500 – 6000 К, температура электронов достигает 30 000 К [2].

Важным фактором является и то, что при использовании больших импульсных СВЧ мощностей можно получить неравновесную плазму. Так как длительность импульса (0,1–1,0 мкс) намного меньше времени деионизации и распада плазменного образования, возможно получение при выборе паузы между импульсами, равной времени распада плазмы, неравновесную плазму при малой температуре газа.

Конструкцию СВЧ плазмотрона выбирают из условия хорошего

согласования его с генератором, причем оно должно быть обеспечено как до, так и после зажигания разряда. Это условие совместно с условием получения высокой удельной мощности в плазме определяет выбор типа возбужденной волны. Геометрия реактора и схемы согласования СВЧ генератора с нагрузкой заметно влияют на внутренние характеристики плазмы.

Однородность плазмы характеризуется пространственным распределением интенсивности поля в пределах заданной области пространства, в которой находится область плазмообразования, во многих случаях ограниченная элементами конструкции СВЧ плазмотрона. В области плазмообразования может иметь место интерференция, приводящая к образованию стоячих волн. В пучностях напряжения стоячей волны мощность легко может быть передана обрабатываемому объекту; в узлах стоячей волны передачи мощности обрабатываемому объекту не будет. Образующиеся в результате «горячие пятна» являются нежелательными, и пучность стоячей волны необходимо сдвигать путем «перемешивания» видов колебаний частотной модуляцией или уменьшенным частичным перекрытием стоячих волн. Таким образом, актуальными задачами являются, разработка методов эффективного возбуждения электромагнитных полей в СВЧ камерах, а также построение методов синтеза заданного равномерного распределения СВЧ энергии в области плазмообразования.

СВЧ плазмотроны отличаются широким разнообразием конструкций, базирующихся на использовании резонаторов, волноводов, антенн, вытягивающих электродов, служащих для достижения определенных целей, применении постоянных и переменных магнитных полей, разнесения разрядных областей и т.д.

Основным элементом генератора плазмы является устройство, позволяющее вводить электромагнитную энергию в разрядный объем. Этот узел определяет структуру электромагнитного поля, энергетическую эффективность устройства, широкополосность (зависимость свойств плазмы от частоты), уровни минимальной и максимальной мощности.

В СВЧ плазменной технике конструктивные элементы волноводных и коаксиальных трактов передачи энергии, предназначенные для излучения электромагнитной энергии или формирования определенной структуры либо конфигурации СВЧ поля в зоне плазмообразования, называют аппликаторами [3]. Аппликаторы могут быть различного конструктивного исполнения – в виде волноводов, различного вида излучателей, резонаторов, замедляющих структур и т.д.

Необходимо разграничивать понятия терминов «СВЧ плазмотрон» (или

эквивалентные ему названия СВЧ разрядная система, СВЧ разрядное устройство, генератор плазмы) и «устройство СВЧ плазменной обработки».

На рис. 3.1 представлена обобщенная структурная схема технических решений, определяемых этими терминами.

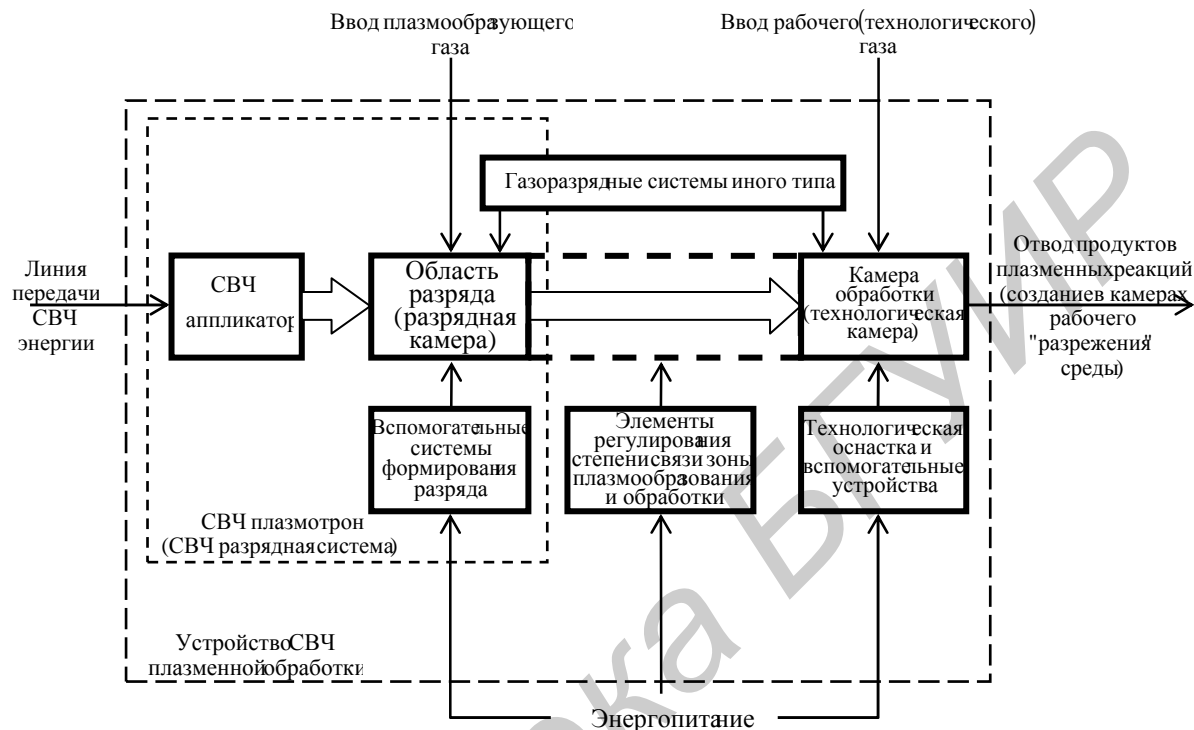


Рис. 3.1 Структурная схема СВЧ плазматрона и устройства СВЧ плазменной обработки

Представляется целесообразным термином «СВЧ плазматрон» обозначить устройство, служащее для возбуждения газового разряда с определенными физико-техническими характеристиками. В состав СВЧ плазматрона, кроме СВЧ аппликатора и разрядной камеры (в общем случае области разряда), могут входить вспомогательные системы и устройства, которые обеспечивают возбуждение СВЧ разряда в определенных режимах плазмообразования (магнитные системы, электростатические устройства, формователи газового потока, инициаторы разряда и др.) и газоразрядные системы иного, чем СВЧ типа, служащие для возбуждения специальных разрядов (комбинированных ВЧ и СВЧ, НЧ и СВЧ, постоянного тока и СВЧ и др.).

В устройстве для плазменной обработки область технологического воздействия (технологическая камера) может быть совмещена с областью разряда либо отделена от нее с применением специальных конструктивно-технических решений (перегородки-экраны, пространственное разделение,

разделение магнитными полями и др.). Характерным отличительным признаком устройства СВЧ плазменной обработки является наличие специальной технологической оснастки (подложкодержатель, устройство ввода сыпучих обрабатываемых материалов и др.).

К настоящему времени в технике газового разряда отсутствует сложившаяся системная классификационная характеристика СВЧ плазмотронов, что затрудняет разработку источников плазмы этого типа и выбор СВЧ плазменных источников для решения определенных производственно-технических задач.

Классификация и разделение СВЧ плазмотронов на группы производится по различным критериям. Так, например, в [4] предлагается деление СВЧ плазменных устройств на две группы: без использования магнитного поля и с использованием скрещенных электрического и постоянного магнитного полей. В [3] СВЧ разрядные системы подразделяются на закрытого типа (цилиндрические, волноводного типа при одномодовом, многомодовом когерентном и многомодовом некогерентном возбуждении); открытого типа с аппликатором в виде антенных излучателей различного конструктивного исполнения.

По способам введения электромагнитного поля в плазму в [5] различаются следующие типы СВЧ плазменных устройств: волноводные плазменные генераторы; объемные резонаторные плазменные генераторы; плазмотроны на поверхностных волнах; в пучке электромагнитного поля (в луче); генераторы СВЧ плазмы с магнитным удержанием.

Наиболее расширенная классификация конструкций плазмотронов СВЧ диапазона в соответствии с принципами, положенными в основу их работы, приведена в [6]. В этой работе СВЧ плазмотроны условно разделены на следующие группы: основанные на передающих линиях СВЧ; на основе резонаторов СВЧ; с использованием волн в плазме; с применением замедляющих структур; с распределенным в пространстве вводом энергии в плазму; в волновых пучках; с электродными СВЧ системами; с иницированными СВЧ разрядами; в СВЧ системах с внешними магнитными полями; с применением комбинаций полей СВЧ диапазона и других частот.

Нами предложена [7-9] классификация СВЧ плазмотронов (рис. 3.2), в основу которой положены признаки общности конструктивно-технических решений аппликаторов СВЧ поля, служащих для формирования СВЧ разряда. В соответствии с этой классификацией по признаку конструктивного исполнения аппликатора СВЧ плазмотроны могут быть условно разделены на электродные и безэлектродные.

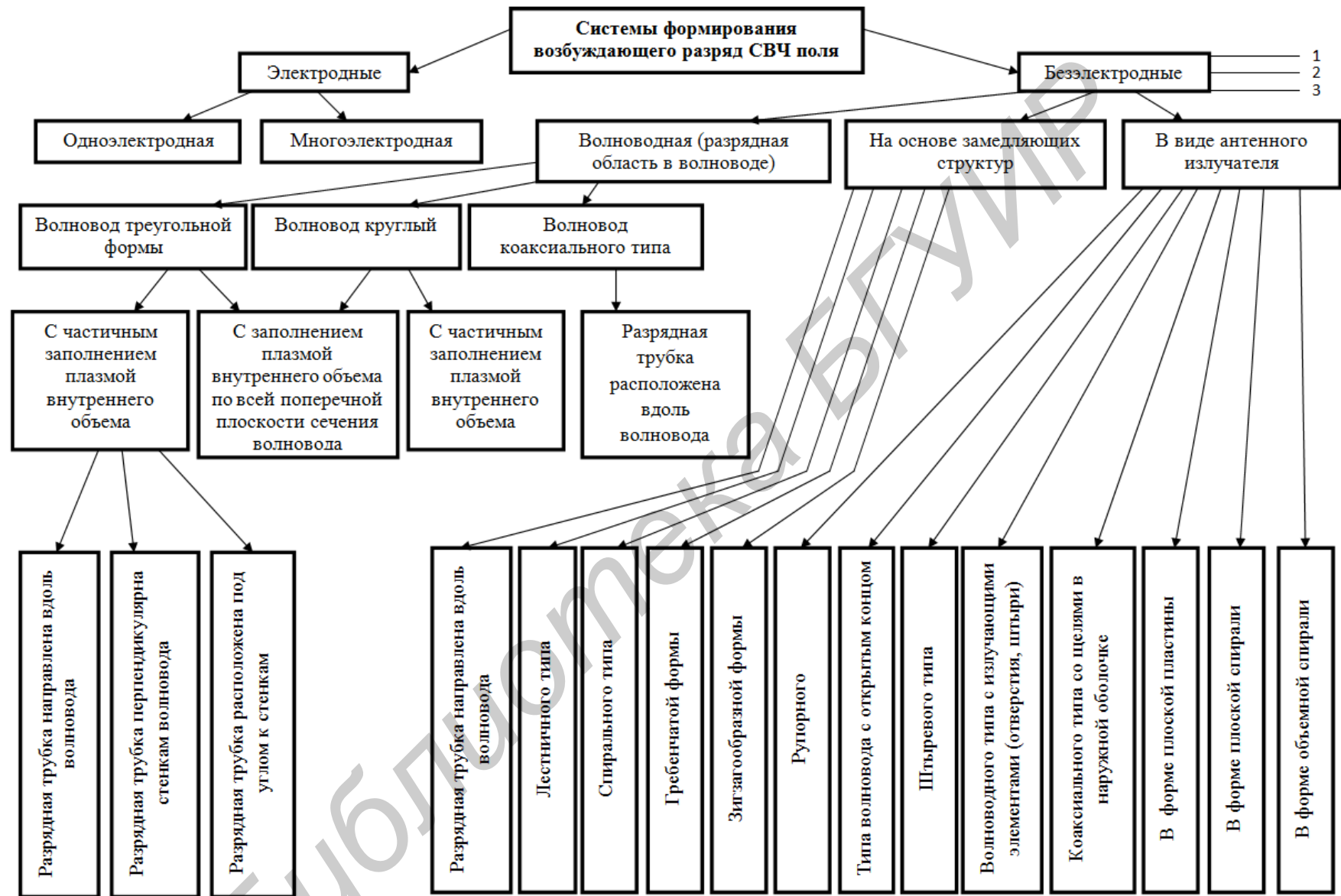
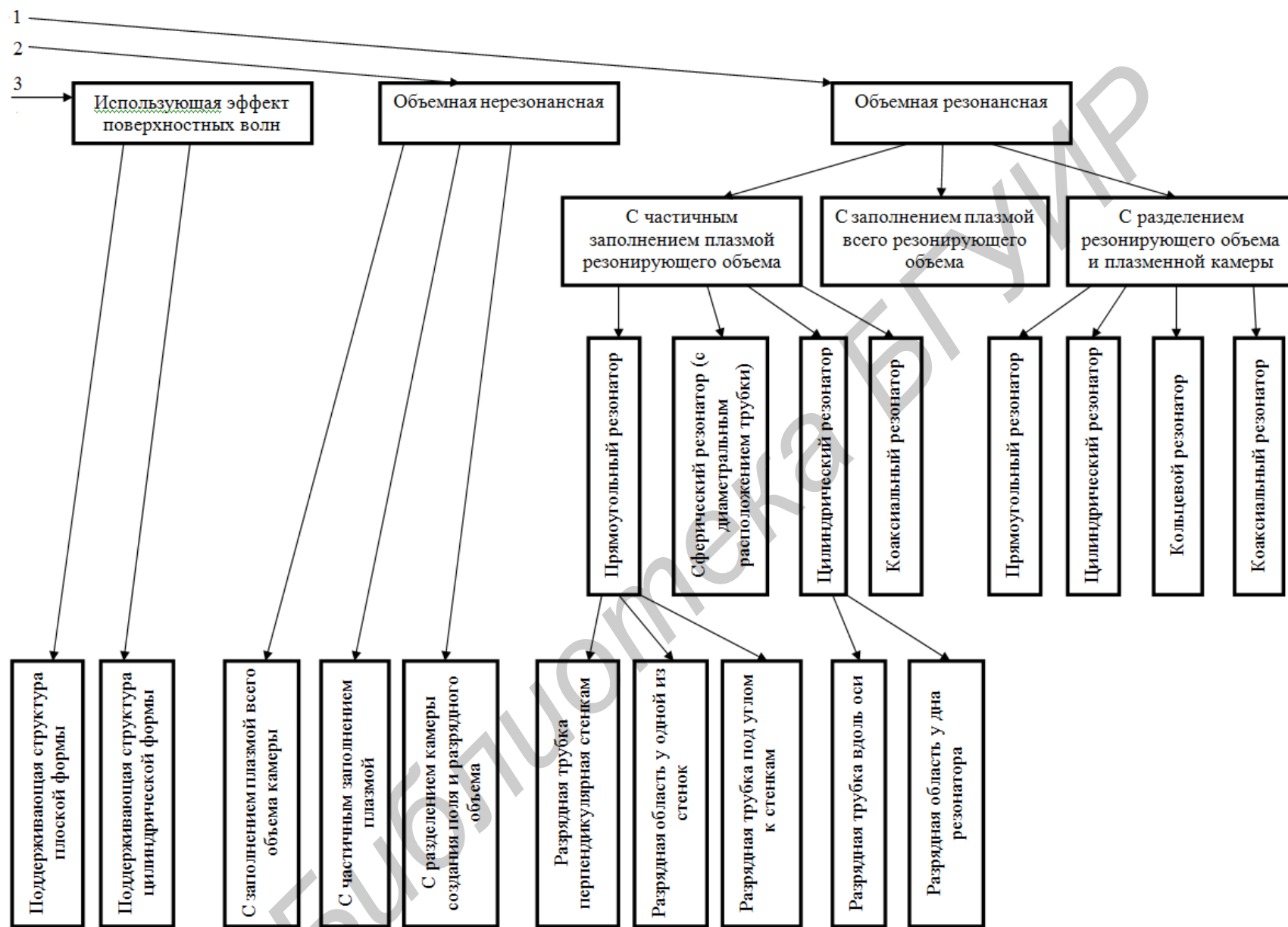


Рис. 3.2 – Классификационная структура СВЧ плазматронов для производства изделий электронной техники



Продолжение рис. 3.2

Аппликаторы электродного типа в свою очередь подразделяются на многоэлектродные и одноэлектродные (факельные). Особо необходимо отметить то, что в предлагаемой классификации к аппликаторам электродного типа относятся излучающие системы, конструктивные элементы которых выполнены в виде стержней или штырей, имеющих гальваническую связь с плазменной средой.

Безэлектродные аппликаторы могут быть следующих типов: волноводные, резонаторные, антенные, объемные нерезонансные, с замедляющими структурами и использующие эффект «поверхностных волн». Существенное преимущество этих аппликаторов перед электродными – отсутствие металлических электродов, способных загрязнять разрядную камеру, что может приводить к потере нужного атомарного продукта.

Кроме конструктивных особенностей СВЧ аппликатора, в классификационной схеме учтены местоположение и характерные по отношению к аппликатору размеры области плазмообразования.

В данную схему укладываются все известные к настоящему времени технические решения СВЧ плазмотронов, используемых в технологии производства изделий электронной техники.

Выбор того или иного типа СВЧ плазмотрона для решения определенной технической или технологической задачи производится с учетом следующих технических характеристик источников плазмы: стоимости; надежности; габаритов; ввода энергии; вида энергии; коэффициента полезного действия; пространственного распределения параметров плазмы (однородность); местоположения плазмы; размера плазменной области; диапазона регулирования параметров; быстродействия; безопасности.

3.2 Резонаторные СВЧ плазмотроны технологического назначения

В настоящее время развитие СВЧ газоразрядного оборудования технологического назначения, используемого на операциях неprecизионной обработки материалов микроэлектроники, обусловлено созданием технологических процессов, предусматривающих групповую обработку полупроводниковых пластин диаметром до 300 мм, что влечет за собой необходимость разработки конструктивных элементов реакционно-разрядных камер больших объемов и увеличение подводимой в зону обработки СВЧ мощности. Поэтому при конструировании таких СВЧ плазмотронов для промышленных целей, наряду с возможностью автоматизации управления режимами работы, необходимо учитывать следующие требования:

1. Возможность воспроизведения требуемых параметров низкотемпературной плазмы и обеспечения достаточного ресурса, делающего эксплуатацию СВЧ плазмотронов экономически оправданной.

2. Надежность в работе. Должны быть исключены как случаи внезапного отказа вследствие выхода из строя отдельных деталей и узлов (например, пробой волноводных элементов), так и случаи нерасчетного нарушения режима или полного погасания СВЧ плазмы, что может привести к браку технологической продукции, получаемой в цикле при проведении процесса СВЧ плазмохимической обработки материалов.

3. Возможность замены (как правило, наиболее дорогих и сложных) узлов. Такая замена не должна быть чрезмерно сложной и длительной.

4. Удобство эксплуатации, возможность быстрого запуска, доступность контроля электрических и технологических параметров и т.д.;

5. Удобство выполнения регламентных работ (возможность быстрой замены узлов, выработавших ресурс).

6. Обеспечение безопасности эксплуатации.

Выполнение указанных требований, предъявляемых к новому СВЧ плазмохимическому технологическому оборудованию с поперечным сечением реакционно-разрядной камеры порядка $500-2000 \text{ см}^2$ и объемом около 9000 см^3 , осуществляется за счет использования в его конструкции объемных резонаторов, одним из достоинств применения которых является возможность концентрации высокого уровня электромагнитной энергии при сравнительно малых значениях подводимой к разрядной области пробивной мощности в сравнении с системами нерезонаторного типа и ВЧ системами [10,11]).

В объемном резонаторе образуется стоячая или бегущая по замкнутому пути волна, амплитуда которой затухает при отсутствии подкачки энергии за время, много большее периода колебаний. В отличие от устройств с сосредоточенными параметрами типа колебательного контура или полуволнового отрезка длинной линии, в объемном резонаторе все размеры порядка или больше длины волны в среде, заполняющей резонатор [12 - 14]. Использование в промышленности разрешенной частоты генерации СВЧ энергии 2,45 ГГц с длиной волны 12,2 см позволяет проектировать резонаторы с большим поперечным сечением (в несколько раз превышающего длину волны), что дает возможность размещать внутри резонатора реакционно-разрядную камеру большого объема.

В СВЧ технике нашло применение сравнительно небольшое количество объемных резонаторов различных по форме. В качестве аппликаторов

резонаторного типа применяются прямоугольные (призматические) [15,16], цилиндрические [17] и другие типы резонаторов (рис. 3.3) [6].

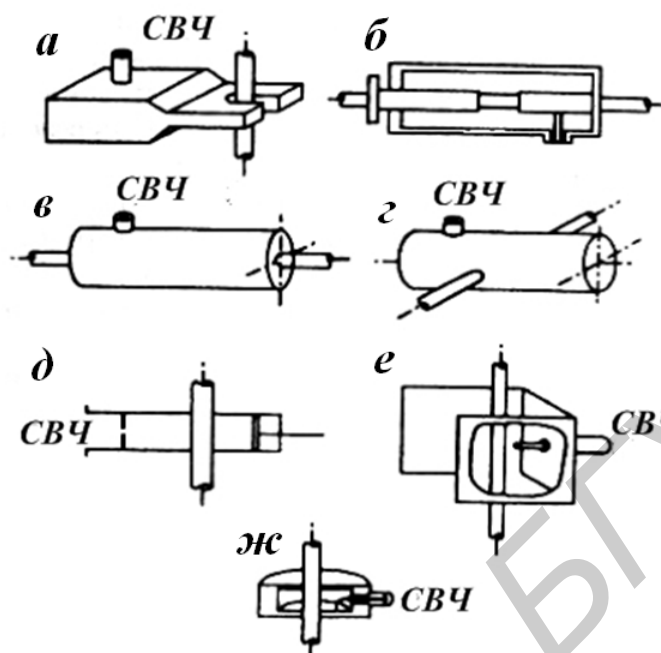


Рис. 3.3 – Резонаторные СВЧ плазмотроны:

- а – призматический резонатор; б – коаксиальный резонатор;
- в, г – цилиндрические резонаторы с различной ориентацией разрядных трубок; д – резонатор на базе прямоугольного волновода; е – открытый резонатор; ж – цилиндрический резонатор уменьшенной высоты

Наиболее широкое распространение получили цилиндрические резонаторы с круглой формой поперечного сечения, коаксиальные и прямоугольные резонаторы и построенные на их основе резонаторы сложной формы (рис. 3.4 и 3.5).

Недостатком коаксиальных резонаторов является сложность изготовления, недостаточная долговечность и надежность (при неправильной подстройке существует возможность пробоя стенок резонатора), слабая устойчивость к механическим воздействиям и др., что в ряде случаев ограничивает их использование в современном оборудовании.

Недостатком плазмотронов на базе цилиндрических резонаторов является малый объем возбуждаемой плазмы, так как для устойчивой работы плазмотрона необходимо, чтобы объем газового разряда был гораздо меньше объема резонатора [18].

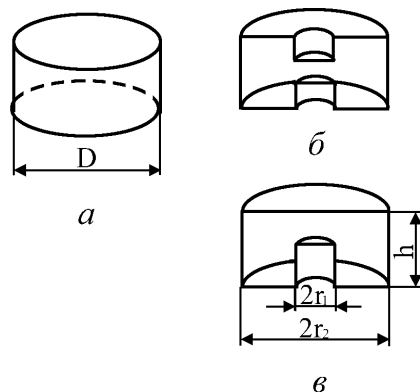


Рис. 3.4 – Виды объемных резонаторов:
 а – цилиндрический объемный резонатор;
 б, в – коаксиальный объемный резонатор

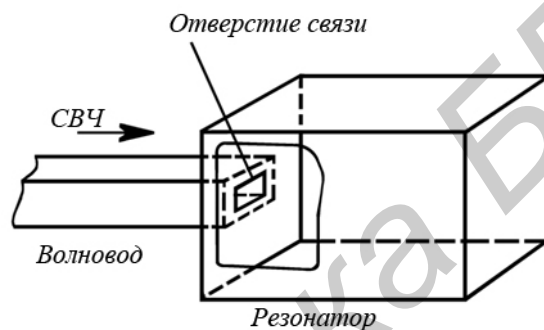


Рис. 3.5 – Объемный резонатор с дифракционной связью от волновода

Призматические резонаторы, как правило, выполняются из листового материала и могут быть изготовлены достаточно больших размеров. Увеличение размеров резонатора ведет к увеличению отношения объема резонатора к его внутренней поверхности, что соответствует повышению добротности. Поэтому в призматическом резонаторе возможно создание и поддержание СВЧ разряда большого объема [19-22]. Наряду с этим, применение резонаторов прямоугольной формы обусловлено простотой изготовления, высокой степенью согласования генератора электромагнитных колебаний с резонатором посредством волноводного тракта, высокой надежностью и долговечностью.

Эффективность использования резонаторных систем технологического назначения зависит от выбранного метода ввода электромагнитной энергии в резонатор.

Передача электромагнитной волны от СВЧ генератора в объем резонатора может производиться с помощью элементов возбуждения (связи) – штырей (рис. 3.6, а), петель (рис. 3.6, б) и отверстий (щелей) (рис. 3.6, в).

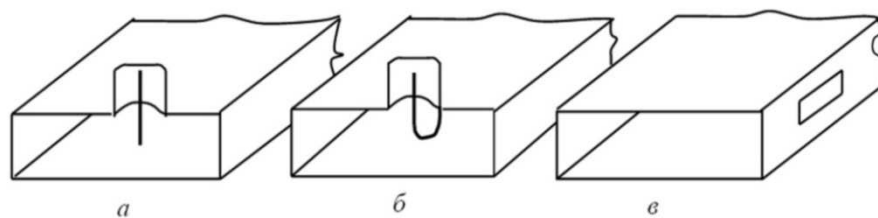


Рис. 3.6 – Элементы ввода электромагнитной энергии в объем резонатора

При возбуждении волны в резонаторе с помощью штыря (рис. 3.6, а) максимальная амплитуда ее достигается, если штырь находится в максимуме электрической составляющей электромагнитного поля, параллельной штырю.

Максимальная интенсивность возбуждения петель (рис. 3.6, б) наблюдается, когда плоскость петли расположена перпендикулярно силовым линиям магнитного поля волны, а петля находится в максимуме магнитного поля, т. е. когда поток магнитной индукции через петлю максимален. Волна данного типа не возбуждается, если в месте расположения элемента связи отсутствует перпендикулярная петле составляющая магнитного поля волны.

Отверстия (щели) (рис. 3.6, в) возбуждают волну с максимальной интенсивностью, если линии поверхностного тока волны пересекают отверстие. Это условие означает, что щель должна быть параллельна силовым линиям магнитного поля волны, перпендикулярна касательной составляющей электрического поля и расположена в максимуме этого поля [23].

На практике чаще всего для ввода электромагнитной энергии в резонатор используется отверстие, что обусловлено простотой его изготовления и обеспечением высокой надежности системы в целом.

Резонаторы прямоугольной формы со щелевым вводом электромагнитной энергии широко применяются в различного рода нагревательных устройствах (в частности СВЧ печах). Их применение обусловлено большим спросом, высокой надежностью в работе, возможностью замены однотипных узлов, удобством эксплуатации и обеспечением безопасности эксплуатации. Использование конструктивных элементов СВЧ печей при создании технологического СВЧ плазмохимического оборудования позволяет решать многие как конструктивные, так и схемотехнические задачи [24,25]. В частности, основные узлы микроволновых печей представляют собой практически готовые блоки, в конструкции которых предусмотрены технические решения обеспечения экологической и эксплуатационной безопасности.

На рис. 3.7 представлены типовые конструкции ионно-плазменных источников, в составе которых использованы конструктивные элементы микроволновых печей [16].

Конструктивно типовые микроволновые печи (рис. 3.7), используемые для создания генераторов низкотемпературной СВЧ плазмы, содержат резонатор 1, над которым размещена перегородка 2 из радиопрозрачного материала и вентилятор-диссектор 3. Сбоку от камеры 1 под общим кожухом печи закреплен магнетрон 4, генерирующий СВЧ мощность. Коаксиальный вывод энергии 5 магнетрона возбуждает волну в волноводном тракте 6, подающем энергию в резонатор. Благодаря вращению вентилятора-диссектора происходит равномерное за период вращения облучение внутреннего пространства камеры. Одновременно стенки камеры охлаждаются потоком воздуха от вентилятора 3. Из рис. 3.7 видно, что конструктивные элементы микроволновых печей могут практически без изменения применяться, при создании технологического оборудования, что способствует повышению ремонтпригодности и высокой степени унификации элементов однотипного оборудования и, как следствие, снижение себестоимости изготовления.

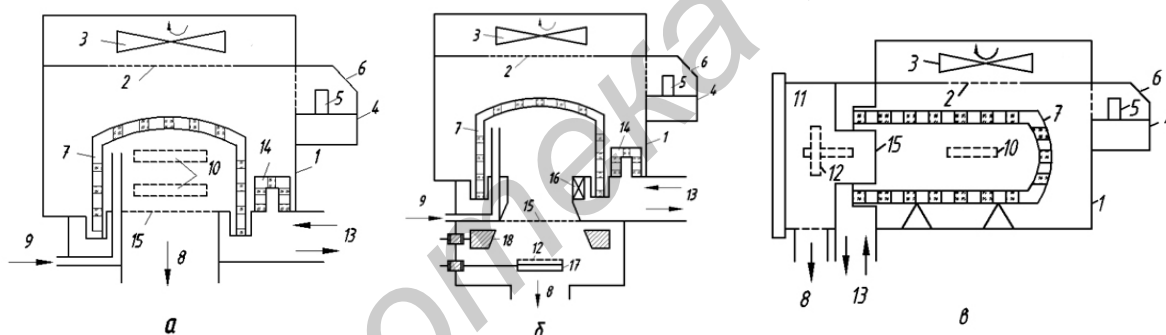


Рис. 3.7 – Типовые генераторы низкотемпературной СВЧ плазмы построенные на базе СВЧ печей [16]: а – со съемным колпаком; б – с дополнительной камерой обработки (вне плазмы); в – с горизонтальной реакционно-разрядной камерой
 1 – резонатор; 2 – перегородка из радиопрозрачного материала;
 3 – вентилятор-диссектор; 4 – магнетрон; 5 – коаксиальный вывод энергии магнетрона; 6 – волноводный тракт; 7 – реакционно-разрядная камера;
 8 – отверстие для откачки воздуха; 9 – канал напуска рабочих газов;
 10, 12 – обрабатываемые материалы; 11 – область радикальной обработки материалов (вне плазмы); 13 – водяное охлаждение торцов реактора;
 14 – водяной поглотитель энергии; 15 – проводящая мелкоструктурная сетка; 16 – магниты, 17 – электрод, 18 – мишень.

Рассмотрим существующие варианты исполнения СВЧ плазмохимического оборудования, в конструкции которого использованы элементы и электродетали СВЧ печей (резонатор, СВЧ магнетрон, источник питания СВЧ магнетрона и т.д.) и конкретные примеры их практического применения

Область применения плазменного СВЧ модуля на базе призматического резонатора, представленного на рис. 3.8 [26], – технологические процессы производства изделий оптики и микроэлектроники. Он применяется на операциях финишной очистки деталей сложной формы из электропроводящих и диэлектрических материалов, удаления загрязнений органической природы (следов масла, химических реактивов, отпечатков пальцев) на рабочей поверхности изделий, удаления фоторезиста с поверхности полупроводниковых пластин, финишной обработки стеклянных и керамических изделий, обработки оптически гладких поверхностей и участков перед нанесением покрытия.

Внутри резонаторной камеры СВЧ модуля (рис. 3.8) размещена вакуумная камера с диэлектрическими стенками. Камера представляет собой отрезок кварцевой трубы 1 с внутренним диаметром 110 мм и длиной 140 мм, закрытый с торца фторопластовыми фланцами 2 и 3. Фланец 3 снабжен отверстиями для откачки вакуума и напуска рабочего газа. Откачка из объема колбы производится форвакуумным насосом до давления ниже 10 Па. Рабочий газ напускается до рабочего давления 66...110 Па. Выходная мощность СВЧ излучения составляет около 800 Вт на рабочей частоте 2.45 ГГц (магнетрон ОМ 75S31).

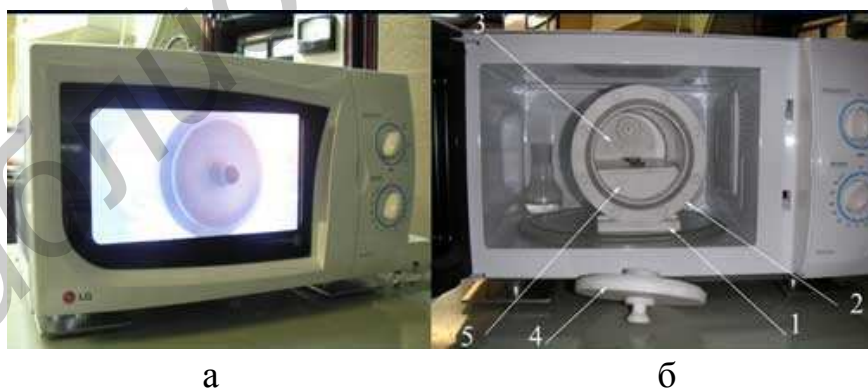


Рис. 3.8 – Плазменный СВЧ модуль для плазмохимической обработки поверхностей:

- а – внешний вид СВЧ модуля в процессе обработки материалов
- б – расположение реакционно-разрядной камеры в объеме резонатора
- 1 – реакционно-разрядная камера; 2, 3 – фторопластовые фланцы; 4 – крышка реакционно-разрядной камеры; 5 – столик для обрабатываемых материалов
- а – вид в рабочем состоянии с плазмой; б – вид в открытом состоянии

Аналогичная область применения СВЧ разрядного модуля технологического назначения, выпускаемого фирмой PLASMATIC SYSTEMS (USA), представленного на рис. 3.9 [27].

Установка выполняется в трех версиях и различается формами и типоразмерами реакционно-разрядных камер (цилиндрическая, диаметром 100 мм и длиной 150 мм и прямоугольная с размерами 200x150x50 мм³ и 220x180x75 мм). Установка запитывается от сети переменного тока 220 В 50 Гц. Предусмотрена электронная регулировка средней мощности магнетрона от 100 до 750 Вт. Частота генерации магнетрона 2,45 ГГц. Рабочие газы: кислород, аргон. Рабочие давления от 130 до 600 Па.



Рис. 3.9 – СВЧ разрядный модуль технологического назначения (производитель PLASMATIC SYSTEMS)

СВЧ разрядный модуль, схожий по характеристикам и назначению с вышеописанными установками, выпускается фирмой Terra Universal (USA). Внешний вид модуля и конструкция его реакционно-разрядной камеры призматической формы представлены на рис. 3.10 и 3.11 соответственно [28].

Аналогичные технические решения СВЧ плазменных установок разрабатывает и выпускает фирма Optoelectronics Technology Co., Ltd (Korea) [29].



Рис. 3.10 – СВЧ разрядный модуль



Рис. 3.11 – Разрядная камера СВЧ разрядного модуля [28]

Общим недостатком существующего СВЧ плазмохимического оборудования такого типа является небольшой объем реакционно-разрядной камеры (не более 4000 см^3), который по данным источников информации в настоящее время является максимально полученным в резонаторе прямоугольной формы, что ограничивает использование такого оборудования в микроэлектронной промышленности на операциях групповой непрецизионной обработки полупроводниковых пластин и пластин диаметром до 300 мм.

В Белорусском государственном университете информатики и радиоэлектроники был разработан и успешно эксплуатируется СВЧ газоразрядный модуль технологического назначения с большим разрядным объемом (около 9000 см^3), созданный на базе резонатора прямоугольной формы. Конструктивно модуль выполнен в виде переносного блока и представлен на рис. 3.12 [30]. На лицевой панели установки расположены органы управления и контроля, вакуумметр ВТБ-1 и дверца б, являющаяся стенкой резонатора 1, с размещенным на нем магнетроном 4 типа М-105 и установленным перпендикулярно дверце реактором 5, выполненным из кварцевой трубы диаметром 200 мм и длиной 350 мм. В верхней стенке резонатора имеется отверстие связи 2 для ввода в него электромагнитной энергии. Задняя часть реактора закрыта фланцем 10, соединяемым через патрубок 9 с вакуумным насосом. В выходном патрубке вмонтировано крепление для установки теплового манометрического преобразователя ПМТ-б-3 вакуумметра. Во фланце предусмотрено отверстие для крепления вращающегося барабана – подложкодержателя. Дверца б имеет хороший электрический контакт с корпусом резонатора за счет использования гибких контактных элементов.

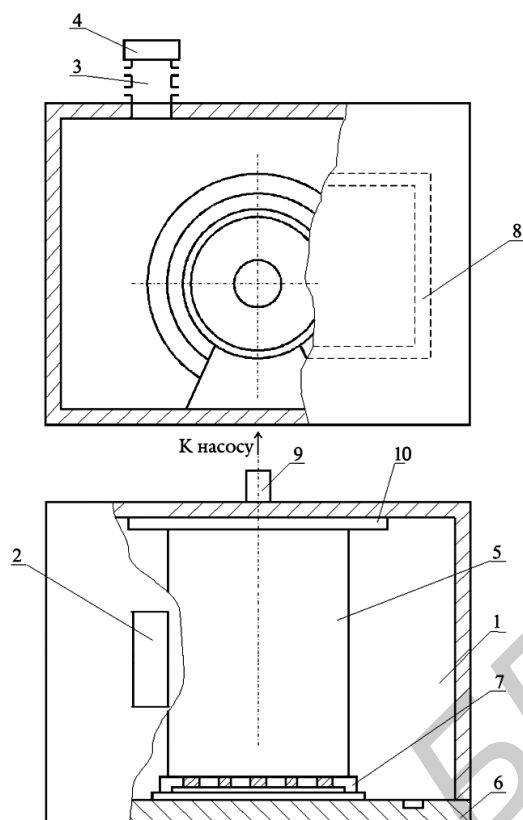


Рис. 3.12 – Плазменный разрядный модуль резонаторного типа :
 1 – прямоугольный резонатор; 2 – отверстие связи;
 3 – волноводный тракт; 4 – генератор электромагнитных колебаний;
 5 – реактор; 6 – дверца; 7 – крышка реактора; 8 – дроссельные канавки;
 9 – выходной патрубок; 10 – фланец

Внутри корпуса модуля размещено электрооборудование с системой управления и защиты, предназначенное для обеспечения работы магнетрона и устранения возможности облучения при неправильной эксплуатации.

Установка может использоваться на операциях очистки подложек, удаления фоторезистивных покрытий, лаков и мастик, плазмохимического осаждения пленок, модификации поверхности материалов, деталей и узлов сложной формы при давлениях рабочего газа от 10 до 500 Па [30].

3.3 Двухстадийный процесс СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности Si пластин

Переход микроэлектронной промышленности на использование полупроводниковых пластин диаметром до 300 мм и необходимость эффективного проведения процессов групповой обработки пластин с меньшим

диаметром на операциях активации поверхности, удаления фоторезистивных пленок, плазменной чистки и т.д. обуславливают потребность в разработке новых и модернизации существующих технологических процессов СВЧ плазмохимической обработки материалов.

Учитывая развитую номенклатуру выпускаемого СВЧ плазмохимического оборудования, в настоящее время на производстве используется оборудование, позволяющее обрабатывать одиночные партии полупроводниковых пластин, что требует значительных материальных, трудовых и временных затрат. Вследствие этого проблема создания оборудования с расширенными функциональными возможностями, позволяющего эффективно проводить процессы групповой обработки полупроводниковых пластин, становится все более актуальной.

В процессе проведения экспериментов по удалению фоторезиста с поверхности кремниевых пластин при групповой обработке установлен специфический характер проявления эффекта «загрузки». Это является следствием как частичного поглощения поступающей в область СВЧ резонатора мощности электромагнитной волны материалом с высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь (кремний), так и изменением добротности резонатора [31]. По этой причине при увеличении количества обрабатываемых в камере плазмотрона полупроводниковых пластин для обеспечения требуемой скорости процесса обработки необходимо увеличивать мощность подводимого СВЧ излучения. А поскольку СВЧ магнетроны средней мощности технологического назначения имеют величину номинальной мощности порядка 0,7-1,5 кВт, возникает необходимость использовать дополнительные стимулирующие воздействия на процесс в случаях групповой СВЧ плазмохимической обработки кремниевых пластин.

Существует несколько способов решения данной проблемы: проводить процесс плазмохимического удаления фоторезиста в плазме, возбуждаемой при комбинировании ВЧ и СВЧ полей; использование для запитки плазмотрона нескольких СВЧ магнетронов, работающих на общую плазменную нагрузку; интенсификация процесса плазмохимического удаления фоторезиста путем разогрева полупроводниковых пластин инфракрасным (ИК) излучением и др. Эти способы интенсификации применяются в технологии микроэлектроники для прецизионных процессов плазменной обработки единичных полупроводниковых пластин и экономически нецелесообразны для процессов групповой обработки. В связи с этим актуальной задачей является поиск более простых способов интенсификации процессов групповой обработки полупроводниковых пластин.

Известно, что процесс плазмохимического удаления фоторезиста заключается во взаимодействии активных частиц кислородной плазмы – атомов, возбужденных молекул, ионов, радикалов – с молекулами фоторезиста, представляющими собой сложные органические соединения [32]. Такие процессы, протекающие в плазме газового разряда, являются энергозависимыми. Это означает, что скорость протекания процессов газового травления на поверхности твердого тела зависит от:

- температуры поверхности подложки;
- величины потока активных травящих частиц на эту поверхность.

Температура поверхности подложки в процессе обработки зависит от газовой температуры плазмы, ее теплопроводности, интенсивности протекаемых на ней экзотермических реакций и степени нагрева ее электромагнитной энергией.

При обработке полупроводниковых пластин в объеме плазмы СВЧ разряда в условиях низкого вакуума высокое термическое воздействие на фоторезистивные пленки нанесенные на поверхность пластин активизирует процессы на ее поверхности, за счет понижения стойкости фоторезистивных маскирующих покрытий при высокой температуре [32,33].

В процессе проведения экспериментов по СВЧ плазмохимическому удалению фоторезистивных маскирующих покрытий с поверхности кремниевых пластин было установлено, что в случае задержки возбуждения СВЧ разряда в реакционно-разрядной камере по отношению к началу генерирования СВЧ магнетроном электромагнитного излучения на несколько секунд скорость удаления фоторезиста при последующей плазменной обработке существенно возрастает. Было установлено, что при таких условиях СВЧ плазменной обработки высокая скорость удаления фоторезиста обусловлена, в том числе и тем, что мощность СВЧ электромагнитной волны на этапе бесплазменной обработки поглощается материалом пластин кремния, имеющим высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь, что приводит к интенсивному разогреву как самих пластин, так и фоторезистивной пленки.

На рис. 3.13 и 3.14 представлены зависимости длительности полного цикла (СВЧ нагрев и плазменная обработка) и скорости процесса удаления фоторезиста с поверхности Si пластин от времени задержки начала плазмообразования отношению к началу генерации магнетроном СВЧ энергии. Удаление фоторезиста проводилось одновременно с поверхности двух Si пластин.

Зависимости имеют экстремальный характер, что может быть связано со структурными преобразованиями, протекающими в материале

фоторезистивной пленки как под действием температурного фактора [34,32] так и в результате процессов под действием СВЧ поля [35].

Исследования температуры кремниевых пластин в зависимости от времени (до 20 с) воздействия на них СВЧ электромагнитным полем показали, что в данном временном диапазоне температура пластин изменяется по линейному закону (рис. 3.15).

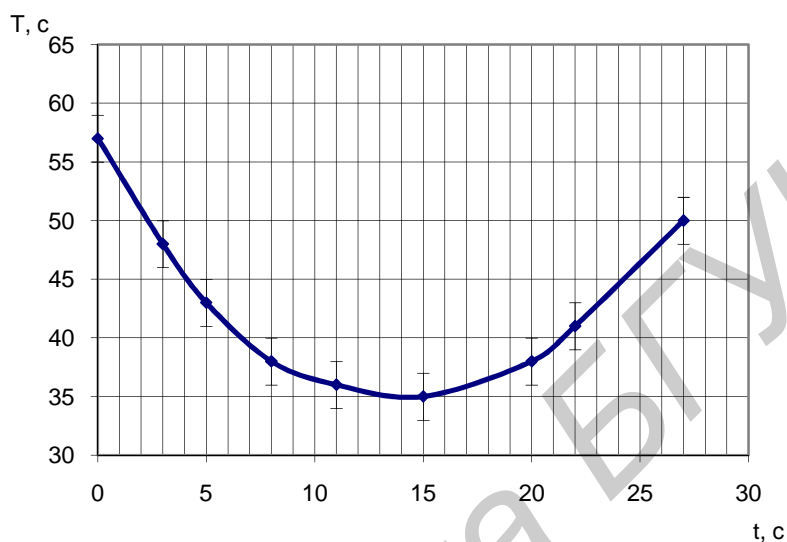


Рис. 3.13 – Зависимость результирующей длительности T процесса удаления фоторезиста с поверхности Si пластин от времени задержки t начала плазмообразования по отношению к началу генерации СВЧ энергии

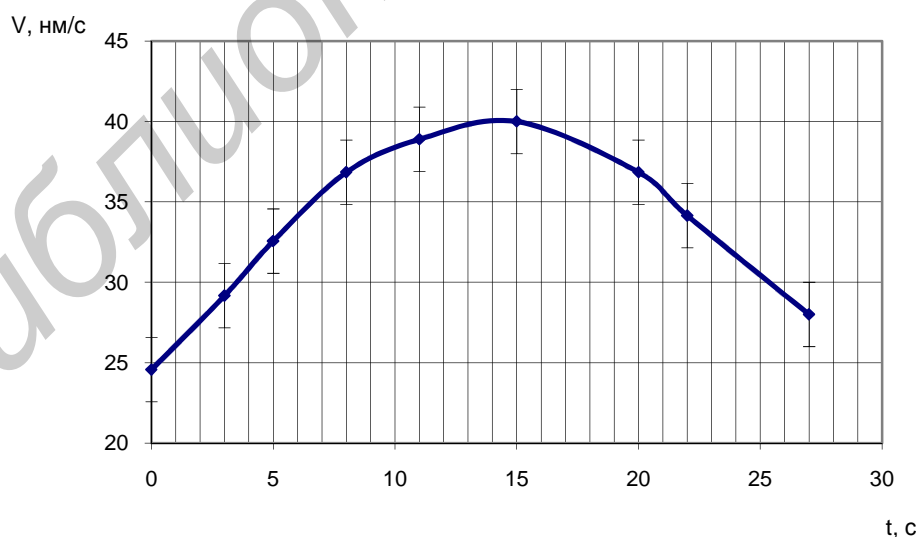


Рис. 3.14 – Зависимость скорости V процесса удаления фоторезиста с поверхности Si пластин от времени задержки t начала плазмообразования по отношению к началу генерации СВЧ энергии

Анализ зависимостей показывает, что за время 20 с СВЧ нагрева кремниевых пластин их температура достигает 150 ± 10 °С, что больше значений пороговой рабочей температуры используемого типа фоторезиста (130 - 140 °С). Применительно к условиям проведения эксперимента после 15 с воздействия СВЧ энергией происходят структурные преобразования в материале пленки фоторезиста, что повышает стойкость пленки к процессам плазменной деструкции и, как следствие этого, наблюдается уменьшение скорости плазмохимического удаления фоторезиста.

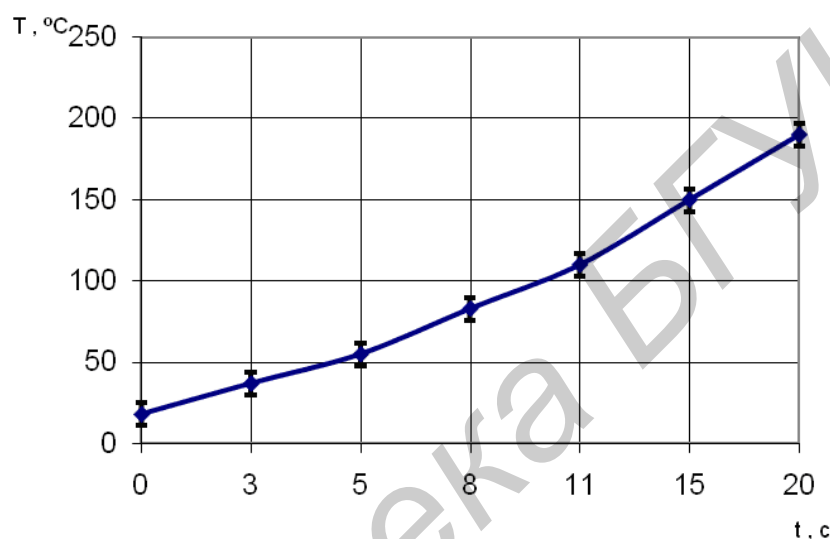


Рис. 3.15 – Зависимость температуры T Si пластин от времени их разогрева под действием СВЧ энергии

Эксперименты по обработке одиночных пластин и партий пластин показали на высокую воспроизводимость результатов обработки в кислородной плазме СВЧ разряда при поддержании одинаковых технологических условий проведения процесса. Разброс времени обработки при повторении процессов не превышал 5%.

Исследования проводились при питании СВЧ магнетрона по схеме однополупериодного выпрямления с удвоением напряжения. Мощность потребления установкой составляла 1300 Вт. Плазмообразующий газ – O_2 . В качестве обрабатываемого материала использовались кремниевые пластины диаметром 76 мм с нанесенным на одну ее сторону сплошным слоем позитивным фоторезистом марки S1813G2SP15, задубленным при температурах 80 ± 5 °С, 90 ± 5 °С и 110 ± 5 °С в течение 8 минут на установках линии "Лада-125".

На основании полученных данных был разработан двухстадийный процесс СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности полупроводниковых пластин [36,37].

Сущность процесса заключается в том, что пластины с фоторезистом предварительно разогреваются СВЧ энергией, которая, в начальный момент времени процесса не затрачивается на возбуждение и поддержание СВЧ разряда, а полностью поглощается кремниевыми пластинами с фоторезистом, имеющими высокий тангенс угла диэлектрических потерь. При последующем взаимодействии кислородной плазмы с предварительно разогретым фоторезистом процесс окислительной деструкции фоторезиста протекает более интенсивно с образованием летучих компонентов продуктов реакции, которые непрерывно удаляются из реакционной камеры вакуумным насосом.

Задержка начала плазмообразования по отношению к началу генерации СВЧ энергии магнетроном была реализована следующим образом. Вакуумная реакционно-разрядная камера откачивается до остаточного давления, после чего она заполняется плазмообразующим газом до давления, при котором под воздействием СВЧ энергии не будет зажигаться плазма, т.е. на один-два порядка выше рабочего. Затем включают генерацию СВЧ магнетрона. Пластины разогреваются в течение определенного времени под действием СВЧ энергии. После этого в вакуумной камере устанавливается требуемая величина давления рабочего газа, при котором возбуждается СВЧ разряд и проводится процесс СВЧ плазмохимической обработки. Полупроводниковые пластины выдерживаются в плазме до полного удаления фоторезиста с их поверхности.

По результатам исследований СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности кремниевых пластин установлено, что задержка процесса плазмообразования в вакуумной камере плазмотрона по отношению к началу генерации СВЧ энергии магнетроном приводит к увеличению скорости удаления фоторезиста с поверхности кремниевых пластин примерно в 1,7 раза и достигает значений 40 нм/с. То есть, повышение эффективности процесса плазменного удаления фоторезиста с поверхности кремниевых пластин может быть достигнуто путем использования двухстадийного способа обработки. Первая стадия – это разогрев полупроводниковых пластин с фоторезистом СВЧ энергией. Вторая – взаимодействие СВЧ плазмы с разогретым фоторезистом.

Достоинством такого способа СВЧ плазмохимической обработки полупроводниковых пластин является возможность интенсификации процесса без изменения конструкции СВЧ разрядного модуля технологического назначения и увеличения подводимой к разряду СВЧ мощности.

Применительно к данному процессу экспериментально установленные зависимости скорости удаления фоторезиста $V_{уд}$ от площади обрабатываемой поверхности кремниевых пластин, величины давления O_2 в реакционно-разрядной камере и времени задержки плазмообразования по отношению к началу генерации электромагнитной энергии СВЧ магнетроном могут быть представлены в виде феноменологического выражения [38]:

$$V_{уд} = -0,07t^2 + 2,1t + \frac{(-0,0006P^2 + 0,016P + 17,9)}{28} \cdot 0,95 \cdot e^{\frac{-1,9 \cdot 10^2 \cdot S + 15}{4,1}}, \text{ нм/с} \quad (1.1)$$

где S – общая площадь поверхности обрабатываемых образцов, m^2 ;
 t – время задержки начала плазмообразования по отношению к началу генерации электромагнитной энергии СВЧ магнетроном, с;

P – давление в реакционно-разрядной камере, Па.

В данном случае обработка Si пластин плазмой пульсирующего с частотой 50 Гц СВЧ разряда проводилась в кислороде в СВЧ плазмотроне резонаторного типа при мощности потребления установкой от однофазной сети 1300 Вт и использовании в своем составе в качестве генератора электромагнитной энергии СВЧ магнетрона М-105 средней мощности (650 Вт). Вышеописанное выражение применимо для условий обработки в диапазоне значений следующих операционных параметров: $t = 0 \dots 30$ с; $P = 60 \dots 300$ Па; $S = 0,005 \dots 0,1$ m^2 . Для его получения был использован метод компьютерного преобразования экспериментально полученных зависимостей величин скоростей СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста от давления кислорода, количества одновременно обрабатываемых кремниевых пластин и времени задержки начала плазмообразования по отношению к началу процесса СВЧ нагрева пластин. В целях применимости математического выражения к описанию процесса обработки кремниевых пластин различного диаметра, т.е. учета эффекта «загрузки» реакционно-разрядной камеры плазмотрона, количество одновременно обрабатываемых пластин пересчитано в общую площадь S их обрабатываемой поверхности.

Экспериментальная проверка адекватности прогнозируемых расчетных и получаемых опытным путем значений величины скорости удаления фоторезистивных пленок от приведенных выше операционных параметров процесса обработки дает расхождение результатов в пределах $\pm 15\%$, что указывает на удовлетворительную степень соответствия предложенного феноменологического выражения экспериментальным данным.

3.4 Метод ускоренного определения оптимального давления газовой среды для импульсной СВЧ плазмохимической обработки материалов в условиях низкого вакуума

Для каждого конкретного процесса СВЧ плазмохимического взаимодействия материала с поверхностью твердого тела существует определенное оптимальное сочетание разрядных условий, обеспечивающих максимальные скорости плазмохимического взаимодействия плазменных частиц с поверхностными слоями материала.

Одним из основных параметров проведения процесса СВЧ плазмохимического травления и очистки материалов является давление в разрядной области, при котором достигаются минимальный потенциал зажигания разряда и максимальная проводимость плазмы [39]. При этом зависимости скоростей СВЧ плазмохимического травления материалов от давления носят экстремальный характер. Имеющийся максимум объясняется тем, что в области низких давлений количество активных плазменных частиц мало, и их поток на поверхность материала снижается по мере уменьшения давления. В сторону больших давлений поток частиц на поверхность также уменьшается ввиду затруднения процесса плазмообразования и увеличения скорости гибели активных травящих частиц в объеме за счет рекомбинационных процессов, обусловленных ростом частоты их соударений между собой, а также гибелью на стенках разрядной камеры. Определение величины давления плазмообразующей смеси, обеспечивающей максимальные скорости плазменной обработки материалов, является одной из задач оптимизации технологического процесса.

Перед проведением процесса плазменной обработки оператор СВЧ плазмохимической установки задает в вакуумной камере значение оптимального давления, которое заранее экспериментально определено для конкретного технологического процесса (возможно предложение выше удалить). Процесс выбора параметров плазмообразования в настоящее время представляет собой длительную и трудоемкую процедуру, так как осуществляется методом экспериментального подбора сочетания различных режимов обработки с последующей оценкой количественных и качественных показателей плазменного воздействия на материал. По причине отсутствия в настоящее время достоверных моделей, описывающих процессы СВЧ плазмохимической обработки материалов, заранее сложно учесть все факторы (количество пластин в вакуумной камере, их толщина, тип материала или тангенс угла диэлектрических потерь, изменение со временем добротности

волноводного тракта или резонатора и др.), влияющие на процесс плазмообразования и, соответственно, на результаты процесса обработки.

В большинстве СВЧ плазменных установках технологического назначения используются магнетроны средней мощности. СВЧ магнетрон является токовым прибором и его питание производится одно или двухполупериодным выпрямленным напряжением. Поэтому СВЧ излучение генерируется импульсно с частотой следования пачек импульсов 50 или 100 Гц. Экспериментально установлено, что пульсации оптического свечения возбуждаемого под действием СВЧ энергии газового разряда синхронизированы с импульсами СВЧ излучения, поступающего от магнетрона [40]. При этом в связи с тем, что передний фронт огибающей импульса СВЧ энергии имеет определенный наклон, характеризующий интенсивность нарастания СВЧ мощности, генерируемой магнетроном за период длительности импульса генерации, СВЧ пробой в вакуумной области (т.е. плазмообразование) начинается с определенным запаздыванием по отношению к моменту начала генерирования магнетроном СВЧ энергии (рис. 3.16).

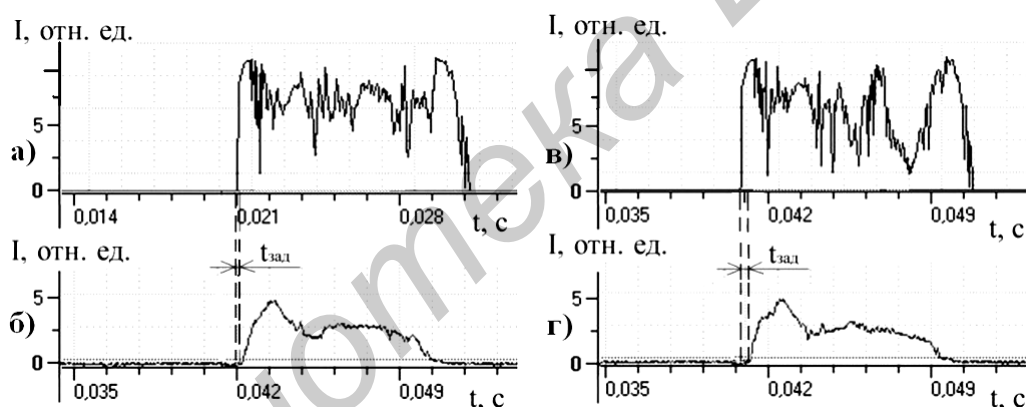


Рис. 3.16 – Осциллограммы регистрируемых в процессе изменения давления сигналов с детекторной секции и фотоэлектронного умножителя:

а,в – осциллограммы сигналов СВЧ излучения;

б,г – осциллограммы сигналов интегрального оптического свечения СВЧ разряда;

а,б – давление $P = 130$ Па, $t_{\text{зад}} = 0,6$ мс;

в,г – давление $P=14$ Па (266 Па), $t_{\text{зад}} = 1,1$ мс;

Экспериментально установлено [41], что длительность периода задержки начала СВЧ разряда по отношению к началу генерации СВЧ энергии зависит от давления газа и носит экстремальный характер. Сопоставительный анализ данных технологических экспериментов и результатов изучения условий СВЧ плазмообразования позволил выявить зависимость между максимально достижимой при определенных разрядных условиях скоростью СВЧ

плазмохимического удаления материала и временем задержки СВЧ пробоя газоразрядного объема. Варьируемым (подгоночным) параметром в данном случае служит давление в разрядной области СВЧ плазмотрона.

В качестве примера на рис. 3.17 приведены полученные экспериментально зависимости скорости удаления фоторезистивных покрытий с поверхности кремниевых подложек в объеме СВЧ разряда в атмосфере O_2 и времени задержки СВЧ пробоя от давления газа. На основании полученных результатов была разработана и успешно апробирована система ускоренного определения оптимального давления плазмообразующей среды для проведения процессов СВЧ плазмохимической обработки материалов.

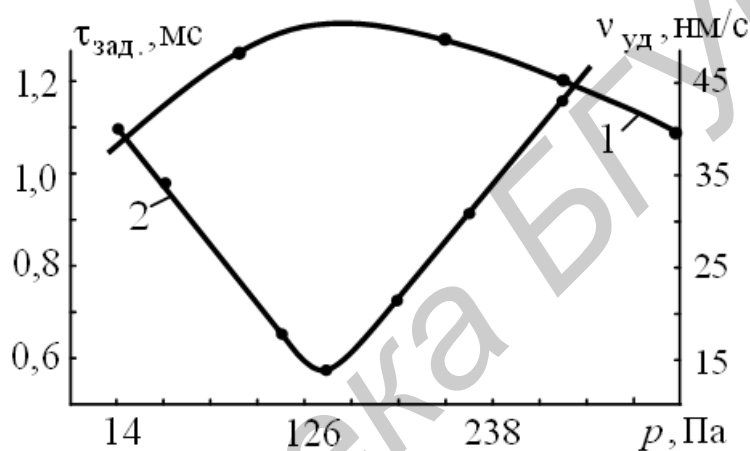


Рис. 3.17 – Зависимость скорости удаления пленки фоторезиста марки S1813G2SP15 в O_2 и времени задержки возбуждения СВЧ разряда от давления плазмообразующей среды: 1 – скорость удаления; 2 – время задержки СВЧ пробоя

Структурная схема разработанной системы представлена на рис. 3.18. Она включает в себя датчик измерения степени вакуума 1 с вакуумметром 2, СВЧ детекторную секцию 3, источник питания фотоэлектронного умножителя 4, фотоэлектронный умножитель 5, аналого-цифровой преобразователь 6, персональный компьютер 7.

В процессе работы на аналого-цифровой преобразователь 6 подаются: сигнал СВЧ излучения, генерируемого СВЧ магнетроном, регистрируемый СВЧ детекторной секцией 3, которую размещают в волноводном тракте; сигнал интегрального оптического свечения СВЧ разряда, регистрируемый фотоэлектронным умножителем 5, а также сигнал, снимаемый с аналогового выхода блока вакуумметра 2, соответствующий степени вакуума в плазменной камере. Для визуализации и анализа регистрируемые сигналы в цифровом виде с аналого-цифрового преобразователя поступают на персональный компьютер

7. Процесс определения требуемой для обработки величины давления газовой среды происходит следующим образом. После откачки до величины предельного остаточного вакуума в вакуумную камеру плазмотрона подается рабочий плазмообразующий газ или газовая смесь. Устанавливается повышенная величина давления, при котором возможно возбуждение стабильного СВЧ разряда. Включается СВЧ магнетрон. Начинается генерация СВЧ энергии. В вакуумной камере плазмотрона возбуждается плазма. В условиях постоянной скорости откачки, путем плавного регулирования расхода подаваемого в плазмообразующую камеру газа в сторону уменьшения, производится изменение величины рабочего давления в разрядной области. В процессе изменения давления выполняется сопоставительный анализ временных характеристик интегрального оптического импульса СВЧ разряда и импульса СВЧ излучения электромагнитной энергии, генерируемой СВЧ магнетроном. Для наглядности на рис. 3.19 представлены формы импульсов регистрируемых сигналов СВЧ излучения электромагнитной энергии, генерируемой СВЧ магнетроном, и оптического свечения СВЧ разряда. В процессе изменения давления определяются временные интервалы задержки $t_{\text{зад}}$ возбуждения разряда по отношению к началу генерации СВЧ мощности, подводимой к плазмотрону. Устанавливается величина давления, при котором интервал $t_{\text{зад}}$ является минимальным. При таком давлении процессы СВЧ плазмохимической обработки протекают с максимальной скоростью и, соответственно, с минимальными затратами энергетических и материальных ресурсов.

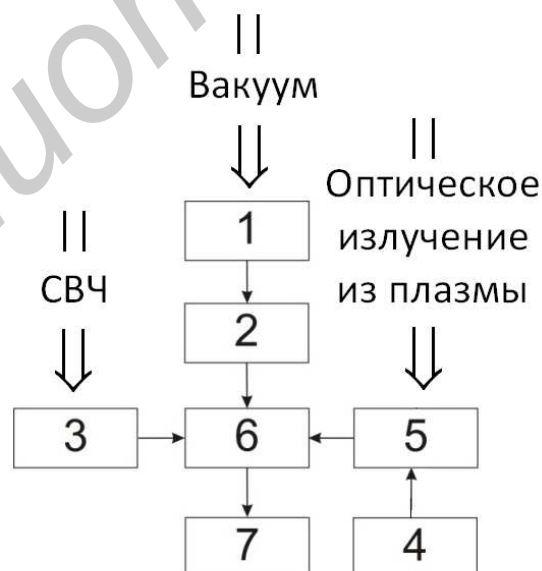


Рис. 3.18 – Структурная схема системы определения оптимального для проведения процессов СВЧ плазмохимической обработки материалов давления газовой среды

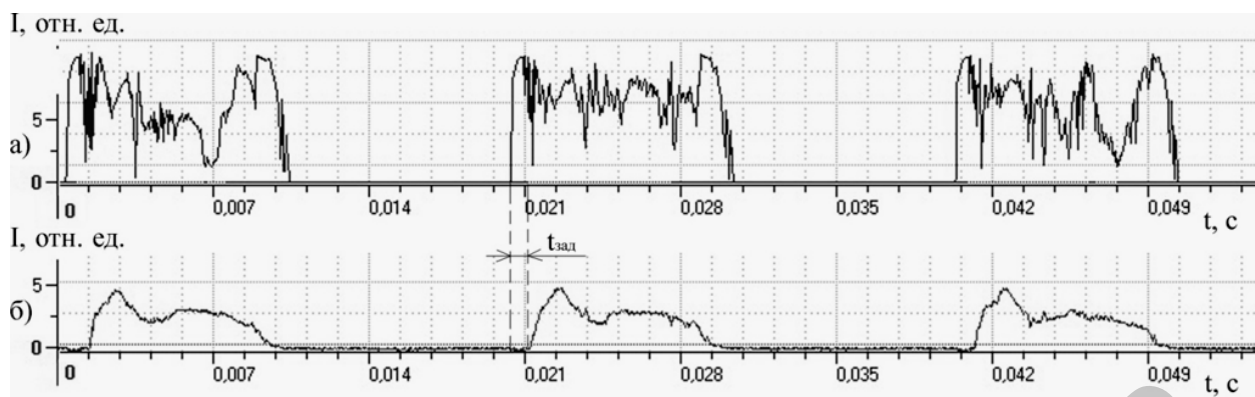


Рис. 3.19 – Осциллограммы регистрируемых в процессе изменения давления сигналов с детекторной секции и фотоэлектронного умножителя:
 а – осциллограммы сигнала СВЧ излучения;
 б – осциллограммы сигнала интегрального оптического свечения СВЧ разряда

Разработанный метод был опробован и показал высокую степень совпадения результатов с данными технологических экспериментов по травлению монокристаллического кремния в CF_4 и SF_6 , а также удалению фоторезистивных защитных покрытий в атмосфере O_2 и воздуха. Применение данного метода сокращает длительность и трудоемкость процедуры определения искомого давления газа, при котором обеспечивается максимальная скорость СВЧ плазмохимического удаления материала при данных операционных параметрах процесса.

Список литературы к главе 3

- 1 Бордусов, С.В. Плазменные СВЧ технологии в производстве изделий электронной техники: монография / С.В. Бордусов; под ред. А.П. Достанко. – Мн.: Бестпринт, 2002. – 452 с.
- 2 СВЧ - генераторы плазмы: Физика, техника, применение / В.М. Батенин, И.И. Климовский, Г.В. Лысов, В.Н. Троицкий. М.: Энергоатомиздат, 1988. 224 с.
- 3 Zakrzewski Z., Moisan M. Plasma sources using long linear microwave field applicators: main features, classification and modeling // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. Vol.4, N3. P. 379 – 397.
- 4 Кузнецов В.И. Травление и осаждение с помощью химически активных частиц, создаваемых в плазме, отдаленной от зоны обработки // Обзоры по электронной технике. Сер. 3. Микроэлектроника. Вып. 2 (1668). М.: ЦНИИ «Электроника», 1992. 105 с.

- 5 Lebedev Yu. A. Some properties of the tunable cavity microwave plasma source // Plasma Sources Sci. Technol. 1995. Vol.4, N4. P.474 – 481.
- 6 Энциклопедическая серия «Энциклопедия низкотемпературной плазмы». Вводный том. Кн. IV / Под ред. акад. В.Е.Фортова . М.:Наука, 2000. 505 с.
- 7 Плазменные процессы в производстве электронной техники. В 3 т. Т. 2 / А.П.Достанко, С.В. Бордусов, И.В. Сवादковский и др.; Под. общ. ред. А.П. Достанко. Мн.:ФУАинформ, 2001. 244 с.
- 8 Бордусов С.В. Конструктивные решения аппликаторов СВЧ плазмотронов технологического назначения // VI Междунар. науч. – техн.конф. 1 – 3 октября 2001г. Нарочь, Беларусь «Современные средства связи» // Изв. Бел. инжен. акад. 2001. №1 (11)/ 3. С.129 – 130.
- 9 Бордусов С.В. Классификация СВЧ плазмотронов для производства изделий электронной техники // Электронная обработка материалов. 2002. №1(213). С.79 – 82.
- 10 Мак – Доналд, А. Сверхвысокочастотный пробой в газах. / Пер. с англ. М. М. Савченко, А. Г. Франк. Под ред. М. С. Рабиновича. – М. : Мир, 1969. – 213 с.
- 11 Мик Дж., Крэгс Дж. Электрический пробой в газах / Пер. с англ. под ред. д.т.н. В.С. Комелькова. – М.: Из-во иностранной литературы, 1960. – 605 с.
- 12 Федоров, Н.Н. Основы электродинамики: Учеб. пособие для вузов / Н.Н. Федоров. – М. : Высш. школа, 1980. – 399 с.
- 13 Б. М. Петров. Электродинамика и распространение радиоволн. Учебник для высших учебных заведений – М.:Горячая Линия - Телеком, 2004. – 558 с.
- 14 Григорьев, А.Д. Электродинамика и техника СВЧ / А.Д. Григорьев – М. : Высш. школа, 1990. – 335 с.
- 15 Бордусов, С.В. Малогабаритная СВЧ–плазменная установка с резонатором прямоугольной формы / С.В. Бордусов // Электронная обработка материалов. – 2001. – №1(207). – С. 74–76.
- 16 Кузьмичев, А.И. Ионно-плазменные источники на базе микроволновых печей / А.И. Кузьмичев // Приборы и техника эксперимента. – 1994. – № 5. – С. 176 – 180.
- 17 Plasma generating apparatus using magnets and method : пат. 4727293 США, МКИ Н 01 J 27/16. / J. Asmussen, D. Reinhard, M. Dahimene; Univ. Michigan.– № 84905286А; заявл. 07.04.86;опубл. 23.02.88.

- 18 Fredericks, R.M. Retuning and hysteresis effects of a rf plasma in a variable size microwave cavity/ R.M. Fredericks, J. Asmussen // Jr. J. Appl. Phys. – 1971 – V.42– P. 3647–3649.
- 19 Conrads, H. Plasma generation and plasma sources / H. Conrads, M Schmidt // Plasma Sources Sci. Technol. –2000. – V.9– P. 441–454.
- 20 Production of large-diameter uniform plasma in mtorr range using microwave discharge / Y. Yasaka [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. –1999. – Vol.38. –P. 4309 – 4312.
- 21 Large-diameter microwave plasma source excited by azimuthally symmetric surface waves / M. Tuda[et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 2000. – Vol. 18. – P. 840 – 849.
- 22 Influence of the different operations of gas in the large microwave plasmas / C.-F. Wu [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 2001. – Vol. A 19. –P 503 – 507.
- 23 Yamauchi, T., Sugai, H. High-density etching plasma excitation by slot type and coaxial line type of microwave antennas // J. Vac. Sci. Technol. – Vol. A 20. – 2002. – P. 513 – 520.
- 24 Кузьмичев, А.И. Ионно-плазменные и ионно-лучевые технологические устройства / А.И. Кузьмичев, А.И. Шендаков, М.С. Архипов и др. // Научно-методич. сер. / Вестник Киевского политехн. ин-та. –Киев, 1987. – Вып. № 11. – С. 50.
- 25 Microwave plasma etching machine and method of etching :пат. 4804431 США,МКИ4 С 23 F 1/02 / А. Ribner – № 116036; заявл. 03.11. 87;опубл. 12.02.89.
- 26 Плазменный модуль СВЧ для обработки поверхностей [Электронный ресурс] – Режим доступа : <http://irma.of.by>. –Дата доступа:01.09.2009.
- 27 Plasma-Preen Plasma Cleaning/Etching System [Electronic resource] – Mode of access : [http:// www.plasmapreen.com](http://www.plasmapreen.com) / Plasmatic Systems, Inc. All Rights Reserved, 2013. –Date of access : 12.02.2013.
- 28 Plasma-Preen Cleaner/Etcher (Patent Pending) [Electronic resource] – Mode of access : <http://www.terrauniversal.com>. / Terra Universal. Inc. All rights reserved., 1999. –Date of access :01.06.2010.
- 29 KOIMA. Korea importers association [Electronic resource] /Korea importers association, 2004. – Mode of access : <http://www.import.or.kr> – Date of access : 14.09.2012.
- 30 Бордусов, С.В. Конструктивные особенности установки и технологические процессы СВЧ плазменной обработки материалов в условиях низкого вакуума / С.В. Бордусов // Материалы, технологии, инструменты. – 2001. – Т.6, № 4. – С. 62 – 64.

- 31 Пюшнер, Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот / Г. Пюшнер. – М.: Энергия, 1968 г. – 213 с.
- 32 Исследование физико-химических свойств позитивных фоторезистов / А.В. Динабург, И.Г. Ерусалимчик, В.С. Зелова и др. // Электронная техника. Сер. 2. Полупров. приборы. – 1972. – Вып. 7(71). – С. 17 – 49.
- 33 Плазменные процессы в производстве электронной техники. В 3 т. Т. 3 / А.П.Достанко, С.В. Бордусов, И.В. Сवादковский и др. ; Под. общ. ред. А.П. Достанко. Мн. : ФУАинформ, 2001. 244 с. – Vno, 2007. – Vol. II. – P. 3–6.
- 34 Моро, У. Микролитография. В 2 ч. Ч. 2 / У. Моро: пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 632 с.
- 35 Исследование влияния СВЧ – поля на процесс отверждения и свойства эпоксидных композиций / В.И. Дубкова, С.В. Бордусов, А.П. Достанко и др. // ИФЖ. – 1997. – Т. 70, №6. – С.1014 – 1019.
- 36 Бордусов, С.В., Мадвейко С.И. Энергетически стимулированный процесс СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности кремниевых пластин / С.В. Бордусов, С.И. Мадвейко // Нанотехнологии-2012: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Таганрог, 25 – 29 июня 2012 г. / редкол.: Б.Г. Коноплев [и др.]. – Таганрог, 2012. – Ч. 2. – С. 59–61.
- 37 Бордусов, С.В. Двухстадийный процесс СВЧ плазмохимического удаления фоторезиста с поверхности кремниевых пластин / С.В. Бордусов, С.И. Мадвейко // Современные средства связи: тез. докл. XVI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27 – 29 сентября 2011 г. / Высший гос. колледж связи; редкол.: А.О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2011. – С. 70.
- 38 Мадвейко, С.И. Феноменологическая модель процесса удаления фоторезистивных пленок с кремниевых пластин в объеме плазмы СВЧ разряда / С.И. Мадвейко., С.В. Бордусов // Современные средства связи: материалы XVII Международной научно-технической, 16 – 18 октября 2012 г., Минск, Беларусь, С. 147.
- 39 Плазменные процессы в производстве электронной техники. В 3 т. Т. 3 / А.П.Достанко, С.В. Бордусов, И.В. Сवादковский и др. ; Под. общ. ред. А.П. Достанко. Мн. : ФУАинформ, 2001. 244 с.
- 40 Бордусов, С.В. Схемотехнические особенности источника питания СВЧ магнетрона непрерывного режима генерации для работы в составе плазменного технологического оборудования / С.В. Бордусов, С.И. Мадвейко // Доклады БГУИР. – 2010. – №6(52). – С. 30–34.
- 41 Bordusau, S.V. Express method of determination of the gas pressure optimal for microwave plasma chemical materials processing / S.V. Bordusau, A.P. Dostanko, S.I. Madveika // Acta Technica. – 2011. – №56. – P. 327–331.

Глава 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ МОДИФИКАЦИИ СОСТАВОВ МНОГОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

4.1. Ультразвуковые эффекты в жидких средах и их применение для модификации структуры и составов многофазных материалов

Воздействие мощного ультразвука на жидкие среды вызывает в них ряд широко известных эффектов: акустическую кавитацию [1], связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков; ультразвуковой капиллярный эффект [2]; сонолюминесценцию [3]; вихревые эффекты в виде микро- и макропотоков [4]; ускорение процессов диффузии [5] и др. При интенсивностях ультразвука более 10^5 Вт/м² кинетическая энергия захлопывающихся пузырьков, сконцентрированная в ничтожно малом объеме, трансформируется частично в силовой импульс и частично в тепловую энергию. В жидких средах при воздействии УЗ колебаний возникают также электрокинетические явления, обусловленные направленным движением заряженных частиц, которые оказывают влияния на процессы диффузии [6].

В жидких средах, обладающих только упругостью объема, имеет место распространение в основном продольных ультразвуковых (УЗ) волн, в которых частицы среды смещаются по направлению распространения волны. Для плоской продольной волны волновое уравнение имеет вид [7]:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad (4.1)$$

где y – смещение частицы, c – скорость распространения, x – координата.

Решение уравнения (4.1) для бегущей волны имеет вид уравнения:

$$y = A \cos \left(\omega t \pm \frac{2\pi f}{c} x \right) = A \cos \left(\omega t \pm \frac{2\pi}{\lambda} x \right) = A \cos(\omega t \pm kx), \quad (4.2)$$

где A – амплитуда, f – частота колебаний, λ – длина волны, k – волновое число.

Акустическое поле характеризуется переменным звуковым давлением в каждой точке и интенсивностью распространяющейся волны. Периодические сжатия и расширения слоев жидкой среды, в которой распространяется упругая волна, можно рассматривать как результат действия переменного давления:

$$P = \rho c A \omega = \rho c V_m, \quad (4.3)$$

где ρ – плотность среды, V_m – амплитуда колебательной скорости частиц.

Появление акустической кавитации при интенсивности ультразвука $(8-10) \cdot 10^3$ Вт/м² связано с наличием в жидкой среде зародышей – микроскопических газовых пузырьков. Реальные жидкие среды содержат твердые нерастворимые примеси. Зародыши кавитации могут образовываться на твердых несмачиваемых жидкостью частицах, имеющих трещины, заполненные нерастворимым газом. Твердая частица с дефектом в виде конической или сфероподобной впадины является центром образования зародышей кавитации. Поэтому введение в расплав твердых микроразмерных частиц существенно увеличивает количество зародышей кавитации в расплаве.

Амплитуда УЗ давления, необходимая для расширения зародыша радиуса R_o до резонансного радиуса R_p , определяется из выражения [4]:

$$P_A^{(1)} = P_o - P_z + \frac{4\sigma}{3\sqrt{3}R_o} \left[1 + (P_o - P_z) \frac{R_o}{2\sigma} \right]^{-1/2}. \quad (4.4)$$

Резонансный радиус кавитационной полости равен:

$$R_p = \frac{4\sigma}{3(P_A - P_o + P_z)}. \quad (4.5)$$

Порог кавитации при заданном R_o определяется величиной поверхностного натяжения, тогда как резонансная частота f_p зависит как от поверхностного натяжения σ , так и от плотности расплава ρ :

$$f_p = \frac{1}{2\pi R_p} \sqrt{\frac{3\gamma}{\rho} \left(P_o + \frac{2\sigma}{R_p} \right)}. \quad (4.6)$$

Для расплавов интервал R_p составляет $4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-5}$ м, после чего начинается взрывоопасный рост пузырьков газа. Зародыши кавитации, попадающие в область отрицательного давления теряют устойчивость, растут на полупериоде растяжения и быстро захлопываются на полупериоде сжатия. Пузырьки с большими радиусами увеличиваются за счет диффузии газа и пульсируют в УЗ поле.

Особенностью расплавов припоев, используемых для УЗ пайки и металлизации, являются значительно большие плотность и вязкость по сравнению с водой (примерно на порядок), необходимость учета гидростатического давления

столба расплава, а также различие в начальных размерах кавитационных полостей.

Динамика кавитационных полостей в расплавах описывается уравнением, физический смысл которого состоит в том, что сумма действующих на элементарный объем давлений (гидростатического, УЗ и газового внутри полости) равна нулю, т.е. кавитационная полость находится в состоянии динамического равновесия в любой промежуток времени. С учетом вязкости расплава η уравнение имеет вид [5]:

$$\left(R \frac{\partial^2 R}{\partial t^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{\partial R}{\partial t} \right)^2 + 4\eta \frac{\partial R}{\partial t} \right) \cdot \rho + P_o - P_A \sin \omega t + \frac{2\sigma}{R} - P_z - \left(P_o - P_z + \frac{2\sigma}{R_o} \right) \left(\frac{R_o}{R} \right)^{3\gamma} = 0. \quad (4.7)$$

Решение нелинейного дифференциального уравнения (4.7) методом Рунге-Кутта-Мерсона для расплава оловянно-цинкового припоя вязкостью 0,85 Па·с с варьированием начальными размерами кавитационных полостей от 1 до 50 мкм, давлением ультразвука от $0,5 \cdot 10^5$ до $2 \cdot 10^5$ Па и частотой УЗ колебаний 22, 44, 66 кГц показало, что кавитационные полости размером до 5 мкм пульсируют не захлопываясь. С увеличением начального размера до 10–50 мкм растет амплитуда пульсаций полостей и происходит их захлопывание в течение 0,05 – 0,10 с. При УЗ давлениях до 0,1 МПа кавитационные полости пульсируют, а с увеличением давления до 0,15 МПа происходит их захлопывание (рис. 4.1, а).

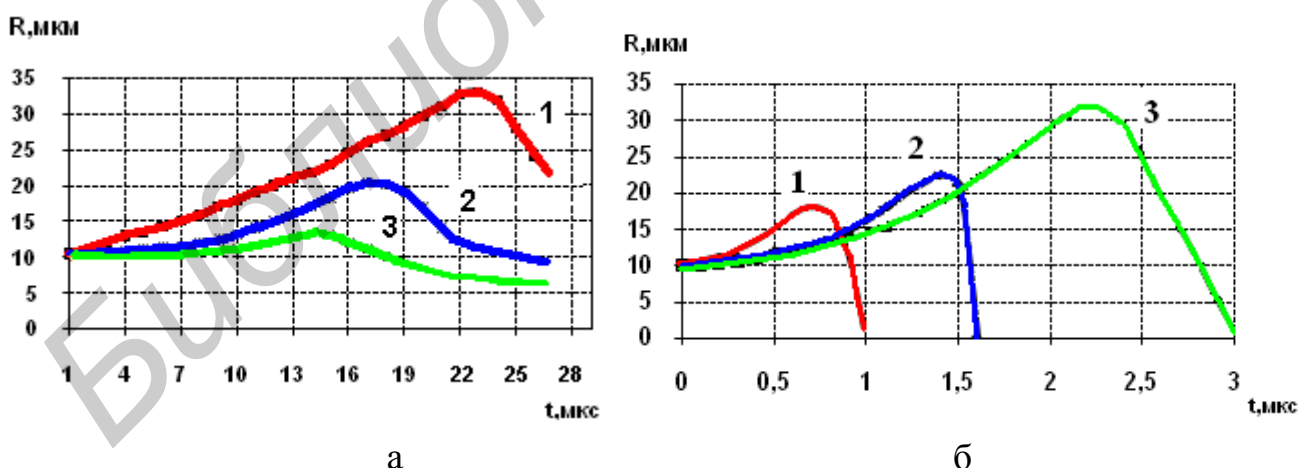


Рис. 4.1. Динамика кавитационных полостей в расплавах при УЗ давлении (а), кПа 1 – 200, 2 – 150, 3 – 100 и УЗ частоте, кГц (б): 1– 66 , 2 – 44, 3 – 22

С ростом частоты с 22 до 66 кГц размеры кавитационных полостей уменьшаются в среднем в 2 раза, что приводит к уменьшению интенсивности

кавитации (рис. 4.1, б). Для повышения эффективности кавитации применяют газовое насыщение расплава пузырьками газа, по размерам не превышающих резонансные размеры зародышей кавитации, т.е. $(10-50) \cdot 10^{-6}$ м.

При захлопывании пузырька сконцентрированная в ничтожно малом объеме кинетическая энергия трансформируется частично в силовой импульс и частично в тепловую энергию, а из центра захлопнувшегося пузырька распространится ударная сферическая волна, максимальное давление в которой, согласно Рэлею, на расстоянии, равном 1,587 радиуса от центра пузырька, составит:

$$P = P_o \frac{R_o^3}{6,35R^3}. \quad (4.8)$$

При $R = 1/10R_o$ величина давления вблизи поверхности пузырька в 1575 раз превышает давление внутри полости. Радиальная скорость V и время t сокращения пузырька зависят от соотношения гидростатического давления и плотности среды:

$$V = \sqrt{\frac{3P_o}{2\rho} \left[\left(\frac{R_o}{R} \right)^3 - 1 \right]}; t = 0.915 R_o \sqrt{\frac{\rho}{P_o}}. \quad (4.9)$$

Время захлопывания газового пузырька диаметром 10^{-4} м в расплавах припоев на основе олова составляет 30–35 мкс. Высокоскоростная видеосъемка цифровой камерой показала, что скорость захлопывания кавитационных полостей на частоте 22,8 кГц и УЗ давлении 132 кПа достигает 0,2 м/с. Такие микроудары разрушают оксидные пленки и загрязнения на паяемой поверхности, которая затем хорошо смачивается припоем.

Помимо высоких локальных давлений, возникающих при захлопывании кавитационных полостей, возможно образование локальных тепловых микрополей, низкотемпературной плазмы и светового излучения. При адиабатическом сжатии объема газа повышение температуры тем больше, чем больше значение показателя политропы γ для данного газа. Для ориентировочной оценки температуры внутри газового кавитационного пузырька в любой стадии его сжатия при адиабатических условиях используют уравнение [3]:

$$T / T_o = (R_o / R)^{3(\gamma-1)}. \quad (4.10)$$

Полагая, что $\gamma=4/3$ и температура расплава 250–300°C, и учитывая, что R может на порядок отличаться от R_o в сторону уменьшения, получаем температуры порядка 2600–3000°C. Другие авторы приводят расчетные данные порядка 1000°C и выше [5]. Высокие температуры, возникающие в

пульсирующих кавитационных пузырьках, близкие к температуре плазмы, могут вызвать сонолюминесценцию и значительно увеличивают химическую активность жидкой среды и обрабатываемых материалов, ускоряют процессы химического взаимодействия между ними (рис. 4.2).

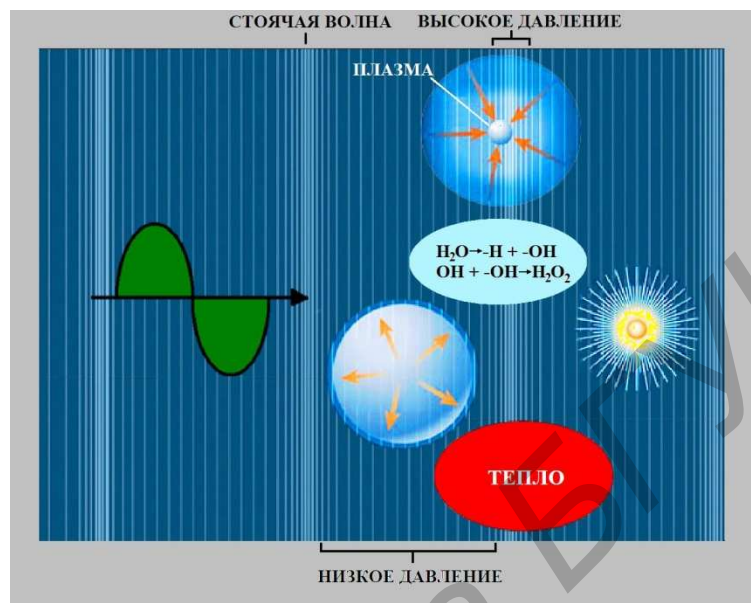


Рис. 4.2. Вторичные эффекты, вызванные кавитацией

Энергия УЗ поля используется для химического синтеза наноструктурных материалов. Это направление, известное как сонохимия, основано на возникновении и развитии в жидких средах процесса кавитации и сопровождающих ее сонохимических реакциях. В интенсивных кавитационных полях в результате высоких градиентов температуры и давления, происходит разложение молекул воды и образование активных радикалов и оксидантов: H_2O_2 , O_3 и др. [8]. Сонохимические методы используют для получения наноструктурных аморфных материалов, включения наночастиц в мезопористые материалы, осаждения полупроводниковых наночастиц на поверхности полимерных и керамических материалов, формировании белковых микро- и наносфер.

Для оценки термического эффекта кавитации исследовались оптическим способом участки проплавления на неметаллической прозрачной подложке (рис. 4.3.) Для этого в жидкую среду (глицерин) помещался плоский образец из стекла К8 и УЗ колебания подавались в ограниченную зону в течение 30–50 с.

Участки проплавления стекла (рис. 4.4) в зоне воздействия УЗ колебаний, исследовались на металлографическом микроскопе Planar micro200

с увеличением в 500–1000 раз. Глубина участков проплавления стекла и их кратерообразный характер свидетельствуют о том, что температура локального теплового поля при кавитации превышает температуру фазового перехода стекла (575°C).

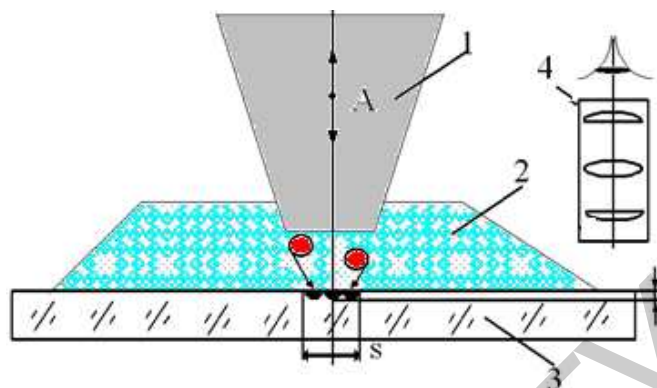


Рис. 4.3. Схема исследования теплового эффекта кавитации:
1 – волновод, 2 – жидкая среда, 3 – стекло, 4 – микроскоп

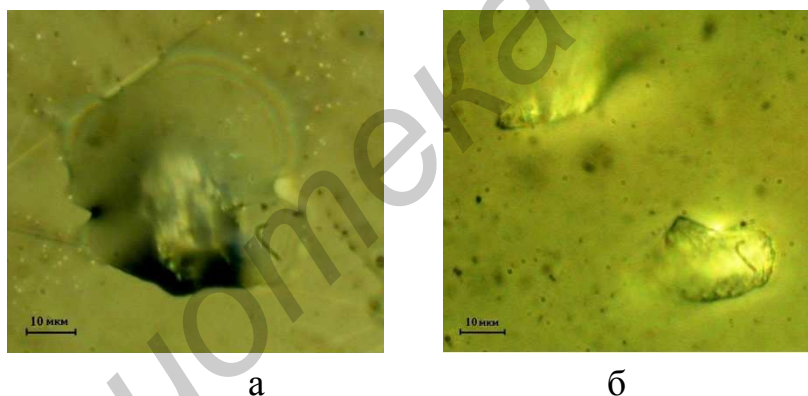


Рис. 4.4. Участки проплавления на стекле глубиной 1 мкм (а) и 0,35 мкм (б)

Пульсирование и захлопывание кавитационных полостей вызывает появление в областях, прилегающих к излучателю, микро- и макропотоков, которые имеют различное направление в зависимости от формы поверхности излучателя, амплитуды его колебаний, наличия препятствий на пути распространения и других факторов. Масштаб микропотоков соизмерим с максимальными размерами кавитирующих полостей, а макропотоков – масштаб которых значительно больше максимальных размеров кавитирующих полостей. В зависимости от соотношения характерного размера L течений с длиной звуковой волны λ , выделяют три типа течений: крупномасштабные при

$L > \lambda$, среднемасштабные (рэлеевские) при $L \approx \lambda$ и мелкомасштабные (шлихтинговские) при $L < \lambda$ [7].

Интенсивные микропотоки в жидких средах могут способствовать образованию наносuspензий твердых частиц [9]. Наилучшие условия для ускорения процессов массо- и теплообмена, протекания химических реакций взаимодействия материалов и припоя создают сформированные макропотоки, имеющие ориентированное направление от излучателя к обрабатываемой поверхности и стационарные во времени. В этом случае обеспечивается массоперенос микрообъемов припоя к поверхности и ускоряются реакции химического взаимодействия компонентов припоя с паяемыми материалами. Скорость макропотока в вязкой жидкости при амплитуде УЗ колебаний 15–20 мкм составляет 0,01–0,03 м/с, а зона действия 10–15 мм (рис. 4.5) [10].

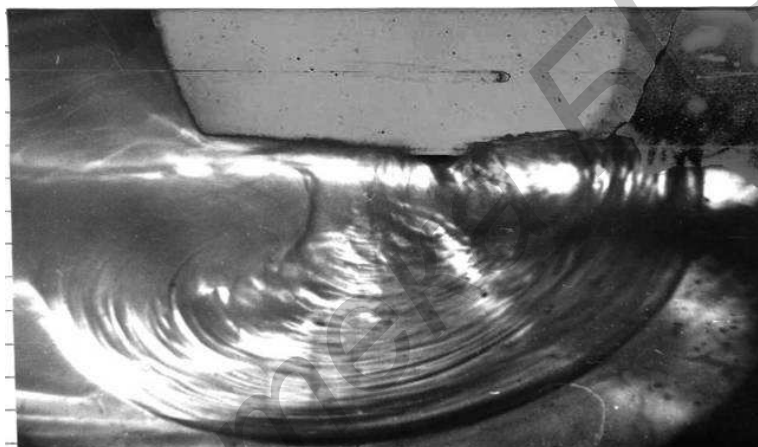


Рис. 4.5. Макропоток в вязкой жидкости

Электрокинетические явления в жидких средах обусловлены увеличением подвижности носителей заряда и возникновением их направленного массопереноса в направлении от излучателя под действием давления УЗ волны. При захлопывании кавитационных полостей возможно образование дополнительных носителей – отрицательно заряженных кавитационных пузырьков, которые также участвуют в массопереносе. Массоперенос в жидкости при УЗ активации происходит как за счет конвективного движения в виде макро и микропотоков, так и диффузии [3]. Воздействие энергии УЗ полем на расплав увеличивает коэффициент диффузии и активирует процесс зародышеобразования:

$$D' = D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{RT}}, \quad (4.11)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации диффузии, ΔE – изменение энергии активации диффузии в УЗ поле, R – газовая постоянная.

В УЗ поле на диффундирующие частицы действует сила F и под ее влиянием частицы вещества будут двигаться со средней скоростью:

$$U = v \cdot F, \quad (4.12)$$

где v - подвижность частиц.

При активации в УЗ поле к потоку диффузии добавится поток частиц, движущихся под действием силы УЗ колебаний F , и тогда полный поток равен:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + UC_1 \cos \beta, \quad (4.13)$$

где C_1 – концентрация подвижных частиц, β – угол между векторами силы УЗ поля и диффузионного потока.

Сила УЗ поля, воздействующая на поток частиц, зависит от частоты ω и амплитуды колебаний A :

$$F = \rho c \cdot \omega A \cdot S. \quad (4.14)$$

Подставляя выражение (4.12) и (4.14) в (4.13) получим:

$$J = -D' \frac{\partial C}{\partial x} + v \cdot \rho c \cdot \omega A \cdot SC_1 \cos \beta. \quad (4.15)$$

Воздействие электрического поля в виде импульсов электрического тока, пропускаемых через расплав с амплитудой, в 3–5 раз превосходящей амплитуду электрического тока начала электропереноса ионов, стимулирует диффузию реакционно-активных компонентов в зоне активации [4]. Одновременное действие макропотоков в припое и мощных импульсов тока способствует возникновению электропереноса и усиливает направленную диффузию компонентов в паяном соединении. Обусловленный электропереносом суммарный поток ионов реакционно-активных компонентов равен [5]:

$$J_{\text{эп}} = B_u \rho \cdot \frac{I_a}{\tau} \cdot C_u \cos \alpha, \quad (4.16)$$

где I_a – амплитуда импульсов тока, ρ – удельное электрическое сопротивление компонента, B_u – подвижность иона, τ – скважность импульсов тока, C_u – концентрация ионов реакционно-активного компонента в расплаве, α – угол между векторами электрического поля и диффузионного потока.

С учетом теплового эффекта в УЗ и электрическом полях суммарный поток частиц равен:

$$J = -D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{R \cdot T}} \cdot C^{T_0} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x - (h/2)}{2 \cdot \sqrt{D_0 \cdot e^{-\frac{E-\Delta E}{R \cdot T}} \cdot t}} \right) \right] + \\ + B_u p \cdot \frac{I_a}{\tau} \cdot C u \cos \alpha + v \cdot \rho c \cdot \varpi A \cdot S C_1 \cos \beta \quad (4.17)$$

Из уравнения (4.17) следует, что активация энергией УЗ поля приводит к росту коэффициента диффузии, а электрического поля - к росту суммарного потока ионов реакционно-активных компонентов в зоне взаимодействия, а следовательно, и к увеличению скорости и глубины диффузии. При совместном действии УЗ и электрических полей на расплавы возникновение процесса электродиффузии обусловлено соотношением действующих на термически возбужденный ион металла сил, навстречу электрическому потоку (действие приложенного внешнего поля) и по направлению электронного потока. В результате возбужденные ионы имеют большую вероятность перейти в вакансию по движению электронов, чем против движения. Таким образом, вакансии перемещаются к отрицательному полюсу, а ионы металла - к положительному, увеличивая тем самым ширину диффузионной зоны

Направленная диффузия компонентов припоя или компонентов материалов соединения в припой за счет электромиграции частиц диффузионно-подвижных металлов при плотностях тока, больших 1–1,5 А/мм², может приводить к увеличению ширины диффузионной зоны и прочности соединений [11]. Для оловянно-цинкового припоя ПОЦ 10 диффузионная зона несколько больше из-за наличия в расплаве электроподвижного цинка, который мигрировал к межфазной границе и далее вглубь алюминиевого сплава, увеличивая ширину диффузионной зоны. Ширина переходной зоны растет до 6–8 мкм за счет роста диффузионного взаимодействия и электромиграции алюминия в припой (рис. 4.6, а) по сравнению с 1,5–2,0 мкм при УЗ активации (рис. 4.6, б).

Входящие в расплавы припоев на оловянной основе добавки металлов: цинка, алюминия, бериллия, титана и др., имеют сильное сродство по отношению к кислороду и образуют оксиды R. При УЗ активации эти оксиды образуют устойчивые химические соединения с оксидами О, находящимися на поверхности металлов, стекла, керамики (рис. 4.7) [12]. Таким образом, паяное соединение формируется между разнородными по химическому составу материалами без применения флюса.

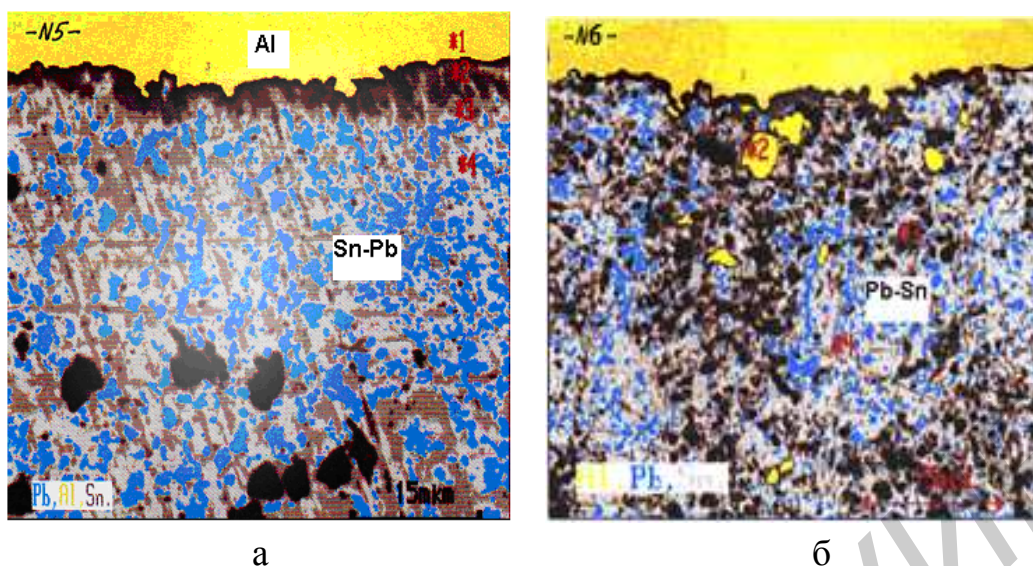


Рис. 4.6. Микроструктура паяных соединений Al-(Sn-Pb): в УЗ (а) поле и в УЗ и электрическом полях (б)

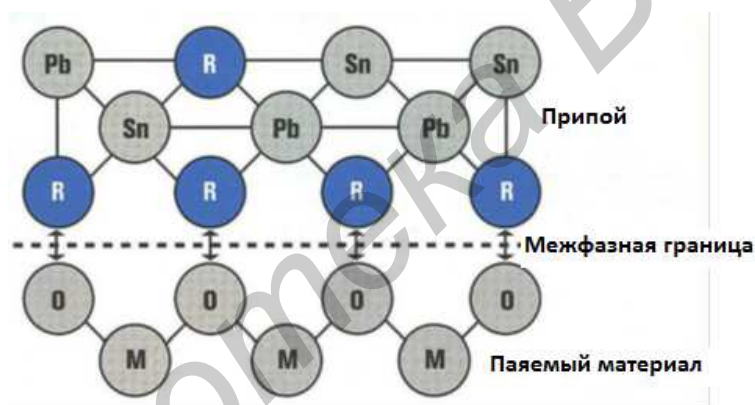


Рис. 4.7. Образование химических связей на межфазной границе

Используя лазерное излучение, УЗ колебания могут быть введены в твердое тело или жидкую среду бесконтактным методом. Так, для расплавления шариков припоя диаметром 1 мм на медных контактных площадках печатной платы применен ИАГ лазер мощностью 14 Вт. Лазерный луч модулировался частотой 20 кГц и фокусировался диаметром 0,7 мм на шарике припоя (рис. 4.8). Расплавление припоя и смачивание поверхности контактной площадки происходило при остаточном давлении кислорода 8 Па в результате УЗ вибраций амплитудой 0,6 мкм, возбуждаемых в припое в течение 250–300 мкс [13].

В результате УЗ активации припой растекался по контактной площадке с углом смачивания 25° . Новый метод бесфлюсовой пайки модулированным

лазерным излучением может быть перспективен для сборки электронных модулей с высокой плотностью монтажа.

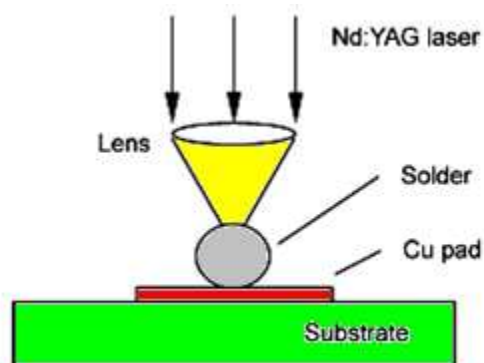


Рис. 4.8. Воздействие модулированного лазерного луча на смачивание припоем контактной площадки

Анализ процессов воздействия мощного УЗ на жидкие среды показывает, что наибольшее количество вторичных физических эффектов создает процесс кавитации (рис. 4.9). Локальные тепловые эффекты используются при УЗ металлизации неметаллических материалов: керамики, стеклокерамики, ферритов и др. [14, 15], поскольку при этом создаются условия для образования химических связей между оксидами на межфазной границе. Динамические эффекты обеспечивают удаление жировых загрязнений и оксидных пленок с поверхностей материалов, что является физической основой процессов УЗ очистки в жидких средах [16,17] и УЗ пайки труднопаяемых материалов [10, 18]. Некоторые первичные эффекты, такие как электрокинетический, краевой (смачивающий) эффект пока еще не получили широкого применения в технике в силу ограниченности возможностей реализации.

Несомненной перспективой обладают бесконтактные способы ввода УЗ в жидкие среды: модуляция высокочастотного электромагнитного излучения [19] и лазерного излучения УЗ частотами. Это позволяет использовать физические эффекты взаимодействия полей различной природы, реализовать прецизионность и высокую регулируемость воздействия в микро- и нанобъемах веществ, ускорить процессы смачивания, растекания и химического взаимодействия материалов.

Применение УЗ колебаний при кристаллизации припоя позволяет в определенной степени решить эти проблемы. Главными эффектами воздействия кавитации и микропотоков на жидкие металлы являются ускорение первичного образования ядер, инициация вторичного зародышеобразования

центров кристаллизации вследствие физического перемешивания и ускорения диффузии. Для УЗ модификации сплавов характерны такие эффекты, как измельчение зерна, улучшение однородности структуры, смачивающей способности и механических свойств паяных соединений.

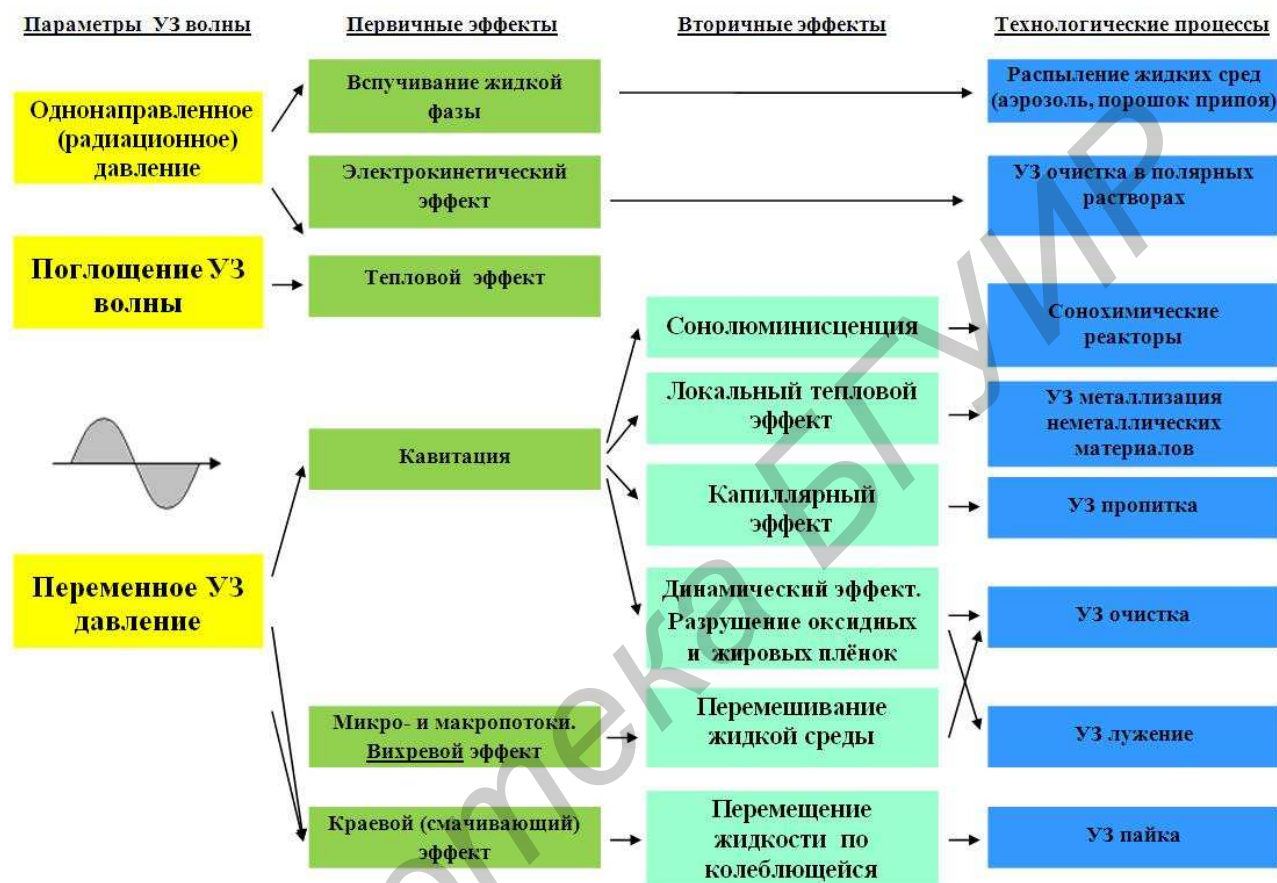


Рис . 4.9. УЗ эффекты в жидких средах и их применение

4.2. Методы и устройства модификации структуры и составов многофазных материалов для формирования контактных соединений

В процессах пайки бессвинцовым припоем Sn-3,5 Ag-0,7Cu медной подложки на межфазной границе образуются интерметаллидные соединения типа Cu_3Sn и Cu_6Sn_5 , а в припое присутствует интерметаллид Ag_3Sn (рис. 4.10), что ослабляет прочность паяных соединений [20].

Для модификации структуры бессвинцовых припоев применен графен, который является двумерным кристаллом, состоящим из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Графен обладает большой механической прочностью и хорошей теплопроводностью. Высокая

подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники. Фотография структуры графена, полученная на РЭМ, приведена на рис. 4.11.

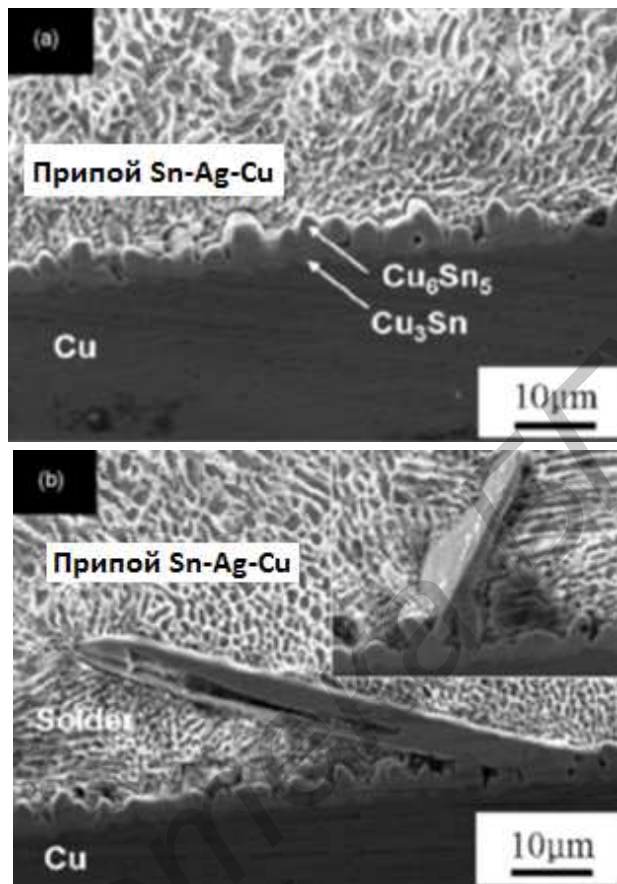


Рис.4.10. Образование интерметаллидных соединений на межфазной границе

Теоретически и экспериментально доказано, что температура плавления чистых металлов и сплавов зависит от их структуры и размеров частиц. Модификация структуры припоя Sn-0,4Co-0,7Cu в виде наночастиц размером 10–50 нм снизила температуру плавления на 5 °С [21]. Температура плавления может ориентировочно определена по следующей формуле:

$$T_{пл}(r) = T_{пл} - \frac{2(T_{пл} + 273)}{\Delta H_{пл} \rho_T r} \left[\sigma_{жг} - \sigma_{тг} \left(\frac{\rho_T}{\rho_ж} \right)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (4.18)$$

где $T_{пл}(r)$ – температура плавления сплава с наночастицами, $T_{пл}$ – температура плавления исходного состава, $\Delta H_{пл}$ – скрытая теплота плавления сплава, $\rho_T, \rho_ж$

– плотность твёрдой и жидкой фазы сплава, $\sigma_{жг}$, $\sigma_{тг}$ – поверхностные натяжения на границе «жидкость-газ» и «твёрдое тело-газ», r – радиус наночастицы.

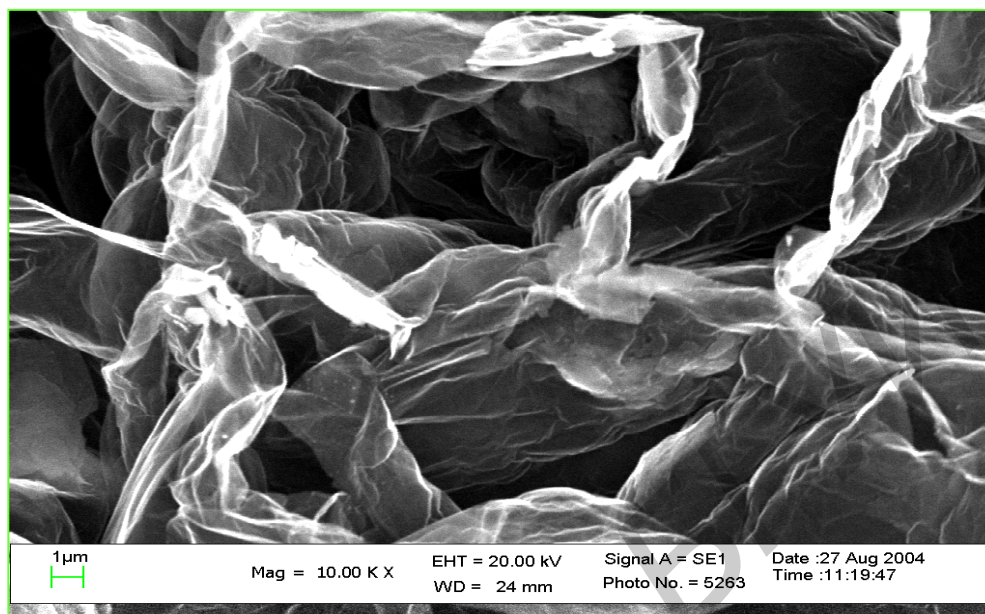


Рис. 4.11. РЭМ фотография структуры графена

Теоретическая зависимость температуры сплава от радиуса наночастиц, полученная по уравнению 4.18, приведена на рис. 4.12.

Модификация структуры бессвинцовых припоев Sn-3Ag-0,5Cu и Sn-0,7Cu осуществлялась при воздействии УЗ колебаний в течение 3–5 мин на частоте 44 кГц и введении микрочастиц графена при инфракрасном нагреве слитка до температур, на 40–50°, превышающих температуру плавления припоев. Внешний вид УЗ установки модификации структуры припоев приведен на рис. 4. 13.

Микротвердость модифицированных припоев измерялась по методу Кнупа на установке Leica VMHT Mot при нагрузке 100 г. Прочность паяных соединений проверялась на разрывной машине РП-100 при скорости нагружения 1,5 кН/мин.

Исследовалась прочность паяных соединений и структура оловянно-свинцовых, бессвинцовых и модифицированных УЗ обработкой и введением графена припоев (табл. 4.1). После УЗ обработки микротвёрдость исследованных припоев возросла в среднем в 1,2–1,3 раза и в 1,4–1,5 раза при введении в структуру припоев наночастиц графена.

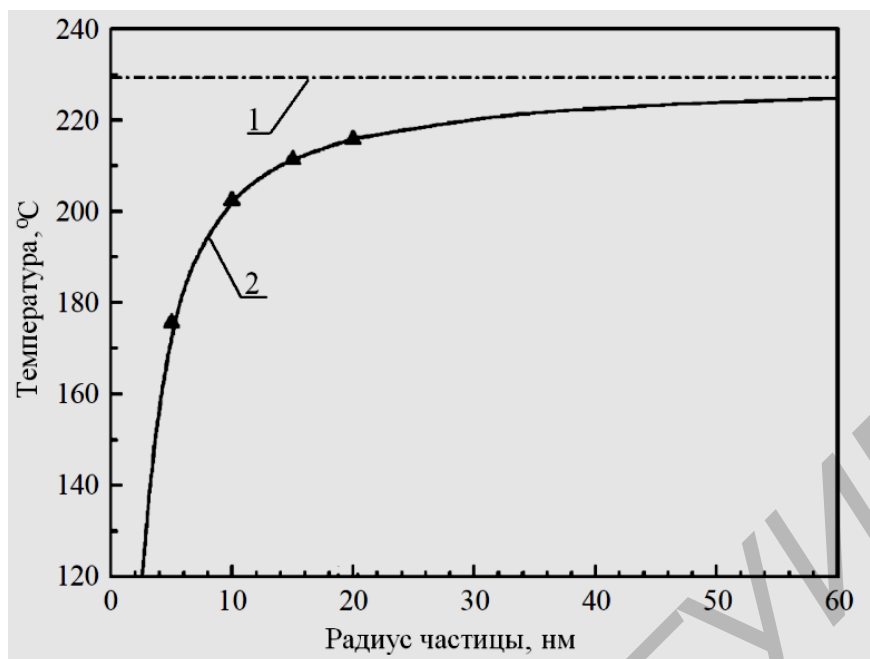


Рис. 4.12. Зависимость температуры плавления сплава от радиуса наночастиц: 1 – температура исходного сплава, 2 – температура сплава с наночастицами



Рис. 4. 13. УЗ установка модификации структуры припоев

4.3. Исследование свойств модифицированных составов многофазных материалов

Таблица 4.1. Типы и составы исследуемых припоев

Марка припоя	Состав, %	Температура плавления, °С	Область применения
ПОС 61	Олово 59-61 Сурьма до 0,8 Свинец 38-40	183	Пайка поверхностного монтажа электронных модулей
SAC	Олово 95,3 Серебро 3,0 Медь 0,5	217	
Sn99.3-Cu0.7	Олово 99,3 Медь 0,7	230	
SAC+ графен (УЗ обработка)	Олово 95,3 Серебро 3,0 Медь 0,5 Графен 0,1-0,5	210	Модифицированные составы припоев

Прочность паяных соединений стандартным припоем ПОС-61 в интервале температур 260–280 °С составляет 30–35 МПа, а при обработке ультразвуком максимальная прочность достигается при температуре на 10–15 °С ниже, чем у исходного ПОС-61 и составляет 35–38 МПа. При модификации графеном максимальная прочность составила 40–42 МПа при температуре 215–235 °С.

Для паяных соединений припоем Sn96.5Ag3Cu0.5 в интервале температур 270–285 °С прочность составляет 32–37 МПа. При введении в состав припоя графена максимальная прочность 35–37 МПа достигается в пределах температур 255–275 °С (рис. 4.13).

Для бессвинцового припоя Sn99,3-Cu0,7 прочность соединений составляет 28–32 МПа в интервале температур 280-290 °С. С введение графена в состав припоя оптимальный интервал температур снижается до 260-270 °С, при этом прочность соединений увеличивается до 33–35 МПа.

Фотографии микроструктуры модифицированных составов припоев приведены на рис. 4.14. Средний размер частиц в сплавах Sn96.5Ag3Cu0.5 и Sn99.3Cu0.7 уменьшился до 8 – 14 мкм, в то время как размер частиц графена в среднем составил 45 мкм.

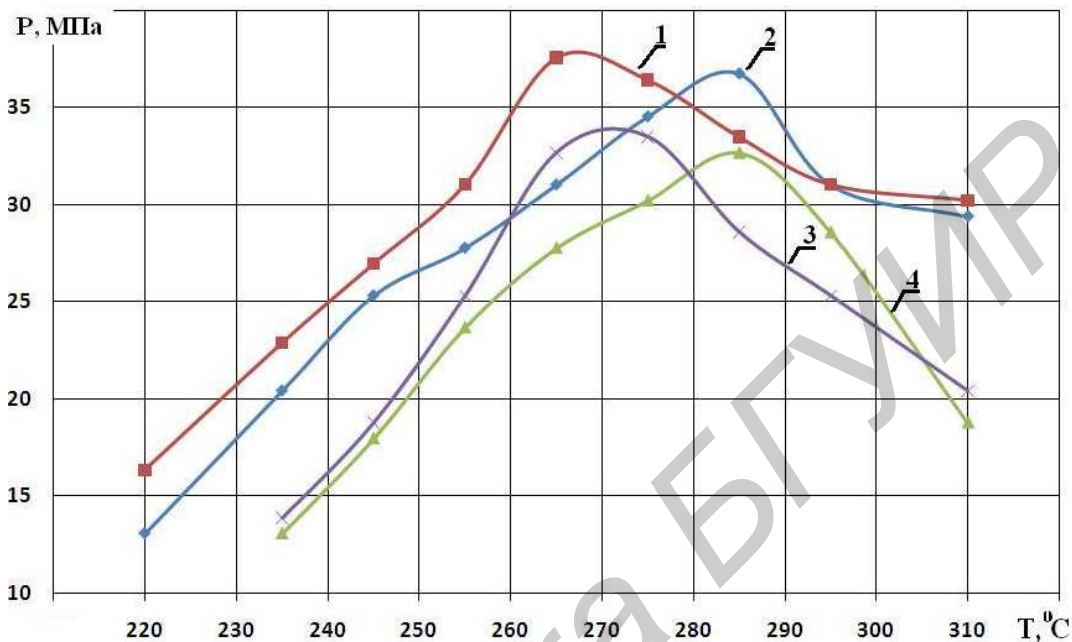
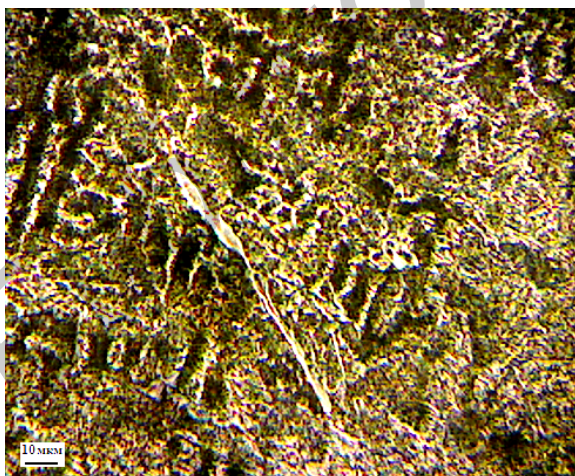
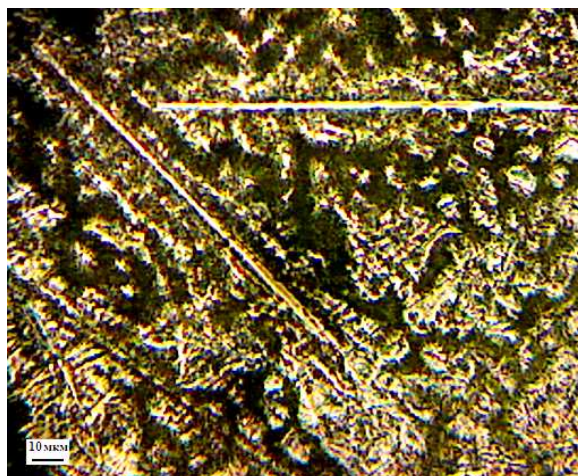


Рис. 4.13. Зависимости прочности паяных соединений от температуры для Sn-Ag-Cu: 1-с графеном, 2- без графена и Sn-Cu: 3-с графеном, 4- без графена



а



б

Рис. 4.14. Микроструктура припоев (x120): а– Sn96,5Ag3Cu0,5; б – Sn99,3Cu0,7; после УЗ обработки с добавлением графена

Применение УЗ колебаний при кристаллизации припоя позволяет ускорить образования центров кристаллизации вследствие физического перемешивания расплава и ускорения диффузии. Это приводит к измельчению зерна и улучшению однородности структуры припоев. Результаты испытаний показали, что микротвердость припоев возрастает в 1,2–1,4 раза как после УЗ обработки, а также при введении в структуру припоев наночастиц графена. Прочность паяных соединений увеличилась на 6–10%) и была достигнута при более низких (на 15–20°) температурах пайки. Это позволяет повысить производительность процессов монтажной пайки и снизить температурное воздействие на электронные компоненты.

Список литературы к главе 4

1. Leighton, T.G. The Acoustic Bubble / T.G. Leighton. – London : Academic Press, 1994. – 611 p.
2. Прохоренко, П.П. Ультразвуковой капиллярный эффект / П.П. Прохоренко, Н.В. Дежкунов, Г.Е. Коновалов.– Минск : Наука и техника, 1981. – 135 с.
3. Margulis, M.A. Sonochemistry and Cavitation / M.A. Margulis. – London : Gordon & Breach, 1996. – 523 p.
4. Abramov, O.V. High-Intensity Ultrasonics : Theory and Industrial / O.V. Abramov. – Amsterdam : OPA, 1998. – 692 p.
5. Mason, T.J. Applied Sonochemistry : Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing / T.J. Mason, J.P. Lorimer. – N.Y.: [Wiley&Sons, 2002](#). – 315 p.
6. Румак, Н.В. Электрические эффекты в жидкостях и расплавах под воздействием ультразвуковых колебаний / Н.В. Румак, В.М. Бондарик, В.Л. Ланин // Доклады АН Беларуси. – 1994. – № 38(2). – С. 115 – 118.
7. Ensminger, D. Ultrasonics : Fundamentals, Technologies, and Applications / D. Ensminger, L.J. Bond. – Boca Raton : CRC Press, 2012. – 723 p.
8. Gedanken, A. Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials / A. Gedanken // Ultrasonic Sonochemistry. – 2003. – № 10. – P. 47–51.
9. Lanin, V.L. Application of Ultrasonic Effects in Liquid Media for Fabrication of Nanomaterials / V.L. Lanin, N.V. Dezhkunov, A.V. Kotukhov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2010. – № 3. – P. 223 – 229.
10. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники / С.П. Кундас, В.Л. Ланин, М.Д. Тявловский, А.П. Достанко. – Минск : Бестпринт, 2002. – 404 с.

11. Lanin, V.L. Activation of Soldered Connections in the Process of Formation Using the Energy of Ultrasonic and Electric Fields / V. L. Lanin // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2008. – № 3. – P. 235 – 240.
12. Sprovieri, J. Soldering the Unsolderable / J. Sprovieri // Assembly. – 2008. – № 4. – P. 34 – 36.
13. Development of Flux-Less Soldering Method by Ultrasonic Modulated Laser / M.Y. Li, C.Q. Wang, H.S. Bang, Y. R. Kim // J. of Materials Processing Technology. – 2005. – № 168. – P. 303 – 307.
14. Ланин, В.Л. Ультразвуковая толсто пленочная металлизация неметаллических материалов в производстве изделий электронной техники / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. – 2008. – № 3. – С. 44 – 47.
15. Kolenak, R. Solderability of Metal and Ceramic Materials by Active Solders / R. Kolenak. – Dresden : Forschungszentrum Dresden, 2008. – 99 p.
16. Ланин, В.Л. Технология и оборудование ультразвуковой очистки изделий электроники / В.Л. Ланин, В.С. Томаль // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 8. – С. 60 – 64.
17. Savage, T. Ultrasonic Cleaning in Industry / T. Savage // Wire Industry. – 2005. – № 6. – P. 424 – 426.
18. Ланин, В.Л. Бесфлюсовая ультразвуковая пайка в электронике / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 4. – С. 23 – 27.
19. Ланин, В.Л. Бесконтактные вибрации в процессах высокочастотного электромагнитного нагрева / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности. – 2008. – № 2. – С. 41 – 44.
20. Mechanical Alloying Synthesis and Soldering Microstructures of nanocrystalline Sn-3,5Ag-0,7Cu Alloy Powders / W. Tang, H. Zhang, Y. Wu, Z. Zheng // J. of Alloys and Compounds. – 2010. – № 497. – P. 396 – 406.
21. Melting Temperature Depression of Sn-0,4Co-0,7Cu Lead-free Solder Nanoparticles / C.D. Zan [and etc.] // Soldering @ Surface Mount Technology. – 2009. – № 21/2. – P. 9 – 13.
22. Ланин, В.Л. Модификация структуры бессвинцовых припоев / В.Л. Ланин, Э.М. Шпилевский, В.Т. Хотькин // Электроника. Наука, Технология. Бизнес. – 2012. – № 6. – С. 26 – 29.

Глава 5 СИЛИЦИДЫ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННОЙ МИКРОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

5.1 Силициды металлов и кинетика их образования

Силициды металлов – бинарные либо более сложные соединения кремния с металлами, получаемые термообработкой реагирующих компонентов. Процесс образования силицидов металлов называется силицидообразованием либо силицидацией.

В микроэлектронной технологии силициды металлов начинают использоваться с 70-х годов 20 века в качестве контактных материалов на кремнии [1]; позднее их применение расширилось до материалов затвора, истока и стока в КМОП-транзисторах, барьеров в диодах Шоттки, контактов к солнечным элементам [1, 2, 3, 4]. Интерес к силицидам различных металлов формировался постепенно и был связан с возрастающими требованиями микроэлектронной промышленности к величине удельного сопротивления данных соединений, согласованности с решеткой кремния, потреблению кремния в процессе силицидообразования, температурной и морфологической стабильности. В связи с миниатюризацией полупроводниковых элементов и переходом к новым проектным нормам (рис. 5.1) наиболее используемыми силицидами металлов в последние два десятилетия являлись – $TiSi_2$, $CoSi_2$ и $NiSi$ [5].

Чем же была обусловлена смена трех поколений силицидов металлов ($TiSi_2$, $CoSi_2$, $NiSi$) при применении в технологических маршрутах полупроводниковой технологии? Начиная с 80-х годов 20 века в качестве контактного материала использовался дисилицид титана в модификации C–54 [1,6, 7, 8], имеющий орторомбическую гранецентрированную решетку и являющийся термодинамически устойчивым соединением с величиной удельного сопротивления 13–20 мкОм·см. В то же время, при схожих условиях формирования может образовываться дисилицид титана в модификации C–49, обладающий орторомбической объемноцентрированной решеткой и имеющий удельное сопротивление 60–80 мкОм·см, так как в нем содержатся также моносилицид и другие фазы, обогащенные металлом. Очевидно, что в качестве контактного материала предпочтительнее являлось применение дисилицида титана в модификации C–54 [1, 6]. Однако преобразование дисилицида титана из фазы с высоким удельным сопротивлением (C–49 модификация $TiSi_2$) в фазу с низким удельным сопротивлением (C–54 модификация $TiSi_2$) представлялось

технологически сложным для технологий с топологическими нормами 0,35 мкм и менее. Несмотря на то, что путем сплавления титана с другими переходными металлами (Nb, Mo, W, Ta), напылением дополнительного подслоя этих металлов между кремнием и титаном, или их имплантацией в кремний, использование $TiSi_2$ потенциально можно было продлить до технологий с топологическими размерами 0,2 мкм [7], уже в 90-х годах 20 века возник вопрос о поиске нового контактного материала.

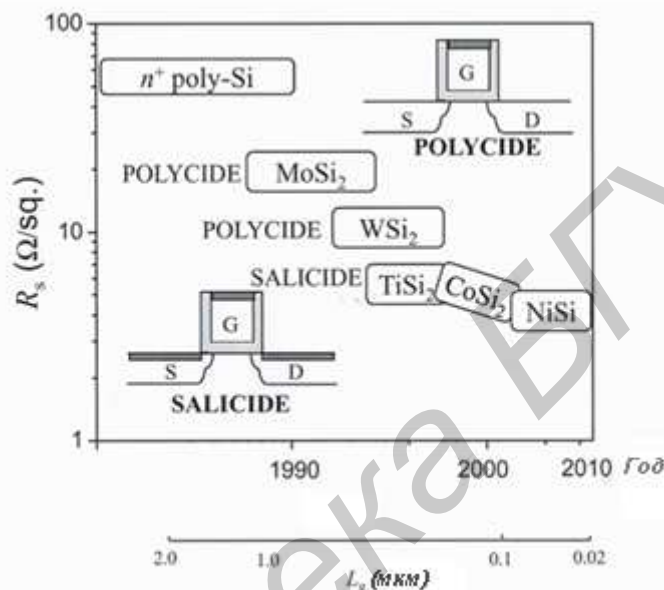


Рис. 5.1. Эволюция силицидов металлов в КМОП-технологии в связи с переходом к новым технологическим проектным нормам и принципам [9]

В следующем поколении контактных материалов нашел широкое применение (до начала 21 века) дисилицид кобальта $CoSi_2$, благодаря хорошей термостабильности, низкому удельному сопротивлению (15-20 мкОм·см), возможности формирования в технологиях с малыми топологическими размерами [10]. Однако дисилицид кобальта на кремнии обладал и существенными недостатками, такими как высокие механические напряжения материала (1,3 ГПа), возникающие из-за несоответствия кристаллических решеток $CoSi_2$ и кремния и разницей в коэффициентах термического расширения, а также достаточно большим потреблением кремния в процессе силицидообразования.

Решение проблемы, связанной с несоответствием кристаллических решеток дисилицида кобальта и кремния, а, следовательно, и большими растягивающими напряжениями, было найдено авторами [11] путем

предварительной имплантации кремния атомами углерода дозами в диапазоне от $7 \cdot 10^{15}$ до $2,8 \cdot 10^{16}$ см⁻². Так как параметры решетки дисилицида кобальта всего на 1,2 % меньше параметров решетки кремния, было установлено, что небольшое число атомов внедрения углерода уменьшает разницу в параметрах решетки, а значит, снижает локальные механические напряжения в пленке.

Несмотря на видимые преимущества использования дисилицида кобальта по сравнению с дисилицидом титана существует три основных фактора, которые и ограничили применение данного материала в современных полупроводниковых технологиях:

- увеличение удельного сопротивления в технологиях с топологическими размерами 0,1 мкм и менее;
- уменьшение подслоя кремния, участвующего в реакции силицидообразования, в связи с применением тонких подложек в технологии «кремний на диэлектрике» (SOI);
- несовместимость с подложками из силицида германия $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Все эти факторы, а также развитие материаловедения привели к использованию моносилицида никеля NiSi, который обладает следующими преимуществами по сравнению с TiSi_2 и CoSi_2 [12, 13, 14]:

- низкая температура силицидообразования ~400–500 °C;
- потребление кремния в процессе силицидообразования NiSi на 20 % меньше, чем при образовании CoSi_2 ;
- низкое значение удельного сопротивления ~11–15 мкОм·см;
- возможность образования контакта с малым удельным сопротивлением на подложке $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$;
- контролируемый с помощью механизма диффузии процесс образования.

Начиная с 2004 года ведущими западными компаниями-производителями интегральных микросхем (*Intel, Applied Materials, IBM*) именно NiSi и его сплавы используются в качестве материала затвора транзисторов для технологий с топологическими размерами 65 нм и менее [5, 16]. Это в первую очередь было обусловлено тем, что применение NiSi позволило уменьшить эффект истощения затвора по сравнению с обычными затворами из поликремния и увеличило быстродействие транзистора для этих технологий. Также важным преимуществом использования никеля при полной силицидации затвора (технология FUSI) стала низкая температура образования NiSi. Использование NiSi в качестве электрода затвора в кремниевых КМОП транзисторах привело к созданию устройств с высоким пороговым

напряжением [15]. Более того, *n*-МОП и *p*-МОП транзисторы с полностью силицидированным затвором и каналами из изотропно растянутого кремния обладали одними из лучших зависимостей вольт-амперных характеристик для тока насыщения от напряжения смещения [15].

Тем не менее, на сегодняшний день существуют по-прежнему факторы, ограничивающие применение фазы моносилцида никеля NiSi, которые связаны с его недостаточной морфологической и температурной стабильностью. В большинстве случаев фаза моносилцида никеля стабильна до 650–750 °С, после чего происходит ее трансформация в фазу с высоким удельным сопротивлением NiSi₂. Параллельно с процессом фазового перехода происходит и нарушение структурной однородности пленки моносилцида, что приводит к еще большему увеличению значения удельного сопротивления. В связи с этим в последнее пять лет в технологических маршрутах производства КМОП транзисторов и диодов Шоттки начали использоваться силициды никеля, легированные до 10 ат. % другими металлами, среди которых наиболее функциональным является силицид Ni_{1-x}Pt_xSi (x = 0...0,1) [17, 18]. Установлено, что подобное легирование может улучшить качество пленки силицида, уменьшить стоимость изделия по сравнению с силицидом благородного металла, а главное, повысить температурную стабильность фазы моносилцида никеля, при неизменности других свойств.

Кинетика образования силицидов металлов в зависимости от вида реагирующего металла и температуры реакции обусловлена закономерностями протекания двух процессов: по механизму диффузии и по механизму зародышеобразования (кристаллизации) [19, 20, 21]. Первый процесс – процесс по механизму диффузии – означает, что диффузия основных диффундирующих элементов, т.е. металла или кремния, либо обоих элементов, является преобладающей и определяет скорость реакции при росте фазы. Вторым процессом – процессом кристаллизации – следует за процессом диффузии при высоких температурах и является энергетически более выгодным, а фаза образованного силицида более устойчивой.

Для анализа фазообразования силицидов металлов может быть использована классическая теория кристаллизации. Движущей силой процесса кристаллизации в образовании зародышем новой фазы силицида, получаемой твердофазным взаимодействием на границе раздела двух соседствующих фаз (металла, силицида или кремния), является приращение свободной энергии Гиббса. Однако этот процесс в обязательном порядке сопровождается

формированием поверхности зародыша, на которое затрачивается определенное количество работы, тормозящее процесс кристаллизации. Фактически, поверхность зародыша образуется за счет межфазовых границ двух фаз. Перерастет ли зародыш в кристалл, зависит от динамического баланса двух этих сил. Это можно выразить в следующем энергетическом уравнении, описывающем изменение полной свободной энергии, ΔG , в процессе кристаллизации зародыша:

$$\Delta G = ar^3 \Delta g_v + br^2 \Delta \sigma, \quad (5.1)$$

где ar^3 и br^2 являются, соответственно, объемом и площадью поверхности зародыша радиусом r , а a и b – геометрические постоянные, определяемые формой зародыша. Величины Δg_v и $\Delta \sigma$ представляют собой, соответственно, изменение удельной свободной энергии Гиббса, приходящейся на единицу объема новой фазы и изменение удельной энергии поверхностного натяжения на единицу площади, связанное с созданием зародыша.

Для формирования стабильной составной фазы, Δg_v всегда является отрицательной величиной, а $\Delta \sigma$ с другой стороны, преимущественно положительна. Их вклад в ΔG не одинаков из-за разной зависимости от r . На рис. 5.1.2 показана схематическая диаграмма, описывающая зависимость Δg_v и $\Delta \sigma$ по отдельности и суммарно от r в соответствии с уравнением (5.1). Максимальное значение ΔG , обозначают ΔG^* , и критический радиус зародышеобразования может быть найден путем дифференцирования уравнения (5.1) по r с условием, что $d(\Delta G)/dr = 0$. С точки зрения физики, ΔG^* представляет собой высоту энергетического барьера, которую необходимо преодолеть для того, чтобы зародыш рос самопроизвольно. Такое поведение наблюдается, когда ΔG уменьшается монотонно как только r становится больше, чем соответствующий критический размер зародыша, r^* . Оба критических размера ΔG^* и r^* . Определяются по формулам:

$$r^* = -\frac{2b \Delta \sigma}{3a \Delta g_v} \quad (5.2)$$

и

$$\Delta G^* = \frac{4b^3}{27a^2} \pi \frac{\Delta \sigma^3}{\Delta g_v^2} \quad (5.3)$$

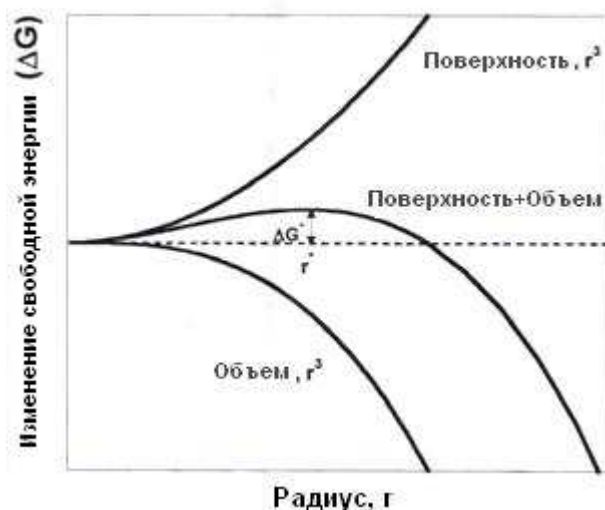


Рис. 5.2 . Энергетические кривые для кристаллизации новой фазы

Высота энергетического барьера ΔG^* будет определять, контролируется ли образование силицида кристаллизацией или диффузией. Если ΔG^* невелика для формирования фазы из-за сравнительно большой Δg_v , кристаллизация не обладает никакими препятствиями для роста, и плотность зародышей увеличивается. В таком случае рост новой фазы будет ограничен переносом атомов реагирующих веществ через растущий слой. Такой механизм роста определяется контролируемой диффузией. Такой случай применим для Ni_2Si и NiSi , поскольку кристаллизация этих двух фаз из их соответствующих прекурсорных фаз $\text{Ni}+\text{Si}$ и $\text{Ni}_2\text{Si}+\text{Si}$, как известно, приводится в действие большими значениями Δg_v . Следовательно, рост обеих фаз Ni_2Si и NiSi происходит на достаточно низких температурах 250-500 °С с небольшой энергией активации порядка 1,2 – 1,5 эВ для диффузии Ni через пленки силицида. Таким образом, даже в узких линиях кремния шириной вплоть до 40 нм отжиг при 400-500 °С в течение 30 секунд позволяет завершить формирование силицидов никеля. Тот факт, что Ni более подвижен, чем Si, в процессе формирования силицидов никеля, приводит к уменьшению поверхностного сопротивления для узких линий.

С другой стороны, процесс кристаллизации, для которого значение Δg_v невелико, что приводит к большим значениям ΔG^* , протекает с трудом и с ограниченной скоростью процесса. Это происходит потому, что плотность центров кристаллизации мала при больших ΔG^* . Именно так и происходит при формировании NiSi_2 из NiSi .

Процесс зародышеобразования является характерным для реакций, протекающих в силицидах никеля при более высоких температурах, когда

свободная энергия Гиббса, затраченная на образование новой фазы меньше, чем энергия, затраченная на образование новой поверхности зародыша. Это означает, что переход к следующей фазе, а именно к дисилициду никеля, осуществляется тогда, когда выигрыш в энергии от перехода в более устойчивое состояние будет больше потери энергии, затраченной на образование поверхности зародыша. Устойчивость фазы дисилицида никеля обуславливается тем фактом, что фаза дисилицида никеля является последней в цепочке твердых растворов при реакции кремния и никеля, а, следовательно, система будет стараться перейти в нее при повышении температуры.

Трудности с кристаллизацией NiSi_2 , вызванные крайне низкой плотностью зародышей из-за малого значения Δg_v , могут также являться причиной фазовых превращений C54-C49 в TiSi_2 на тонких линиях кремния. А следовательно, уменьшение потребления кремния в связи с уменьшением технологических размеров (эффект тонких линий) содействует и стабильности фазы NiSi , поскольку он отодвигает формирование NiSi_2 на более тонких линиях или меньших размерах к более высоким температурам, точно так же, как в случае кристаллизации фазы C54 в TiSi_2 . Однако зачастую возможная польза от эффекта тонких линий нивелируется необходимостью решения проблемы агломерации для силицидов никеля.

5.2. Методы формирования силицидов металлов и их свойства

Качество получаемых соединений металл–кремний, в частности, силицидов металла, и их характеристики напрямую зависят от метода формирования металлического слоя на/в кремнии и последующей термообработки. Исследованию образования слоев соединений металл–кремний в результате термообработки посвящено большое количество работ [1,6, 8, 22, 23, 24, 25]. Среди основных методов нанесения пленок металлов можно выделить:

1. Ионно-лучевое и магнетронное нанесение металла. При нанесении распылением материал мишени бомбардируется ионами рабочего газа с энергией, достаточной для высвобождения части атомов, после чего эти атомы конденсируются на подложку, формируя пленку. В процессе формирования силицида металла выделяют распыление металла из мишени и нанесение его пленки на кремний, либо одновременное распыление металла и кремния из двух независимых мишеней и нанесение на любую подложку.

Достоинства метода: гибкость процесса, хорошее качество пленок, возможность управления стехиометрией соединения, высокая скорость процесса.

Недостатки метода: скорость процесса получения пленок некоторых металлов невелика.

2. Испарение металла или со-испарение металла и кремния на кремниевую подложку. По методу испарения пленка наносится путем конденсации паров на подложку, которая находится при более низкой температуре, чем частицы пара.

Достоинства метода: высокая чистота пленок, некоторые преимущества в технологическом процессе (более низкое давление, чем в процессе распыления).

Недостатки метода: наличие капельной фазы в потоке частиц, поступающих на поверхность изделий, которая влияет на электрофизические и оптические свойства пленок и ограничивает применение метода в радиоэлектронной и электротехнической промышленности.

3. Химическое осаждение из газовой фазы. По этому методу материал, из которого на подложке формируется пленка, получается в процессе парофазной химической реакции, протекающей на подложке.

Достоинства метода: высокая производительность, хорошее качество покрытия поверхностей с различным рельефом.

Недостатки метода: необходимость высокой температуры подложки, использование активных вспомогательных газов в процессе осаждения.

4. Ионная имплантация. Ионная имплантация – универсальный метод модификации структурных, электрофизических, физико–химических, оптических, магнитных, электрических и других свойств поверхностных слоев исходного материала. В процессе ионной имплантации происходит внедрение направленных потоков ионов различных химических элементов на определенную глубину в подложку.

Достоинства метода: низкая температура осуществления процесса, гибкость технологии, позволяющая управлять распределением имплантируемой примеси в трех измерениях, высокая экологическая чистота процесса, возможность введения атомов любого элемента в любое твердое тело.

Недостатки метода: возможно возникновение радиационных дефектов в процессе имплантации.

В качестве последующей термообработки нанесенной пленки металла на кремнии используют чаще всего одноступенчатый или двухступенчатый

процессы вакуумного изотермического отжига либо быстрой термической обработки.

Использование различных режимов отжига приводит к образованию разных фаз силицида при одинаковых температурах, к уменьшению времени отжига (быстрая термическая обработка и вакуумный отжиг) для получения одной и той же фазы. Установлено, что наиболее однородные слои силицидов можно получать за очень короткое время при быстрой термической обработке (30–60 с), однако при более высокой температуре.

На фазообразование силицидов металлов также оказывает влияние среда отжига и предварительная обработка поверхности кремния травлением. Например, важным условием формирования силицидов никеля хорошего качества является отжиг в среде аргона либо азота, так как при взаимодействии пленки с кислородом, находящимся в воздухе при повышенных температурах, наблюдается вспучивание пленки и замедление реакции силицидообразования. В случае присутствия кислорода в камере отжига пленки изменяют цвет, т.е. окисляются, а также становятся хрупкими.

В большинстве случаев для формирования силицидов металлов применяется метод магнетронного распыления металла на кремний с последующей двухступенчатой термообработкой в среде азота и операциями очистки и травления подложки до нанесения металлической пленки и между стадиями термообработки.

Так, стандартный процесс твердофазного синтеза силицидов никеля чаще всего происходит по схеме, представленной на рис. 5.3 а. Известно [12, 13, 1, 6, 19, 26–28], что после нанесения пленок никеля на кремний с последующим отжигом в диапазоне температур $T = 250\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ процесс силицидообразования чаще всего происходит по следующей схеме: Ni_2Si (орторомбическая фаза) \rightarrow NiSi (орторомбическая фаза) \rightarrow NiSi_2 (кубическая фаза). В работе [1] обсуждалась возможность наличия большего числа фаз, обогащенных металлом, на участке фазообразования $\text{Ni}_2\text{Si} - \text{NiSi}$, стабильных при комнатной температуре в соответствии с фазовой диаграммой [29] (рис. 5.4). Позднее экспериментально были зафиксированы фазы силицидов никеля Ni_3Si , $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, Ni_3Si_2 [19, 30]. Наличие большого числа стабильных фаз значительно усложняет процесс исследования образования силицидов никеля и предполагает его зависимость от типа подложки, условий обработки, степени очистки поверхности подложки, наличия дополнительных примесей.

При нагреве никель является диффундирующим элементом в соединении, так как его коэффициент диффузии в несколько раз больше, чем у кремния.

Атомы никеля диффундируют в кремниевую подложку в 10 раз быстрее, чем атомы кремния в матрицу никеля. Фаза силицида Ni_2Si , обогащенная никелем, является высокорезистивной и образуется на границе раздела никеля и кремния в результате процесса, контролируемого диффузией [13, 6].

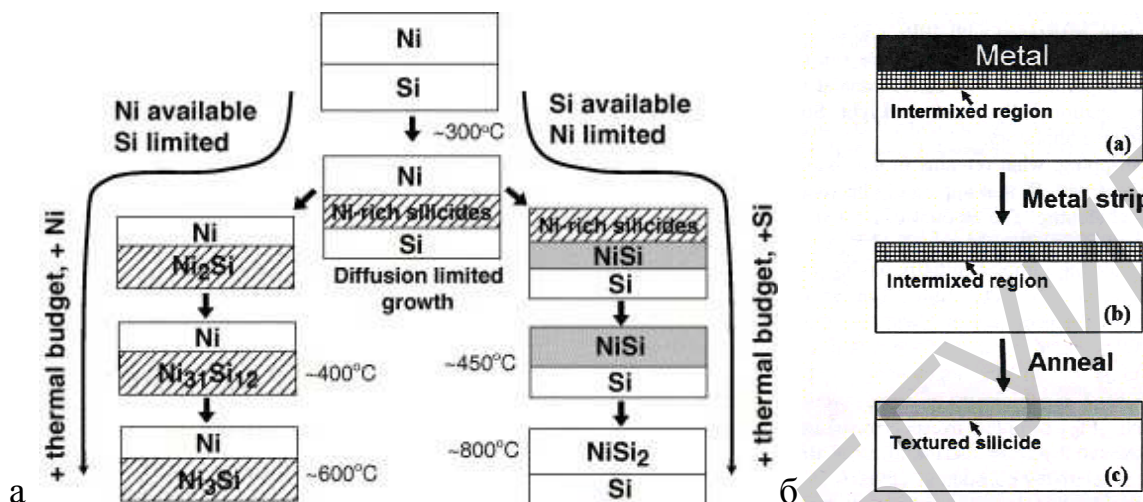


Рис. 5.3. Схематическое изображение: а - стандартного процесса твердофазного синтеза силицидов никеля [31]; б - контролируемого процесса синтеза ультратонких силицидов металлов [32]

В процессе термообработки следующая за Ni_2Si низкорезистивная фаза NiSi образуется при более высокой температуре после полного формирования фазы Ni_2Si . При фиксированной более низкой температуре по мере увеличения длительности термообработки также возможно образование NiSi . В общем случае, в определенном диапазоне температур в силицидном слое присутствуют обе фазы Ni_2Si и NiSi . При температурах $T = 650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ NiSi начинает трансформироваться в высокорезистивную фазу NiSi_2 , которая растет эпитаксиально, но нерегулярно, на кремнии с различными ориентациями подложки (100), (110), (111) посредством механизма зародышеобразования. Эпитаксиальному росту способствует также тот факт, что рассогласование кристаллических решеток NiSi_2 и кремния составляет всего 0,4 %.

Стоит отметить, что образование силицидов никеля по стандартной схеме напрямую зависит от толщины нанесенной пленки [33]. Тонкие пленки никеля (3-12 нм), нанесенные на кремний (001), могут переходить сразу в кубическую фазу NiSi_2 даже при температурах отжига $T = 350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, минуя две других фазы. Это связано со спецификой зародышеобразования дисилицида никеля непосредственно из нанесенной тонкой пленки никеля.

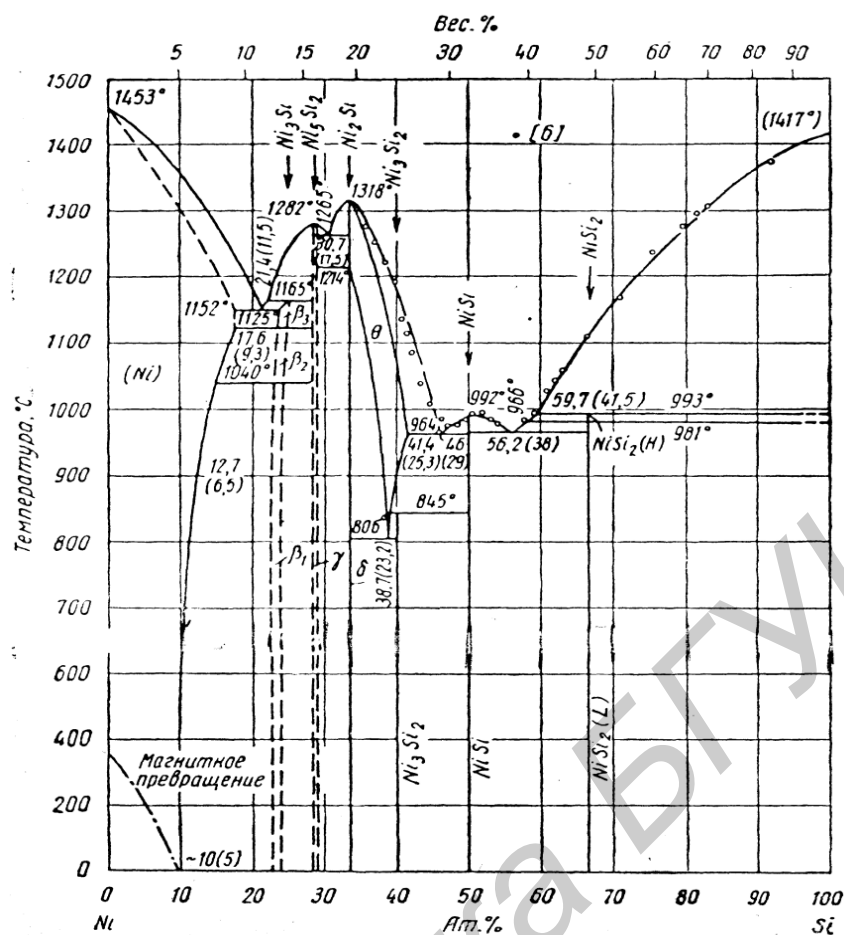


Рис. 5.4. Фазовая диаграмма Ni-Si [29]

Стандартный метод твердофазного синтеза силицидов никеля не совсем подходит для формирования ультратонких пленок толщиной менее 6 нм, что связано с необходимостью создания однородной пленки с перепадом по толщине менее 10 % в соответствии с требованиями 11-нанометровой полупроводниковой технологии. В [32] предложен способ контролируемого фазообразования, который заключается в использовании явления межфазного атомного перемешивания на границе раздела фаз (рис. 5.3 б). Известно, что при нанесении пленки металла на кремний всегда существует поверхностный переходной слой, содержащий определенное количество атомов металла и кремния, перемешанных между собой. После нанесения пленка металла подвергается травлению, вследствие которого остается неизменное количество металла в данном поверхностном слое вне зависимости от первоначальной толщины пленки металла. В результате получается пленка силицида толщиной 3-6 нм, причем данная толщина определяется наличием примеси в пленки металла. Например, при использовании сплава Ni-Pt результирующая толщина пленки увеличивается с увеличением концентрации Pt.

В табл. 5.1 представлены основные свойства силицидов металлов, используемых в современной микроэлектронике.

Таблица 5.1

Свойства силицидов металлов [34-37]

Силицид	Удельное сопротивление (мкОм·см)	Температура образования (°С)	Температура плавления (°С)	Механизм образования	Преобладающий диффузانت	Потребление кремния	Высота барьера Шоттки к <i>n</i> -Si (эВ)
TiSi ₂	15-25	750-900	1500±10	Кристаллизация	Si	0,904	0,60
Co ₂ Si	>180	~400	1320	Диффузия	Co	0,62	0,69
CoSi	>180	400-600	1460	Диффузия	Si	0,91	0,68
CoSi ₂	15-20	600-750	1326	Кристаллизация Диффузия	Co, Si	1,04	0,64
Ni ₂ Si	~24	200-300	1306	Диффузия	Ni	0,61	0,70
NiSi	10-20	300-500	992	Диффузия	Ni	0,82	0,68
NiSi ₂	~34	~750	993	Кристаллизация	Ni	1,02	0,70

На сегодняшний день наибольшее применение в технологии находит силицид никеля в фазе моносилицида никеля. Его свойства в первую очередь зависят от самой металлической пленки (ее толщины, размера зерна чистоты и дефектов), подготовки подложки, параметров процесса нанесения пленки и отжига. Самая большая проблема, связанная с использованием моносилицида никеля, – это плохая стабильность морфологии пленки, а, следовательно, и увеличение удельного сопротивления при повышении температуры отжига, что может быть выражено двумя явлениями. С одной стороны пленка NiSi начинает агломерировать при 600 °С, хотя со стехиометрической точки зрения фаза NiSi стабильна до $T = 750$ °С.

Для пленок силицидов никеля перестройка морфологии поверхности начинается с возникновения канавок между зернами, с последующим формированием укрупненных зерен, а затем – формированием островков. Существует несколько моделей, объясняющих механизм агломерации, однако ни одна из них в полной степени не позволяет описывать данный процесс для силицидов металлов [38]. Модель, предложенная в [38], позволяет предсказать агломерацию фазы моносилцида никеля с увеличением температуры. В допущениях, используемых в данной модели, на первоначальном этапе пренебрегают свободной энергией решетки кремния, исходя из того, что подложка все еще полностью покрыта тонкой пленкой. При повышении температуры начинается образование в пленке канавок, причем увеличение их глубины зависит от толщины пленки, размера зерен, от энергии на границе раздела, от соотношения между энергиями на поверхности и на границе раздела фаз. Так как фаза моносилцида никеля не является последней в системе Ni–Si и в большой степени контролируется процессом диффузии, то агломерация пленок NiSi тормозится наличием канавок.

С другой стороны, если не происходит агломерация пленки моносилцида никеля, то вызываемое увеличение удельного сопротивления пленки связано с фазовым превращением NiSi–NiSi₂ при температуре 750 °C, то есть фазовой нестабильностью силицида никеля.

Температурная стабильность фазы моносилцида никеля зависит от энергии связи Ni–Si [39]. Чем сильнее связаны атомы Ni–Si в решетке силицида, тем больше температурная стабильность. Для образования устойчивой связи Ni–Si необходимым условием является отрицательное значение теплоты образования фазы моносилцида никеля. Следовательно, чем меньше теплота образования, тем сильнее связь между элементами, и тем выше температурная стабильность.

Увеличение температуры образования NiSi₂ и, как следствие, улучшение температурной стабильности NiSi могут быть объяснены с точки зрения концепции зародышеобразования. Увеличение термостабильности фазы моносилцида никеля происходит как за счет уменьшения значения свободной энергии Гиббса G вследствие образования силицида, так и за счет увеличения значения поверхностной энергии, связанной с возможностью образования эпитаксиальных или строго ориентированных слоев NiSi₂ на Si.

Степень температурной стабильности соединения NiSi определяется температурой перехода данной фазы силицида к следующей – NiSi₂. В свою очередь образование NiSi₂ на монокристаллическом кремнии контролируется

процессами диффузии и зародышеобразования. Зародышеобразование фазы происходит, когда уменьшение свободной энергии Гиббса ΔG в реакции $\text{NiSi} + \text{Si} \rightarrow \text{NiSi}_2$ едва превышает увеличение энергии поверхностного натяжения $\Delta\sigma$, расходуемой на образование новой связи, где $\Delta\sigma = \sigma(\text{NiSi}_2/\text{Si}) + \sigma(\text{NiSi}_2/\text{Si}) - \sigma(\text{NiSi}/\text{Si})$ – разница в значениях поверхностной энергии до и после процесса зародышеобразования [40, 41]. Критическая свободная энергия активации процесса зародышеобразования в данном случае пропорциональна отношению $\Delta\sigma^3/\Delta G^2$. Таким образом, добавка других химических элементов к силициду никеля может повлиять как на значение $\Delta\sigma$, так и на ΔG , а, следовательно, и на конечное значение теплоты образования легированного силицида никеля, что в соответствии с поставленными задачами требует дополнительных исследований и расчетов в каждом конкретном случае добавления элемента легирования.

Существует несколько способов увеличения температурной стабильности фазы моносилицида никеля. Во-первых, это легирование пленки никеля Pt и переходными металлами [42, 39, 41, 43].

Основным, используемым на практике, способом увеличения термостабильности фазы моносилицида никеля является добавление платины благодаря образованию псевдо-бинарного твердого раствора [39, 41]. В [39] было определено, что теплота образования фазы моносилицида никеля в силициде никеля, легированном Pt, более отрицательна, чем теплота образования фазы моносилицида никеля в силициде никеля, что и обуславливает температурную стабильность при более высоких температурах отжига. В работе [27] твердый раствор силицидов формировался последовательно напылением 8 нм Pt и 100 нм Ni электронной пушкой и БТО в течение 120 с при $T = 600\text{--}900$ °С. Использование малых концентраций Pt позволяет избежать создания тройного соединения с большим содержанием платины, а, следовательно, и удешевить сам процесс изготовления приборов на его основе.

При изучении структур NiSi со слоем Pt, находящимся между слоем кремния и никеля, помимо увеличения термостабильности фазы моносилицида никеля, было зафиксировано улучшение морфологии границы раздела фаз силицид/кремний. В [43] установлено аналогичное влияние пленок никеля на силицид платины в плане улучшения морфологической однородности. В случае так называемой герметизации слоя платины никелем в результате термического отжига улучшается структурная однородность моносилицида платины,

проявляющаяся в отсутствии дефектов упаковки вблизи границы Si/PtSi. Следовательно, добавление платины в разных концентрациях и вне зависимости от формы соединения с никелем и кремнием, приводит к увеличению как фазовой, так и морфологической температурной стабильности всей системы Ni–Pt–Si.

Аналогичный эффект на фазообразование силицидов и увеличение морфологической и термической стабильности фазы моносилицида никеля оказывает легирование Pd [44, 45]. Опираясь на результаты исследования [21] также можно выделить три класса элементов, по-разному влияющих на образование фаз силицидов никеля при силицидации:

1. Элементы (Pt, Pd, Rh), которые образуют силициды, растворимые в NiSi и менее растворимые в NiSi₂, что приводит к образованию фазы дисилицида никеля при более высоких температурах.

2. Элементы (Co, Fe, Ru), которые образуют силициды, растворимые в NiSi₂ и менее растворимые в NiSi, что приводит к уменьшению температуры образования температуры NiSi₂.

3. Элементы (Ti, Ta, W), которые образуют силициды, не растворимые в значительной степени ни в фазе NiSi, ни в NiSi₂. Эти элементы чаще всего располагаются на поверхности и по границам зерен внутри пленки силицида и не влияют на температуру образования силицидов никеля посредством механизма энтропии смешения, но могут влиять посредством других механизмов (например, за счет энергетических эффектов на поверхности и на границе раздела фаз).

Второй способ – это легирование кремниевой подложки С либо N до процесса формирования силицида никеля. Внедрение углерода либо азота в кремниевую подложку до нанесения пленки никеля и следующей за ним силицидацией улучшает морфологическую стабильность фазы моносилицида никеля [46]. Ионы атомов углерода либо азота различной дозы имплантировались в кремниевую подложку, и впоследствии по уменьшению удельного поверхностного сопротивления было показано до температур отжига 750°C включительно, доказано улучшение морфологической стабильности пленок NiSi. Дополнительным подтверждением являются измерения морфологии поверхности, проведенные методом сканирующей электронной микроскопии, которые показывают, что в результате такой имплантации пленка силицида никеля является однородной, в то время как без имплантации наблюдается она агломерирует при тех же температурах отжига. Отметим, что при одновременном внедрении углерода и азота удельное поверхностное

сопротивление увеличивается, что связано с частичным распределением атомов в пленке силицида и выходом на ее поверхность, а также их частичной сегрегацией на поверхности раздела NiSi/Si.

Третий способ – это легирование кремниевой подложки BF_2^+ либо F^+ до процесса формирования силицида никеля. В [47] было показано, что имплантация подложки кремния ионами BF_2^+ или F^+ с дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ обеспечивает стабильное существование фазы NiSi вплоть до температуры $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой в нормальных условиях уже может образовываться NiSi₂. Данный эффект обусловлен сегрегацией фтора на границе раздела силицид/кремний и на границах зерен силицида, что приводит к замедлению роста зерен NiSi, препятствует диффузии кремния, и к тому же способствует образованию более гладких слоев. Следовательно, наличие ионов BF_2^+ или F^+ в кремниевой подложке приводит к улучшению однородности пленки моносилицида и формированию зерен меньшего размера. Однако из-за возможного вращаения зерен кремния в слой силицида и дополнительных дефектов, вводимых флюоритом, такой метод не может рассматриваться в качестве оптимального способа увеличения термостабильности.

На стабильность фаз силицидов никеля, а, следовательно, постоянство удельного сопротивления, оказывает влияние толщина пленки металлического слоя. Чем тоньше нанесенная пленка никеля, тем сильнее ее агломерация и больше шероховатость поверхности при отжиге, а, следовательно, тем выше удельное сопротивление [48-50]. В этой связи интересными являются результаты недавних исследований влияния толщины пленки на образования фаз в силицидах никеля при формировании ультратонких силицидов металлов. В общем случае, поликристаллические пленки моносилицида никеля NiSi



Рис. 5.5. Механизмы образования силицидов никеля в зависимости от толщины пленки металла [9]

образуются при толщине пленки никеля более 4 нм, в то время как при толщине менее 4 нм происходит образование эпитаксиальных пленок дисилицида никеля NiSi₂ (рис. 5.5).

Однако формирование силицидов никеля за счет атомного перемешивания слоев и удаления металла сразу после нанесения дает нам содержание металла в кремнии толщиной 1,6 нм вне зависимости от толщины первоначально нанесенной пленки. Если при этом использовать в качестве металлической пленки Ni_{1-x}Pt_x, то именно количество Pt определяет кристаллографическую фазу, степень кристалличности и толщину образуемой пленки силицида. Например, при x = 0,1 образуется поликристаллическая пленка моносилицида Ni_{1-x}Pt_xSi в то время как при x = 0 - эпитаксиальной пленка NiSi₂ толщиной 5,8 нм. Данные результаты особенно актуальны в связи с перспективами развития полупроводниковой технологии (рис. 5.6).

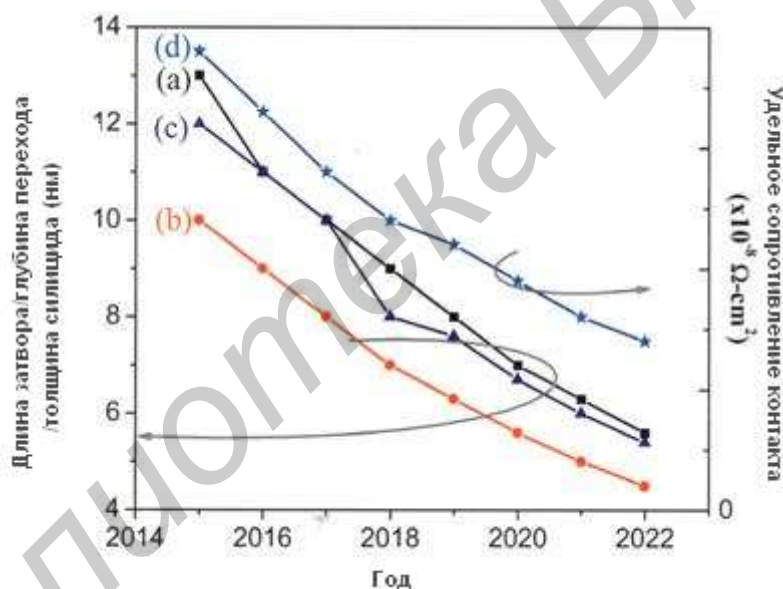


Рис. 5.6. Перспектива развития длины затвора (а), глубины перехода исток-сток (b), толщины силицида (с), удельного сопротивления контакта (d) согласно «Дорожной карте» 2007 г. [9]

5.3 Основные области применения силицидов металлов в микроэлектронике

Силициды уже давно используются в различных ИС как материал низкоомных контактов, электроды затворов и межсоединений металлизации, а также в качестве барьеров в диодах Шоттки, лицевых контактов к

фотовольтаическим элементам. Но все же основное их применение, безусловно, связано с технологией КМОП-транзисторов [51, 52].

Технология изготовления полевых транзисторов претерпела множество изменений за последнее десятилетие, начиная от их миниатюризации и перехода к новым проектным нормам, что привело к использованию новых материалов в качестве металлического и диэлектрического слоев затвора, и заканчивая, собственно, конструкцией самих полевых транзисторов. В этой связи менялась и роль силицидов металлов, используемых в транзисторах.

Изначально, силициды металлов применялись только в качестве материала металлического контакта к затвору из поликремния, что составляло основу полицидной технологии. В дальнейшем был внедрен процесс самосовмещенного формирования силицидов металлов одновременно на затворе и областях истока-стока в едином технологическом процессе, что положило начало силицидной технологии, а сам процесс был назван силицидацией. На рис 5.7 представлена типичная схема КМОП транзистора с p - и n -типом канала.

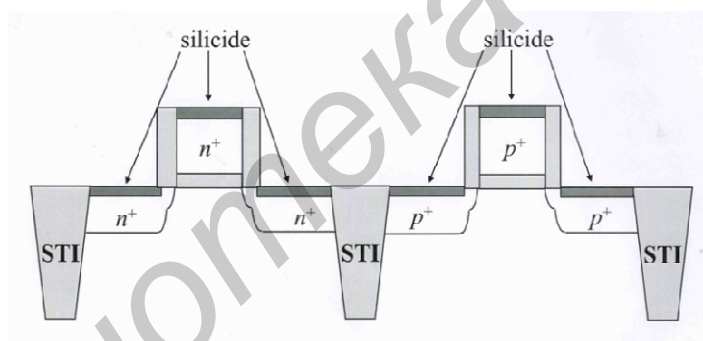


Рис. 5.7. Схематическое изображение КМОП-транзистора с p - и n -типом канала [9]

Начиная с 2007 г. для техпроцесса 45 нм появляется альтернатива традиционной технологии формирования КМОП транзисторов, что было вызвано, в частности, необходимостью кардинально уменьшить токи утечки. В качестве материала затвора начинает использоваться металлический затвор с подзатворным диэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью (MG/НК технология). Реализация такого затвора может быть осуществлена по двум версиям технологий: компания Intel сначала формирует обычный поликремниевый затвор, работающий лишь как маска для создания истока и стока, затем вытравливает его, осаждает сплав для p -каналов, удаляет его из n -транзисторов, осаждает сплав для n -каналов и добавляет ко всем затворам

алюминиевый наполнитель — этот вариант называется Gate last, «затвор последним». IBM и GF используют Gate first, «затвор первым»: на подзатворный изолятор осаждается р-сплав, удаляется над n-каналами, осаждается n-сплав, удаляется над р-каналами, осаждается поликремний в качестве наполнителя и маски — а далее как обычно (рис. 5.8, 5.9).

Стадии травления и полировки на рис.5.8 не показаны, а также не указан барьерный слой между подзатворным изолятором и самим затвором (у Intel — TiN и TiAlN для р- и n-каналов, у GF — AlO). Версия IBM и GF для всех транзисторов использует одинаковый наполнитель (NiPtSi) и даже рабочий «металл» (TiN) — но для n-каналов он легируется мышьяком [51]. В результате, силициды металлов используются в обеих технологиях как контактные слои к областям истока-стока, а в технологии компаний IBM и GF [51] дополнительно в качестве металла-наполнителя. Во всех случаях используется фаза моносилцида никеля с добавлением платины $Ni_{1-x}Pt_xSi$.

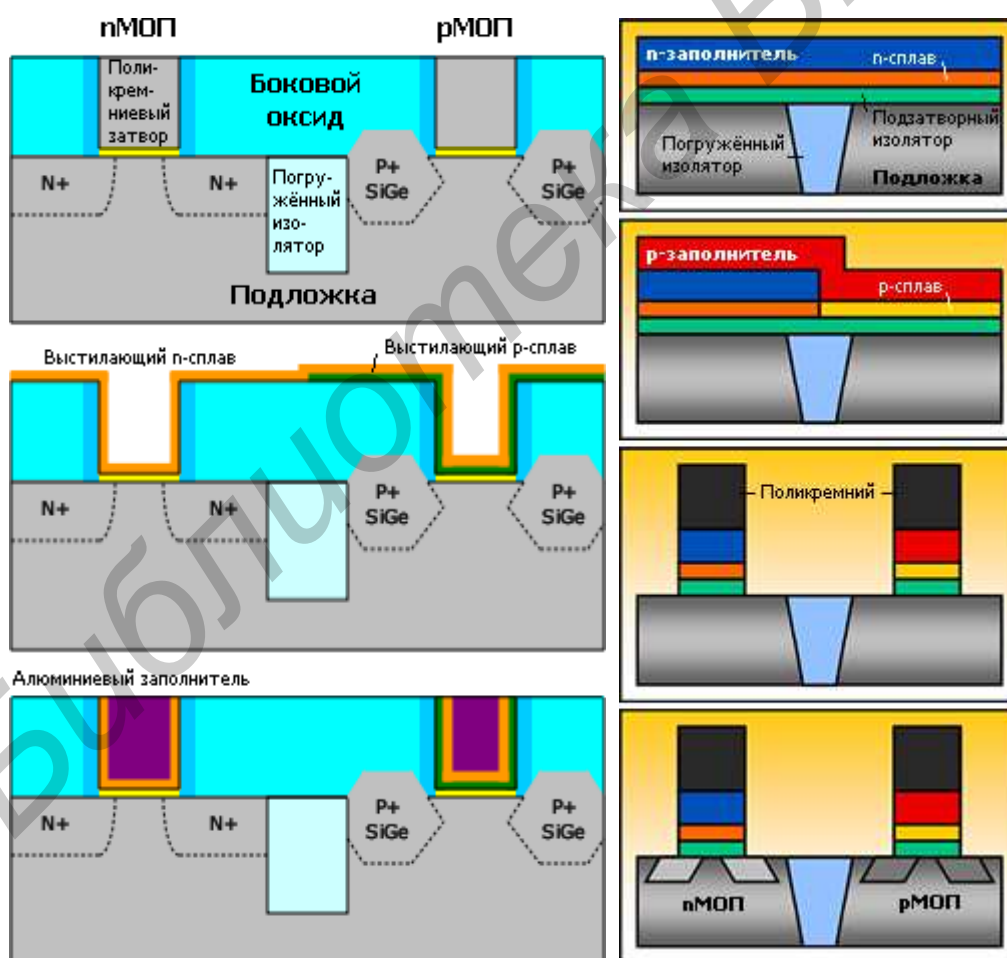


Рис. 5.8. Варианты реализации металлического затвора — последним (слева, Intel) или первым (справа, общий случай)

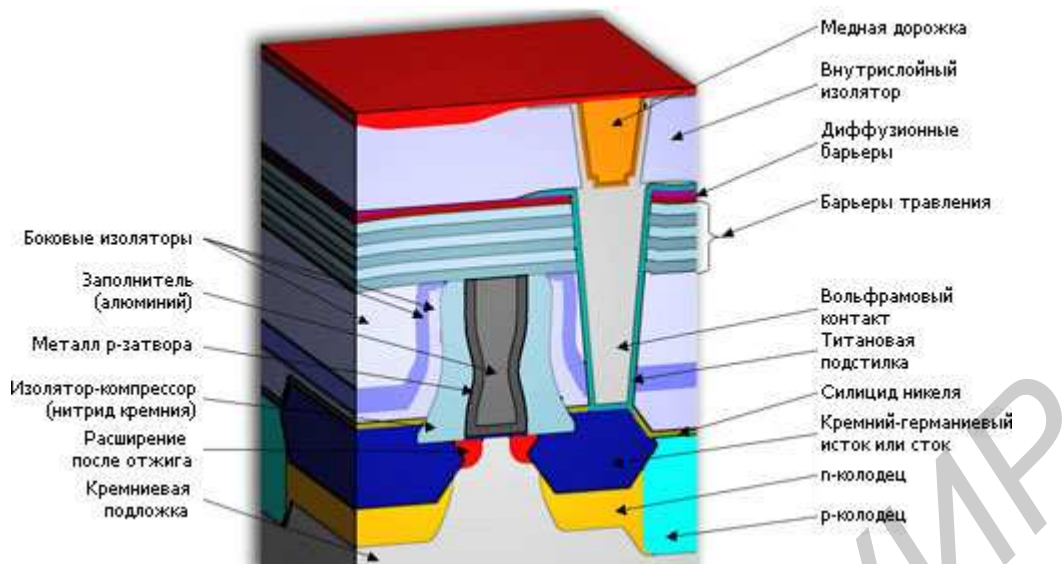


Рис. 5.9. Устройство 45-нанометрового р-канального транзистора в микросхемах Intel [51]

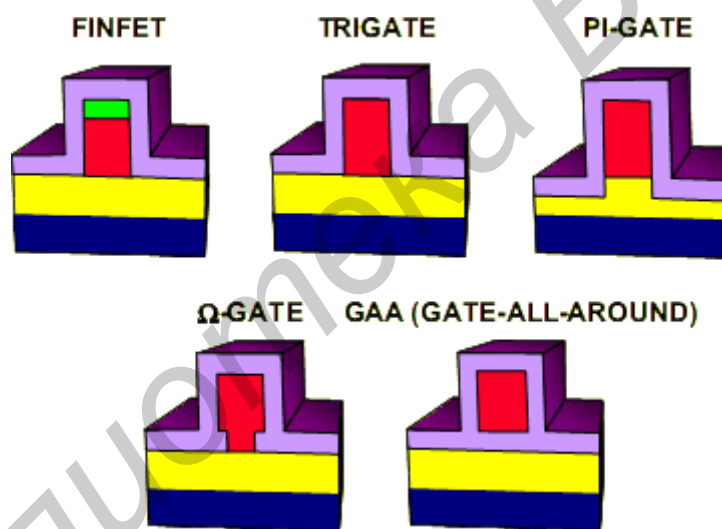


Рис. 5.10. Различные возможности реализации транзисторов в современной микроэлектронной технологии [51]

Дальнейшее изменение конструкций современных транзисторов (рис. 5.10), вероятно не окажет существенного влияния на применение силицидов металлов и закрепит за ними функцию контактов к областям истока-стока. Более того, в связи с использованием КНД-структур либо уменьшением толщины линий кремния, можно предположить, что предложенный в [32] метод контролируемого создания ультратонких силицидов никеля $Ni_{1-x}Pt_xSi$ будет еще более востребованным.

Список литературы к главе 5

1. Мьюрарка, Ш. Силициды для СБИС : Пер. с англ. / Ш. Мьюрарка – М. : Мир, 1986. – 176 с.
2. Gallagher, G. Electricity from photovoltaic solar cells. Volume 5 : Process development / G. Gallagher, P. Alexander, D. Burger. – 1986. – 78 p.
3. Cohen, G.M. A self-aligned silicide process utilizing ion implants for reduced silicon consumption and control of the silicide formation temperature / G.M. Cohen, C. Cabral Jr., C. Lavoie, P.M. Solomon, W. Guarini, K.K. Chan, R.A. Roy // Mater. Res. Soc. Proc. – 2002. – Vol. 716. – P. B1.7.
4. Kikuchi, A. Nickel silicide formation and related Schottky barrier diode characteristics / A. Kikuchi // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, № 4. – P. 1162 – 1165.
5. Zhang, S.-L. Self-aligned silicides for ohmic contacts in complementary metal-oxide semiconductor technology : $TiSi_2$, $CoSi_2$, and $NiSi$ / S.-L. Zhang, U. Smith // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2004. – Vol. 22, №4. – P. 1361 – 1370.
6. Борисенко, В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве / под ред. В. А. Лабунова. – Минск : Наука и техника, 1992. – 248 с.
7. Маех, К. Silicides for integrated circuits : $TiSi_2$ $CoSi_2$ / К. Маех // Materials Science and Engineering R : Reports. – 1993. – Vol. 11, № 2 – 3. – P. VII – VIII.
8. Пилипенко, В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС / В.А. Пилипенко – Минск : Изд. Центр БГУ, 2004. – 531 с.
9. Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications : Structure, Processing and Properties / Chapter 7. Metal silicides in advanced CMOS technology, S.-L. Zhang, Z. Zhang (to be published), Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 600 p.
10. Choi, B.Y. Experimental study on self-aligned nickel silicide technology / B.Y. Choi // SMDL Annual Report 2003. – 2003. – P. 1 – 5.
11. Liu, J.F. Effect of pre-Co-deposition C^+ implantation on the stress level $CoSi_2$ films formed on Si(100) substrates. / J.F. Liu, J.Y. Feng, W.Z. Li // Semicond. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 16. – P. 273 – 275.
12. Chen, L.J. Silicide technology for integrated circuits / ed. L. J. Chen – New Jersey, The institute of Engineering and Technology, 2004. – 304 p.
13. Doering, R. Handbook of semiconductor manufacturing technology. Second Edition / ed. R. Doering, Y. Nishi. – CRC Press Taylor and Francis Group, 2008. – 1722 p.

14. Lavoie, C. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies / C. Lavoie, F.M. d'Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr. // *Microelectron. Eng.* – 2003. – Vol. 70, №2 – 4. – P. 144 – 157.
15. Ranade, P. High performance 35 nm L gate CMOS transistors featuring NiSi metal gate (FUSI), uniaxial strained silicon channels and 1.2 gate oxide / P. Ranade, T. Ghani, K. Kuhn, K. Mistry, L. Shifren, M. Stettler, K. Tone, S. Tyagi, M. Bohr // *Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest. IEEE International.* – 2005. – Vol. 5 – 7. – 4 p. – Mode of access : http://download.intel.com/technology/iedm2005/HiKMG_paper.pdf. – Date of access : 24.08.2007.
16. Ramamurthy, S. Low temp spike anneal for NiSi / S. Ramamurthy, B. Ramachandran, A. Hunter // *Solid State Technology.* – 2004. – Vol. 10. – P.37 – 39.
17. Huang, W. Effect of a thin W, Pt, Mo and Zr interlayer on the thermal stability and electrical characteristics of NiSi / W. Huang, L. Zhang, Y. Gao, H. Jin. // *Microelectronic Engineering.* – 2007. – Vol. 84. – P. 678 – 683.
18. Huang, W. The improvements of thermal stability of nickel silicide by adding the Zr interlayer / W. Huang, L.-C. Zhang, Y.-Z. Gao, H.-Y. Jin // *Microelectronic Engineering.* – 2006. – Vol. 83. – P. 345 – 350.
19. D'Heurle, F.M. Kinetics of formation of silicides : A review / F.M. d'Heurle, P. Gas // *Journal of Materials Research.* – 1986. – Vol. 1. – P. 205 – 221.
20. International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition.
21. Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films / C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. D'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper/ *Microelectronic Engineering.* – №83. – 2006. – P. 2042 – 2054.
22. Wasa, K. Thin film materials technology / K. Wasa, M.Haber, H. Adachi. – William Andrew Publ., 2004. – 532 p.
23. Ghate, P. Interconnections in VLSI / P. Ghate // *Physics Today.* – 1986. – Vol. 10. – P. 58 – 66.
24. Свадковский, И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий : Монография. : под ред. А.П. Достанко. – Минск. : Бестпринт, 2002. – 214 с.
25. Достанко, А.П. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники / Достанко А.П. [и др.]. В 3-х т. – Т.1. – Минск : ФУАинформ, 2000. – 424 с.

26. Deng, F. Salicidation process using NiSi and its device application / F. Deng, R.A. Johnson, P.M. Asbeck, S.S. Lau, W.B. Dumbleday, T. Hsiao, J. Woo // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81, № 8. – P. 8047 – 8051.
27. Tan, S.Y. Physical and electrical characterization of Ni–Si Phase transformation / S.Y. Tan, Chih-Wei Chen, I-Tse Chen, Chu-Wei Feng // *Thin Solid Films.* – 2009. – Vol. 517, № 3. – P. 1186 – 1190.
28. Bhaskaran, M. Microstructural investigation of nickel silicide thin films and the silicide–silicon interface using transmission electron microscopy / M. Bhaskaran, S. Sriram, D.R.G. Mitchel, K.T. Short, A.S. Holland, A. Mitchell // *Micron.* – 2009. – Vol. 40, №1. – P. 11 – 14.
29. Хансен, М. Структура двойных сплавов : В 2-х томах. Т. 2. / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – 873 с.
30. Jin, K.J. Effects of Platinum on NiPtSiGe/n-SiGe and NiPtSi/n-si Schottky contacts / K.J. Jin, K.L. Pey, W.K. Choi, E.A. Fitzgeralds, D.A. Antoniadis, D.Z. Chi. – 2005. – Mode of access : <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/7363>. – Date of access : 15.12.2006.
31. Kittl, J.A. Phase effects and short gate length device implementation of Ni fully silicided (FUSI) gates / J.A. Kittl, M.A. Pawlak, A. Lauwers, C. Demeurisse, T. Hoffmann, A. Veloso, K.G. Anil, S. Kubicek, M. Niwa, M.J.H. van Dal, O. Richard, M. Jurczak, C. Vrancken, T. Chiarella, S. Brus, K. Maex, S. Biesemans // *Microelectronic Engineering.* – Vol. 83, I. 11 – 12. –2006. – P. 2117 – 2121.
32. Zhang, Z. Exploitation of a self-limiting process for reproducible formation of ultrathin Ni_{1-x}P_x silicide films / Z. Zhang, B. Yang, S. Gaudet, S. Rosnagel, A. Kellock, A. Ozcan, C. Murray, P. Desjardins, S-L. Zhang, J. Jordan-Sweet, C. Lavoie // *Applied physics letters.* – Vol. 97. – 2010. – P. 252108.
33. Maillard-Schaller, E. Role of substrate strain in the sheet resistance stability of NiSi deposited on Si (100) / E. Maillard-Schaller, B.I. Boyanov, S. English, R. J. Nemanich // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85, №7. – P. 3614 – 3618.
34. H. Iwai, T. Ohguro, S.-I. Ohmi NiSi silicide technology for scaled CMOS // *Microelectronics Engineering.* Vol. 60, № 1 – 2. – 2002. – P. 157 – 169.
35. Properties of metal silicides, edited by K. Maex and M. Van Rossum. – INSPEC, 1995.
36. M.-A. Nicolet, S.S. Lau in chapter 6 “ Formation and characterization of transition-metal silicides”, *VLSI electronics : microstructure science* , edited N.G. Einspruch. – Vol. 6. – 329 – 464.
37. E.H. Rhoderick, R.H. William “Metal semiconductor contact” in *Monographs in electrical and electronic engineering*, Oxford, U.K. Clarendon, 1988.

38. Mullins, W.W. Theory of thermal grooving / W.W. Mullins // *J. Appl. Phys.* – 1957. – Vol. 28. – P. 333 – 339.
39. Wang, R.N. Explanation of the enhancement of NiSi thermal stability according to TFD equations and Miedema's model / R.N. Wang, Y. He, J.Y. Feng // *NIM B.* – 2004. – Vol. 222. – P. 462 – 468.
40. Mangelinck, D. Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100) Si and (111) Si by Pt addition / D. Mangelinck, J.Y. Dai., J.S. Pan., S.K. Lahiri // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75, № 12. – P. 1736 – 1738.
41. Zhao, F.F. Thermal stability study of NiSi and NiSi₂ thin films / F.F. Zhao, J.Z. Zheng, Z.X. Shen, T. Osipowicz, W.Z. Gao, L.H. Chan // *Microelectronic Engineering.* – 2004. – Vol. 71. – P. 104 – 111.
42. Lavoie, C. Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films / C. Lavoie, C. Detavernier, C. Cabral Jr., F.M. d'Heurle, A.J. Kellock, J. Jordan-Sweet, J.M.E. Harper // *Microelectron. Eng.* – 2006. – Vol. 83, № 11 – 12. – P. 2042 – 2054.
43. Турцевич, А.С. Особенности формирования границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники / А.С. Турцевич, Я.А. Соловьев, Д.Л. Ануфриев, О.В. Мильчанин // *Доклады БГУИР.* – 2006. – № 4. – С. 53 – 58.
44. A. Karabko, A.O. Phase Transition and Phonon Dynamics in NiPdSi: An Annealing Study by Temperature-Dependent Raman Spectroscopy / A.O. Karabko, A.P. Dostanko, J.F. Kong, W.Z. Shen // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 105, № 3. – P. 033518 (1 – 5).
45. Structural changes and peculiarities of NiPdSi formation investigated by Raman and Auger spectroscopy / A.O. Karabko, A.P. Dostanko, J.F. Kong, W.Z. Shen // *Physica status solidi (a).* – 2009. – Vol. 206, № 8. – P. 1898 – 1903.
46. R.T.P. Lee, L.-T. Yang, T.-Y. Liow, K.-M. Tan, A. Lim et al. “Nickel silicide: Carbon contact technology form n-channel MOSFETs with silicon carbon source/drain” *IEEE Electron Device Lett.* – Vol. 12, No 1. – 2008. – P. 89 – 92.
47. Wong, A.S.W. F-enhanced morphological and thermal stability of NiSi films on BF₂⁺-implanted Si(001) / A.S.W. Wong, D.Z. Chi, M. Loomans, D. Ma, M.Y. Lai, W.C. Tjiu, S.J. Chua, C.W. Lim, J.E. Greene // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, № 27. – P. 5138 – 5140.
48. Mangelinck, D. Effect of Co, Pt, and Au additions on the stability and epitaxy of NiSi₂ films on (111) Si / D. Mangelinck, P.P. Gas, J.M. Gay, B. Pichaud, O. Thomas // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 2583 – 2590.
49. Teodorescu, V. In situ transmission electron microscopy study of Ni silicide phases formed on (001) Si active lines / V. Teodorescu, L. Nistor, H. Bender, A.

Steege, A. Lauwers, K. Maex, J. Van Landuyt // J. Appl. Phys. – 2001.– Vol. 90, №1. – P. 167 – 174.

50. Bhaskaran, M. In situ micro-Raman analysis and X-ray diffraction of nickel silicide thin films on silicon / M. Bhaskaran, S. Sriram, T.S. Perova, V. Ermakov, G.J. Thorogood, K.T. Short, A.S. Holland // Micron. – 2009. – Vol. 40, № 1. – P. 89 – 93.

51. История развития микроэлектроники. [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа : <http://www.ixbt.com/cpu/microelectronics.shtml>.

52. Маршрут создания микропроцессора Intel Ivy Bridge поэтапно. [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа :

<http://nanogate.blogspot.com/2012/01/intel-ivy-bridge.html>.

Библиотека БГУМР

Глава 6 ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ПУЧКОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

6.1 Процессы и материалы для формирования термостойких контактов с барьером Шоттки на арсениде галлия

Развитие технологии микроэлектронных устройств на основе арсениде галлия выдвигает ряд требований по обеспечению их надежности, стабильности и воспроизводимости, которые во многом определяются конструкцией и технологией формирования выпрямляющих контактов с барьером Шоттки. В настоящее время актуальной проблемой является получение контактов, которые могли бы обеспечить стабильные и воспроизводимые характеристики приборов после выдержки при высоких температурах от 1073 до 1173 К. Основными причинами, приводящими как к постепенным, так и к внезапным отказам контактов являются механические напряжения в системе металл–GaAs, процессы диффузии, аутдиффузии элементов данной системы, испарение компонентов полупроводника, образование химических соединений, сплавов. Это приводит к изменению свойств приповерхностного слоя GaAs, переходного слоя и пленки металла. Следовательно, повышение надежности и термостойкости контактов может быть достигнуто следующим:

- выбором конструкции контакта, подбором материалов слоев, оптимизации режимов их формирования с целью снижения уровня механических напряжений;
- выбором материалов слоев, обладающих низкими коэффициентами диффузии в GaAs и переходной слой; в многослойных контактах металлы не должны обладать взаимной растворимостью;
- выбором примесей в GaAs, которые не диффундируют в металл;
- ограничением или предотвращением твердофазных реакций в контакте;
- применением материалов слоев, стойких к окислению, коррозии, электромиграции;
- созданием условий для исключения или ограничения испарения мышьяка и аутдиффузии галлия;
- уменьшением локальной неоднородности вдоль границы раздела металл/GaAs.

Очевидно, что реализовать одновременно все вышеперечисленные требования практически невозможно, необходимо находить компромиссное решение. Одним из таких решений является использование в качестве материалов слоев металлоподобных тугоплавких соединений, обладающих высокой химической инертностью, что предотвратит формирование новых соединений и твердых растворов, а также хорошими барьерными свойствами, которые будут способствовать существенному замедлению диффузионных процессов. Такими соединениями являются силициды, нитриды, карбиды, бориды, интерметаллические соединения, проводящие оксиды и др. [1]. Применение химических соединений позволяет сформировать контакты с относительно инертными границами раздела с арсенидом галлия, а также с другими слоями.

Для формирования контактов с барьером Шоттки нами предложено использовать дибориды тугоплавких переходных металлов (ДТПМ) [2]. Соединения металлов с бором представляют важный и обширный класс неорганических соединений, отличающихся тугоплавкостью, высокой химической стойкостью, а так же металлоподобностью, выражающейся в их высоких электро- и теплопроводности. Образование ковалентно связанных структурных элементов из атомов бора в боридов при наличии электронов проводимости атомов металла вызывает уменьшение решеточного рассеяния носителей тока и высокие электро- и теплопроводность боридов, иногда более высокие, чем у соответствующих металлов. В сочетании с низким и практически постоянным ТКС в широком диапазоне температур это может быть основой для применения этих материалов в качестве контактных слоев. Из всего многообразия боридных фаз наиболее предпочтительными из-за своей высокой электропроводности. являются ДТПМ IVA группы (Ti, Zr, Hf).

6.1.2 Исследование термостойкости контактов Al/TiB₂/GaAs

Для проведения исследований использовались эпитаксиальные n-n⁺ структуры арсенида галлия. После химической обработки на их поверхности формировалась маска из фоторезиста. Затем поверхность полупроводника очищалась ионами аргона с энергией около 500 эВ и плотностью тока 50–100 мкА/см² в течение 10 мин. После этого в одном вакуумном цикле осуществлялось ионно-лучевое нанесение слоев диборида титана и алюминия толщиной 0,15 и 0,3 мкм соответственно. Температура подложки не превышала 323 К. Затем проводилось удаление маски из фоторезиста в

диметилформамиде. Полученные контакты были подвергнуты отжигу в вакууме и использованием ИК печи. Температура отжига контролировалась хромель–алюмелевой термопарой.

На рис. 6.1 приведена зависимость электрофизических параметров исследуемых контактов от температуры отжига. Время отжига составило 20 мин. Было установлено, что с ростом температуры высота барьера ϕ_B монотонно увеличивается, что свидетельствует о восстановлении структуры приповерхностного слоя арсенида галлия, разрушенного ионной очисткой. Это подтверждается ростом высоты барьера и снижением коэффициента идеальности n до величины 1,1.

На рис. 6.2 приведена зависимость параметров контактов от времени отжига при 773 К. Установлено, что его длительность должна составлять 20-30 мин.

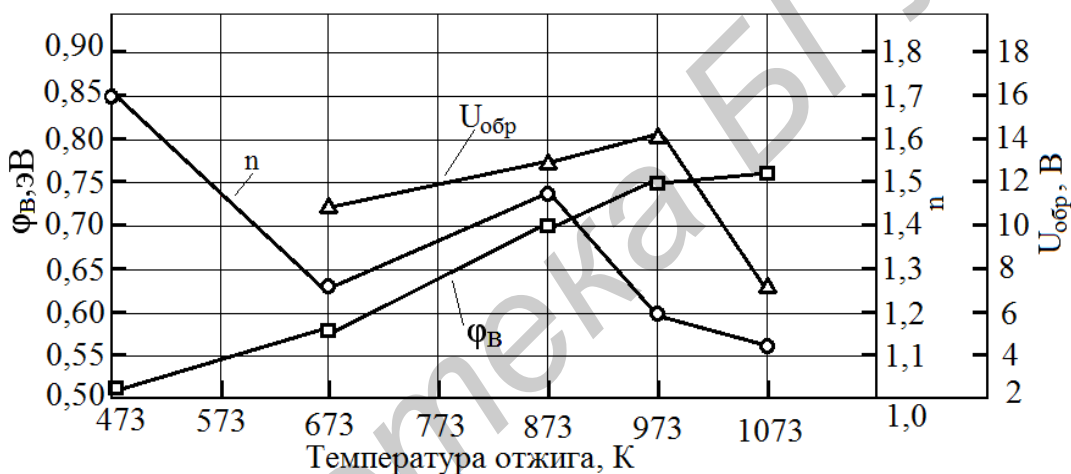


Рис. 6.1. Зависимость электрофизических параметров контактов Al/TiB₂/GaAs от температуры отжига

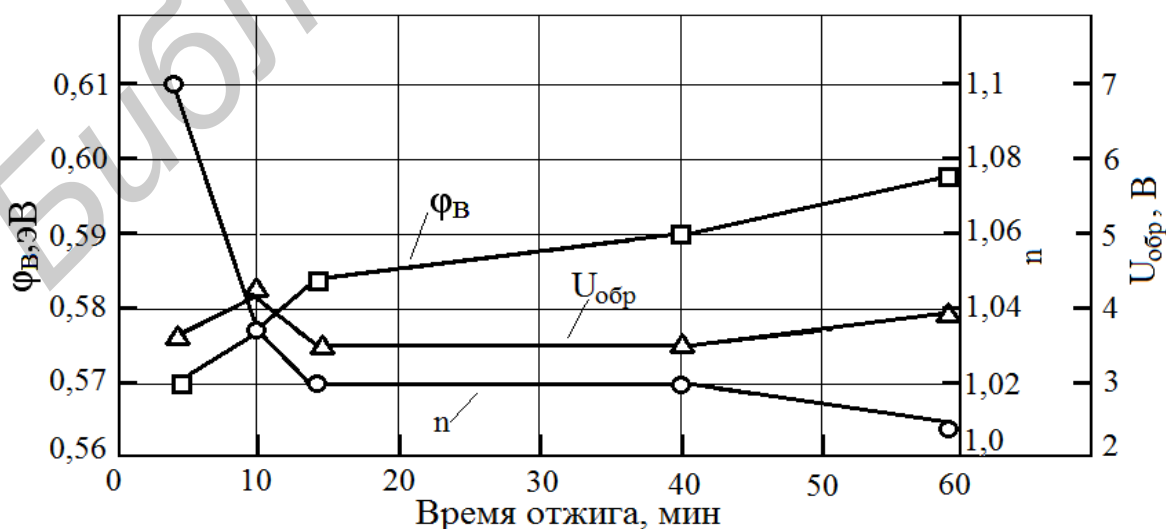


Рис. 6.2. Зависимость параметров контактов от времени отжига при 773 К

Таким образом, проведенные исследования показали, что на основе пленок диборида титана можно изготавливать контакты с барьером Шоттки с повышенной термостойкостью до 1073–1123 К.

6.2 Формирование функциональных диэлектрических покрытий на арсениде галлия ионно-лучевым распылением диэлектрических мишеней

Одним из главных недостатков арсенида галлия как материала, по сравнению с кремнием, является сложность получения качественного собственного окисла. Существующие в настоящее время технологические процессы и приёмы не позволяют сформировать на поверхности GaAs плёнку естественного окисла, который бы служил защитной маской при диффузии и имплантации, осуществлял пассивацию и стабилизацию поверхности. Естественные окислы, получаемые методами термического окисления и анодирования, как правило, имеют рыхлую, пористую структуру, неоднородный состав по толщине и неудовлетворительные параметры. Кроме того, они физически и химически нестабильны и разлагаются при сравнительно низких температурах порядка 823 К. Поэтому их использование в качестве надёжных технологических покрытий при высокотемпературных процессах, а также для целей стабилизации поверхности, по-видимому, не представляется возможным.

В связи с этим наиболее приемлемым является формирование различными методами диэлектрических покрытий без использования материала подложки. В арсенид–галлиевой технологии очень важно правильно выбрать тот или иной метод нанесения диэлектрического покрытия. Это связано с тем, что, во-первых, арсенид галлия является сложным полупроводником. Поэтому, сильное влияние на параметры будущих приборов оказывает степень сохранения стехиометрического состава приповерхностной области арсенида галлия. Во-вторых, ввиду высокой летучести мышьяка нежелательно процесс осаждения диэлектрика производить при температурах выше 723 –773К. В-третьих, энергия образования объемных дефектов у арсенида галлия невелика и составляет всего 0,35 – 2,59 эВ. В-четвертых, поверхность арсенида галлия имеет высокую химическую активность.

Поэтому факторами, обуславливающими выбор приемлемого метода нанесения, являются:

- температура подложки при нанесении;
- вид осаждаемых частиц (молекулы, атомы, радикалы и т.д.);

- энергия осаждаемых частиц;
- наличие интердиффузии между арсенидом галлия и атомами диэлектрика при нанесении;
- наличие химического взаимодействия между полупроводником и компонентами диэлектрика;
- наличие контакта с плазмой, вызывающей радиационные повреждения поверхности арсенида галлия.

Одним из важных факторов является температура подложки. Высококачественные покрытия обычно получают при нанесении на горячую подложку. Но высокие температуры также увеличивают и скорость окисления арсенида галлия, поверхностные реакции, диффузию, испарение мышьяка. Более того, из-за высокой химической активности арсенида галлия, наиболее приемлемым методом формирования конфигураций элементов в ИС является метод обратной ("взрывной") литографии. Поэтому максимальная температура подложки не должна превышать 373 – 573 К, чтобы избежать задубливания фоторезиста.

Энергия осаждаемых частиц определяет степень генерации дефектов в приповерхностном слое полупроводника, параметры границы раздела, свойства диэлектрических покрытий (плотность, пористость), а также адгезию к подложке. В табл. 6.1 приведены данные по энергиям осаждаемых частиц для различных методов нанесения, а также энергии ионов газов, сопутствующих процессам диодного, магнетронного распыления и ПХО.

Таблица 6.1

Энергии осаждаемых частиц

Метод нанесения	Энергия, эВ
Термическое испарение	0,05 – 0,2
Химическое осаждение (НТО)	0,1 – 1,0
Ионно-лучевое распыление (подложка)	2 – 4 с хвостом 20 – 30
Ионно-лучевое распыление (мишень)	500 – 2 000
Диодное распыление	10 – 2 000
Магнетронное распыление	10 – 2 000
Плазмохимическое осаждение (ПХО)	10 – 500

Анализ данных в таблице показывает, что только термическое испарение позволяет осаждать диэлектрики без генерации дефектов в полупроводнике. В то же время можно отметить невысокую энергию частиц при химическом осаждении и ионно-лучевом распылении, что делает эти методы приемлемыми для формирования диэлектриков на арсениде галлия. В арсенид-галлиевой технологии ионно-лучевое распыление может найти широкое применение из-за низкой температуры процесса, высокой адгезии покрытий, хороших свойств пленок.

6.2.1 Исследование процессов формирования диэлектрических слоев ионно-лучевым распылением диэлектрических мишеней

Необходимым условием распылением диэлектрических мишеней является компенсация положительного заряда на их поверхности. Однако следует учитывать, что наносимое покрытие на подложке также подвергается воздействию вторичных ионов и накапливает положительный заряд. Это может привести к изменению параметров оксидной пленки, в частности, к увеличению пористости за счет электростатического притягивания пыли и других загрязнений, которые имеются внутри вакуумной камеры. При отсутствии компенсации подложка подвергается воздействию ионных потоков значительной плотности (до 10 мА).

При исследовании режимов компенсации заряда на мишени в качестве последней использовался диск из меди диаметром 80 мм. Ускоряющее напряжение на аноде составляло 4 кВ, тока разряда – 120 мА. При компенсации происходило уменьшение ионного тока, а при I_k порядка 18 А поток термоэлектронов полностью компенсировал ток ионов на мишени (рис. 6.3).

Процесс нейтрализации связан с конкретной компоновкой оборудования рабочей камеры, диаметром накального катода и токами ионного пучка. В ходе исследований было установлено, что заряд на подложке нейтрализуется полностью при компенсации 40–60% тока ионного пучка, приходящего на мишень. При этом скорость распыления кварцевой мишени достигает максимума и при дальнейшем увеличении процента компенсации ионного тока на мишень остается постоянной.

Ионно-лучевое напыление диэлектрических слоёв осуществлялось модернизированной установкой вакуумного напыления УВН 73П–2.

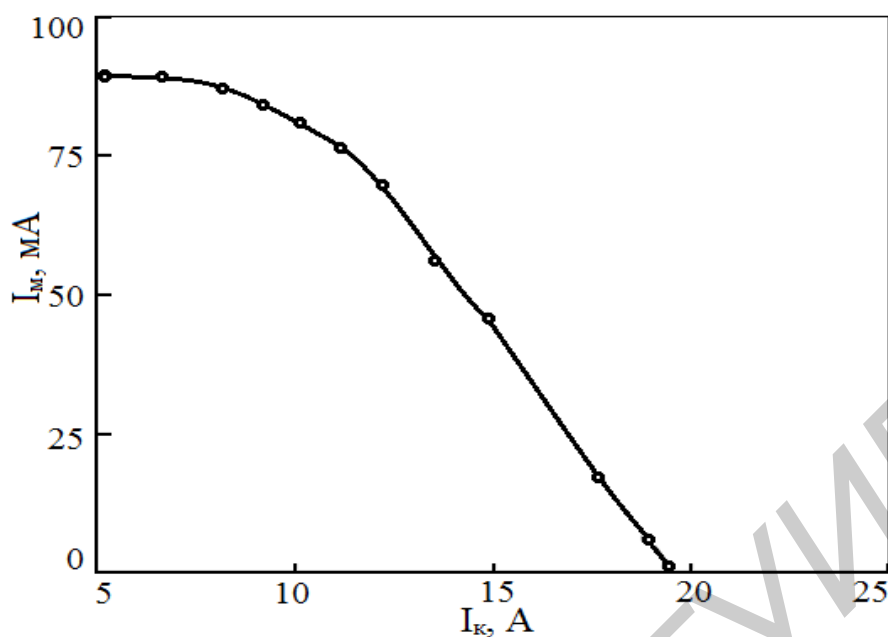


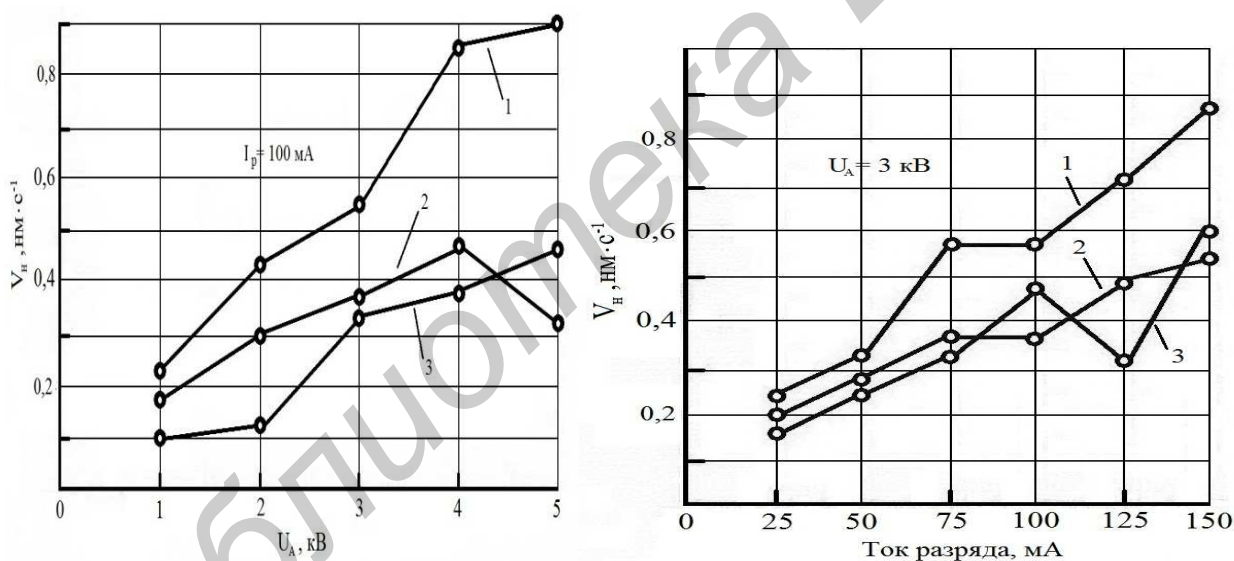
Рис. 6.3. Зависимость тока мишени от тока катода–компенсатора

Распыляемые мишени представляли собой диски из кварца (ТУО284409–108–85), сапфира и нитрида алюминия. Диаметр мишеней составлял 60–70 мм, толщина – 8–12 мм. Мишени закреплялись на основаниях, которые охлаждались водой. Диэлектрические покрытия формировались на подложках из кремния марки КДБ, ориентацией (111), стекла К8 и ТФ–5. В качестве рабочих газов использовались аргон газообразный, чистый марки «А», ГОСТ 10157–73 и кислород ГОСТ 8331–78. Давление в вакуумной камере измеряли с помощью ионизационно–термопарного вакуумметра ВИТ-2. Толщина пленок определялась по таблице цветности (для SiO_2) и на микроскопе МИИ-4. Для измерения электрофизических характеристик формировались структуры никель/диэлектрик/кремний. Измерение ϵ и $\text{tg}\delta$ осуществляли с помощью прибора Е7–8, а величину $E_{\text{пр}}$ – на характеристографе TR–4805. Величина адгезии плёнок к подложке качественно определялась по отрыву липкой ленты. С целью выяснения состава и стехиометрии напыленных диэлектрических покрытий проводилось измерение ИК–спектров пропускания. Они регистрировались двухлучевым ИКС–29 в спектральной области 1400–400 cm^{-1} .

Исследовались скорости напыления покрытий SiO_2 , Al_2O_3 , и AlN в зависимости от энергии ионов, плотности тока пучка ионов (разрядный ток I_p) степени компенсации заряда на мишени (ток компенсации). Остаточный вакуум в камере составлял $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Покрытия наносились на подложки из кремния при комнатной температуре.

Рабочий вакуум в процессе нанесения составлял от $5,3 \cdot 10^{-2}$ до $8,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Графические зависимости скорости нанесения диэлектрических плёнок от параметров процесса приведены на рис. 6.4–6.5.

Увеличение энергии распыляющих ионов и разрядного тока приводит к росту скорости напыления, что вполне согласуется с теорией. Однако при распылении мишени из нитрида алюминия при величине ускоряющего напряжения 5 кВ происходит снижение скорости. Для этой мишени наблюдается такая же аномалия и в зависимости скорости напыления от тока разряда – при $I_p=125$ мА также происходит уменьшение скорости. По-видимому, это связано с изменением соотношения распыленных атомов алюминия и азота, что приводит к снижению скорости химической реакции между компонентами как на подложке, так и в пространстве мишень-подложка. Степень компенсации (ток компенсатора) также оказывает сильное влияние на скорость нанесения. При эффективной компенсации заряда на мишени наблюдается увеличение скорости.

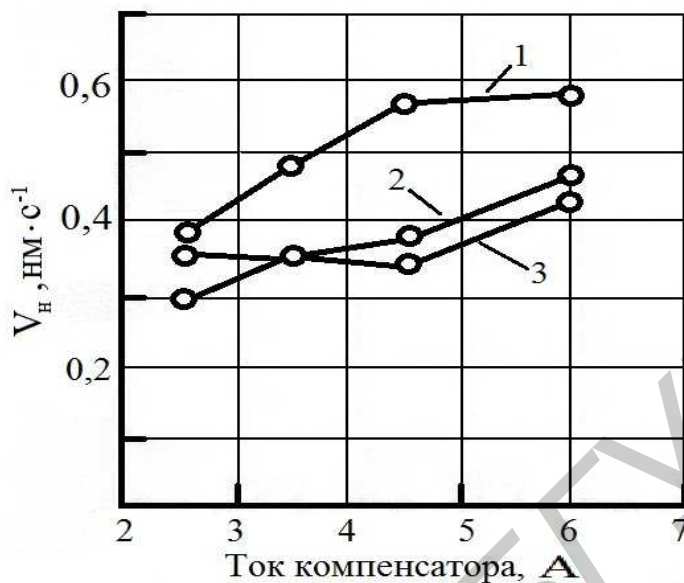


1 – диоксид кремния; 2 – оксид алюминия; 3 – нитрид алюминия

Рис. 6.4. Зависимость скорости нанесения диэлектрических покрытий от ускоряющего напряжения анода и от величины разрядного тока

С целью измерения диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и электрической прочности диэлектрических слоев формировали тестовые структуры алюминий/диэлектрик/кремний. Толщина диэлектрического слоя изменялась от 50 до 170 нм. Результаты измерений приведены в табл. 6.2. Исследовалось влияние величины ускоряющего

напряжения энергии ионов, степени компенсации и величины разрядного тока на электрофизические параметры слоев.



1 – диоксид кремния; 2 – оксид алюминия; 3 – нитрид алюминия

Рис. 6.5. Зависимость скорости нанесения диэлектрических покрытий от тока компенсатора

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Увеличение разрядного тока приводит к снижению электрической прочности покрытий и увеличению ϵ . По-видимому, это связано с уменьшением плотности, т.е. увеличением пористости покрытий, что вызывает деградацию $E_{пр}$. Влияние величины разрядного тока на тангенс угла диэлектрических потерь является неоднозначным. Повышение энергии распыляющих ионов, а, следовательно, и энергии распыленных атомов мишени вызывает увеличение электрической прочности, причём для плёнок SiO_2 максимальное значение $E_{пр}$ соответствует ускоряющему напряжению 4 кВ; дальнейшее увеличение U_A до 5кВ вызывает снижение прочности. Как правило, покрытия, сформированные при повышенных значениях U_A , обладают и меньшим значением $tg\delta$. Рост тока компенсатора от 0 до 4,5 А при формировании SiO_2 приводит к увеличению $E_{пр}$ с 10^6 до $4 \cdot 10^6$ В/см. Для других диэлектриков влияние степени компенсации незначительно.

Таблица 6.2

Электрофизические параметры диэлектрических слоев

Материал	Режимы нанесения	ϵ	$tg\delta$	$E_{пр}$, В/см
----------	------------------	------------	------------	-----------------

покрытия	U_A , кВ	I_k , А	I_p , mA			
SiO ₂	3,0	4,5	50	3,3	0,021	$1,2 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	100	3,7	0,009	$1,6 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	150	4,2	0,015	$8 \cdot 10^5$
	2,0	4,5	100	3,8	0,025	$6 \cdot 10^5$
	4,0	4,5	100	3,2	0,010	$4,6 \cdot 10^6$
	5,0	4,5	100	3,2	0,017	$2,5 \cdot 10^6$
	3,0	0	100	3,6	0,13	$1 \cdot 10^5$
	3,0	2,5	100	3,6	0,026	$1,6 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	100	3,1	0,019	$4 \cdot 10^6$
	3,0	6,0	100	4,3	0,015	$1,8 \cdot 10^6$
Al ₂ O ₃	3,0	4,5	50	4,5	0,013	$3 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	150	5,7	0,075	$1,6 \cdot 10^6$
	2,0	4,5	100	4,5	0,023	$2 \cdot 10^6$
	4,0	4,5	100	5,1	0,012	$3,5 \cdot 10^6$
	3,0	2,5	100	6,0	0,038	$1,3 \cdot 10^6$
	3,0	6,0	100	4,8	0,070	$1,5 \cdot 10^6$
AlN	3,0	4,5	50	6,5	0,014	$6 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	100	5,2	0,025	$1,9 \cdot 10^6$
	3,0	4,5	150	5,0	0,099	$1,2 \cdot 10^6$
	2,0	4,5	100	6,6	0,023	$1,2 \cdot 10^6$
	4,0	4,5	100	4,5	0,007	$2,3 \cdot 10^6$
	3,0	2,5	100	5,6	0,025	$1,5 \cdot 10^6$
	3,0	6,0	100	6,8	0,002	$1,6 \cdot 10^6$

Были также измерены параметры слоёв из Al₂O₃ и SiO₂, полученных соответственно электронно-лучевым испарением и низкотемпературным окислением. Плёнка оксида алюминия толщиной 300 нм имела $\epsilon=6,6$, $\text{tg}\delta=0,01-0,02$, $E_{\text{пр}}=3,3 \cdot 10^6$ В/см, а плёнка SiO₂: $\epsilon=3,8$, $\text{tg}\delta=0,04-0,01$, $E_{\text{пр}}=3 \cdot 10^6$ В/см. Толщина плёнки SiO₂ составляла 360 нм. Таким образом, покрытия из диэлектриков, сформированных ионно-лучевым распылением, имеют

электрофизические параметры, которые не хуже, а в отдельных режимах и лучше, чем у плёнок, сформированных традиционными методами.

С целью выяснения состава полученных покрытий проводились измерения ИК спектров пропускания. Серии экспериментов по получению покрытий оксида алюминия показали, что плёнки обладали высокой плотностью. Спектры пропускания плёнок Al_2O_3 , полученных при различных энергиях ионов и токах компенсатора, приведены на рис. 6.6. Объёмные образцы оксида алюминия имеют три характерные полосы поглощения в ИК области спектра: среднюю полосу около 475 см^{-1} , широкую асимметричную полосу около $600\text{--}745 \text{ см}^{-1}$ и сильную полосу около 850 см^{-1} . Полученные покрытия имели широкую полосу поглощения от 400 до 900 см^{-1} , которая представляет собой наложение трёх вышеуказанных полос. Это говорит о переходе от кристаллической структуры объёмного образца к аморфной структуре покрытий. Положение максимума этой полосы практически не зависит от энергии ионов, в то же время увеличение степени компенсации приводит к смещению максимума в высокочастотную область. Наиболее яркий максимум поглощения около 660 см^{-1} получен при токе компенсатора 6 А . Покрытия, полученные ионно-лучевым распылением не содержали OH -группы в количестве, которое может быть определено методом ИК-спектроскопии. Для сравнения приведён спектр пропускания покрытий Al_2O_3 , полученных электронно-лучевым испарением.

Оксиды кремния, сформированные термическим окислением, имеют также три характерные полосы поглощения, соответствующие нормальным колебаниям кислородного мостика Si-O-Si : около 450 см^{-1} , 800 см^{-1} и 1085 см^{-1} . При этом смещение основной полосы поглощения SiO_x покрытий в высокочастотную область вплоть до 1085 см^{-1} говорит об увеличении композиционного индекса x до $x=2$. Полученные нами покрытия имеют полосы поглощения около 445 см^{-1} , 800 см^{-1} и $1030\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$, причём положение максимума основной полосы поглощения, а следовательно, и стехиометрия полученных покрытий не зависит от величины энергии распыляющих ионов аргона (рис. 6.7). При увеличении тока компенсатора от $2,5$ до 6 А максимум смещается в высокочастотную область, при этом x возрастает от $1,45$ до $1,6$. Для формирования покрытий со стехиометрией SiO_2 необходимо в рабочий газ добавлять кислород [3]. Спектры пропускания покрытий нитрида алюминия, полученные при различных режимах, приведены на рис. 6.8. Покрытия также имеют широкую полосу поглощения в области от 450 до 900 см^{-1} . Наиболее ярко выраженный максимум поглощения, около 670 см^{-1} , наблюдается у

покрытий, полученных при высоких ускоряющих напряжениях и токах компенсации.

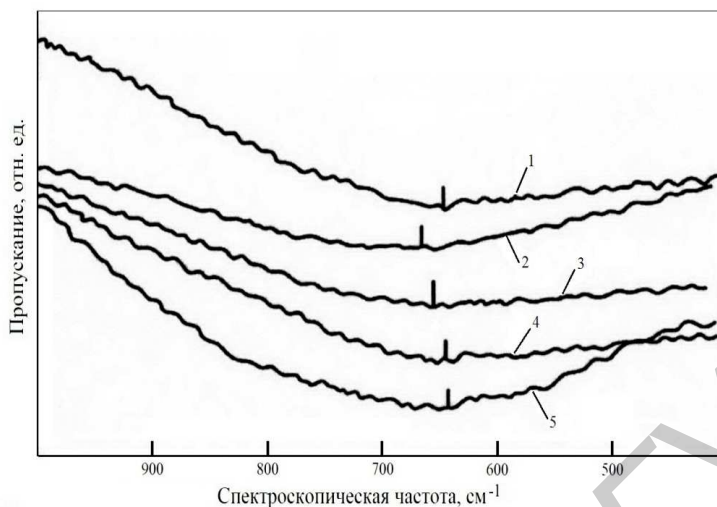


Рис. 6.6. Спектры пропускания покрытий из оксида алюминия:
1 – $U_A=3$ кВ, $I_k=2,5$ А; 2 – $U_A=3$ кВ, $I_k=6$ А; 3 – $U_A=4$ кВ, $I_k=4,5$ А; 4 – $U_A=2$ кВ, $I_k=4,5$ А; 5 – электронно–лучевое испарение

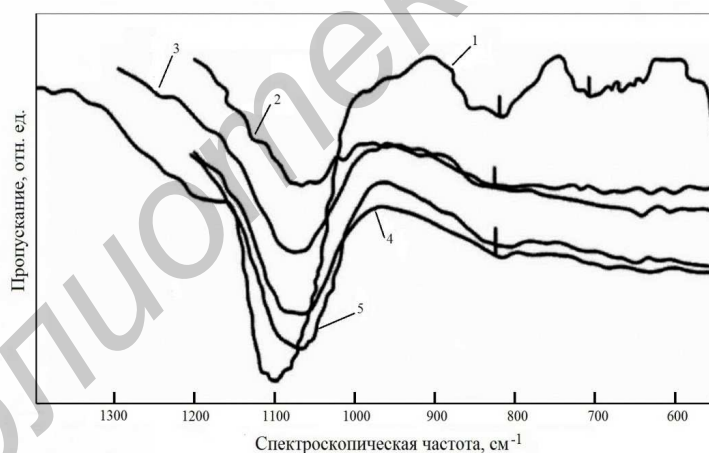


Рис. 6.7. Спектры пропускания покрытий двуокиси кремния:
1 – покрытие, полученное низкотемпературным окислением; 2 – $U_A=3$ кВ, $I_k=2,5$ А; 3 – $U_A=3$ кВ, $I_k=6$ А; 4 – $U_A=2$ кВ, $I_k=4,5$ А; 5 – $U_A=4$ кВ, $I_k=4,5$ А

Исследовалась граница раздела нитрид алюминия–арсенид галлия, т.к. AlN является перспективным диэлектриком для пассивации поверхности активных структур на арсениде галлия. Образцы для измерений представляли собой МДП–структуры на эпитаксиальных слоях арсенида галлия p–типа с концентрацией $1 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Контакт к полупроводнику был планарным. В

качестве контакта к диэлектрику использовалась пленка алюминия толщиной 30 нм. Размер контакта составлял $0,75 \times 0,75 \text{ мм}^2$. Перед нанесением диэлектрика поверхность полупроводника обезжиривалась и протравливалась в растворе соляной кислоты с целью удаления собственного оксида. Вольт-фарадные характеристики полученных МДП-структур измерялись с помощью установки АМЦ 515 с расширенным диапазоном частот 500кГц–1МГц, запись осуществляли координатографом. Установка позволяла определить ёмкость в области 80–100 пФ с ошибкой, не превышающей $\pm 5\%$. Исследовалось влияние ускоряющего напряжения и тока компенсатора на характер ВФХ и на плотность поверхностных состояний. На рис. 6.9 приведены вольт-фарадные характеристики структур. Обращает на себя внимание полное отсутствие гистерезиса ВФХ структуры, полученной при $U_A=4 \text{ кВ}$ и $I_K=4,5 \text{ А}$. Плотность поверхностных состояний (N_{ss}) для этого образца составила $3,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Уменьшение ускоряющего напряжения до 2 кВ приводит к появлению петли гистерезиса переменного знака, что может быть связано с перезарядкой состояний на границе раздела. Диэлектрик, сформированный при таких условиях, обладает невысоким качеством, о чём свидетельствует вид характеристики в области инверсии. N_{ss} при этом составляла $4,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

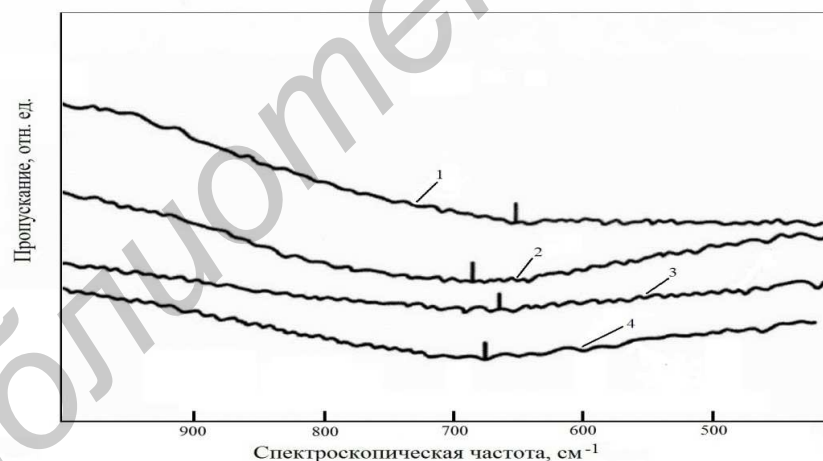


Рис. 6.8. Спектры пропускания покрытий из нитрида алюминия:

- 1 – $U_A=3 \text{ кВ}$, $I_K=2,5 \text{ А}$; 2 – $U_A=4 \text{ кВ}$, $I_K=4,5 \text{ А}$; 3 – $U_A=2 \text{ кВ}$, $I_K=4,5 \text{ А}$; 4 –
 $U_A=3 \text{ кВ}$, $I_K=6 \text{ А}$

Аналогичные результаты были получены и для МДП-структур с покрытием нитрида алюминия, сформированным при $U_A=3 \text{ кВ}$ и $I_K=2,5 \text{ А}$, т.е. при низкой степени компенсации. В этом случае наблюдается ещё более выраженный гистерезис переменного знака и значительные токи утечки в

области инверсии. Расчёты показали, что N_{ss} для таких образцов были около $5,7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Структуры, полученные при $U_A=3 \text{ кВ}$ и $I_k=6 \text{ А}$ имеют незначительный гистерезис и $N_{ss}=5,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [4].

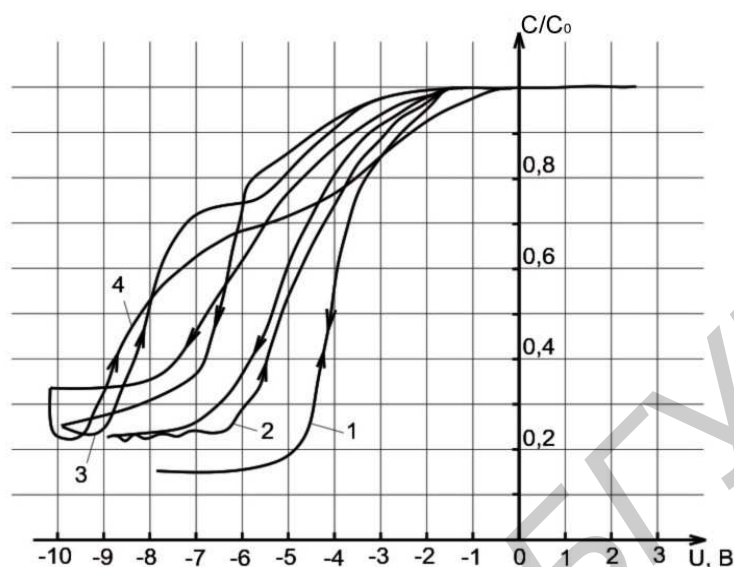


Рис. 6.9. Вольт–фарадные характеристики структур Al/AlN/n–GaAs:
 1 – $U_A=4 \text{ кВ}$, $I_k=4,5 \text{ А}$; 2 – $U_A=3 \text{ кВ}$, $I_k=6 \text{ А}$; 3 – $U_A=2 \text{ кВ}$, $I_k=4,5 \text{ А}$;
 4 – $U_A=3 \text{ кВ}$, $I_k=2 \text{ А}$

Таким образом, свойства границы раздела во многом определяются параметрами процесса формирования диэлектрического слоя. При высоких энергиях распыляющих ионов и эффективной компенсации заряда на мишени можно формировать границу раздела с низким значением концентрации поверхностных состояний и со стабильным зарядом в диэлектрике.

Метод ионно–лучевого распыления, как правило, обеспечивает отличную адгезию из-за более высокой энергии осаждаемых частиц по сравнению с термическим испарением, пиролизом и другими методами. Это подтверждают и результаты исследования адгезии. Диэлектрические плёнки, сформированные ионно–лучевым распылением, обладают адгезией, которая в 2–4 раза выше, чем у плёнок, полученных низкотемпературным окислением и электронно–лучевым испарением, т.е. подтверждается положение об энергетической зависимости величины адгезии. Об этом свидетельствуют также зависимость адгезии покрытий, полученных ионно–лучевым распылением, от режимов напыления. Результаты измерений свидетельствуют, что наибольшей адгезией обладали плёнки, сформированные при больших ускоряющих напряжениях и

токах компенсатора. Эти условия процесса способствуют увеличению энергии распыленных частиц.

6.3 Активация процесса реактивного ионно-лучевого распыления с использованием ионного источника на базе ускорителя с анодным слоем

Реактивное ионное распыление применяют для нанесения пленок химических соединений (оксидов, нитридов, карбидов, боридов и др.). Требуемое химическое соединение получают, подбирая материал распыляемой мишени и рабочий газ. Реактивное распыление является гибким методом, т.к. при изменении парциального давления активного газа можно получать пленки с различной стехиометрией и, следовательно, с широким диапазоном электрических свойств. При реактивном ионно-лучевом распылении (ИЛР) необходимо максимально интенсифицировать процесс химического взаимодействия между распыленным материалом мишени и активным рабочим газом. Требование низкоэнергетичности поступающих на подложку атомов активного газа существенно и определяется природой химических реакций, происходящих на подложке при синтезе химических соединений из атомарных потоков. Вероятность такого синтеза определяется временем соударения атомов или молекул, концентрацией активных частиц и их энергией. Для повышения энергии и концентрации частиц обычно используются процессы диссоциации химически малоактивных частиц плазмы с образованием химически высокоактивных частиц. Добиться поставленной цели можно путем организации в промежутке мишень–подложка газового разряда с разностью потенциалов в десятки вольт.

Было предложено использовать для поджига и поддержания такого разряда первичный ионный пучок, распыляющий мишень и сфокусированный на ее поверхность (рис. 6.10. а). При этом сама мишень 3, в отличие от классической схемы ИЛР, находится под регулируемым положительным потенциалом 50–300В, который контролируется вольтметром 5. Для стабилизации разряда в пространстве «мишень–подложка» с помощью соленоида 2 ионного источника 1 формируется асимметричное магнитное поле напряженностью 50–500 Э. Блок мишенедержателя через переменный резистор 4 заземляется на корпус установки. Ток заряженных частиц на подложке 6 контролируется миллиамперметром 7.

Процессы распыления мишени исследовались с применением оптической эмиссионной спектроскопии. Спектры фиксировались в области мишени и

подложки. В качестве материала мишени использовался кремний. Рабочими газами являлись аргон кислород и азот. При проведении экспериментов варьировался состав рабочего газа и потенциал мишени. При распылении кремния ионами Ar^+ в спектре обнаружены интенсивные линии атомарного кремния SiI (2516,11 и 2881,58), атомарного аргона ArI (4423,99; 4198,32; 4158,59), ионов аргона Ar^+ (4348,06; 4879,87), двухзарядных ионов Ar^{2+} (4609,56) и др. Добавка кислорода при распылении мишени приводит к возрастанию интенсивности пиков ионов кислорода и к снижению интенсивности линий SiI, что свидетельствует о протекании процесса окисления кремния (рис. 6.10, б).

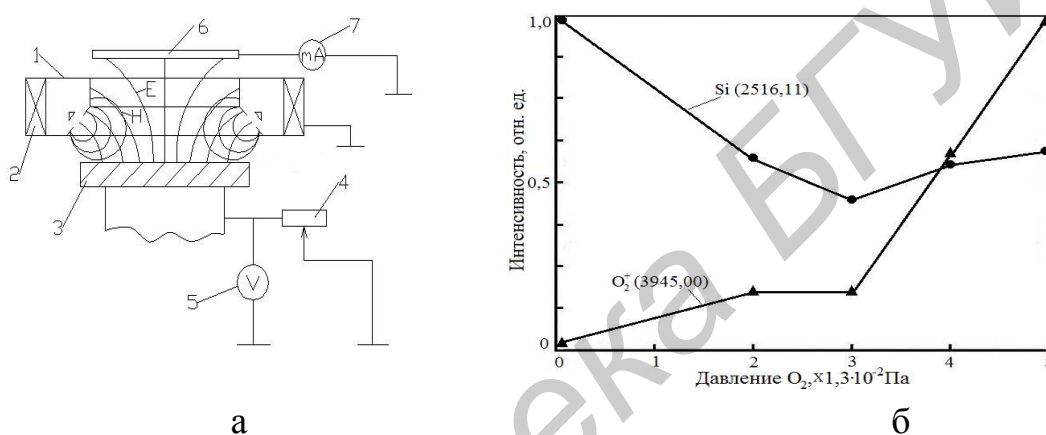


Рис. 6.10. Схема возникновения вторичного разряда при наличии потенциала на мишени (а) и зависимость интенсивности линий кремния и кислорода от парциального давления кислорода (б)

Проведено исследование влияния состава рабочего газа на характеристики пленок SiO₂. Остаточный вакуум в процессе нанесения не превышал $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па, общее давление рабочих газов составляло $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па, ускоряющее напряжение – 4 кВ, ток разряда – 70 мА. Температура подложки не превышала 323 К. Установлено, что увеличение парциального давления кислорода приводило к снижению скорости нанесения (рис. 6.11,а). Увеличение давления кислорода с $2,66 \cdot 10^{-2}$ до $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па уменьшило значение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ почти в три раза. В тоже время при наличии на мишени положительного потенциала в 100 В позволило резко снизить диэлектрические потери за счет стимулирования химической реакции между кремнием и кислородом вторичным плазменным разрядом (рис. 6.11,б) [5].

Реактивное ионно–лучевое распыление кремниевой мишени в смеси аргона и азота показало, что химическое взаимодействие между кремнием и

азотом проходит не так эффективно, как с кислородом, что можно объяснить меньшей химической активностью азота. При оптимальном давлении азота интенсивность пиков кремния уменьшается незначительно (рис. 6.12,а). При зажигании вторичного плазменного разряда происходит заметное уменьшение пиков атомарного кремния (рис. 6.12,б). Парциальное давление азота при этом составляло $5,32 \cdot 10^{-2}$ Па. Также наблюдалось увеличение концентрации ионов и возбужденных атомов азота.

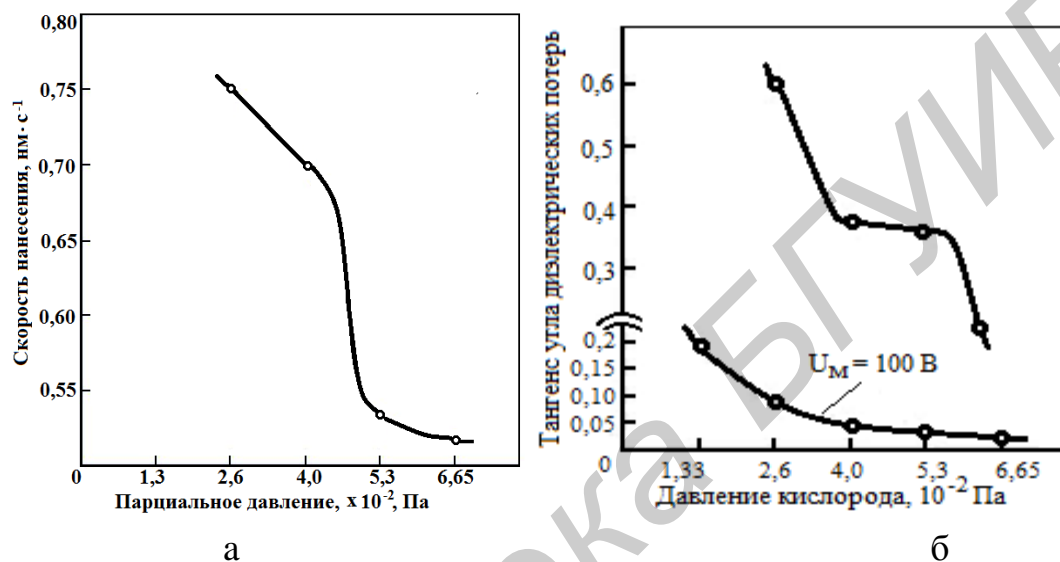


Рис. 6.11. Влияние парциального давления кислорода в рабочем газе на скорость нанесения (а) и на тангенс угла диэлектрических потерь (б)

Исследование эмиссионных спектров в области подложки показало, что интенсивность пиков ионов и атомов азота резко снижается, что можно объяснить их взаимодействием с распыленными атомами кремния. Сигналы от кремния обнаружены не были (рис. 6.13).

Полученные результаты позволили предложить феноменологическую модель активированного реактивного ионно–лучевого распыления кремниевой мишени ионами азота и аргона (рис. 6.14). В случае обычного реактивного распыления в химических реакциях участвуют распыленные атомы кремния, нейтральные молекулы N_2 , отраженные от мишени ионы азота. Соединение кремния с азотом происходит как на поверхности подложки, так и пространстве «мишень–подложка». Известно, что наиболее химически активными частицами в плазме являются возбужденные атомы и радикалы.

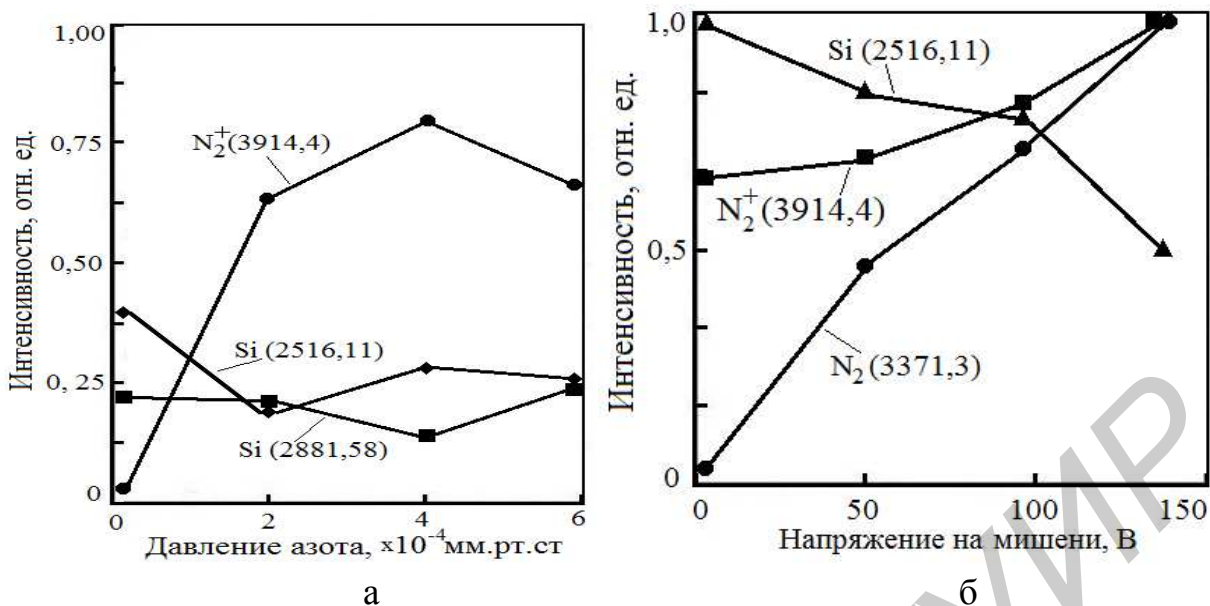


Рис. 6.12. Влияние парциального давления азота в рабочем газе (а) и напряжения на мишени (б) на интенсивность пиков кремния и ионов азота

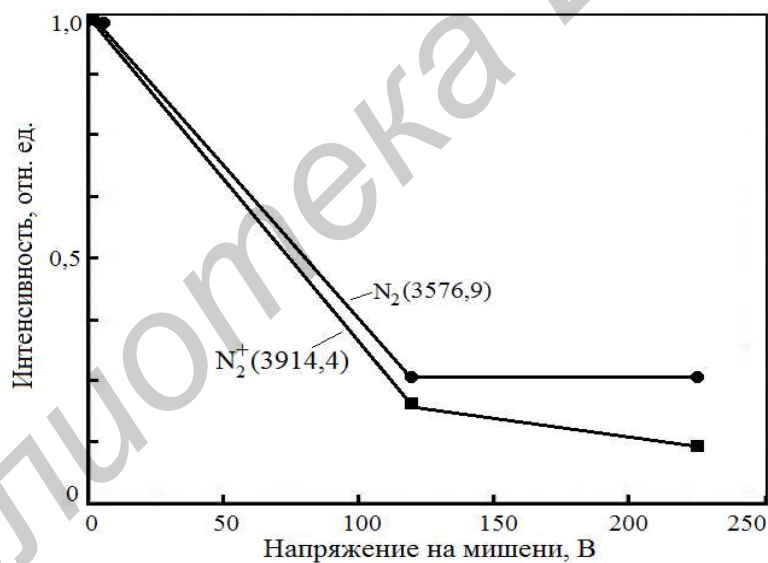


Рис. 6.17. Влияние напряжения на мишени на интенсивность пиков атомов и ионов азота в области подложки

При наличии потенциала на мишени возникший вторичный низковольтный плазменный разряд будет способствовать диссоциации молекул азота и дополнительному возбуждению молекул азота, атомов аргона и распыленных атомов кремния. Эти процессы приведут к интенсификации химической реакции.

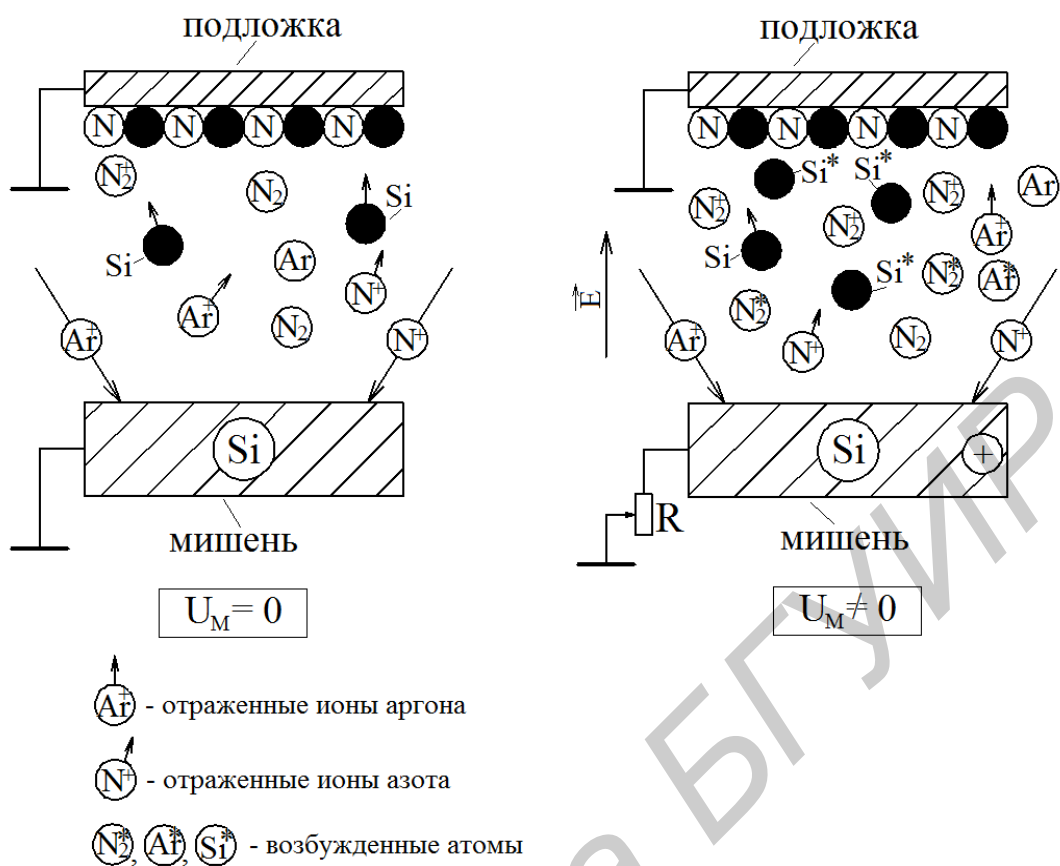


Рис. 6.14. Феноменологическая модель активированного реактивного ионно-лучевого распыления

6.4 Модификация поверхности гибких полимерных подложек пучками ионов инертных и активных газов

Технология изделий электроники и оптики на гибких полимерных подложках интенсивно развивается в последнее время. Процесс изготовления таких изделий (гибкие ЖК-дисплеи, солнечные батареи, светоизлучающие диоды, электронная бумага и т.п.) включает формирование различных тонкопленочных слоев, включая металлические, прозрачно-проводящие, просветляющие, ориентирующие, поляризационные, защитные. Низкотемпературная плазма широко используется для модификации поверхности полимеров для повышения адгезии тонкопленочных покрытий, улучшения смачиваемости. Как правило, улучшение адгезионных свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные

свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, эфирные и т.п.).

Для экспериментов использовались гибкие полимерные подложки из полиметилметакрилата, полиимида, полипропилена, фторопласта-4, поляризационной пленки и пластика Melinex. Обработку поверхности осуществляли потоком ионов, формируемым ионными источниками на базе ускорителя с анодным слоем (УАС) и торцевого холловского ускорителя (ТХУ) при вращающемся подложкодержателе. В первом случае ускоряющее напряжение составляло 1,0–2,0 кВ, ток ионного пучка – 20 мА, время модификации – 10 мин. При использовании ТХУ анодное напряжение составляло 75 В, ток пучка – 1 А, время модификации – 5 мин. В качестве рабочих газов использовались аргон, гелий, кислород, азот, фреон–218, воздух и их смеси. Для определения угла смачиваемости использовалась дистиллированная вода. Форма капли фиксировалась цифровым фотоаппаратом, изображение впоследствии обрабатывалось на компьютере, что позволило определить угол смачивания [6].

Установлено, что при использовании УАС обработка ионами аргона практически не приводила к снижению угла смачивания. Применение ТХУ для модификации позволило существенно улучшить смачивание. Результаты экспериментов приведены в табл. 6.3.

Анализ данных таблицы показывает, что обработка потоками ионов аргона приводит к модификации поверхности полимеров, что выражается в снижении угла смачивания. Увеличение тока разряда и использование в качестве рабочего газа гелия улучшает смачивание поверхности. Величина напряжения на аноде не оказывала значительного влияния на смачиваемость. Наибольшее влияние ионная бомбардировка оказывает на поверхность полиметилметакрилата, полиимида и пластика Melinex. Для дальнейшего снижения угла смачивания следует увеличить ток ионов, а также вместо аргона применить активные газы.

Установлено, что обработка с использованием кислорода, азота, воздуха позволила значительно снизить угол смачивания. В тоже время применение фреона–218 (C_3F_8) приводит к гидрофобизации поверхности (рис. 6.15). Как и в случае применения инертных газов, обработка ионами активных газов является

значительно более эффективной при использовании в качестве источника ионов торцевого холловского ускорителя [7].

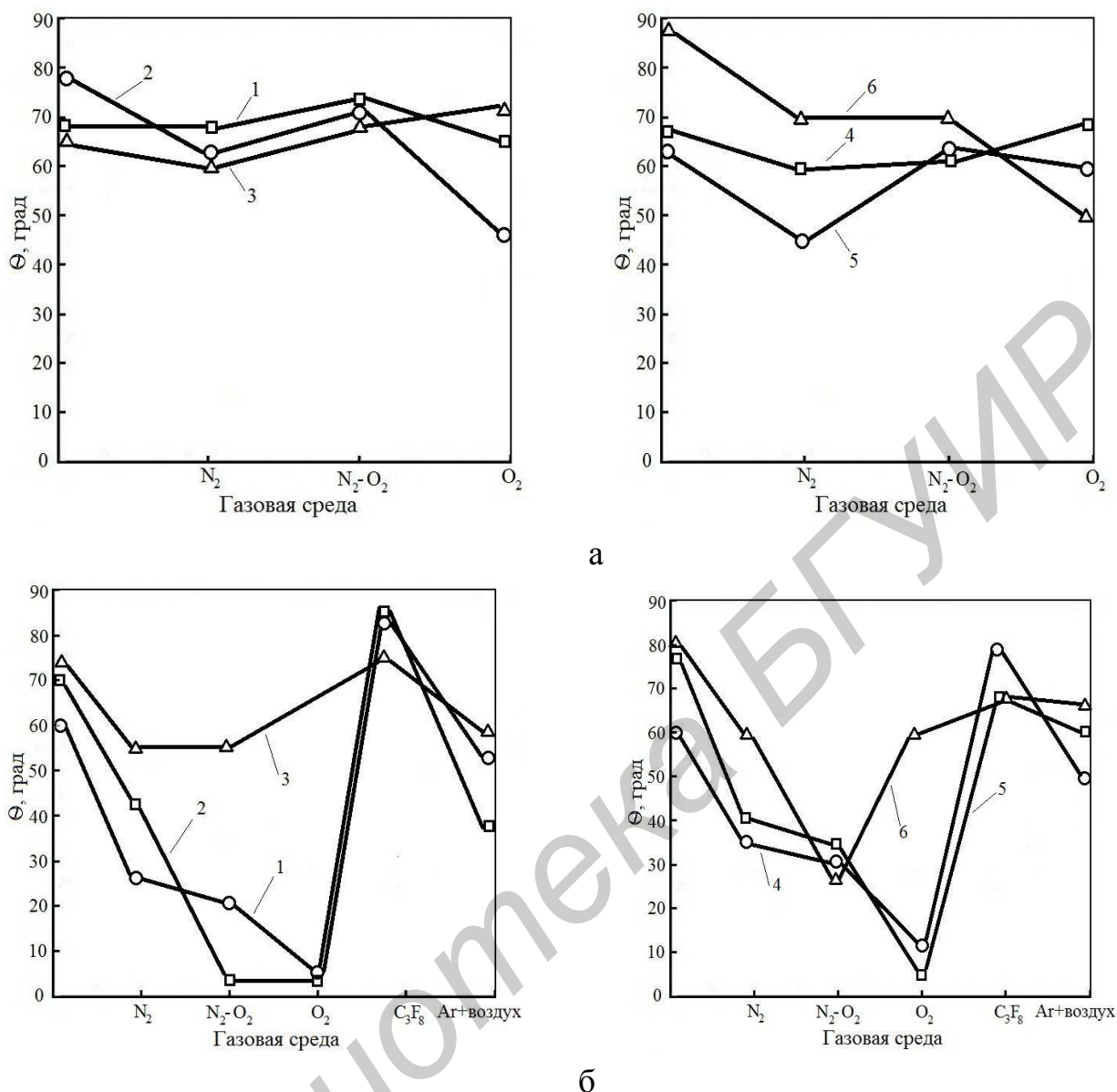
Таблица 6.3

Результаты модификации поверхности гибких полимерных подложек с использованием торцевого холловского ускорителя

Полимер	Без обработки	Ar U=75В I=1А	Ar U=75В I=2А	50%Ar+50%He U=75В I=1А
Полиметил-метакрилат	70	60	42	25
Полипропилен	67	55	50	59
Melinex	65	50	42	38
Полиимид	62	40	28	23
Фторопласт-4	77	57	56	59

Спектры поглощения гибких полимерных подложек измерялись с помощью ИК Фурье спектрометра FTIR Vertex 70. Анализ спектров показывает, что обработка ионами кислорода приводит к значительному изменению свойств поверхности. На рис. 6.16 приведены спектры поглощения пластика Melinex до и после модификации ионами кислорода [8].

Технология жидкокристаллических дисплеев на гибких полимерных подложках интенсивно развивается в последнее время. Процесс изготовления таких дисплеев включает формирование различных тонкопленочных слоев, включая металлические, прозрачно-проводящие, просветляющие, ориентирующие, поляризационные, барьерные, защитные. Последние используются для защиты поверхности полимера от воздействия органических растворителей, например, диметилформамида, который применяется в технологическом процессе изготовления дисплеев. В качестве материалов для защитных покрытий используются пленки оксидов кремния, алюминия, а также нитрид кремния. К защитным покрытиям предъявляются следующие требования: минимальное поглощение на длине волны 450 нм, отсутствие рассеяния и лучепреломления, малая пористость и высокая адгезия к полимеру. Проведенные исследования по модификации поверхности гибких полимерных подложек позволили разработать технологию нанесения качественных защитных покрытий.



1– полиимид; 2– поляризационная пленка; 3– полипропилен;
 4– полиметилметакрилат; 5– пластик Melinex; 6– фторопласт–4

Рис. 6.15. Зависимость угла смачивания поверхности гибких полимерных подложек от рода рабочего газа и при использовании УАС (а) и ТХУ (б)

Формирование защитных покрытий осуществлялось с использованием двухлучевого ионного источника на базе ускорителя с анодным слоем, который был смонтирован в подколпачном объеме установки вакуумного напыления ВУ-2М. Для получения пленок SiO_2 использовалась мишень из кремния, которая распылялась ионами аргона и кислорода. Покрытия наносились на гибкие подложки из пластика Melinex толщиной 75 мкм, а также на пластик из триацетилцеллюлозы (ТАС). Остаточный вакуум в процессе нанесения не

превышал $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па, давление рабочих газов составило $7,65 \cdot 10^{-2}$ Па, доля кислорода находилась в пределах 40–50 %.

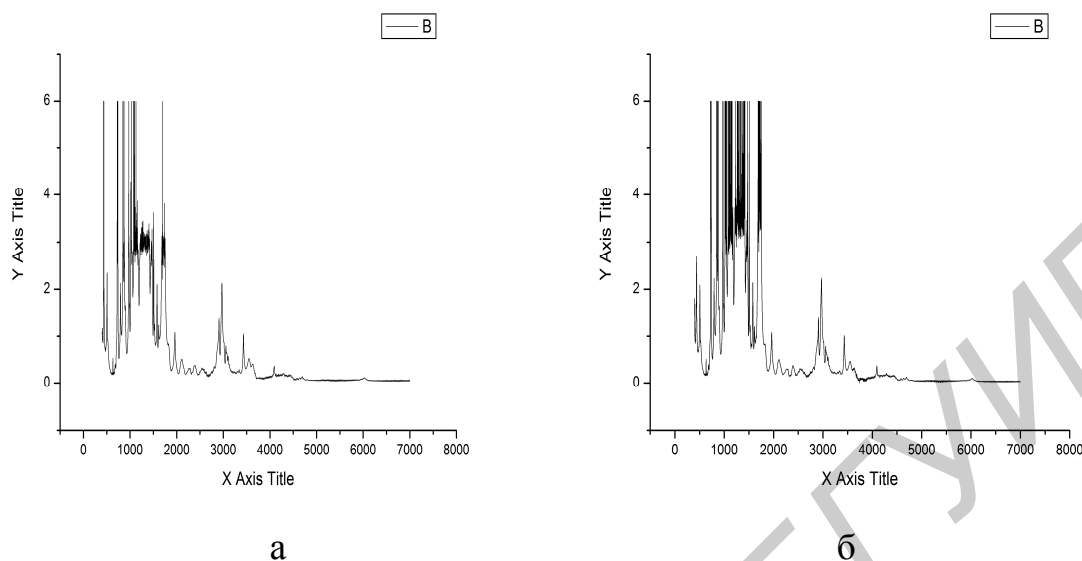


Рис. 6.16. Спектры поглощения пластика Melinex до (а) и после (б) модификации ионами кислорода

Покрyтия наносились на вращающиеся подложки со скоростью 0,05 нм/с. Перед нанесением осуществлялась очистка поверхности подложек ионами аргона и кислорода. Толщина покрyтий составила 100 и 200 нм. Проверка покрyтий на воздействие диметилформамида показала, что очистка ионами аргона не обеспечила необходимую устойчивость. В то же время очистка ионами кислорода дала положительные результаты. Спектры пропускания измерялись в диапазоне 350–1100 нм. Было установлено, что пропускание пленок толщиной 100 нм на $\lambda = 450$ нм составило 68 % и уменьшилось по сравнению с исходной подложкой всего на 4 %. Тест на адгезию с использованием отрыва липкой ленты показал, что покрyтия имели хорошее сцепление с поверхностью полимера.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность ионной бомбардировки для модификации поверхности гибких полимерных подложек.

Список литературы к главе 6

1. Телеш, Е.В. Исследование контактов с барьером Шоттки $\text{MoSi}_2\text{-GaAs}$ / Е.В. Телеш // Современные средства связи : материалы XVI Междунар. научно-

технич. конф., Минск, 27 – 29 сентября 2011 г. УО ВГКС; ред. кол. : А.О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2011. – С. 63.

2. Телеш, Е.В. Исследование процессов формирования контактных слоев токопроводящих систем на арсениде галлия / Е.В. Телеш, А.П. Достанко // Приборостроение-11 : материалы Междунар. науч. конф., Минск, 16 – 18 нояб. 2011 г. БНТУ; ред. кол. : О.К. Гусев [и др.]. – Минск, 2011. – С. 416 – 418.

3. Телеш, Е.В. Формирование покрытий ионно-лучевым распылением диэлектрических мишеней / Е.В. Телеш, Н.К. Касинский, В.С. Томаль // Вестник ПГУ. – 2012. – №4. – С. 121 – 127.

4. Телеш, Е.В. Формирование пленок диоксида кремния реактивным ионно-лучевым распылением / Е.В. Телеш, А.П. Достанко // Современные средства связи: материалы XVII Междунар. научно-технич. конф., Минск, 27 – 29 сентября 2012 г. УО ВГКС; ред. кол. : А.О. Зеневич [и др.]. – Минск, 2012. – С. 63.

5. Телеш, Е.В. Ионно-лучевое формирование пассивирующих покрытий для арсенида галлия / Е.В. Телеш // Приборостроение-12 : материалы Междунар. науч. конф., Минск, 21 – 23 нояб. 2012 г. БНТУ; ред. кол. : О.К. Гусев [и др.]. – Минск, 2012. – С. 380 – 381.

6. Вашуров, А.Ю. Модификация поверхности гибких полимерных подложек ионами инертных газов / А.Ю. Вашуров // Физика конденсированного состояния (ФКС-XX) : Сб. научн. ст. В 2 ч. Ч. 2. ГрГУ им. Я.Купалы; ред. кол. : Е.А. Ровба (гл. ред.) [и др.]. – Гродно : ГрГУ, 2012 г. – С. 20 – 24. (Руководитель Е.В. Телеш).

7. Вашуров, А.Ю. Исследование и моделирование процессов синтеза тонкопленочных покрытий прямым осаждением из ионных пучков / А.Ю. Вашуров, Е.В. Телеш // Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ-2012 : материалы 8-й межд. молод. науч.-техн. конф. Сев. нац. техн. ун-т., научн. ред. Ю.Б. Гимпилевич. – Севастополь : СевНТУ, 2012. – С. 428.

8. Ковалева, А.П. Модификация поверхности полимеров ионами химически активных газов / А.П. Ковалева, Е.В. Телеш // V молодежная конференция ИОХ РАН : Сб. тез. докл. Инст. орг. химии им. Н.Д. Зелинского РАН; ред. кол. : В.П. Ананников [и др.]. – Москва : ИОХ РАН, 2012. – С. 99 – 100.