



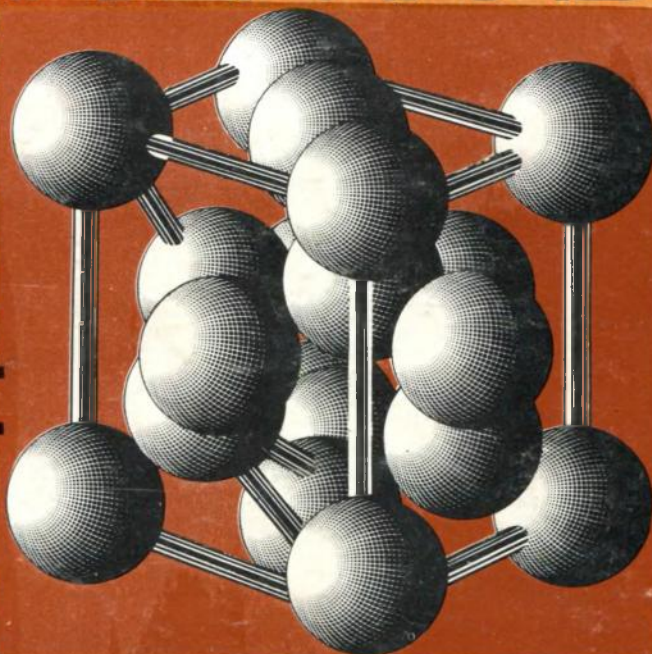
ЭЛЕКТРОННАЯ

8-9
1980

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

МАТЕРИАЛЫ

ИССЛЕДОВАНИЯ



ПРИМЕНЕНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО

1980

МИНИСТЕРСТВО ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР-НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СБОРНИК

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. А. Чернышев
(главный редактор)

В. А. Афанасьев
Ф. И. Бусол
А. А. Васенков
И. Н. Воженин
Г. Г. Горбунова
(ответственный секретарь)
Г. Я. Гуськов
Н. Д. Девятков
В. И. Иванов
А. Ф. Казаков
А. А. Константинов
Ю. Г. Кувшинников
Э. А. Лукин
А. А. Маклаков
В. И. Машкин
Ю. Б. Митюшин
Ю. П. Поцелуев
В. М. Пролейко (зам.
главного редактора)
Ю. А. Райнов
А. И. Савин
А. А. Сорокин
В. Д. Степанов
Ю. Б. Степанов
В. Н. Сretenский
П. М. Стуколов (зам.
главного редактора)
И. Ф. Фадеев
Я. А. Федотов
О. В. Филатов
С. К. Цаллагов



ПРОЛЕТАРИИ ВСЕХ СТРАН, СОЕДИНЯЙТЕСЬ!

ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

1980 **8-9**
ГОД ИЗДАНИЯ ОДИННАДЦАТЫЙ-ВЫПУСК(92-93)

СОДЕРЖАНИЕ

- 3 Федоров В.А. Современное состояние и перспективы развития материалов для твердотельной электроники

МОНОКРИСТАЛЛЫ

- 6 Блецкан Н.И., Бузынин А.Н., Волков А.Ф., Дементьев Ю.С., [Малинин А.Ю.] Пути повышения однородности промышленных монокристаллов кремния
15 Антонов В.А., Селин В.В. Особенности роста и свойств объемных монокристаллов фосфида индия
18 Блецкан Н.И., Окунев Ю.А. Монокристаллы фосфида галлия большого диаметра
19 Блецкан Н.И., Папков В.С., Суровиков М.В. Крупногабаритные монокристаллы сапфира для изделий микроэлектроники

КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

- 23 [Малинин А.Ю.], Тверсков В.А. Проблемы развития кремниевой эпитаксии
25 Бурмистров А.Н., Волков А.Ф., Григорович С.Л., [Малинин А.Ю.], Сорокина М.Т. Дефекты в кремнии после химико-механического полирования
28 Блецкан Н.И., Литвинов Ю.М., [Малинин А.Ю.], Петров С.В., Хашимов Ф.Р. Пути подавления влияния ростовых микродефектов в диффузионно-эпитаксиальных структурах кремния
33 Попов В.П., Прилипко В.И., Тверсков В.А. Повышение однородности толщины эпитаксиальных слоев кремния, получаемых в высокопроизводительных промышленных установках

- 34 Волков А.Ф., Папков Н.С., Петров С.В. Повышение устойчивости фотолитографического рельефа при эпитаксии кремния

- 38 Волков А.Ф., Крамер В.А., Куценко В.К., Новиков В.В., Петров С.В. Формирование диффузионных слоев для кремниевых эпитаксиальных структур со скрытым слоем

- 43 Петров С.В., Тверсков В.А., Усков А.Г., Федоров В.А. Получение кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями методом диффузии

- 44 Белоусов В.С., Зотов В.В., Козлов Ю.Ф., Сидоров А.И. Получение кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями методом ионной имплантации

- 46 Клубина З.Д., Михайлов Ю.А., Сорокина М.Т. Структуры с диэлектрической изоляцией кремния электронной и дырочной проводимости

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ $A^{III}B^V$

- 49 Елисеев П.Г. Новые гетеропереходы в оптоэлектронике

- 58 Родионов А.В., Слепнев Ю.В., Федоров В.А. Субмикронные эпитаксиальные структуры арсенида галлия для СБИС

- 60 Минаждинов М.С., Невский О.Б., Федоров В.А. Высокоэффективные эпитаксиальные структуры фосфида галлия

- 64 Дрижук А.Г., Шагалов А.Д., Шагалов М.Д. Структуры с анизотропным излучением на основе нитрида галлия

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

- 66 Ланцов А. Ф. Создание новых материалов — один из главных факторов развития микроэлектроники
- 67 Минаев В. С. Прогноз и поиск новых халькогенидных стеклообразных полупроводников
- 71 Стучебников В. М., Папков В. С. Электрофизические характеристики КНС-структур
- 76 Амосов В. И., Давыдов А. А. Перспективы использования монокристаллов селенида цинка
- 78 Адер А. И., Клименская Д. Н., Ленник И. П. Пленки двуокиси олова — перспективный материал для изготовления резисторных чипов и схем

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКО- И
ТОЛСТОПЛЕНОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИС**

- 79 Красов В. Г., Марин К. Г., Устюгова Л. С., Хромов А. Д. Диэлектрические материалы для тонкопленочных пассивных элементов ГИС
- 80 Марин К. Г., Рогова И. В., Хромов А. Д. Материалы для тонкопленочных резисторов
- 82 Воробьева Г. В., Кошелев И. Л., Пушкина Г. Н. Влияние структуры керамики на воспроизводимость параметров толстопленочных резисторов
- 84 Красов В. Г., Могилева Л. Н., Пуронене З. М., Турчина Г. В. Рутениевые пасты для создания прецизионных постоянных и переменных толстопленочных резисторов
- 86 Пуронене З. М., Пушкина Г. Н., Турчина Г. В., Чигонин Н. Н. Диэлектрические пасты для межслойной изоляции и изготовления конденсаторов
- 88 Алиева Т. Г., Фомина Е. М., Чигонин Н. Н. Проводниковые пасты на основе драгоценных металлов
- 89 Красов В. Г., Фомина Е. М., Чигонин Н. Н. Проводниковые пасты на основе благородных металлов

**МАТЕРИАЛЫ ОБЩЕГО
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

- 91 Грибов Б. Г., Козыркин Б. И., Федоров В. А. Применение металлоорганических соединений в электронной технике
- 93 Зиновьев К. В. Растворные композиции для электронной техники
- 96 Ефремов Е. А., Звероловлева Н. Д., Петров В. Б., Попенко В. Ф., Федоров В. А. Дихлорсилан — перспективный исходный материал в эпитаксии кремния.
- 100 Грибов Б. Г., Папов В. А., Родионов Р. А., Федоров В. А. Прецизионные пластины для фотошаблонов
- 102 Грибов Б. Г., Гриненко Е. Ю., Родионов Р. А., Соболев И. В., Федорова Д. Л. Подготовка поверхности стеклянных пластин для маскирующих слоев
- 105 Алексеев В. Н., Грибов Б. Г., Родионов Р. А., Федорова Д. Л., Фирсов В. М. Абразивные материалы для прецизионной обработки стеклянных пластин
- 108 Астафурова Н. И., Грибов Б. Г., Мазин А. М., Родионов Р. А., Шевякова Л. Н. Оптимизация режимов механической обработки стеклянных заготовок для фотошаблонов
- 116 Астафурова Н. И., Кольцов Ю. И., Мозжухин Д. Д. Фоторезисты и их применение в микроэлектронике
- 113 Грибов Б. Г., Мозжухин Д. Д., Селиванов Г. К., Федоров В. А. Электронорезисты и их применение в микроэлектронике
- 119 Анохин Б. Г., Бобрикова Л. Г., Качурина Е. Е., Кошеченко А. В., Мякиненков В. И., Старшинина Н. А. Маскирующие слои для фотошаблонов на основе карбонильного молибдена
- 121 Бейден В. Е., Грибов Б. Г., Родионов Р. А., Тихонов В. Н. Исследование свойств маскирующих слоев на основе хрома и его соединений
- 122 Казакевич О. В., Кравцов А. К., Кушнарева Е. Г., Осипова Н. Г., Филиппов Э. П. Фильтрующие материалы для микроочистки технологических сред

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 001.18.621.315.592

В. А. Федоров

Создание новых видов полупроводниковых микросхем, повышение их функциональной сложности и степени интеграции, увеличение срока службы и эксплуатационной надежности одновременно снижением трудоемкости производства тесно связаны с научно-техническим прогрессом в области химии и технологии электронных материалов. Глубокие исследования, организация промышленного производства не известных ранее материалов и систематические работы по улучшению их качества служат основой для практической реализации достижений физики твердого тела.

Исследования и разработки в области полупроводникового материаловедения осложняются тем, что на первых этапах создания новых электронных устройств трудно, а порой и невозможно строго сформулировать технические требования к качеству материалов, так как связь между их свойствами и свойствами приборов во многих случаях носит стохастический характер, и выявить корреляцию между ними можно лишь в результате статистического анализа больших объемов информации, получаемой в процессе исследования и промышленного производства материалов и изделий электронной техники. С этой точки зрения организация нового направления в науке — электронного материаловедения в тесной взаимосвязи с разработками твердотельных электронных компонентов оказалась более эффективной мерой обеспечения отрасли материалами необходимого качества, чем традиционная межотраслевая кооперация.

В настоящее время номенклатура материалов, выпускаемых для твердотельной электроники, насчитывает более 500 наименований. К их числу относятся вещества и соединения особой чистоты, чистые металлы и сплавы со специальными электрофизическими свойствами, диффузаны и элементоорганические соединения, различные полупроводниковые соединения в виде порошков и монокристаллов, монокристаллические пластины кремния, арсенида и фосфида галлия, фосфида индия, сапфира, шпинели, гранатов, сложные эпитаксиальные структуры кремния, бинарных и тройных полупроводниковых соединений, редкоземельных феррит-гранатов, структуры с диффузионными слоями, неэпитаксиальными слоями диэлектриков и проводников, различные вспомогательные материалы — технологические газы, фоторезисты, абразивные порошки.

Важнейшими среди них являются монокристаллы полупроводников и диэлектриков, в частности кремния. Несмотря на то, что этот материал изучен более других полупроводников, многие важные аспекты его качества до сих пор не ясны.

Промышленное получение монокристаллов кремния основано главным образом на методе Чохральского. Одна из важнейших задач технологии кремния — получение кристаллов большого диаметра — возникла из требований к всемерному снижению стоимости микросхем путем изготовления их групповыми методами на большой поверхности. За последние 10–12 лет в этом направлении достигнуты значительные успехи. Диаметр промышленных монокристаллов кремния увеличился с 25 до 100 мм. Получены кри-

сталлы диаметром 125–160 мм и решаются вопросы промышленного получения кристаллов диаметром до 200 мм. Одновременно с увеличением диаметра улучшена структура кристаллов: плотность дислокаций снижена с 10^3 – 10^4 до 10^1 – 10^2 см⁻². Все эти успехи оказались возможными благодаря тщательному изучению термодинамических и кинетических закономерностей кристаллизации расплава, позволившему установить условия оптимального переохлаждения расплава у фронта кристаллизации, при которых не происходит зарождения дислокаций.

Однако в технологии выращивания монокристаллов больших диаметров (свыше 100 мм) до сих пор не полностью решены вопросы улучшения однородности электрофизических свойств монокристаллов по объему. В настоящее время неоднородность удельного сопротивления вдоль оси кристалла достигает 50, а по площади поперечного сечения — 15% (из-за неоднородности распределения легирующих примесей в кристалле, испарения их из расплава и процессов сегрегации). Существующие методы управления концентрацией легирующих примесей (вращение затравки, подпитка расплава и др.) недостаточно эффективны для получения более высокой однородности. Кроме того, неконтролируемое загрязнение расплава из стенок тигля приводит к высокой фоновой концентрации таких нежелательных примесей, как кислород, углерод (до уровня 10^{17} – 10^{18} см⁻³), что резко снижает время жизни неосновных носителей тока до 10–50 мс и является причиной образования термодоноров. Загрязнения из тигля вызывают также появление различных локальных структурных несовершенств: преципитатов, включений поликристаллических зерен, двойниковых границ, дислокационных петель, кластеров различного типа, которые, адсорбируя электроактивные примеси, образуют в кристалле микрообъемы повышенной проводимости, резко ухудшающие качество кремния. Для успешной борьбы с дефектами этого вида необходимы детальное изучение причин и механизмов их возникновения, классификация и идентификация по типам, а также выявление их роли в отказах микросхем.

С целью исключения возможности загрязнения монокристаллов кремния примесями из тигля используется метод бестигельной зонной плавки. Кристаллы, полученные этим методом, содержат менее $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ кислорода (что ниже предела обнаружения его методами инфракрасной спектроскопии), в результате чего повышается однородность электрофизических свойств кристаллов, а время жизни неосновных носителей тока достигает 100–300 мс. Повышению однородности удельного сопротивления монокристаллов, получаемых бестигельной зонной плавкой, способствует метод легирования, основанный на облучении высокоомных нелегированных кристаллов потоком тепловых нейтронов. Неоднородность удельного сопротивления таких кристаллов менее 5%. В этой связи становится очевидной необходимость усиления темпов разработок в области нейтронного легирования.

В технологии кремния существует ряд других проблем, таких как повышение чистоты исходного

поликристаллического кремния, создание новых контейнерных материалов, тиглей большого размера, разработка нагревателей с узкой градиентной зоной, калибровка кристалла в процессе выращивания. В настоящее время слитки калибруются на круглошлифовальных станках. Такая обработка вызывает появление микротрещин и механических напряжений на поверхности кристалла, что отрицательно сказывается на качестве пластин при дальнейших термообработках. Калибровка кристаллов непосредственно в процессе выращивания устраняет указанные дефекты, но требует оснащения оборудования для выращивания прецизионными системами автоматического регулирования скорости вытягивания с целью стабилизации диаметра растущего кристалла в пределах допуска $\pm 0,5\text{--}1,0$ мм.

В технике обработки пластин широкое применение получили ионно-плазменные и плазмохимические процессы, используемые для финишной очистки подложек, травления защитных окисных слоев, проявления и удаления фоторезиста, наращивания эпитаксиальных слоев кремния и полупроводниковых соединений, изготовления диэлектрических покрытий. Замена традиционных мокрых процессов обработки плазменными (сухими) способствует дальнейшему улучшению качества материалов и интенсификации технологии их производства. Плазменные методы пригодны и для нанесения диэлектрических слоев на основе окиси алюминия и окислов редкоземельных элементов, которые используются для создания МДП БИС и приборов с зарядовой связью, характеризующихся принципиально новыми функциональными возможностями.

Перспективы развития кремниевой эпитаксиальной технологии связаны с наметившейся тенденцией перехода на низкотемпературные процессы осаждения, обеспечивающие получение самых разнообразных эпитаксиальных структур и улучшение их качества.

Как известно, доминирующим в технологии производства эпитаксиальных структур является процесс восстановления тетрахлорида кремния в водороде при температуре $1150\text{--}1250^\circ\text{C}$. Внедрение процесса термического разложения моносилана позволило снизить температуру эпитаксии до $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$, что обеспечило условия получения тонкослойных ($0,5\text{--}3,5$ мкм) эпитаксиальных структур с резким профилем распределения носителей по толщине и низкой плотностью структурных дефектов ($1\cdot 10^1\text{--}1\cdot 10^2$ см $^{-2}$ для однослойных структур и $1\cdot 10^2\text{--}1\cdot 10^3$ см $^{-2}$ для структур со скрытыми диффузионными слоями).

Для получения слоев толщиной более 10 мкм весьма перспективен процесс эпитаксии с использованием дихлорсилана (температура эпитаксии $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$), характеризующийся высокой скоростью осаждения слоев. Большие возможности этого процесса могут быть реализованы при использовании пониженного давления в реакторе. Так, при рабочих давлениях $60\text{--}130$ ГПа уровень автолегирования эпитаксиального слоя примесями подложки снижается в $5\text{--}10$ раз. Этот эффект исключительно важен для формирования эпитаксиальных структур с сильно легированными скрытыми слоями.

Замена диффузионного процесса формирования скрытых слоев ионной имплантацией обеспечивает повышение точности топологии скрытого слоя, снижение автолегирования эпитаксиальных слоев, способствует существенной интенсификации процессов изготовления интегральных микросхем. Еще более значительные перспективы открывает применение в технологии ИС лазеров. Лазерный отжиг ионно-имплантированных слоев позволяет не только полностью отказаться от традиционных высокотемпературных про-

цессов обработки, но и осуществлять безмасочную термолитографию локальных легированных областей в приповерхностном слое подложки.

Таким образом, использование новых технологических процессов значительно расширяет возможности формирования кремниевых эпитаксиальных структур для СБИС, повышает эффективность их производства.

Производство микросхем на диэлектрической подложке, в качестве которой используется искусственный сапфир, ставит новые задачи в области технологии его получения. В настоящее время диаметр промышленных монокристаллов сапфира составляет 60 и 76 мм, но в скором времени будет увеличен до 150 мм. Разработана также технология выращивания монокристаллических лент сапфира шириной до 60 мм. Увеличение ширины сапфировых лент до 76 мм, разработка технологии одновременного выращивания в одном процессе группы лент (3–5 штук), улучшение качества поверхности лент (не требующих дополнительной обработки перед эпитаксиальным осаждением кремниевого слоя) и замена ими объемных монокристаллов сапфира позволят приблизить стоимость сапфировых подложек (в пересчете на единицу площади) к стоимости кремниевых пластин. При этом ожидается снижение плотности дислокаций до 10^3 см $^{-2}$.

Создание бездефектных слоев кремния на других диэлектрических подложках связано с поиском материалов, обладающих параметрами решетки, более близкими к кремнию, чем сапфир. К числу таких диэлектрических материалов относится алюмомагнетитовый шпинель. Однако успехи в этой области пока незначительны.

Полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$, обладающие широким диапазоном физических свойств, существенно дополняют группу элементарных полупроводников и являются весьма перспективными материалами в СВЧ технике и оптоэлектронике. При этом существенную роль играют объемные монокристаллы полупроводниковых соединений, которые служат базой (подложкой) для получения эпитаксиальных структур или непосредственного изготовления активных элементов полупроводниковых устройств. Технология и аппаратура, используемые для получения указанных монокристаллов, значительно сложнее, чем для получения монокристаллов элементарных полупроводников, а достигнутый уровень чистоты и совершенства сложных полупроводников ниже элементарных. Поэтому основными задачами производства полупроводниковых соединений являются: повышение степени чистоты исходных веществ и уменьшение уровня загрязнений в процессах синтеза и выращивания монокристаллов; создание новых методов синтеза полупроводниковых соединений и совершенствование технологических процессов, обеспечивающих решение указанных проблем; разработка и внедрение соответствующего оборудования. Как правило, содержание примесей в исходных веществах, применяемых в производстве полупроводниковых соединений, находится на уровне $(1\text{--}5)\cdot 10^{-4}\%$ по массе. Задача повышения качества объемных монокристаллов полупроводниковых соединений, связанная со снижением концентрации примесей в галлии, индии, фосфоре, мышьяке до $1\cdot 10^{-4}\%$ по массе, весьма актуальна, так как для разлагающихся и реакционноспособных соединений практически неприемлемы физические методы очистки.

Одной из самых важных проблем в производстве объемных монокристаллов полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ является снижение их себестоимости. Эта задача является комплексной и включает в себя

вопросы снижения стоимости исходных продуктов и повышения эффективности технологических процессов.

Известно, что в твердотельных электронных приборах используются физические явления, происходящие на локальных неоднородностях, создаваемых путем различного легирования соседствующих областей полупроводника. В принципе формирование заданных локальных неоднородностей в полупроводнике возможно и другими путями, например, изменением структурных параметров, созданием подрешетки более крупной, чем кристаллическая решетка. При этом возникают физические эффекты, использование которых позволяет построить принципиально новые интегральные устройства с большими функциональными возможностями. К числу таких эффектов относится явление самопроизвольного образования матрицы из цилиндрических магнитных доменов в тонких слоях ортоферритов и феррогранатов редкоземельных элементов, помещенных во внешнее магнитное поле. Матрица ЦМД представляет собой готовую вычислительную среду, в которой информация перерабатывается в цифровой форме.

В области получения магнитодиэлектрических материалов за последние годы достигнуты определенные успехи. Промышленная технология обеспечивает выращивание практически бездефектных монокристаллов галлий-гадолиниевых гранатов, используемых в качестве немагнитной подложки. Диаметр гранатовых кристаллов достигает 76 мм, плотность структурных дефектов в них менее 2 см^{-2} . Однако в связи с тем, что магнитные домены в эпитаксиальном слое феррит-граната жестко фиксируются на дефектах подложки, необходимы полностью бездефектные подложки. В настоящее время найдены составы редкоземельных феррит-гранатов, в которых образуются домены диаметром 5, 3, 2, 1 мкм и менее, образующие матрицу заданного периода. Технология получения феррит-гранатовых структур довольно сложного состава методом жидкофазной эпитаксии позволяет создать на их основе ряд запоминающих устройств, в частности ЗУ емкостью 10 Мбит и более. Эти ЗУ отличаются от полупроводниковых высокой радиационной стойкостью, малым потреблением энергии и сохранением записанной информации при отключении питания.

В производстве гибридных интегральных схем широкое применение получили резистивные пасты на основе серебра, палладия, рутения, индия, таллия и кадмия, обеспечивающие получение толсто пленочных резисторов с поверхностным удельным сопротивлением от 10 Ом/кв до 10 МОм/кв с температурным коэффициентом сопротивления $(1-20) \cdot 10^{-4}/^\circ\text{C}$ при стабильности в атмосфере водорода не хуже $\pm 2\%$. Поскольку потребность в этих пастах постоянно растет, экономически целесообразным является полная или частичная замена драгоценных металлов в их составе на недргоценные металлы.

Для изготовления таких элементов толсто пленочных гибридных интегральных схем, как проводники и контактные площадки, используются также золотые, платиновые и серебро-палладиевые композиции. Изменением соотношения исходных компонентов можно получать пленки с поверхностным удельным сопротивлением от 0,1 до 0,007 Ом/кв, прочно сцепленные с подложкой. Причем максимальная ширина проводника достигает 100 мкм при толщине 10–30 мкм.

Работы по частичной и полной замене благородных металлов в составе проводниковых паст привели к

созданию медных, никелевых и молибдено-марганцевых паст с добавками кремния, двуокиси кремния и циркония, обеспечивающих получение пленок с параметрами, аналогичными параметрам пленок на основе благородных металлов.

Задача повышения степени интеграции микросхем связана не только с увеличением размеров кристалла, но и с уменьшением размеров отдельных элементов микросхемы. Эти размеры обуславливаются разрешающей способностью процессов фотолитографии, применяемых для формирования элементов. Использование в качестве светочувствительных материалов фотолитографии полимерных пленок, например диазосоединений, позволяет достичь разрешающей способности, значительно меньшей, чем микронные размеры.

Для получения субмикронных размеров элементов схем необходимо использовать новые виды излучения с более короткой длиной волны (электронное и рентгеновское). В то же время широкое внедрение этих процессов литографии требует создания компактных и достаточно мощных источников электронов и рентгеновского излучения. Однако ожидать повышения разрешающей способности электронной и рентгеновской литографии более 0,5–0,3 мкм на пути сенсibilизации полимеров к более коротковолновым видам излучения не приходится. Как показывают эксперименты, разрешающая способность ограничивается не только явлением дифракции, но и чувствительностью материалов к вторичным рассеянными электронам и тормозному излучению. Для борьбы с этим явлением необходимы материалы с пониженной чувствительностью к длинноволновому излучению. Это обуславливает поиск принципиально новых полимерных пленкообразующих соединений.

Успешное решение проблемных вопросов технологии получения материалов для твердотельной электроники может быть достигнуто на основе глубоких исследований широкого круга исходных и основных материалов с привлечением аналитических и физических методов оценки качества. Поэтому совершенствование ряда оптических, масс-спектральных, электрохимических, ядерных и других методов является одной из основных задач электронного материаловедения.

В то же время сложившаяся методология контроля качества полупроводниковых материалов по дискретным физическим параметрам представляется малоэффективной и не всегда дает объективную информацию о пригодности материалов для конкретных типов микросхем. Особенно это относится к широко используемому тонкослойным эпитаксиальным структурам, представляющим как объект измерения систему с распределенными параметрами. В этой связи следует развивать существующую тенденцию к контролю качества полупроводниковых эпитаксиальных структур по параметрам тестового прибора, которые должны рассматриваться как интегральные признаки качества материала.

Исследование и разработка материалов являются трудоемкой и сложной задачей, поэтому необходимо тщательное планирование экспериментов с привлечением вычислительной техники для обработки результатов и получения надежных выводов с минимальными затратами труда и времени.

Совершенная технология, высокопроизводительное оборудование и современные прецизионные методы оценки качества материалов — реальный путь к успешному решению задач по обеспечению отрасли необходимыми материалами.

УДК 621.315.592:548.552

Н. И. Блецкан, А. Н. Бузынин, А. Ф. Волков,
Ю. С. Дементьев, А. Ю. Малинин

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Выявленное единство происхождения различных видов ростовых дефектов в кристаллах кремния позволило повысить совершенство и однородность кристаллов путем выбора направления их выращивания, теплового режима выращивания и охлаждения, формы контура затравки, специальной направленной разориентации, созданием необходимого переохлаждения и чистоты расплава.

Современный уровень качества монокристаллов кремния был достигнут, прежде всего, благодаря последовательной разработке способов устранения различных структурных дефектов: блоков, двойников, дислокаций, дислокационных скоплений и малоугловых границ. В настоящее время остро стоит вопрос об устранении неоднородности распределения микродефектной и примесной структуры монокристаллов. Исследования условий образования дефектов в промышленных кристаллах кремния [1–3] и особенностей изменения их структуры в процессе механических и термических обработок при производстве пластин и эпитаксиальных структур позволили выявить единство происхождения различных ростовых дефектов, наметить пути повышения совершенства и однородности кристаллов, предложить ряд конкретных способов улучшения качества кристаллов в процессе роста.

Как известно, растущий кристалл существует в единстве со средой, поэтому воздействие на его совершенство возможно двумя основными путями: на сам кристалл или на кристаллизационную среду. Получение монокристаллов без блоков обеспечивается прежде всего повышением чистоты расплава, в котором устраняются гетерогенные источники зарождения.

Образования двойников на начальной стадии роста монокристаллов удается избежать благодаря применению специальной формы затравочного монокристалла, выбор которой проводится с учетом кристаллографических особенностей кристалла на основе принципа минимального участия в его росте боковых граней $\{111\}$, по которым происходит

двойникование [4]. Соблюдение этого принципа при выращивании в направлении $[111]$ достигается использованием затравок в форме правильных трехгранных (рис. 1, а), а при выращивании в направлении $[100]$ — четырехгранных призм (рис. 1, б) с боковыми плоскостями определенных кристаллографических индексов. Справедливость указанного принципа подтверждается тем, что при использовании затравок с максимальным выходом возможных граней $\{111\}$ на периметр нижнего основания затравки удается достичь полностью контролируемого двойникования и получения, в частности при выращивании по $[100]$, четырехсекторных двойниковых кристаллов (рис. 1, в).

Для обеспечения начального роста бездислокационных кристаллов наряду с вытягиванием "тонкой шейки" [5] целесообразно использование способа затравливания на "каплю", который заключается в отрыве монокристалла от поверхности расплава во время вытягивания "тонкой шейки" и повторном затравливании на закристаллизовавшуюся "каплю" расплава [6]. При этом выход дислокаций

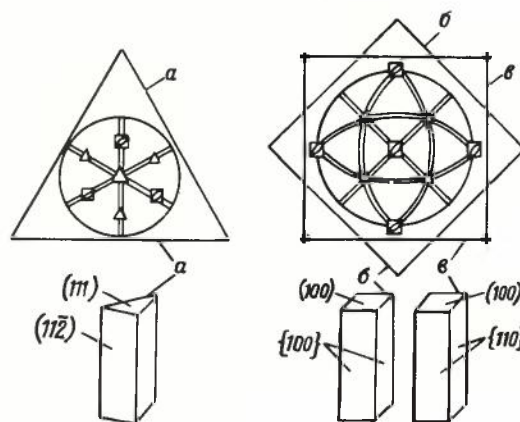


Рис. 1. Формы затравочных кристаллов для монокристаллического роста по $[111]$ (а), по $[100]$ (б) и для образования четырехсекторных двойников (в)

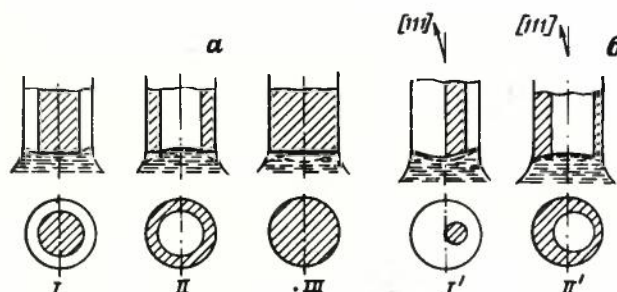


Рис. 2. Формы фронта кристаллизации при росте бездислокационных кристаллов по $[111]$ при точной ориентации (а) и при разориентации (б): выпуклая (I и I'); вогнутая (II и II'); плоская (III). Зона грани (111) заштрихована; пунктиром показана изотерма плавления

из кристалла происходит при меньшей длине "тонкой шейки", применения которой иногда недостаточно для достижения бездислокационного роста.

Сохранению бездислокационного роста кристалла способствует определенная форма фронта кристаллизации. Исследованиями [6] установлено, что независимо от ориентации растущего монокристалла на фронте кристаллизации всегда формируются грани $\{111\}$ в виде зеркально-гладких участков. При росте монокристалла в направлении $[111]$ в зависимости от тепловых условий, точности его ориентации и скорости вытягивания фронт кристаллизации может принимать различные формы (рис. 2), наиболее благоприятными из которых являются Π и Π' .

Обеспечением малой кривизны фронта кристаллизации и контролем его формы удается избежать образования дислокационных скоплений и малоугловых границ [1, 7].

При разработке способов устойчивого бездислокационного роста кристаллов принимался во внимание тот факт, что дислокации могут быть ростового и термического происхождения. Предупреждение образования дислокаций термического происхождения обеспечивается контролем тепловых условий охлаждения кристалла [8], а дислокаций в процессе роста — строгим контролем условий вырашивания [2, 9], в частности, использованием направленной разориентации растущего кристалла от точной кристаллографической ориентации.

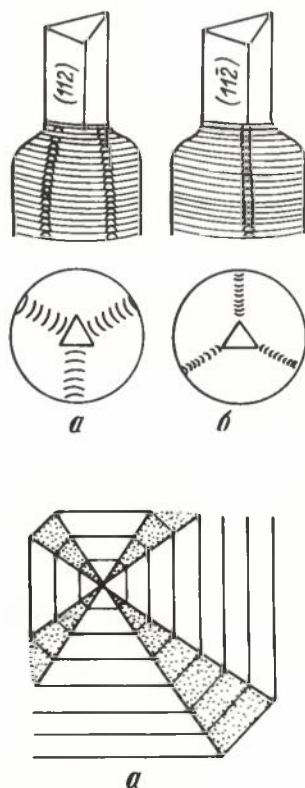


Рис. 3. Способы затравливания на трехгранную затравку: неблагоприятный (а) и благоприятный (б) для совершенства кристалла

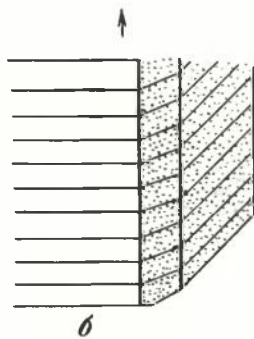


Рис. 4. Секториальное строение кристаллов: ползучесть (а); с вынужденной формой роста (б)

Дальнейшего повышения структурного совершенства монокристаллов удалось достичь благодаря детальным исследованиям условий образования различных дефектов роста.

Малодислокационные монокристаллы. Распределение дислокаций в таких кристаллах, выращенных в условиях, исключающих наследование дислокаций из затравки, характеризуется рядом особенностей [1]: плотность дислокаций максимальна на размытых границах пирамид роста граней $\{111\}$ и на участках криволинейного фронта кристаллизации и минимальна внутри пирамид роста граней $\{111\}$; число областей повышенной плотности дислокаций меняется с изменением числа явных, т.е. участвующих в росте граней $\{111\}$ [1, 9].

Степень участия боковых граней $\{111\}$ в росте кристалла так же как и число граней влияет на дислокационную структуру. Это влияние проявляется в зависимости степени дефектности монокристалла от контура затравки и от угла его разрачивания при выходе на диаметр. Так, если проводить затравливание на одно из двух оснований затравки треугольного контура с боковыми плоскостями $\{112\}$, нижние боковые грани $\{111\}$ выходят на фронт кристаллизации по всему периметру основания затравки (рис. 3, а) или только в трех его точках (рис. 3, б). Установлено, что в первом случае кристалл получается более дефектным и его труднее предохранить от дислокаций, чем во втором. Рентгеновским методом были исследованы напряжения в бездислокационных монокристаллах кремния диаметром 20 мм, выращенных при указанных способах затравливания без вытягивания "тонкой шейки". Обнаружено, что в пластинах, вырезанных из кристалла, выращенного первым способом, вблизи места затравливания имеются три области концентрации напряжений, соответствующие выходу боковых граней $\{111\}$ на фронт кристаллизации. Если в таком кристалле образуются дислокации, они также концентрируются в трех областях. При втором способе затравливания локальных областей концентрации напряжений в монокристалле не обнаружено. Дислокации в таком кристалле генерируются реже. Установлено, что участие в росте верхних боковых граней $\{111\}$ при больших углах разрачивания кристалла приводит к появлению в нем дополнительных областей концентрации напряжений. Если при этом конус разрачивания достаточно высок, по мере роста кристалла напряжения увеличиваются и в нем могут образоваться дислокации; если высота конуса незначительна, то вероятность образования дислокаций меньше.

Отмеченные особенности распределения дислокаций обусловлены секториальным строением кристаллов [10]. Для кристаллов, вытягиваемых из расплава и имеющих вынужденную форму [2, 11], оно характеризуется следующим (рис. 4): области

роста граней имеют форму сплошного, полого или усеченного цилиндра, конуса; наряду с областями роста граней обычно имеются их широкие размытые границы; области роста кристаллографически равноценных граней, имеющих разный наклон к оси роста или различную азимутальную ориентацию, из-за различия в условиях роста различны и по структурному совершенству. Наблюдаемое влияние формы контура затравки (см. рис. 3) и угла разраствания кристалла на его совершенство объясняется различной протяженностью границ областей роста граней: увеличение протяженности границ приводит к понижению совершенства. Отсюда следует, что для повышения совершенства и однородности кристалла целесообразно создание условий, обеспечивающих его выращивание при плоской или близкой к плоской форме фронта кристаллизации.

На совершенство монокристалла влияет и разориентация направления его вытягивания от точного кристаллографического направления. Причем, важна не столько величина угла разориентации, сколько ее направление. Так, даже незначительная (менее 1°) разориентация выращиваемого кристалла от $[111]$ к $[110]$ неблагоприятна для его совершенства. При такой разориентации наблюдается срыв расплава с фронтальной грани с образованием углублений на боковой поверхности, создаются предпосылки к возникновению в нем дислокаций, повышается вероятность двойникового и перехода к поликристаллу. Образование дислокаций в кристалле кремния диаметром 80 мм, выращенном с такой разориентацией, отчетливо обнаруживается по изменению его морфологии: сужение, сглаживание винтовой нарезки, уменьшение ширины псевдограней и изменение формы штрихов на них с прямолинейной на серповидную. Выращивание с разориентацией в направлении $[100]$ обеспечивает получение более совершенных кристаллов. На бездислокационность кристаллов кремния диаметром 80 мм и длиной более метра, выращенных с такой разориентацией, указывают глубокая винтовая нарезка, широкая псевдогрань, тянущаяся вдоль боковой поверхности и прямолинейная форма штрихов на ней.

Влияние направления разориентации кристалла на его совершенство связано с тангенциальной анизотропией распространения слоев по грани (111) . При разориентации выращиваемого кристалла от $[111]$ к $[100]$ распространение слоев на фронте кристаллизации происходит в энергетически выгодном, а при разориентации к $[110]$ — энергетически невыгодном направлениях. Второй случай способствует слиянию микроступеней роста в макроступени и огрублению морфологической структуры фронта кристаллизации. Это обуславливает захват среды, понижающей совершенство кристалла, двойникование и переход к поликристаллической кристаллизации. Требуемое направление распространения слоев роста на фронте кристаллизации обеспечивается

за счет направленной разориентации кристалла. При выращивании по $[111]$ зарождение слоев на фронте кристаллизации происходит в месте наибольшего переохлаждения (наиболее приподнятом по отношению к расплаву месте фронтальной грани (111)). Следовательно, направление разориентации определяет место зарождения слоев и направление их движения. В частности, разориентация от $[111]$ к $[100]$ обеспечивает распространение слоев в направлении наибольшей тангенциальной скорости роста [2], что способствует повышению совершенства кристалла.

Высокодислокационные кристаллы. Исследования кристаллов со средней и высокой плотностью дислокаций показали, что их дислокационная структура зависит от характера распределения примеси и степени огрубления рельефа фронта кристаллизации. Обнаружена также связь формы фронта кристаллизации с характером изменения дислокационной структуры при отжиге кристалла [1].

В кристаллах кремния большого диаметра (более 80 мм), выращенных в направлении $[111]$, полосчатая неоднородность распределения примеси (или микродефектов) сопровождается полосчатой неоднородностью распределения дислокаций (рис. 5, а).



Рис. 5. Полосчатое распределение дислокаций в кристалле кремния, возникающее в процессе роста (а) и в результате термоудара (б)

Причем, плотность дислокаций в примесных полосах более чем на порядок превышает среднюю. Такое распределение дислокаций наблюдается и в случае возникновения их в результате термоудара при отрыве бездислокационного кристалла от расплава (рис. 5, б).

Кристаллы, выращенные при огрубленной морфологической структуре фронта кристаллизации, которая сопутствует высокой степени легирования или высокому переохлаждению расплава, имеют повышенную плотность дислокаций и характеризуются резко выраженными эффектами локального возрастания плотности дислокаций. Если огрубление ступенчатой структуры фронта кристаллизации сопровождается полицентрическим ростом слоев, в местах их встречи могут образовываться дислокационные скопления и малоугловые границы [1]. Значительное огрубление рельефа фронта кристаллизации под воздействием высокого переохлаждения и недостаточной чистоты расплава, а также большой кривизны фронта кристаллизации приводит к резко неоднородному распределению примесей и к образованию включений в торцах макроступеней [2].

Полосчатое распределение дислокаций в кристалле отражает его зональное строение и может быть вызвано как наличием в этих полосах микровключений среды, так и простым градиентом концентрации примеси в решетке. Линейная зависимость параметра решетки от концентрации в ней примеси замещения позволила предложить формулу для приближенной оценки плотности дислокаций примесного происхождения при наличии в кристалле градиента концентрации примеси и общую формулу для оценки плотности дислокаций термического и примесного происхождения [2]. Влияние чистоты расплава на дефектность кристалла, которое обнаруживается, прежде всего, по изменению резкости проявления его зонального строения, может осуществляться как через огрубление морфологиче-

ской структуры фронта кристаллизации, так и через вхождение примесных комплексов в кристалл.

Микродефекты в бездислокационных кристаллах. Практически совершенным можно считать такой кристалл, который содержит только точечные дефекты в термодинамически равновесной для данной температуры концентрации. В выращиваемых в настоящее время бездислокационных кристаллах кремния наблюдаются два основных вида дефектов: микродефекты (или кластеры), наиболее характерной формой проявления которых в поперечном сечении кристалла являются кольцевые и спиральные ("свирлевые") неоднородности; неоднородное распределение в кристалле примеси замещения или внедрения, которое обычно сопровождается неоднородным распределением микродефектов и сосуществует вместе с ним.

Наиболее крупные микродефекты (А-кластеры [12]) представляют собой дислокационные петли межузельного типа, стабилизированные примесью [13]. Независимо от типа травителя (Сиртла или Секко) они выявляются при селективном травлении в виде бугорков (рис. 6), более мелкие кластеры — в виде ямок меньшего размера. По-видимому, кластеры проходят две основные стадии развития: зарождение исходных дефектных центров и их рост [12–16] за счет диффузии. Росту кластеров способствуют высокое содержание и неоднородное распределение примеси в монокристалле; высоко-температурная обработка при окислении, диффузии, эпитаксии и недостаточная чистота среды проведения этих процессов; термоупругие напряжения; облучение кристалла различными частицами [17–24]. Рост кластеров приводит к "проявлению" исходной картины их распределения в кристалле и облегчает их выявление. При этом сами кластеры трансформируются. По химическому составу кластеры представляют собой скопления атомов кислорода, углерода, других неконтролируемых примесей, межузельных атомов кремния, вакансий.

Принято считать, что возможны два механизма зарождения кластеров: гомогенный и гетерогенный. Соответственно им существуют две гипотезы образования кластеров. Первая объясняет их возникновение гомогенной конденсацией из пересыщенного твердого раствора в кристалле собственных точечных дефектов (вакансий и межузельных атомов кремния) или атомов примеси [15–17]. Она исходит из первоначально совершенного кристалла, содержащего равновесное при температуре кристаллизации количество точечных дефектов. При охлаждении кристалла их концентрация почти не меняется, а растворимость быстро падает. Пересыщение собственными точечными дефектами является причиной конденсации их в зародыши кластеров. Этот процесс приводит к снижению свободной энергии системы. В различных разновидностях гипотезы гомогенного образования кластеров роль преобла-

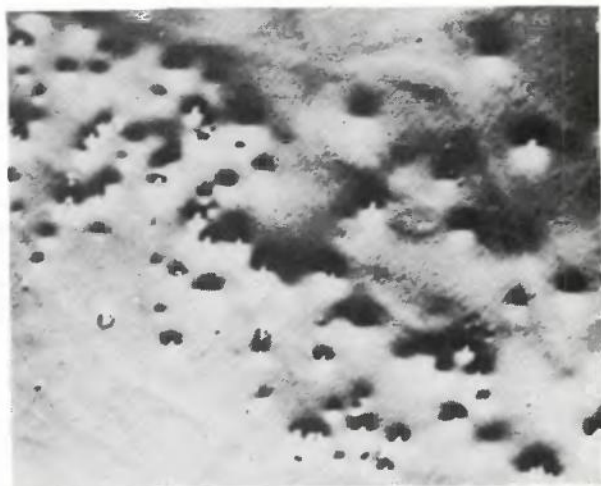


Рис. 6. А-кластеры в виде бугорков, выявленные травлением ($\times 600$)

дающего при высоких температурах вида точечных дефектов придают либо вакансиям [16], либо межузельным атомам кремния [15]. Роль примеси в образовании кластеров обычно обсуждается в рамках гипотезы их гомогенного образования, причем считается, что эта роль вторичная. Так, на основании ретроградного характера растворимости примеси замещения в кремнии [17] предполагается, что она может способствовать только росту, но не зарождению кластеров. Зарождение же должно происходить при гомогенном распаде твердого раствора собственных точечных дефектов [25], равновесная концентрация которых убывает с понижением температуры по экспоненте [17]. Отметим, что в целом гипотеза гомогенного образования противоречит экспериментальным данным о распределении, величине и плотности кластеров. Например, из нее следует, что кластеры распределяются в кристалле равномерно, за исключением его приповерхностных областей, являющихся стоками для точечных дефектов. Но такое распределение в кремнии обычно не обнаруживается ни методами травления, ни рентгеновскими [12, 13], ни методом декорирования [26].

Вторая гипотеза объясняет возникновение, по крайней мере, основного количества кластеров гетерогенным механизмом, который связан с захватом кристаллом непосредственно в процессе его роста кислородно-вакансионных комплексов [12], карбидных, оксидных [27] или иных частиц внешней среды, в том числе непереохлажденного расплава [2]. Приведенные ниже данные подтверждают эту гипотезу.

Обнаружено влияние формы и морфологической структуры фронта кристаллизации на плотность, величину и распределение кластеров [2, 3], а также на характер остаточных напряжений [1] в кристаллах кремния. Так, в легированном бором кристалле кремния диаметром 35 мм, выращенном в направлении $[111]$ со слабовыпуклым фронтом кристаллизации, когда боковые грани $\{111\}$ в росте не участвуют, на что указывает прямолинейная форма штрихов на всех трех псевдогранях (см. п. 1 на рис. 7, а), плотность кластеров в зоне эффекта грани $N_K \approx 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, вне ее $N_K \approx (4-6) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ (см. п. 2 и 3 на рис. 7, а). В кристалле, выращенном с незначительной (менее 1°) разориентацией от $[111]$ к $[110]$, когда одна из трех наклонных боковых граней $\{111\}$ участвует в росте, о чем свидетельствует серповидная форма штрихов на одной из трех псевдограней (см. п. 1 на рис. 7, б), кластеры распределены иначе: наименьшая их плотность ($2,6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$) и наибольшая равномерность распределения наблюдаются в зоне "эффекта грани" (см. п. 2 и 3 на рис. 7, б). Несколько выше плотность кластеров в области, образованной ростом "криволинейной" поверхности, состоящей из ступеней, параллельных фронтальной грани $\{111\}$. Плотность

кластеров повышается до $(4-5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ в области, образованной ростом криволинейной поверхности, состоящей из ступеней, параллельных наклонной грани $\{111\}$. Причем в областях криволинейного фронта кластеры имеют кольцевой или спиральный ("свирлевый") характер распределения в поперечном сечении кристалла.

Резкое увеличение плотности кластеров (до $5,8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$) приходится на область размытой границы пирамид роста фронтальной и наклонной граней $\{111\}$. Отмеченный характер распределения кластеров наблюдается также в кристаллах большого диаметра. Он сохраняется в различных по высоте сечениях кристаллов при сохранении формы фронта кристаллизации. Область криволинейного фронта характеризуется более крупными ямками и бугорками травления. Шаг концентрической или спиральной неоднородности распределения кластеров в этой области фронта кристаллизации уменьшается с увеличением его кривизны. Изменение формы фронта кристаллизации при выращивании кристалла изменяет характер распределения кластеров в различных сечениях. При выращивании внецентровым способом с переменной конфигурацией фронта кристаллизации кластеры относительно равномерно распределены по сечению. Распределение областей повышенных остаточных напряжений в кристалле соответствует распределению кластеров [1].

Перечисленные факты показывают, что кластерная структура кристаллов зависит от механизма их роста, который различен на гранных и криволинейных участках фронта кристаллизации. Влияние механизма роста на структуру бездислокационных кристаллов проявляется в их секториальном строении. В соответствии с этим подтверж-

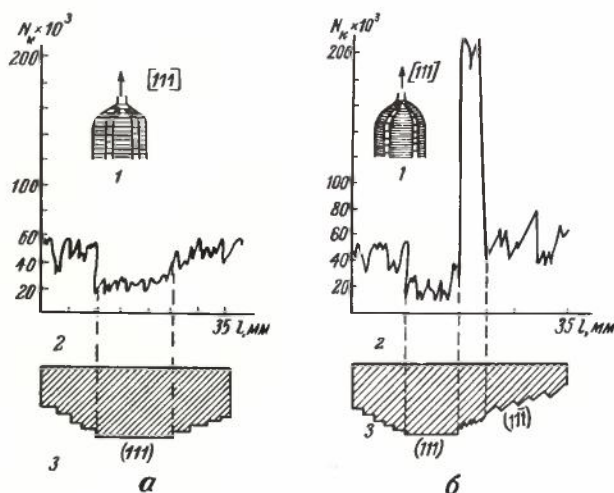


Рис. 7. Кластерная структура кристаллов кремния, выращенных по $[111]$ при одногранном фронте кристаллизации (а) и с выходом на фронт кристаллизации боковой грани $\{111\}$ (б): 1 — морфологическая схема кристалла; 2 — распределение плотности кластеров по сечению образца; 3 — схема морфологической структуры фронта кристаллизации

дается сделанный выше вывод о целесообразности выращивания кристаллов в одной пирамиде роста при плоской или близкой к плоской форме фронта кристаллизации. Зависимость характера распределения кластеров в поперечном сечении кристалла от формы фронта кристаллизации показывает, что концентрическое или спиральное ("свирлевое") распределение кластеров является формой проявления зонального строения кристалла в условиях криволинейного фронта кристаллизации. В соответствии с закономерностями зонального строения увеличение кривизны фронта кристаллизации должно приводить к уменьшению периода концентрической неоднородности распределения кластеров в поперечном сечении кристалла, что наблюдается на опыте. Для устранения "свирлевого" распределения кластеров, оказывающего наибольшее отрицательное влияние на свойства полупроводниковых приборов, также необходимо выращивать кристаллы при плоской или близкой к плоской форме фронта кристаллизации. Однако в целом зональное (или слоистое) распределение кластеров контролируется в настоящее время значительно хуже секториального.

На кластерную зональность влияет целый ряд факторов. Так, исследование структуры бездислокационных кристаллов диаметром 80 мм, выращен-

например фосфора, с 10^{15} до 10^{19} ат/см² приводило к уменьшению малого периода зональности с 30–40 до 10–15 мкм. Увеличение скорости вытягивания кристалла от 0,1 до 4 мм/мин уменьшает период зональности (рис. 8, а, б). Остановка вращения кристалла и тигля не приводит к изменению периода зональности, а уменьшает ширину кластерных зон и приводит к более четкому их проявлению в продольном сечении кристалла (рис. 8, в). Общая плотность кластеров возрастает с понижением чистоты расплава. На это указывает повышенная плотность кластеров в пластинах, вырезанных из нижней части кристалла, рост которой происходит из расплава, обогащенного неконтролируемыми примесями, оттесняемыми фронтом кристаллизации.

При изучении характера распределения микродефектов в области монокристаллов, где происходит смена механизмов роста, обнаружена интересная особенность: в зоне с повышенным содержанием кластеров ширина области роста грани (111) меньше, чем в зоне с пониженным их содержанием (рис. 9). Наблюдаемое изменение ширины области роста кольцевой периферийной грани (111), например, для кристаллов кремния диаметром 80–100 мм, выращенных по [111] с вогнутым фронтом кристаллизации, составляло 0,1–1,2 мм. Это изменение менее значительно, чем в случае возникновения на

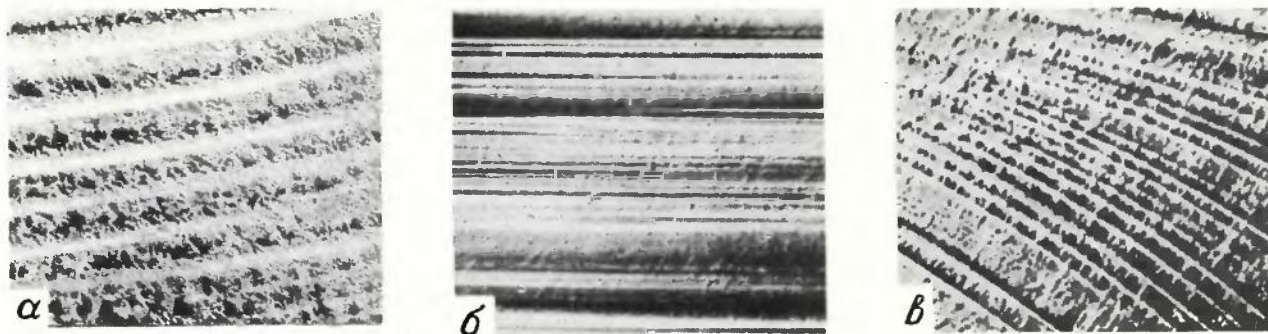


Рис. 8. Выявленное травлением зональное распределение кластеров в легированных фосфором кристаллах, выращенных со скоростью: 0,1 мм/мин (а) и 4 мм/мин (б) при вращении кристалла и тигля; 2 мм/мин без вращения кристалла и тигля (в)

ных в одинаковых условиях и легированных бором, фосфором, сурьмой до уровня 10^{18} ат/см³ показало, что периодичность кластерных зон в продольном сечении кристалла зависит от вида примеси. В кристаллах, выращенных со скоростью 2 мм/мин в случае легирования бором период кластерной зональности составил 150–200 мкм, фосфором 30–40 мкм, сурьмой 10–15 мкм; соответственно происходило уменьшение ширины кластерных зон. Кроме отмеченной зональности малого периода, зависящего от вида легирующей примеси, травлением выявляется также зональность большого периода (150–250 мкм), связанная не с легирующей, а, по-видимому, с неконтролируемой примесью или с другими факторами.

Увеличение концентрации легирующей примеси,

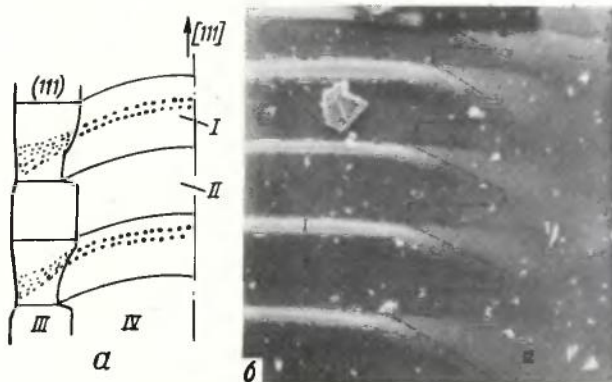


Рис. 9. Схема изменения ширины грани (111), связанного с кластерами (а), и макроструктура продольного сечения кристалла, выявленного в РЭМ (б): I – кластерная зона; II – бескластерная зона; III – область роста грани; IV – область криволинейного фронта

кольцевой грани дислокаций [28], но, по-видимому, имеет ту же природу. Подобно дислокациям, кластеры на фронте кристаллизации приводят к облегчению генерации ступеней на его гранных участках. Это свидетельствует о влиянии кластеров на процессы, происходящие на фронте кристаллизации. Следовательно, этот факт можно считать прямым подтверждением гетерогенного образования кластеров на фронте кристаллизации.

Таким образом, приведенные данные показывают, что период кластерной зональности в кристаллах зависит от вида и концентрации легирующей примеси и уменьшается с увеличением скорости вытягивания кристалла. Влияния вращения кристалла и тигля в исследованных условиях выращивания обнаружено не было. Полученные результаты не могут быть объяснены в рамках гипотезы, связывающей зональность с периодическими флуктуациями температуры у фронта кристаллизации, возникающими при вращении кристалла в асимметричном тепловом поле [29] или в связи с тепловой конвекцией в расплаве [30]. Не объясняются они также с помощью гипотез, основанных на анализе устойчивости плоского фронта кристаллизации с изотропной [31] или анизотропной [32] кинетикой. По-видимому, основную роль в возникновении кластерной зональности играют процессы, вызываемые самим растущим кристаллом и его взаимодействием с расплавом, содержащим примесь. Оттесняемые фронтом кристаллизации примеси с $k_0 < 1$ могут образовывать комплексы и агрегаты, а следовательно и локальные микрообъемы переперехлажденного расплава, обогащенные примесью. Они захватываются растущим кристаллом с образованием в нем кластеров. Более интенсивный захват на границах областей роста и в областях роста криволинейного фронта обуславливает секториальное распределение кластеров. Периодическое повторение процесса оттеснения и захвата приводит к зональности. Полный контроль или устранение кластерной зональности представляет сложную проблему, связанную, в частности, с проблемой равномерного легирования и с вопросом повышения чистоты используемых материалов.

Термокомплексы в монокристаллах кремния. В промышленных монокристаллах кремния большого диаметра наблюдается неоднородное распределение удельного сопротивления как по их длине, так и по сечению. Это обусловлено, в частности, тем, что часть выращенного монокристалла длительное время находится при температуре 350–500°C, которая способствует образованию термодоноров.

С целью разрушения термодоноров, образовавшихся в результате низкотемпературного отжига, монокристаллы подвергают термообработке при 570–580°C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 2–3 ч.

За это время электрически активные комплексы разрушаются до электрически нейтральных атомов кислорода, что приводит к выравниванию удельного сопротивления.

Влияние микродефектов на свойства эпитаксиальных слоев. Кластеры в кремниевых пластинах влияют на свойства формируемых эпитаксиальных слоев. Это влияние усиливается во время проведения процессов окисления, диффузии, эпитаксии, сопровождающихся трансформацией дефектов.

При окислении на кластерах образуются дефекты упаковки окисления, которые по линейным размерам отличаются от дефектов упаковки, возникающих на механических повреждениях.

Локальная диффузия мышьяка не приводит к появлению каких-либо иных видов дефектов, а лишь меняет распределение и размеры дефектов упаковки.

При эпитаксиальном наращивании наблюдается прорастание дефектов упаковки окисления в эпитаксиальный слой. Кластеры подложки в зависимости от их величины и плотности оказывают различное влияние на образование дефектов в эпитаксиальных слоях. Они могут приводить к возникновению кластеров, подобных В-кластерам подложки и выявляемых в виде мелких ямок травления, дефектов упаковки над p -областью подложки, дислокаций и дефектов упаковки, а в случае наиболее значительного воздействия — линий скольжения, распространяющихся часто навстречу линиям скольжения, которые зарождаются на периферии пластины (рис. 10). Сопоставление плотности дефектов в эпитаксиальном слое и плотности кластеров в подложке показало, что в том случае, когда на кластерах подложки образуются дефекты упаковки, плотность последних примерно на два порядка ниже, чем кластеров подложки. Если же образуются дислокации, их плотность примерно такая же, как плотность кластеров.

Установлено, что дислокации, возникающие в эпитаксиальном слое на кластерах подложки вблизи границы раздела подложка–эпитаксиальный слой, являются причиной появления токов утечки в транзисторных структурах. Причем наблюдается полное соответствие между местами токовых утечек (рис. 11, а), наблюдаемых в РЭМ, и дислокационными ямками травления (рис. 11, б), а также корреляция распределения мест токовых утечек с макроскопической картиной распределения кластеров (рис. 12). "Вторичные" линии скольжения, возникающие в эпитаксиальных слоях над областями подложек с большой плотностью кластеров, также вызывают повышенные утечки тока в транзисторных структурах (рис. 13).

Приведенные данные показывают, что для улучшения качества эпитаксиальных структур и приборов следует улучшать структурное совершенство монокристаллов.

Таким образом, различные ростовые дефекты в кристаллах кремния имеют единое происхождение. Ростовые дислокации, дислокационные скопления и малоугловые границы, включения второй фазы, кластеры, внутренние напряжения связаны с неоднородным захватом кристаллом среды в процессе роста. Тип образующихся дефектов зависит от интенсивности захвата среды кристаллом. Декорированные примесью или вакансиями микро-включения среды приводят к возникновению кла-

стеров. При увеличении интенсивности захвата образуются дислокации и их скопления, малоугловые границы, макровключения. Интенсивность захвата среды возрастает при увеличении степени огрубления морфологической структуры фронта кристаллизации. Распределение ростовых дефектов зависит от формы и конкретной макроструктуры

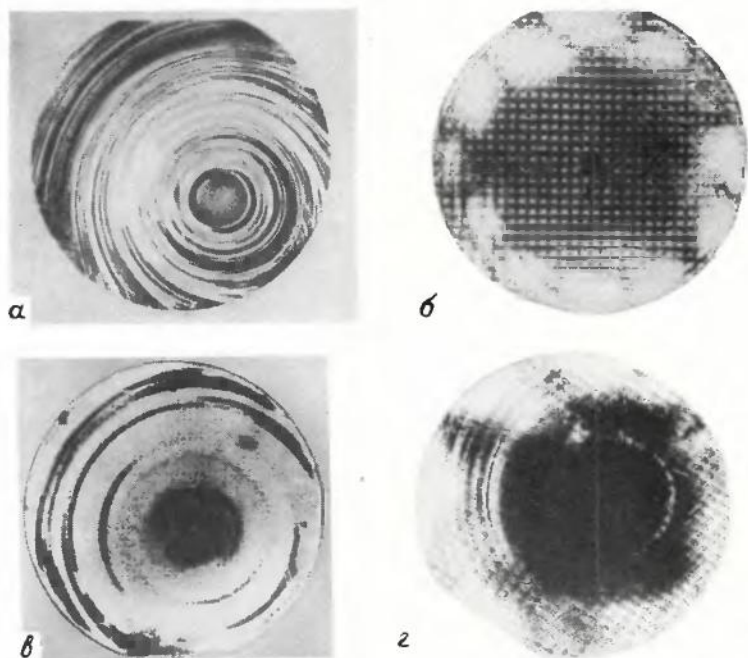


Рис. 10. Дефекты в эпитаксиальном слое, возникшие на кластерах подложки: кластеры (а); дефекты упаковки над p -областью подложки (б); дислокации и дефекты упаковки (в); линии скольжения (г)

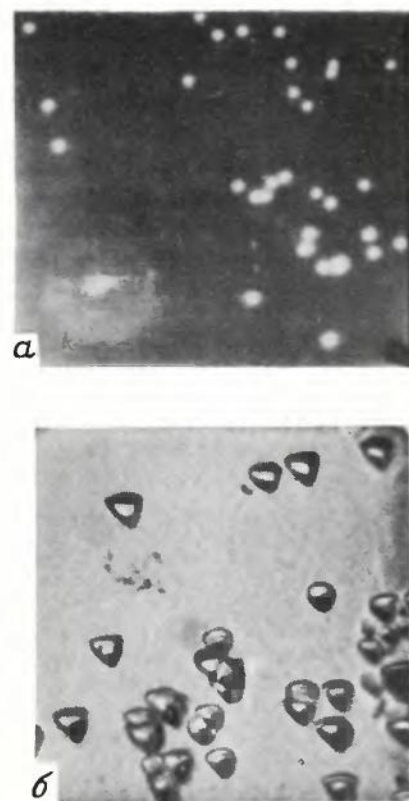


Рис. 11. Соответствие мест токовых утечек (а) дислокациям, возникшим на кластерах подложки в областях с повышенной плотностью кластеров (б)

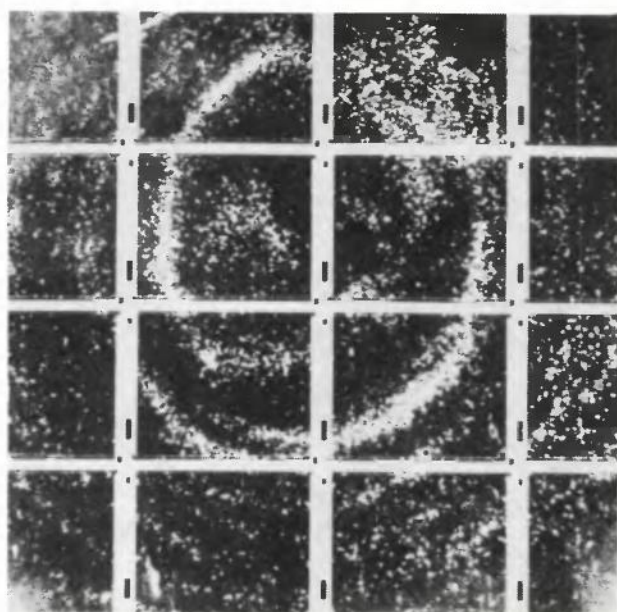


Рис. 12. Соответствие макрокартины распределения мест токовых утечек макрокартине распределения кластеров подложки

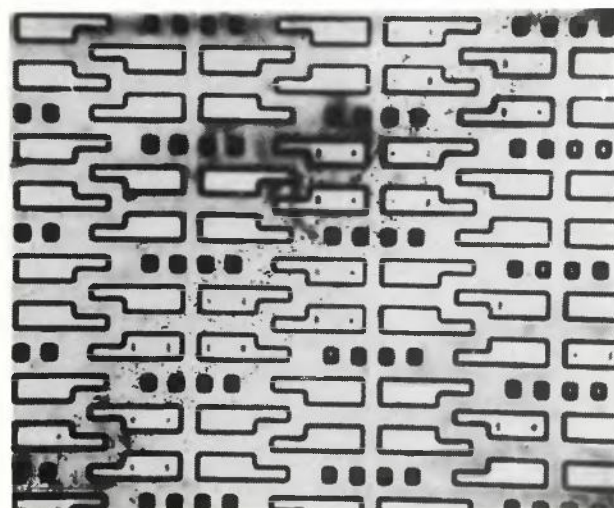


Рис. 13. Токи утечки в области линий скольжения, генерируемых кластерами подложки

фронта кристаллизации. Захвату среды способствуют размытые границы пирамид роста граней {111}, места перехода формы фронта кристаллизации от плоской к округлой, криволинейные участки фронта кристаллизации, места стыковки слоев при полицентрическом росте. Устранение перечисленных мест с фронта кристаллизации способствует повышению структурного совершенства кристалла и более равномерному распределению оставшихся в нем дефектов.

Для предупреждения образования ростовых дефектов, в частности кластеров, необходимо выполнение ряда требований: выращивание кристалла в одной, наиболее совершенной пирамиде роста при плоской или близкой к плоской форме фронта кристаллизации; выгодное направление распространения слоев роста; моноцентричность слоевого роста; равномерность легирования. Перечисленные требования могут быть обеспечены созданием однородного фронта кристаллизации по структуре и механизму роста; оптимальной величиной скорости охлаждения; специальной направленной разориентацией кристалла; поддержанием высокой чистоты расплава и газовой атмосферы в камере выращивания; исключением ассиметрии теплового поля.

Существующий уровень развития технологии позволяет получать бездислокационные кристаллы диаметром более 125 мм без крупных А-кластеров и без "свирлевого" распределения мелких В-кластеров.

Для дальнейшего повышения совершенства и однородности кристаллов необходимо разработать способы снижения плотности мелких В-кластеров и устранения зональности их распределения.

ЛИТЕРАТУРА

- Бузынин А.Н., Блецкан Н.И., Шефталъ Н.Н. Линейные дефекты и их генезис. В кн.: Процессы реального кристаллообразования. — М.: Наука, 1977, с. 113–130.
- Бузынин А.Н., Блецкан Н.И., Кузнецов Ю.Н., Шефталъ Н.Н. Ростовые дефекты полупроводниковых кристаллов. В кн.: Рост кристаллов, т.13. — М.: Наука, 1980, с. 251–260.
- Ростовые микродефекты в кристаллах кремния и их влияние на свойства эпитаксиальных слоев/А.Н.Бузынин, А.Ф.Волков, Ю.Н.Кузнецов и др. — Тезисы докладов V симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов. Новосибирск: 1978, 140 с.
- Блецкан Н.И., Березенко Л.Е., Веселкова А.А. К вопросу о двойниковании в монокристаллах кремния. Научные труды Гиредмета, 1974, т. 51.
- Dash W.C. Growth of silicon crystals free from dislocation. — J. Appl. Phys., 1959, v. 30, N 4, p. 459–474.
- Блецкан Н.И., Березенко Л.Е., Данковский Ю.В. Рост бездислокационных монокристаллов кремния. В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. 2. — Новосибирск, 1975, с. 262–267.
- Салли И.В., Фалькевич З.С. Производство полупроводникового кремния. — М.: Металлургия, 1970.
- Иденбом В.Л., Освенский В.Б. Теоретические и экспериментальные исследования возникновения напряжений и дислокаций при росте кристаллов. В кн.: Рост кристаллов, т.13. — М.: Наука, 1980.
- О причинах образования дислокаций в кристаллах кремния/А.Н.Бузынин, Н.И. Блецкан, В.В. Заичко, Н.Н. Шефталъ. В кн.: Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. 2, Новосибирск: Наука, 1977, с. 294–297.
- Леммлейн Г.Г. Секториальное строение кристалла. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 1–39.
- Бузынин А.Н., Блецкан Н.И. Морфология и особенности механизма роста кристаллов вынужденной формы. В кн.: Физика кристаллизации. — Калинин: КГУ, 1979, с. 25–38.
- De Koch A.I.R. Microdefects in dislocation-free silicon. — Philips. Res. Repts. Suppl., 1973, N 1, p. 1–104.
- Hu S.M. Defects in silicon. — J. vac. Sci. and Technol., 1977, v. 44, N 1, p. 17–31.
- Petroff P.M., De Koch A.I.R. The formation of swirl defects in dislocation free floating zone silicon crystals. — J. Cryst. Growth., 1977, v. 39, N 2, p. 227.
- Föll H., Gössell U., Kolbesen B.J. Formation of swirls under agglomeration interstitial atoms. — J. Cryst. Growth., 1977, v. 40, N 1, p. 90–108.
- Воронков В.В. Образование вакансионных пор при охлаждении германия и кремния. — Кристаллография, 1974, т. 19, № 2, с. 228–236.
- Фистуль В.И. Распад пересыщенных твердых растворов. — М.: Металлургия, 1977, 240 с.
- Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. — Л.: Наука, 1972.
- Chikowa J. et al. Silicon melting und swirl-defect generation. — J. Cryst. Growth., 1977, v. 39, N 2, p. 328.
- Tice U.K. et al. Formation of precipitate dumpiness in Oxygen enriched silicon. — Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, N 9, p. 564.
- Gasami S. et al. Swirl formation in Czochralski silicon single crystals. — J. Cryst. Growth., 1977, v. 39, N 2, p. 227.
- Микродефекты в бездислокационном кремнии, полученном методом Чохральского/ — В.П. Гришин, Л.П. Катерушина, Л.В. Лайнер, Е.А. Носова. — В сб.: Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, ч. II — Новосибирск: Наука, 1977, с. 279–282.
- Тверсков В.А. и др. Влияние термического окисления кремниевых пластин на генерацию дефектов в эпитаксиальном слое. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, вып. 3, с. 35.
- Гресков И.И. и др. Влияние ростовых дефектов на изменение проводимости кремния, облученного нейтронами. — ФТП, 1977, т. 11, № 8, с. 1958.
- Милевский Л.С., Зарифьянц З.А. Сопоставление совершенства структуры монокристаллов кремния, выращенных в различных условиях. — В сб.: Свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1977, с. 146–151.
- Дистлер Г.И. Реальное строение, активность и дальность действия кристаллических поверхностей. — В сб.: Рост кристаллов, т. 8. — М.: Наука, 1968, с. 108–123.
- Воронков В.В., Воронкова Г.И., Зубов Б.В. и др. Примесные облака в бездислокационном кремнии. — ФТП, 1979, т. 13, № 5, с. 846–853.
- Воронков В.В., Панков В.М. Рост кристаллов кремния с одной дислокацией. — Кристаллография, 1975, № 20, с. 1145.
- Херл Д. Колебания температуры в расплавленных металлах. В сб.: Проблемы роста кристаллов. — М.: Мир, 1968, с. 209–215.
- Моризейн К., Витт А., Гейтос Х. Распределение примесей в монокристаллах. — В сб.: Проблемы роста кристаллов. — М.: Мир, 1968, с. 251–291.
- Sekerka R.S. — J. Crystal Growth, 1968, N 3, p. 71.
- Чернов А.А. Устойчивость плоского фронта роста при анизотропной поверхностной кинетике. В сб.: Рост кристаллов, т. 11. Ереван: 1975, с. 221–230.

УДК 548.4 546.28

В. А. Антонов, В. В. Селин

ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ

Объемные монокристаллы фосфида индия, выращиваемые из расплава методом Чохральского, обладают целым рядом существенных отличий от кристаллов других соединений $A^{III}B^V$ как по внешней морфологии, так и по внутренней структуре.

На основе теории слоевого роста предложены модели зарождения двойников и зависимости коэффициента распределения примеси от скорости движения ростовой ступени, качественно описывающие наблюдаемые закономерности.

На основе фосфида индия в настоящее время разрабатываются приборы СВЧ техники и оптоэлектроники, которые обладают рядом существенных преимуществ перед аналогичными приборами на основе арсенида галлия. Объемные монокристаллы фосфида индия получают так же, как монокристаллы фосфида галлия и арсенида галлия, главным образом, выращиванием из расплава методом Чохральского с жидкостной герметизацией. В то же время рост кристаллов фосфида индия из расплава, подчиняясь общим для кристаллов всех соединений $A^{III}B^V$ закономерностям, обладает некоторыми существенными особенностями, связанными с его термодинамическими характеристиками. Эти особенности влияют на внешнюю морфологию кристаллов и на их объемные свойства.

Элементы внешней морфологии монокристаллов фосфида индия, такие как псевдоребра, псевдограницы, выход зеркальных граней на боковую поверхность и фронт кристаллизации, выражены значительно сильнее, чем у кристаллов фосфида галлия и арсенида галлия, выращенных в аналогичных условиях (сравнивались кристаллы диаметрами 20–40 мм, выращенные со скоростями 20–30 мм/ч). Так, например, размер зеркальной грани (111), перпендикулярной оси роста, выход которой обычно наблюдается на фронте кристаллизации, у кристаллов фосфида галлия и арсенида галлия редко превышает в диаметре 10 мм, тогда как у кристаллов фосфида индия легко может быть получена фронтальная грань диаметром 30 мм и более. Кроме того, зеркальные грани $\{111\}B$, проявляющиеся в огранке кристалла, имеют большую площадь по сравнению с гранями $\{111\}A$.

Фосфид индия характеризуется значительно более высокой склонностью к двойникованию по сравнению с фосфидом галлия и арсенидом галлия.

При этом частота появления двойников по плоскостям $\{111\}$ В примерно на два порядка превышает частоту двойникования по плоскостям $\{111\}A$. Кроме того, на кристаллах фосфида индия, выращенных в направлении $[111]$, наблюдаются так называемые 90° -двойники по плоскости (111), перпендикулярной оси роста. Ранее такие двойники наблюдались только на кристаллах кремния. Возникновение этих двойников связывается с появлением дислокаций во время роста бездислокационного кристалла.

Распределение легирующей примеси в поперечном сечении кристаллов фосфида индия, выращенных в направлении $[111]$, в целом имеет характер, аналогичный распределению примесей в кристаллах других соединений $A^{III}B^V$. При уровнях легирования $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и выше в кристаллах фосфида индия наблюдается так называемый "эффект грани", т.е. обогащение примесью области, вытянутой вдоль оси кристалла, которая представляет собой пирамиду роста фронтальной грани (111).

Для устранения этой неоднородности проводилось выращивание легированных оловом и теллуром кристаллов фосфида индия диаметром более 30 мм с совершенно плоским фронтом кристаллизации, образованным гранью (111). Весь кристалл в этом случае представляет собой пирамиду роста только одной грани. Однако было установлено, что легирующая примесь и в этом случае распределена по сечению кристалла неравномерно. Распределение имеет вид симметричной трехлучевой звезды и названо нами "азимутальной неоднородностью распределения примеси в пирамиде роста грани" [1]. Перепад концентрации примесей между обогащенными и обедненными областями кристалла достигает 25%. Области с повышенной концентрацией примесей вытянуты в направлениях $\langle 112 \rangle$ от оси кристалла. Аналогичное распределение примесей было обнаружено в кристаллах германия, также выращенных в направлении $[111]$ с плоским фронтом кристаллизации [2].

Рассмотренные закономерности и эффекты, имеющие большое значение для практики выращивания совершенных монокристаллов фосфида индия и других соединений $A^{III}B^V$, могут быть, по нашему мнению, объяснены с единых позиций теории слоевого роста кристаллов, хорошо развитой применительно к росту кристаллов из расплава [3,4].

Известно, что внешняя морфология кристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, выращиваемых из расплава, обусловлена механизмом слоевого роста [5]. Зарождение и распространение новых слоев кристалла происходит на сингулярных гранях $\{111\}$, выходящих на фронт кристаллизации. Для преодоления энергетического барьера образования на грани (111) зародыша очередного слоя (здесь и далее рассуждения ведутся в при-

ближении круглого двумерного зародыша) требуется некоторое переохлаждение ΔT , вследствие чего грань (111) отстает при росте от изотермы плавления $T_{пл}$. Чем больше переохлаждения требует для своего роста грань, тем больше она будет отставать от криволинейной (в общем случае) изотермы и будет иметь, следовательно, больший размер.

Для сравнительной оценки величины зеркальных граней (111), проявляющихся в огранке кристаллов различных соединений $A^{III}B^V$, удобно воспользоваться отношением работы образования критического зародыша на грани ($A_{кр}$) к энергии тепловых флуктуаций ($kT_{пл}$):

$$\frac{A_{кр}}{kT_{пл}} = \frac{\pi\alpha^2}{q_2 H k \Delta T},$$

где k — постоянная Больцмана; α — свободная удельная краевая энергия зародыша; q_2 — поверхностная плотность атомов на грани (111); H — теплота плавления на 1 атом; ΔT — переохлаждение расплава на грани (111).

Для различных кристаллов или различных граней одного кристалла при равенстве скоростей их роста соблюдается примерное равенство величин $\frac{A_{кр}}{kT_{пл}}$. Оценка показывает, что

при $\Delta T = \text{const}$ фосфид индия имеет максимальную величину $\frac{A_{кр}}{kT_{пл}}$ главным образом за счет

низкой теплоты плавления H . Это означает, что для роста кристаллов фосфида индия с заданной скоростью требуется максимальное переохлаждение ΔT по сравнению с кристаллами других соединений $A^{III}B^V$. Это переохлаждение обусловливает максимальное развитие граней (111) кристаллов фосфида индия и, следовательно, большее развитие других элементов внешней морфологии кристаллов: псевдограней и псевдоребер.

Различия в проявлении граней {111} А и {111} В в огранке кристаллов определяются различием свободной удельной краевой энергии зародышей на этих гранях, что связано с полярностью их структуры.

Закономерности двойникования кристаллов фосфида индия могут быть объяснены с помощью модели флуктуационного поворота зародыша на грани (111) в двойниковое положение [6]. Вероятность возникновения двойника W может быть выражена как

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_{пл}}\right),$$

где ΔE — разность энергий связи зародыша с гранью в нормальном и двойниковом положениях. Учитывая, что отношение энергий связи зародыша с гранью в двойниковом и нормальном положениях равно 0,98 [7], вероятность двойникования выразится через термодинамические параметры кристалла и процесса роста

$$W = \exp\left(-1,7 \cdot 10^{-3} \frac{a^2 \alpha^2 T_{пл}}{kH \Delta T^2}\right),$$

где a — параметр решетки кристалла.

Из этого уравнения видно, что вероятность двойникования для данной грани кристалла зависит только от переохлаждения ΔT и с его ростом (т.е. с увеличением скорости роста кристалла) будет возрастать.

Отклонение состава расплава от стехиометрии сказывается на величине переохлаждения и должно быть учтено при расчете вероятности двойникования. Оценка W для кристаллов различных соединений $A^{III}B^V$ показывает, что при равных скоростях роста вероятность двойникования максимальна у фосфида индия главным образом из-за низкой теплоты плавления H . Оценка W для граней {111} А и {111} В одного кристалла затруднена из-за отсутствия данных о разности их поверхностных энергий.

Связь между возникновением 90°-двойника и появлением дислокаций в кристалле также может быть объяснена на основе указанной модели. При появлении дислокаций на фронте кристаллизации скачком уменьшается размер критического зародыша, так как дислокационная грань требует для зарождения преодоления меньшего энергетического барьера, чем бездислокационная. Уменьшение размера зародыша соответственно снижает величину ΔE , в результате чего вероятность двойникования возрастает. Отсутствие 90°-двойников у фосфида галлия и арсенида галлия связано, по-видимому, с тем, что эти кристаллы выращиваются пока в условиях, не обеспечивающих бездислокационного роста.

Теория слоевого роста объясняет также неоднородное распределение примесей в пирамиде роста фронтальной грани (111). Разрастающийся по грани очередной слой ограняется прямыми ступенями в виде гексагона, вытянутыми по кристаллографическим направлениям $\langle 110 \rangle$ и движущимися в направлениях $\langle 112 \rangle$. При этом ступени, движущиеся в направлениях $\langle 1\bar{1}2 \rangle$, имеют скорость в 1,5–2 раза выше, чем ступени, движущиеся в противоположных направлениях $\langle 11\bar{2} \rangle$. Разница в скоростях движения ступеней в полярных направлениях $\langle 112 \rangle$ обусловлена различием структуры этих ступеней. Так, рост ступени в "медленном" направлении $[11\bar{2}]$ начинается с образования единичной связи, тогда как в "быстром"

направлении $[112]$ атомы могут присоединяться к ступени двумя связями одновременно.

Распределение примесей в пирамиде роста грани (111) совпадает с секторами движения ступеней роста по грани. При этом в секторах с более быстро движущимися ступенями концентрация примесей более высокая.

Связь между скоростью движения ступени и концентрацией захватываемой ступенью примеси можно объяснить следующим образом. Ростовая ступень перемещается по грани параллельно самой себе, оставаясь прямолинейной. Это значит, что скорость ее движения лимитирована зародышеобразованием на торце ступени, а время заполнения ступени атомами в продольном направлении после образования зародыша существенно меньше времени между актами зародышеобразования. Для простоты примем, что примесь встраивается в кристалл только на торце ступени, и вся примесь, адсорбированная торцом ступени к моменту образования зародыша, захватывается быстро заполняющейся продольной цепочкой собственных атомов. Сразу после заполнения очередного ряда на торце ступени (т.е. после сдвига ступени на один шаг) концентрация примеси на ее торце $C_{ст}$ будет соответствовать концентрации примеси на грани $C_{гр}$. Для примеси с $k < 1$ эта концентрация выше равновесной концентрации примесных атомов на торце ступени $C_{ст}^0$. Поэтому избыточная примесь начнет покидать торец ступени за счет диффузии, снижая концентрацию до равновесной. Примесь, оставшаяся на торце ступени к моменту заполнения очередного ряда, будет захвачена ступенью и войдет в состав кристалла. Ясно, что чем меньше время между последовательными сдвигами ступени (т.е. чем выше скорость движения ступени), тем больше примеси будет захватываться ступенью. Полагая, что скорость снижения концентрации примеси на торце ступени пропорциональна отклонению этой

концентрации от равновесной $\frac{\partial C_{ст}}{\partial t} = -p(C_{ст} - C_{ст}^0)$

(где $p = \text{const}$) и определяя коэффициент распределения примеси $k = \frac{C_{ст}}{C_{гр}}$, зависимость коэффициента

распределения примеси от скорости движения ступени V выразится как

$$k = k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{pd}{V}\right),$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения примеси, равный $\frac{C_{ст}^0}{C_{гр}}$; d — длина одного шага ступени.

Причины возникновения описанной неоднородности распределения примесей имеют такой же фундаментальный характер, как и причины зонарной и секториальной неоднородностей в кристаллах. Этот эффект, по нашему мнению, должен иметь место в кристаллах и других соединений $A_{III}B_{IV}$, и не был обнаружен ранее только из-за незначительной величины фронтальной грани у этих кристаллов.

Для устранения указанного эффекта можно рекомендовать равномерное рассредоточение мест образования зародышей по всей площади грани (111) , достигаемое, например, путем внецентрового выращивания кристалла или выращивания при вогнутой изотерме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов В.А., Селин В.В. Азимутальная неоднородность распределения примесей в пирамидах роста полупроводниковых кристаллов, выращенных из расплава. — В кн.: Четвертая Всесоюзная конференция по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Москва, Институт металлургии им. А.А. Байкова, 16–18 октября 1979 г.: Тезисы докладов, с. 131.
2. Баранский П.И., Марин К.Г. Исследование факторов, влияющих на однородность удельного сопротивления кристаллов германия, выращиваемых из расплава. Рост кристаллов. Т. 6, М.: Наука, 1965, с. 186–192.
3. Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов. — УФН, 1961, т. 73, вып. 2, с. 277–331.
4. Воронков В.В. Переохлаждение на грани, возникающей на округлом фронте кристаллизации. — Кристаллография, 1972, т. 17, вып. 5, с. 909–917.
5. Вынужденная форма роста и совершенство монокристаллов / А.Н. Бузьмин, Н.И. Блецкан, В.В. Заичко, Н.Н. Шефаль. В кн.: Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977, — с. 52–60.
6. Федоров В.А., Селин В.В., Антонов В.А. Выращивание монокристаллов фосфида индия методом Чохральского: Тезисы докладов 5 Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Тбилиси, Институт кибернетики АН ГССР, 16–19 октября 1977 г., с. 182–183.
7. Боровинский Л.А., Воронцова Р.П. К теории образования зародышей при росте кристаллов с алмазной решеткой из газовой фазы. — Рост кристаллов. Т. 8, М.: Наука, 1968, с. 310–315.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.



НОВЫЕ КНИГИ

ВВЕДЕНИЕ В ИНТЕГРАЛЬНУЮ ОПТИКУ

Ж. Клэр

Пер. с франц. М.: Советское радио, 1980,

7 л., 21000 экз.

Книга посвящена новому направлению в современной радиоэлектронике — интегральной оптике. Рассмотрены свойства оптических волокон, плоские световоды, ввод излучения в волокно и пленку, модуляторы, детекторы. Содержится материал справочного характера. Предназначена для широкого круга инженерно-технических работников.

УДК 548.55.002.5:546.681'18

Н. И. Блецкан, Ю. А. Окунев

МОНОКРИСТАЛЛЫ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

Фосфид галлия — широкозонное полупроводниковое соединение типа $A^{III}B^V$ ($\Delta E = 2,25$ эВ). Значительная подвижность электронов (~ 1000 см²/В·с) при малой концентрации собственных носителей ($n_e = 0,5$ см⁻³), широкий диапазон электрофизических параметров ($\rho = 10^{-2} \div 10^{14}$ Ом·см) определяют возможность создания на его основе самых разнообразных полупроводниковых приборов.

Наиболее широко фосфид галлия применяется в оптоэлектронике, где он стал универсальным материалом при изготовлении электролюминесцентных диодов красного, оранжевого, желтого и зеленого цвета излучения. Светодиоды на основе фосфида галлия обладают максимальным квантовым выходом излучения в красной (до 15 %) и в зеленой (до 0,7 %) областях спектра [1], потребляют меньше энергии и характеризуются большей яркостью, чем аналогичные диоды на арсениде галлия [2]. Дисплеи, созданные на фосфиде галлия, имеют максимальную яркость при токе 5–10 мА [2]. Источники излучения на фосфиде галлия обладают малой инерционностью [1].

Силовые диоды на фосфиде галлия характеризуются термической устойчивостью при температуре до 800°C и высокой химической стабильностью. Фосфид галлия находит применение в лазерной технике для модуляции и преобразования света [3]. Исключительно высокие акустические характеристики позволяют использовать его в устройствах отклонения и модуляции ИК лучей. В фотоумножителях, диоды которых изготовлены из фосфида галлия, выход вторичных электронов с поверхности GaP(Cs) составляет 30–50 %, в то время как у лучших обычных диодов он равен 5–8 %.

Разрабатываются также полупроводниковые электровакуумные приборы, в которых фотокатоды и фотомишени изготавливаются из фосфида галлия. Весьма перспективно создание эмиттеров вторичных электронов, а также "холодных" катодов на основе активированного фосфида галлия [3]. Фосфид галлия с удельным сопротивлением $10^{12} - 10^{14}$ Ом·см используется при создании мишеней видеоконвертеров, чувствительных в видимой области спектра [4].

Технология изготовления интегральных схем на подложках из фосфида галлия [5] позволяет получать приборы с уникальными высокочастотными характеристиками, сверхвысоким быстродействием и ультравысокочастотной полосой, что

невозможно обеспечить в приборах, изготовленных на кремнии. Поэтому в последнее время особое внимание уделяется разработке на фосфиде галлия полевых транзисторов, ИС и БИС, которые могут использоваться для изготовления ЭВМ с максимальным высоким быстродействием, оптических средств связи, спутников связи и СВЧ линейных схем, а также для производства бытовых электронных приборов, работающих на ультравысоких частотах.

Возможности использования монокристаллов фосфида галлия в самых различных областях техники обусловлены развитием новых направлений в технологии их получения. В настоящее время разработан двухстадийный процесс получения монокристаллов фосфида галлия, включающий синтез поликристаллического материала и выращивание монокристаллов методом Чохральского из расплава, находящегося под слоем борного ангидрида.

Синтез фосфида галлия осуществляют тремя основными методами.

При *прямом синтезе из расплава* металлический галлий помещают в тигли из пиролитического нитрида бора, синтетического кварца или графита марок МПГ, уплотненного и очищенного термической обработкой в токе фреона при температуре не ниже 2500°C. Сам тигель находится в квазигерметичном кварцевом контейнере с гидрозатвором на основе борного ангидрида. В наиболее холодной части контейнера помещается красный фосфор марки В-6. Синтез осуществляют при температуре $1470 \pm 5^\circ\text{C}$ и упругости паров фосфора над расплавом фосфида галлия 4,22 МПа посредством прямого взаимодействия паров фосфора с расплавленным галлием.

Прямой синтез из расплава-расплава, обогащенного галлием, аналогичен описанному выше, но температура в реакционной зоне понижается до 1100–1250°C. В этом случае повышается степень чистоты получаемых поликристаллов, но значительно снижается производительность процесса за счет резкого увеличения времени синтеза.

Косвенный метод синтеза, основанный на взаимодействии соединений, содержащих галлий и фосфор, проводимый при пониженных температурах, наиболее перспективен при необходимости получения особо чистого поликристаллического фосфида галлия. Так, в поликристаллическом фосфиде галлия, получаемом методом осаждения из газовой фазы в системе $\text{GaCl}-\text{PH}_3-\text{H}_2$ при температуре 1150°C, содержание наиболее вредных примесей (C, Si, O, Cu, Fe и др.) на порядки меньше, чем в материале, получаемом синтезом из исходных галлия и фосфора при температуре 1470°C в тиглях из синтетического кварца или нитрида бора. Метод достаточно прост в аппаратном оформлении, но производительность его невелика, так как не все получаемые фракции поликристаллического материала применяются при последующем выращивании монокристаллов из-под слоя борного ангидрида.

В технологии получения монокристаллов GaP методом Чохральского основные направления разра-

боток связаны с усовершенствованием аппаратуры на базе новейших достижений в области создания средств автоматизации и контроля параметров процесса роста кристаллов [6] и получением монокристаллов большого диаметра с повышенной однородностью свойств по их длине и сечению.

На рисунке представлена установка, предназначенная для получения крупных монокристаллов фосфида галлия. Камера установки рассчитана на работу при давлении инертного газа $\sim 10^6$ МПа и имеет две резистивные зоны нагрева мощностью 50 кВт каждая. В установке предусмотрено как автоматическое, так и ручное управление технологическим процессом роста кристалла. На базе установок такого типа разработана промышленная технология выращивания монокристаллов фосфида галлия диаметром до 65 ± 2 мм из загрузок 1,5–2,0 кг. Параметры монокристаллов приведены в таблице.

Марка образца	Легированный элемент	Тип проводимости	Удельное сопротивление, Ом·см	Концентрация носителей, см ⁻³	Плотность дислокаций, см ⁻²
ФЗ	—	n	0,1–1,0	$\leq 5 \cdot 10^{16}$	$\leq 5 \cdot 10^4$
ФЗС	S	n	0,01–0,1	$(1 \div 20) \cdot 10^{17}$	$\leq 5 \cdot 10^4$
ФЗП	Zn	p	0,1–10	$(1 \div 500) \cdot 10^{17}$	$\leq 1 \cdot 10^5$
ФЗХ	Cr	n	10^2 – 10^{10}	—	$\leq 1 \cdot 10^5$
ФЗМ	Mn	p	10^2 – 10^8	—	$\leq 1 \cdot 10^5$

Для получения монокристаллов со специфическими свойствами возможно легирование и другими примесями (Te, Co, Ni, Fe, N, Si, Cu, V и т.д.). Повышение степени чистоты и совершенства структуры монокристаллов большого диаметра связано с разработкой новых, более совершенных образцов установок высокого давления, а также с разработкой новых методов и приемов выращивания монокристаллов.

Для выращивания монокристаллов фосфида галлия диаметром до 80 (+2) мм из загрузок 5–8 кг разработана установка, в которой учтены по-

следние достижения в области стабилизации параметров источников нагрева, автоматизации параметров процесса выращивания кристаллов из увеличенных загрузок. Камера установки снабжена датчиком контроля и поддержания давления инертного газа при стационарном тепловом режиме с точностью $\pm 10^5$ Па (при давлении $\sim 10^6$ МПа). Датчик массы позволяет контролировать и поддерживать диаметр кристалла с точностью $\pm (1-2)$ мм на длине до 200 мм. На установке предусмотрена возможность управления технологическими параметрами процесса роста кристалла с помощью ЭВМ "Электроника-60".

Программирование процесса роста позволит получить монокристаллы с более однородным распределением электрофизических параметров и дефектов структуры по их длине и сечению.

ЛИТЕРАТУРА

- Забелина Л.Г. Разработка и исследование люминесцентных p-n переходов и индикаторных устройств на основе фосфида галлия. — Автореферат диссертации. Л.: Электротехнический ин-т им. Ульянова (Ленина), 1971.
- Экспресс-информация. Сер. Производство редких металлов и полупроводниковых материалов, 1979, № 22.
- Обзоры по электронной технике: Структурное совершенство монокристаллов фосфида галлия / Ю.Е. Белоусова, Т.И. Ольховикова, Ф.Р. Хашимов. — М., 1977, — Вып. 10 (515). Сер. Материалы. 38 с.
- Обзоры по электронной технике: Фотоэлектрические преобразователи изображения / А.З. Дун. — М., 1976, — Вып. 4. Сер. 4.
- Интегральные микросхемы на GaP. — JEEE, 1979, v. 16, № 152, p. 13–14.
- Оборудование для получения монокристаллов соединений A^{III} B^V. Проспект фирмы Metals Research (Англия), 1976.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.793.164

Н.И. Блецкан, В.С. Папков, М.В. Суровиков

КРУПНОГАБАРИТНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ САПФИРА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Использование монокристаллов сапфира высокого структурного совершенства диаметром до 150 мм в качестве материала подложек в КНС-производстве открывает широкие перспективы для создания сложных микросхем — комплементарных МОП БИС и функциональных устройств на их основе.

К монокристаллам сапфира, используемым в производстве КНС-структур, предъявляется ряд специфических требований. Они должны иметь форму цилиндра, так как технология, оборудование и средства манипулирования на всех операциях — от резки на пластины до разделения готовых схем — рассчитаны на круглые подложки и структуры. Плоскость монокристаллов, перпендикулярная оси цилиндра, а следовательно, и плоскость нарезаемых пластин, должна соответствовать кристаллографической плоскости (1102), наиболее благоприятной для гетероэпитаксии кремния.



Установка для получения монокристаллов GaP диаметром до 65 ± 2 мм

Имеющиеся в монокристалле блоки должны выходить на плоскость (1102) под углом не более 30° . При этом, так же как и при использовании безблочной структуры, обеспечивается минимальный разброс параметров схем, сформированных на одной сапфировой подложке.

В объеме годной части монокристаллов не допускается визуально наблюдаемых при просвечивании световым или лазерным лучом макро- и микродефектов, представляющих собой газовые пузырьки, полости и металлические включения. При шлифовке и полировке эти дефекты выявляются на рабочей поверхности подложки в виде ямок различной формы и размеров и делают ее непригодной для дальнейшего применения. Во избежание растрескивания при механической обработке уровень внутренних напряжений в монокристалле не должен превышать 1 МПа.

В семидесятые годы в СССР и за рубежом интенсивно велись работы по усовершенствованию известных и созданию новых методов выращивания монокристаллов сапфира. Старейший из них — метод Вернейля, отличающийся простотой и надежностью кристаллизационного аппарата, а также технологичностью процесса выращивания, является основным в производстве сапфира и цветных корундов. Изготовленные на сапфировых подложках из монокристаллов по Вернейлю КНС-структуры отвечали требованиям простейших приборов и микросхем как по качеству, так и по размерам.

Для создания более сложных микросхем, таких как КМОП ИС, потребовались сапфировые подложки с более совершенной структурой. Одновременно проблема повышения выхода годных и воспроизводимости параметров готовых схем обусловила тенденцию к увеличению размеров монокристаллов и подложек.

Усовершенствование кристаллизационных аппаратов Вернейля позволило увеличить диаметр монокристаллов до 76 мм [1—3]. Однако по структурному совершенству эти монокристаллы независимо от их размеров, не удовлетворяют требованиям производства сложных КМОП схем. Их использование ограничено получением диодно-резистивных схем и диодных матриц в микроэлектронике, датчиков давления и других механических величин в приборостроении.

Задача увеличения размеров с одновременным улучшением структурного совершенства монокристаллов сапфира решалась многими исследователями с помощью расплавных методов. Наиболее известным из них является метод Чохральского [4, 5], используемый в настоящее время для получения монокристаллов сапфира диаметром до 100 мм с практически безблочной структурой и плотностью дислокаций, не превышающей 10^4 см^{-2} . Характерной особенностью метода является перемещение растущего кристалла в более холодную зону над тиглем и значительный градиент температуры на фронте кристаллизации ($1\text{—}10^\circ\text{C}/\text{мм}$), вследствие чего кристаллы обладают высоким уровнем внутренних напряжений (до $5 \cdot 10^7 \text{ Па}$), для снятия которых требуется дополнительный отжиг. Вместе с тем, при выращивании кристаллов сапфира методом Чохральского необходимо использование дорогостоящего иридия в качестве материала тигля. Замена иридия молибденом и вольфрамом приводит к образованию в объеме монокристалла металлических включений с поперечным размером до 10 мкм и плотностью до $2 \cdot 10^3 \text{ мм}^{-3}$ [6].

Наиболее крупные монокристаллы сапфира выращивают методом Шмида-Вечницкого: их диаметр может достигать 300 мм и более, а длина 100—150 мм. Плотность дислокаций составляет 10^3 см^{-2} [7, 8]. Заготовки диаметром 76 мм, вырезаемые из таких кристаллов, на 10% дешевле сапфира, полученного методом Чохральского. Однако затравление на дне тигля и последующая кристаллизация расплава снизу вверх при отсутствии возможности визуального контроля операции затравления зачастую приводит к поликристаллическому росту или к значительным отклонениям от заданной ориентации. Этот недостаток, наряду с однократным использованием тигля и большим расходом гелия для охлаждения затравки и тигля, ставит под сомнение целесообразность использования монокристаллов по Шмиду-Вечницкому в КНС-производстве.

Для выращивания достаточно крупных и качественных монокристаллов сапфира применяется метод горизонтально направленной кристаллизации [9]. Монокристаллы пластинчатой формы имеют в прямоугольной части длину до 400, ширину до 200 и высоту до 50 мм, плотность дислокаций не превышает 10^3 см^{-2} .

В производстве подложек для КНС-структур такие монокристаллы неприемлемы по ряду существенных причин. Большая площадь зеркала расплава приводит к образованию в объеме кристалла включений молибдена и вольфрама. Независимо от среды (вакуума или инертного газа), в которой проводится процесс, в монокристалле появляются полости и газонаполненные пузырьки [10, 11]. Вследствие значительного градиента температуры на фронте кристаллизации ($3^\circ\text{C}/\text{мм}$) в монокристаллах высок уровень внутренних напряжений (до $3 \cdot 10^7 \text{ Па}$). Наконец, форма монокристаллов предопределяет большой расход сапфира и значительную трудоемкость при их резке на стандартные заготовки и пластины. Кроме того, однократное использование молибденового тигля и большая норма расхода вольфрама на 1 кг годного монокристалла обуславливает высокую стоимость его производства.

Наиболее перспективным с точки зрения снижения стоимости сапфировой подложки является способ выращивания монокристаллов сапфира в виде лент [12], в котором использованы основные теоретические принципы метода, разработанного А.В.Степановым. Метод основан на управлении тепловыми режимами кристаллизации из тонкой пленки расплава, подпитываемой с помощью капиллярного эффекта.

Замена объемных монокристаллов лентой позволит снизить стоимость выпускаемых КМОП/КНС схем почти на 80%. Промышленное освоение лент сапфира с предполагаемым улучшением их качества приблизит стоимость сапфировой подложки к стоимости кремниевой [13, 14].

Производство подложек из лент исключает трудоемкую операцию резки объемных кристаллов и, следовательно, безвозвратную потерю до 50% материала. Предполагается, что в результате усовершенствования метода с целью обеспечения возможности одновременного вытягивания нескольких лент, увеличения их ширины до 100 мм и формирования гладкой поверхности отпадет необходимость в шлифовке и полировке перед эпитаксиальным наращиванием [14].

В начале семидесятых годов М.И.Мусатовым была исследована возможность применения метода Киропулоса для получения крупногабаритных монокристаллов сапфира высокого качества [15]. Кри-

сталлизация и охлаждение кристалла по предложенной технологии (рис.1) осуществляются в пределах объема тигля с незначительным температурным градиентом по его высоте и преимущественно в вакууме. Это позволяет получить монокристаллы сапфира

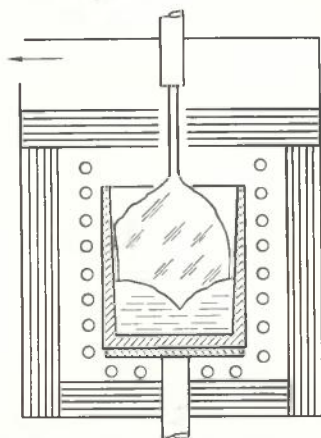


Рис.1. Схема кристаллизационной камеры для выращивания монокристаллов сапфира



Рис.2. Монокристалл сапфира, выращенный по методу Мусатова [15, 16]

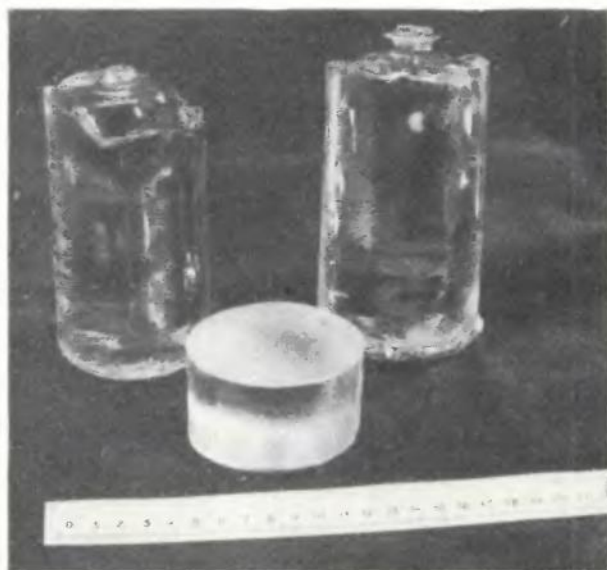


Рис.3. Монокристаллы сапфира, выращенные по усовершенствованной технологии с использованием метода М.И.Мусатова

ра с уровнем внутренних напряжений не более 10^6 Па, плотностью дислокаций $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ и практически безблочной структурой — средний угол разориентации блоков не превышает $0,006^\circ$ [16]. В последнее время этим методом получены монокристаллы диаметром до 250 мм и массой до 20 кг, которые превосходят монокристаллы, выращенные по Чохральскому, структурным совершенством и низким уровнем внутренних напряжений, но в то же время отличаются неправильной формой, наличием раковин и полостей. Характерный внешний вид монокристалла показан на рис.2. Для придания кристаллу цилиндрической формы требуется дополнительная обработка, что в значительной мере увеличивает безвозвратные потери дорогого материала. Но вместе с тем благодаря замене иридиевых тиглей вольфрамовыми стоимость монокристаллов снижена более чем в два раза по сравнению с монокристаллами, выращенными по Чохральскому.

Метод Киропулоса был применен также для выращивания монокристаллов сапфира в защитной среде (95%аргона и 5%водорода по объему) [17]. Получены кристаллы диаметром 50 мм и длиной 90 мм, отличающиеся малоугловыми границами блоков и довольно низкой плотностью дислокаций ($10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$). Неправильная форма кристаллов требовала дополнительной калибровки. В объеме кристаллов наблюдались скопления пузырьков, образующихся вследствие растворения в расплаве ионизированного аргона и субокислов алюминия, восстанавливаемых из расплава водородом.

Всесторонняя оценка рассмотренных методов показала, что требованиям КНС-технологии наиболее полно отвечает способ, предложенный М.И.Мусатовым [15, 16]. На его основе разработаны промышленная технология и оборудование, обеспечивающие получение монокристаллов сапфира диаметром до 150 мм с высоким уровнем структурного совершенства, полностью отвечающих требованиям, предъявляемым к КМОП/КНС интегральным схемам. Производство монокристаллов включает в себя: получение корундовой пудры, спекание пудры в форме цилиндрических заготовок пористого корунда, нанесение на боковую поверхность заготовок тугоплавкого покрытия, выращивание кристалла. Процесс выращивания монокристалла состоит из операций затравления, наращивания, кристаллизации, управляемого и естественного охлаждения.

Операция затравления, требующая визуального контроля, осуществляется вручную. На стадиях наращивания, кристаллизации и охлаждения кристалла обеспечивается прецизионно рассчитанное по времени снижение мощности, подводимой к нагревателю. Управление на этих стадиях осуществляется автоматически по заданной программе. В ходе кристаллизации постепенное увеличение массы кристалла контролируется с помощью датчика. В момент перехода всего расплава в кристалл и отрыва последнего от дна тигля показания датчика стабилизируются, что свидетельствует об окончании стадии кристаллизации. В течение 8—10 ч температура тигля понижается до 300°C , отключается нагрев и через 5—6 ч естественного охлаждения в вакууме производят выгрузку тигля с кристаллом. В зависимости от размеров монокристалла время, затрачиваемое на процесс от загрузки до выгрузки, составляет 48—72 ч.

Полученные монокристаллы безблочные, плотность дислокаций в них не превышает 10^3 см^{-2} , уровень внутренних напряжений составляет

$(1 \div 5) \cdot 10^5$ Па. Освоен промышленный выпуск монокристаллов диаметром 60 и 76 мм, а также получены образцы диаметром 100, 120 и 150 мм.

Образцы кристаллов, выращенных по рассмотренной технологии, показаны на рис.3.

В качестве исходной шихты можно использовать измельченные отходы и брак корундовых заготовок и монокристаллов сапфира. Как показывает практика, на одной затравке можно выращивать три и четыре монокристалла диаметром соответственно 60 и 76 мм.

Замена иридиевых тиглей вольфрамовыми снижает стоимость монокристаллов сапфира, выращенных по предлагаемой технологии, по крайней мере в три раза по сравнению со стоимостью монокристаллов, выращенных по Чохральскому, не влияя при этом на их форму, размеры и структурное совершенство.

Преимущества разработанной технологии делают перспективным ее широкое применение в КНС-производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние тепловых условий на качество кристаллов корунда, выращиваемых методом Вернейля / З.Б.Зеликман, Е.Р. Алеев, Н.Б.Симакова, И.Н.Циглер. — Кристаллография, 1976, т. 21, вып. 5, с. 1013–1021.
2. Falckenberg R. Flame fusion growth of spinel and sapphire crystals for ESFI/SOS Technology, — J. Electrochem. Soc., 1976, N 123(1), p. 63–65.
3. Borel J., Trilhe J., Ricard J. The flame fusion technique: present state of the art at the material, device and circuit levels. — IEEE Trans., 1978, ED-25, N 8, p. 864–868.
4. Paladino A.E., Roiter B.D. Czochralski growth of sapphire. — J. Am. Ceram. Soc., 1964, vol. 47, N 9, p. 465.
5. Чарват В.Р. Успехи в области выращивания кристаллов окислов. — В кн.: Рост кристаллов. Т. XII, Ереван, изд-во Ереванского Университета, 1977, с. 202–210.
6. Мусатов М.И. Кристаллы лейкосапфира, выращенные методом Чохральского. — В кн.: IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, Ереван, изд-во Ереванского Университета, 1972, с. 47–49.
7. Schmid F., Viechnicki D. A new approach to high temperature crystal growth from the metal. — J. Solid State Technology, 1973, N 9, p. 45–48.
8. Single crystal sapphire with 12,5-inch diameter is produced. — JEE, 1978, N 140, p. 13.
9. Багдасаров Х.С., Добровинская Е.Р., Пищик В.В. Современные тенденции в развитии методов кристаллизации и возможности получения совершенных монокристаллов корунда. — Монокристаллы и техника, 1972, вып. 6, с. 3–20.
10. Условия зарождения полостей в монокристаллах лейкосапфира / Н.П. Катрич, Ю.А. Бороденко, Е.П. Соловьева, Н.В. Амоненко. — Монокристаллы и техника, 1976, вып. 13, с. 26–32.
11. Влияние направления роста на упорядоченное образование пузырьков в монокристаллах лейкосапфира / Ю.А. Бороденко, Н.П. Катрич, Ю.П. Мирошников, М.М. Миневиц. — Монокристаллы и техника, 1976, вып. 13, с. 33–36.
12. Chalmers B., La Belle H.E., Mlavsky M.J. Edge-Defined film-fed crystal growth. — J. Crystal Growth, 1972, N 13/14, p. 84–87.
13. La Belle H.E. Blue and light pipes. — J. Industrial Research, 1977, N 2, p. 101–102.
14. Santoni A. Sapphire ribbons bring the cost of CMOS/SOS circuits way down. — Electronic Design, 1978, vol. 26, N 15, p. 36.
15. Мусатов М.И. Крупные монокристаллы лейкосапфира, выращенные методом Чохральского. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1973, т. 9, № 3, с. 504.
16. Мусатов М.И., Белевцева Л.И. Крупные кристаллы корунда высокого оптического качества. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 2, с. 358–359.
17. Growth of Sapphire by the Kyropoulos Method / B. Perner, J. Kvapil, V. Stransky, J. Kvapil. — J. Kristall und Technik, 1979, Bd. 14, N 6, s. 661–664.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

ELECTRONZAGRANPOSTAVKA

24/2, Ul. Usievicha, Moscow 125315, USSR Cable: Ezop
Telephone: 155-48-15 Telex: 7626



МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ТЕЛЛУРИД КАДМИЯ

Используется для изготовления фотосопротивлений с высокой чувствительностью, счетчиков радиоактивного излучения, солнечных батарей, модуляторов когерентного излучения и оптических окон в ИК-диапазоне.

Основные данные

Тип проводимости	п, р
Удельное сопротивление, Ом.см	$0,1 \div 1; 10^5 \div 10^8$
Подвижность электронов при 300°C , $\text{см}^2/\text{В.с}$	$400 \div 1200$
Подвижность дырок при 300°K , $\text{см}^2/\text{В.с}$	$70 \div 100$
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,003
Содержание примесей (массовая концентрация), %, не более:	
медь	$8 \cdot 10^{-6}$
магний	$6 \cdot 10^{-6}$
алюминий	$7 \cdot 10^{-6}$
железо	$6 \cdot 10^{-6}$

Примеси серебро, цинк, хром, титан, олово, свинец, никель, марганец, висмут спектральным анализом не обнаруживаются.

Упаковка: полиэтиленовые пакеты с монокристаллами, уложенные в полистироловые коробки.

Дополнительные характеристики (параметры) и условия поставки оговариваются в заказе.

КРЕМНИЕВЫЕ ПЛАСТИНЫ И ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

УДК 621.793.162:546.28

А. Ю. Малинин, В. А. Тверсков

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ КРЕМНЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Совершенствование технологического оборудования и реализация перспективных методов эпитаксиального наращивания — основа для решения проблем развития кремниевой эпитаксиальной технологии.

Широкий диапазон параметров кремневых эпитаксиальных структур, освоенных в производстве (табл. 1, 2), обеспечивает потребности электронной промышленности в разработке и изготовлении самых разнообразных классов полупроводниковых приборов и интегральных схем и создает реальные предпосылки для дальнейшего расширения диапазона их параметров и повышения качества.

Постоянная тенденция развития микроэлектроники — непрерывное увеличение диаметра используемых пластин с одновременным

увеличением площади кристалла. Так, предполагается [1], что к 1983 году все производство эпитаксиальных структур для ИС будет переведено на использование пластин диаметром 150—175 мм, а линейный размер кристалла должен увеличиться до 2 см и более. При этом наряду с задачами по совершенствованию эпитаксиального процесса возникают новые, как технологические, так и конструкционные, обусловленные увеличением площади пластины и соизмеримостью размеров элементов эпитаксиальной структуры и микросхемы.

Современные проблемы развития кремниевой эпитаксиальной технологии можно свести к следующему:

— создание промышленного парка высокопроизводительного эпитаксиального оборудования для групповой обработки пластин диаметром 150–200 мм;

— снижение уровня макро- и микро-неоднородности основных параметров, в частности толщины и удельного сопротивления эпитаксиального слоя, до уровня $\pm(5—7)\%$;

— повышение геометрического и кристаллографического совершенства эпитаксиальных структур и снижение до минимума уровня поверхностных загрязнений;

— уменьшение уровня автолегирования, диффузии и поверхностной миграции примеси из сильнолегированного скрытого слоя и подложки в наращиваемый эпитаксиальный слой;

— разработка одно- и многослойных структур со сверхтонкими слоями, обладающими высокими электрофизическими характеристиками.

Перечисленные проблемы могут быть успешно решены только в тесном сочетании целенаправленных работ по совершенствованию эпитаксиального оборудования и реализации перспективных методов и технологических приемов эпитаксиального наращивания.

Как известно, современное промышленное эпитаксиальное оборудование по способу размещения пластин на подложкодержателе делится на установки вертикального и горизонтального типов. Главное достоинство горизонтального расположения пластин — наибольшая однородность параметров осаждаемого слоя, вертикального — высокая производительность за счет более эффективного использования реакционного объема. Однако не менее важным критерием для классификации эпитаксиального оборудования является способ нагрева пластин. Наиболее широко используются два вида нагрева: индукционный — с помощью высокочастотного индукционного поля, и радиационный — посредством излучения ИК диапазона. До последних лет преимущественное применение имели установки с ВЧ нагревом. Более простые в изготовлении, эти установки обеспечивают разброс толщины и удельного сопротивления в пределах $\pm(5—8\%)$ по пластине и $\pm(5—10\%)$ в процессе

Таблица 1

Номенклатура типоименов кремневых эпитаксиальных структур со скрытым слоем

Подложка	Скрытый слой	Эпитаксиальный слой			
		Легированный элемент	Толщина	Удельное сопротивление	
			диапазон, мкм	отклонение от номинального значения, %	
К.Б.10	As, Sb	P	0,5–3,5	± 15	0,1–1,5
	As, Sb	P, As	2,5–6	± 10	0,1–1,5
	Sb	P	6,1–15	± 10	0,15–5
	As, Sb	P	6–13	± 10	0,1–2
	As, Sb	P	1–20	± 10	3–7
	Sb, B	As	2–8	± 10	0,3–1,5
					$\pm 15; \pm 20$

Таблица 2

Номенклатура типоименов одно- и двухслойных кремневых эпитаксиальных структур

Подложка	Нижний эпитаксиальный слой				Верхний эпитаксиальный слой			
	Толщина		Удельное сопротивление		Толщина		Удельное сопротивление	
Тип проводимости	диапазон, мкм	отклонение от номинального значения, %	диапазон, 10^4 Ом·м	отклонение от номинального значения, %	Тип проводимости	диапазон, мкм	отклонение от номинального значения, %	отклонение от номинального значения, %
n+	0,5–6,0	$\pm 10; \pm 15$	0,1–1,5	$\pm 10; \pm 15; \pm 20$	—	—	—	—
n	0,5–5	± 20	0,2–1	± 20	n	0,5–5	± 20	0,03–0,15
n+	0,5–5	± 20	0,1–0,5	± 20	p	0,5–5	± 20	0,2–1
n	5–80	± 10	0,1–40	± 25	n, p	1,5–75	$\pm 10; \pm 15$	0,03–10
n+	5–80	± 10	0,1–20	± 25	n, p	1,5–75	$\pm 10; \pm 15$	0,08–10
p	5–80	± 10	0,1–20	± 25	n, p	1,5–75	$\pm 10; \pm 15$	0,03–10
p+	5–80	± 10	0,1–10	± 25	n, p	1,5–75	$\pm 10; \pm 15$	0,03–10

при расчете от средних значений в пластине и $\pm(5-10\%)$ от процесса к процессу при расчете от среднего значения в процессе. Таким образом, технический уровень установок данного типа, оцениваемый суммарным разбросом параметров в процессе и в непрерывном серийном производстве, не обеспечивает его в пределах менее $\pm 10\%$, что обуславливает необходимость единичной сортировки годных структур и снижает их выход. Выполнение требований однородности приводит, в свою очередь, к значительному снижению производительности вследствие сокращения зоны загрузки. В то же время симметричное индукционное поле при ВЧ нагреве требует строгого фиксирования геометрических размеров, массы и осевого расположения нагревателя для создания достаточного уровня симметрии физико-химических и газодинамических условий роста для всех пластин в процессе. В установках цилиндрического типа эта проблема усложняется разной степенью прилегания пластины к плоскости подложкодержателя.

Указанные недостатки в той или иной степени исключены в установках с бесконтактным радиационным нагревом пластин. Помимо общепризнанных преимуществ — большей чистоты процесса, меньшей энергоемкости, равномерности температурного поля, при его использовании достигается значительно меньший температурный градиент, который вызывается естественной кривизной пластины или неплоскостью основания. Разброс толщины эпитаксиального слоя в одном процессе в установках такого типа не превышает $\pm(4-5)\%$.

Однородность параметров эпитаксиального слоя при массовом производстве целиком определяется уровнем элементной базы, используемой в эпитаксиальных установках для контроля и регулирования технологических параметров процесса. Известно, что для выпуска структур с допустимым разбросом по толщине эпитаксиального слоя $\pm 5\%$ необходимо поддерживать концентрацию тетраоксида кремния, линейную скорость потока и температуру пьедестала с точностью не ниже $1,8\%$ [2]. В связи с этим важной проблемой дальнейшего совершенствования эпитаксиального оборудования является выпуск электронных регуляторов расхода газов и исполнительных органов программаторов управления с точностью и воспроизводимостью не ниже 1% . Одновременно с дальнейшим повышением уровня автоматизации управления технологическим процессом для эпитаксиальных установок необходима разработка специальных автоматических манипуляторов для загрузки и выгрузки пластин, так как исключение ручного труда становится особенно важным при увеличении диаметра пластин.

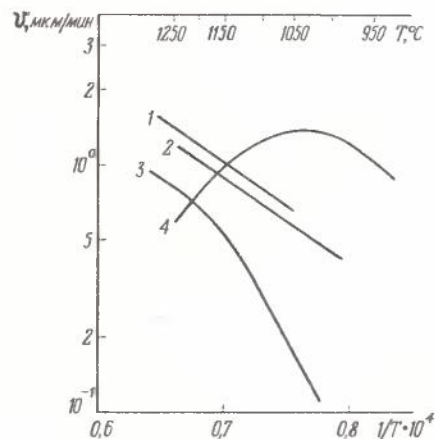
Технологическое решение перечисленных проблем кремниевой эпитаксии определяется успешной реализацией новых методов эпитаксиального роста из газовой фазы, сочетающих эффективные скорости роста с понижением температуры процесса и улучшением электрических характеристик концентрационных переходов в структурах. Одним из таких методов связан с использованием дихлорсилана в качестве кремнийсодержащего соединения, что позволяет на $100-150^\circ\text{C}$ снизить температуру по сравнению со стан-

дартным хлоридным процессом и при этом значительно повысить скорость наращивания. Малая энергия активации разложения дихлорсилана по сравнению с тетрагидридом кремния (см. на рисунке кривые 1 и 3) делает процесс осаждения менее чувствительным к изменению температурного поля подложкодержателя и обуславливает более равномерную скорость роста, а низкая температура кипения ($8,2^\circ\text{C}$) и высокое содержание кремния обеспечивают его экономичность с точки зрения транспортирования, точности дозирования и разбавления в газе-носителе, достижения высокого коэффициента использования кремния.

К эпитаксии из дихлорсилана технологически близок процесс, использующий смеси тетраоксида кремния и моносилана (кривая 2). Такие смеси, обуславливая скорости роста и их температурную зависимость близкими к получаемым при использовании дихлорсилана, лишены недостатков каждого из отдельно взятых соединений. Широкая возможность варьирования составом газовой смеси позволяет выбирать оптимальный технологический вариант для получения эпитаксиальных слоев различного назначения. Как разновидность смешанного хлоридно-гидридного процесса в промышленности может быть использована и смесь моносилана с газообразным хлористым водородом.

Большой практический интерес приобретает в последние годы метод эпитаксиального осаждения при пониженном давлении. При его использовании (давление $\sim 10^{-4}$ Па) можно добиться снижения автолегирования в 5—10 раз, уменьшения ширины переходной области подложка-пленка в 4—8 раз при практическом отсутствии смещения скрытого слоя [6]. Преимущества эпитаксии при пониженном давлении особенно эффективны при изготовлении структур для схем и микропроцессоров с большой степенью интеграции.

Проблема кристаллографического совершенства, геометрии и уменьшения поверхностных загрязнений эпитаксиальной структуры в меньшей степени является самостоятельной для эпитаксиального передела и опре-



Температурная зависимость скорости роста кремния при использовании различных кремнийсодержащих соединений: 1 — SiH_2Cl_2 (0,5% мол) [5]; 2 — SiH_4 (0,1% мол) + SiCl_4 (0,5% мол); 3 — SiCl_4 (0,5% мол) [4]; 4 — SiH_4 (0,5% мол) [3]

деляется в основном качеством исходного материала, техническим уровнем и числом предшествующих операций. Главными требованиями к эпитаксиальному процессу в части снижения дефектности и повышения чистоты структуры остаются высокий уровень электронно-вакуумной гигиены и отсутствие локальных неоднородностей температурного поля по пластине, приводящих к дополнительной генерации дислокаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Analyse comparative en valeur de l'ensemble des procédés lithographiques dans la production du circuit integral. — L'Onde Electrique, 1978, v. 58, N 11, p. 737–741.
2. Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П., Шачнев В.И. Оценка чувствительностей функции скорости эпитаксиального роста кремния (G_s) и функции распределения легирующих добавок (N_s) для хлоридного процесса в вертикальном реакторе. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1973, вып. 8, с. 25–30.
3. К теории процессов эпитаксиального роста и легирования слоев кремния в гидридном процессе при наличии гомогенного разложения моносилана в объеме газовой смеси в вертикальном реакторе / Афанасович В.Ф., Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П. и др. — ЖПХ, 1979, т. 11, № 3.
4. Bloem J. Silicon Epitaxy from mixtures of SiH_4 and HCl . — JES, 1970, vol. 117, N 11, p. 1397–1400.
5. Leholm Andres. Epitaxial Growth of silicon from Dichlorsilan. — JES, 1972, vol. 119, N 8, p. 1122–1123.
6. Рекламное сообщение фирмы Applied Material. — Electronic News, 1979, № 17, p. 32S–33S.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.315.592:548.3

А.Н. Бурмистров, А.Ф. Волков,
С.Л. Григорович, А.Ю. Малинин, М.Т. Сорокина

ДЕФЕКТЫ В КРЕМНИИ ПОСЛЕ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ

Для гарантированного получения высококачественных пластин кремния необходимо применять высокие скорости полирования посредством увеличения давления и температуры, мягкие материалы для полировальника с целью смягчения воздействия крупных частиц, а также тщательно контролировать запыленность среды на участке финишного и суперфинишного полирования.

Разработка технологии получения бездислокационных монокристаллов кремния большого диаметра и увеличение требований к структурному совершенству эпитаксиальных слоев обусловили необходимость подготовки кристаллографически бездефектной поверхности пластин, так как в последующих процессах окисления, диффузии и эпитаксии дефекты механической обработки и загряз-

нения могут приводить к образованию дефектов упаковки (ДУ) и дислокаций и тем самым снижать выход годных ИМС [1]. С другой стороны, в бездислокационных монокристаллах кремния имеются специфические дефекты — кластеры [2], которые считаются ответственными за генерацию дефектов упаковки на стадии окисления, наследуемых при эпитаксии [3].

Технологический процесс подготовки поверхности кремния включает ряд операций, в которых каждая последующая предусматривает удаление нарушенного слоя, оставшегося от предыдущей операции. В качестве финишной операции, оставляющей минимальный нарушенный слой, в настоящее время используется химико-механическое полирование. На основе анализа большого экспериментального материала, полученного при исследовании различного оборудования и технологии подготовки кремниевых пластин, выявлена основная причина генерации дефектов упаковки в эпитаксиальном слое, выращиваемом на поверхности после химико-механического полирования.

Исследуемые кремниевые пластины изготавливались по стандартным технологическим схемам, включающим шлифование, полирование на алмазных пастах, финишное и суперфинишное полирование (химико-механическое) на станках различного типа. Отмывку пластин проводили в кипящих растворах бихромата калия в концентрированной азотной кислоте, далее на гидромеханических моечных машинах. Сушка осуществлялась методом центрифугирования. Опробовали и более тщательную отмывку с дополнительным применением фреоновых ванн для удаления приклеечного состава, ванн с растворами разных кислот и сушку в парах изопропилового спирта.

Качество поверхности готовых пластин определяли по плотности ДУ после эпитаксиального наращивания кремния на исходные пластины (контрольная эпитаксия) и на пластины после окисления или после изготовления кремниевых структур со скрытыми диффузионными слоями (КЭСС). Для выявления дефектов использовали селективный травитель Сиртла.

В результате статистической обработки данных получены следующие основные результаты:

— плотность ДУ в эпитаксиальном слое после контрольной эпитаксии ($^{\text{K}}N_y$) в 2,5–3,5 раза меньше, чем после изготовления КЭСС ($^{\text{C}}N_y$), включающего окисление, две стадии диффузии, фотолитографию, эпитаксию (рис. 1). Это свидетельствует о том, что источники ДУ находятся в достаточно толстом слое и не устраняются при высокотемпературном отжиге в процессах окисления, диффузии и эпитаксии;

— ступенчатое травление пластин с последующей отмывкой и контрольной эпитаксией показало, что глубина залегания центров образования ДУ

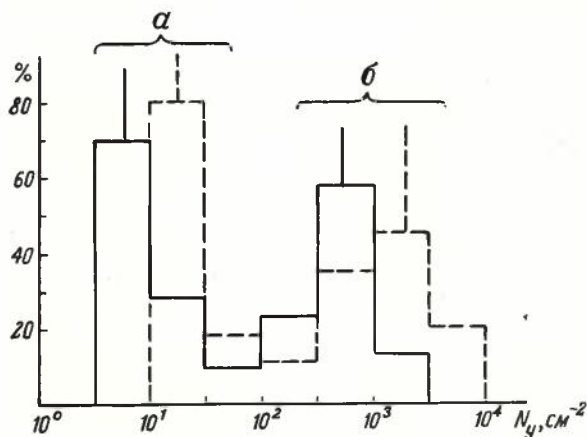


Рис. 1. Гистограммы распределения эпитаксиальных структур после контрольной эпитаксии (сплошная линия) и КСС (штриховая линия) по плотности дефектов упаковки бездефектных (а) и дефектных (б) пластин

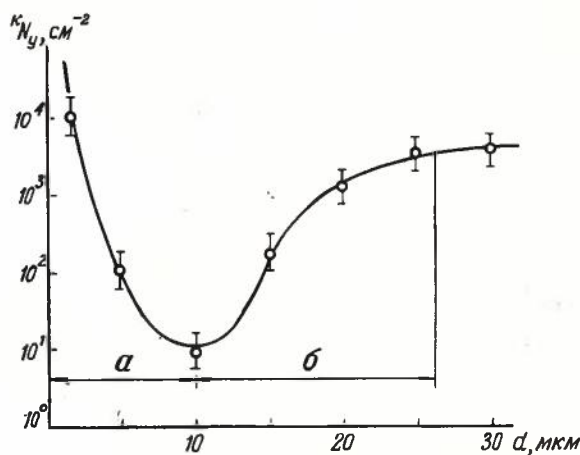


Рис. 2. Зависимость плотности дефектов упаковки после контрольной эпитаксии от величины съема слоя кремния при химико-механическом полировании пластин, предварительно обработанных алмазной пастой с зерном 3 мкм: а — область высокой скорости полирования (снятие нарушенного слоя); б — область накопления микродефектов

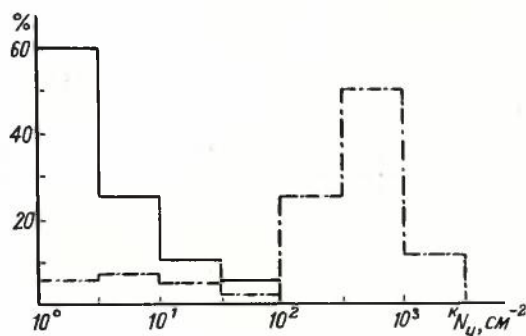


Рис. 3. Гистограммы распределения эпитаксиальных структур по плотности дефектов упаковки после контрольной эпитаксии на пластинах, обработанных на полировальнике с одним (штриховая линия) и двумя (сплошная линия) слоями материала

составляет 30–90 мкм в зависимости от технологической схемы подготовки пластин;

– нарушенный слой (в пределах точности методик определения) во всех случаях был одинаковым (менее 0,5 мкм) как в дефектных, так и в практически бездефектных пластинах. Это свидетельствует об очень высокой локальности специфических, глубоко распространяющихся от поверхности микродефектов – источников ДУ;

– плотность ДУ зависит только от качества финишного химико-механического полирования при съеме 20 мкм и более. Режимы резки, шлифования, предварительного химического травления при условии удаления нарушенного слоя не оказывали заметного влияния на плотность ДУ;

– на стадии финишного полирования после предварительной обработки алмазами с зерном 3 мкм специфические микродефекты – источники ДУ – начинают образовываться после удаления основной части нарушенного слоя, в пределах которого скорость полирования резко падает с 10 мкм до долей микрометра в минуту (рис. 2);

– микродефекты не возникают при финишном полировании алмазными пастами с зерном 0,3 мкм, а также с зерном 3 мкм. В последнем случае плотность ДУ после химического травления нарушенного слоя толщиной 3–5 мкм и эпитаксии не превышала 10^4 см $^{-2}$;

– применение мягкого полирования (двойного слоя материала полировальника) в стандартных условиях приводит к стабильному снижению плотности ДУ с 10^4 до 1 см $^{-2}$ (рис. 3);

– корреляция между чистотой поверхности исходных пластин и плотностью ДУ отсутствует;

– кратковременное суперфинишное полирование со съемом менее 3 мкм не влияет на плотность ДУ;



Рис. 4. Картина распределения дефектов упаковки на КСС

– увеличение удельного давления на пластины способствует повышению скорости съема и температуры в зоне полирования и снижению плотности ДУ с 10^1 до $1\text{--}10^2$ см $^{-2}$;

– варьирование при полировании щелочности суспензии (рН ~ 8–12) и отношения в ней твердой фазы к жидкой существенно не влияет на плотность ДУ;

– после селективного травления полированных пластин с высокой плотностью ДУ ($\sim 10^1$ см $^{-2}$) обнаруживается характерная кластерная структура, повторяющая картину роста монокристаллического кремния. После качественного полирования (например, мягкого) пластин из того же монокристалла подобной кластерной картины не наблюдается;

– плотность ДУ на пластинах КДБ-10 почти в 100 раз выше, чем на пластинах КДБ-0,3 при обработке их на одной и той же кассете. Скорость съема при химико-механическом полировании пластин КДБ-0,3 выше, чем при обработке пластин из кремния марки КДБ-10;

– при замене материала полировальника плотность ДУ после первых двух операций мягкого полирования довольно высока ($10^2\text{--}10^3$ см $^{-2}$), но уже на третьей и четвертой операциях она снижается до $1\text{--}10$ см $^{-2}$, что, по-видимому, обусловлено стабилизацией ("притиром") полировальника, связанной с удалением грубых частиц и насыщением полировальника суспензией.

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм образования специфических микродефектов – источников ДУ в эпитаксиальном кремнии. На поверхности полировальника имеются локальные точки, оказывающие сильное воздействие на кремниевую пластину без ее разрушения (образования рисок) по возмущающим дефектообразующим траекториям. С другой стороны, точечный характер микродефектов, увеличение их числа в процессе полирования и глубокое распространение от поверхности свидетельствуют о накоплении дефектности в данной точке поверхности, например в точке пересечения дефектообразующих траекторий. Мягкое полирование в этом случае обуславливает устранение воздействия локальных дефектообразующих центров. Увеличение скорости полирования приводит к съему поверхностного слоя кремния со следами предыдущих траекторий до появления новых (последующих), способных усилить их воздействие на поверхность пластины благодаря пересечению траекторий в некоторой локальной области. Эта модель позволяет объяснить все полученные экспериментальные результаты и математически описать статистику образования дефектных точек в кремнии независимо от природы дефектообразования и характера (состава, структуры) дефектных точек.

Если ДУ образуются в точках пересечения двух–шести прямолинейных дефектообразующих

траекторий, то уравнение для плотности ДУ можно записать в виде:

$$\left[2P_2 \left(\frac{h_i}{v} \frac{z}{5} \right)^2 + P_3 \left(\frac{h_i}{v} \frac{z}{6} \right)^2 + P_4 \left(\frac{h_i}{v} \frac{z}{9} \right)^2 + P_{5,6} \left(\frac{h_i}{v} \frac{z}{27} \right)^2 \right] / S = N_y, \quad (1)$$

где $P_2, P_3, P_4, P_{5,6}$ – вероятность образования ДУ в местах двух, трех и более пересечений; h_i – глубина нарушенного слоя вдоль дефектообразующей траектории (мкм); z – число траекторий на пластине, образующихся в единицу времени (шт/мин); v – скорость полирования (мкм/мин); S – площадь пластины (см 2); N_y – плотность ДУ в эпитаксиальном кремнии (шт/см 2).

Полагая, что $P_2 = P_3 = \dots = 1$, получим уравнение для плотности ДУ с учетом всех видов пересечений:

$$0,5 \left(\frac{h_i}{v} \frac{z}{2} \right)^2 / S = \sum N_y. \quad (2)$$

Поскольку пересечения пяти и шести траекторий маловероятны (в целом они составляют менее 1% от суммы всех пересечений), то их можно не учитывать.

Уравнения (1) и (2) указывают на тесную взаимосвязь важнейших параметров процесса полирования и свойств материала, на практические пути получения качественной полированной поверхности монокристалла и позволяют качественно и количественно объяснить экспериментальные результаты.

Так, например, экспериментально полученное отношение ${}^cN_y / {}^kN_y \approx 3$ соответствует теорети-

ческому отношению $\sum N_y / {}^{3,4}N_y = 3,1$, где ${}^{3,4}N_y$ – плотность ДУ, возникающих в местах трех и четырех дефектообразующих пересечений. На основании этого соответствия можно предположить, что при однослойной (контрольной) эпитаксии в пластине кремния остаются только более грубые дефекты, образованные, например, тремя и более пересечениями дефектообразующих траекторий. Дефектные места, образованные двойными пересечениями, отжигаются в процессе предэпитаксиальной обработки. Однако при проведении полного цикла изготовления КЭСС в процессе окисления и диффузии сохраняются все микродефекты.

В большинстве случаев глубина распространения микродефектов имеет ограниченный диапазон (30–40 мкм) и не зависит от плотности ДУ и типа кремния. Это также может служить подтверждением справедливости использованных предположе-

ний при выводе уравнений (1) и (2), так как согласно модели микродефекты независимо от их концентрации создаются ограниченным числом дефектообразующих траекторий (2–4) со среднестатистической глубиной нарушенного слоя h_i .

По проведенным оценкам, глубина нарушенного слоя вдоль дефектообразующих траекторий составляет 7–22 мкм, что соответствует 25–70 дефектообразующим траекториям в минуту на одну пластину при плотности ДУ $\approx 10^3$ см⁻². Это свидетельствует об очень малой концентрации дефектообразующих частиц в полирующей суспензии или на поверхности полировальника.

В производственных условиях трудно избежать попадания в суспензию или на полировальник столь малого количества дефектообразующих частиц. Поэтому значительно проще получить качественную поверхность путем применения мягких полировальников, что видно из рис. 3 (сплошная линия), и увеличения скорости съема за счет увеличения давления, температуры и т.д. Так, полирование в пределах нарушенного слоя толщиной 5–10 мкм в области *a*, проходившее с повышенной скоростью (≥ 10 мкм/мин), приводит к резкому уменьшению плотности ДУ (см. рис. 2), поскольку здесь в основном удаляются старые центры ДУ вместе с нарушенным слоем и незначительно образуются новые микродефекты, плотность которых обратно пропорциональна квадрату скорости съема. После удаления нарушенного слоя уменьшается на порядок скорость съема (до 0,7–1 мкм), а на участке *b* с увеличением съема происходит накопление микродефектов до достижения равновесия, и в соответствии с уравнением (2) — увеличение плотности ДУ на два порядка. Таким образом, пластины, качественные после съема 10 мкм, становятся вновь дефектными после съема 20 мкм и более. Из рис. 2 также видно, что съем менее 3 мкм мало изменяет плотность ДУ даже в условиях накопления микродефектов и не изменяет ее после достижения равновесия, что характерно для стадии суперфинишной полировки.

Взаимосвязь распределения центров роста ДУ с картиной роста монокристалла можно объяснить проявлением следующих двух вероятных факторов:

— механическая прочность кремния, а также связанные с ней глубина нарушенного слоя и плотность ДУ периодически изменяются в зависимости от изменения содержания примесей (например, кислорода). Это приводит к наблюдаемой неоднородности распределения ДУ и рисунка травления по поверхности пластины;

— вероятность образования микродефектов на кластерах исходного кремния, т.е. их рост до критических размеров, изменяется пропорционально концентрации кластеров, что приводит к характерному распределению ДУ по площади пластины.

Таким образом, важнейшей причиной появления центров роста ДУ при финишном полировании кремниевых пластин является образование локальной микродефектности на глубину в несколько десятков микрометров в области пересечения дефектообразующих траекторий.

Основными факторами, влияющими на дефектообразование, являются: скорость процесса полирования, присутствие небольшого числа крупных частиц в полирующей суспензии и на поверхности полировальника, наличие в кремнии кислорода или других примесей, способствующих образованию кластеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Laurence L.E. Stacking faults in annealed silicon surface. — J. Appl. Phys., 1969, v. 40, N 1, p. 350.
2. De Cock A.I.R. Nucleation of microdefects in dislocation-free silicon. — Appl. Phys. Lett. 1970, v. 16, N 1, p. 100.
3. Ravi K.V. Crystallographic defects in epitaxial silicon films. — Thin Solid Films. 1976, v. 31, p. 171–183.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 548.4:546.28

Н. И. Блецкан, Ю. М. Литвинов, А. Ю. Малинин,
С. В. Петров, Ф. Р. Хашимов

ПУТИ ПОДАВЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ РОСТОВЫХ МИКРОДЕФЕКТОВ В ДИФфуЗИОННО- ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ КРЕМНИЯ

На основе изучения генетической связи образования и исчезновения микродефектов в зависимости от условий роста кристалла, объемного распределения микродефектов, их взаимодействия друг

с другом предложены пути получения бессвирильных монокристаллов кремния и на их основе — структурно-совершенных диффузионно-эпитаксиальных структур кремния. С целью подавления образования вторичных дефектов при эпитаксии предложено использовать эффект внутреннего геттерирования примесей на операции диффузии.

Использование бездислокационных монокристаллов кремния большого диаметра в качестве исходного материала для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем имело решающее значение в развитии твердотельной электроники. Однако по мере совершенствования процессов изготовления приборов и в связи с тенденцией к уве-

личению степени интеграции и соответственно к уменьшению размеров активных областей приборов возросла роль дефектов, возникающих в процессе изготовления приборов. Одновременно по мере повышения чистоты проведения окислительно-диффузионных процессов в бездислокационных монокристаллах кремния выявлены такие дефекты, которые либо отсутствовали ранее в дислокационных кристаллах кремния, либо их влияние на параметры приборов на фоне ростовых дислокаций было незаметным.

Одним из таких типов дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния



а



б



в

Рис. 1. Макрокартина (а) и микроструктура (б, в) "свирл-дефектов" в пластинах кремния

являются «свирл-дефекты» [1], макрокартина которых на поперечных срезах монокристалла представляет собой спирали или концентрические кольца, состоящие из дискретных микродефектов. Наблюдаемые макрокартины распределения «свирл-дефектов» (рис. 1, а) обусловлены присутствием, часто одновременно, двух видов микродефектов, названных А- и В-кластерами, которые отличаются по размерам, плотности и прост-

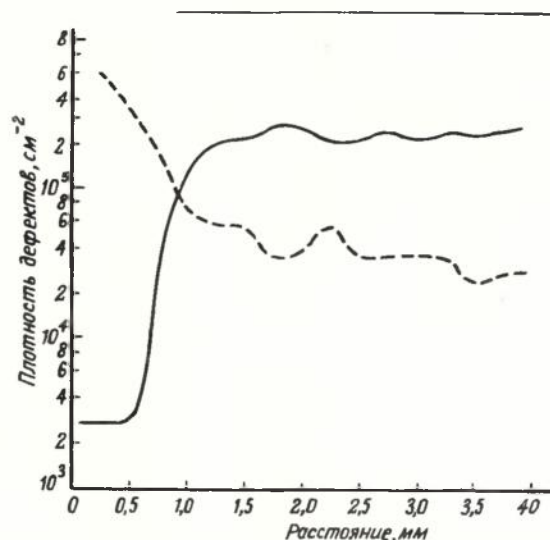
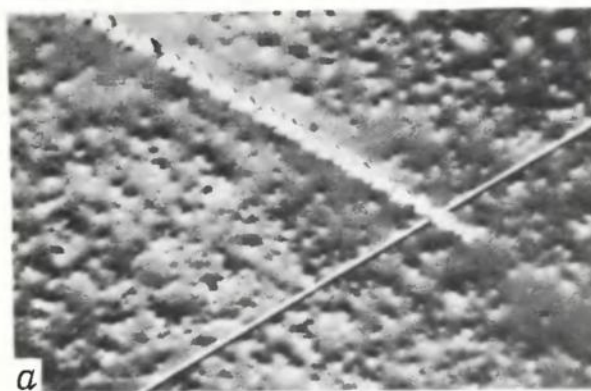


Рис. 2. Взаимосвязь распределения А- (сплошная линия) и В-кластеров (штриховая линия) вдоль диаметра пластины



а



б

Рис. 3. Обоеднение структуры микродефектами вблизи естественных (а) и искусственно введенных (б) локальных механических повреждений

ранственному распределению. Первые из них (рис. 1, а) после избирательного травления представляют собой крупные бугорки различных размеров (А-кластеры), а вторые — мелкие ямки травления (В-кластеры) приблизительно одинаковых размеров. Размер бугорков зависит от продолжительности травления и глубины залегания дефекта. Различие в размерах бугорков характеризует объемное распределение отдельных микродефектов. По мере увеличения времени травления на местах бугорков в области «свирл-дефектов» формируется полоса ямок травления, а рядом появляется полоса новых бугорков (рис. 1, б). Характер травления микродефектов (А-кластеров) в области «свирл-дефектов» весьма схож с характером травления дислокаций, деориентированных быстродиффундирующими примесями.

Исследование распределения микродефектов, выявляемых в виде бугорков и ямок травления, показывает, что у края пластины плотность бугорков минимальна, а мелких ямок максимальна (рис. 2). По мере удаления от края пластины плотность ямок уменьшается, а бугорков — увеличивается. Согласно введенным кривым, мелкие микродефекты геттерируются крупными. Однако распределение ямок нельзя связывать с распределением конденсатов собственных дефектов кремния, так как поверхность служит для них стоком при росте кристалла.

Микродефекты геттерируются также как естественными (рис. 3, а), так и искусственно введенными локальными механическими повреждениями (рис. 3, б). Искусственные механические повреждения в виде ориентированных царапин на поверхности пластин и отжиг при высоких температурах приводят к появлению области обеднения мелкими ямками травления вблизи ориентированных царапин. Размер области обеднения при известной температуре и времени отжига позволяет получить ориентировочные оценки коэффициента диффузии точечных дефектов, ответственных за образование микродефектов, выявляемых в виде мелких ямок.

Так, при температуре 1150°C коэффициент диффузии равен примерно $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, что соответствует коэффициенту диффузии таких примесей, как медь или железо, которые, несмотря на их значительные ионные и ковалентные радиусы, обладают большой диффузионной подвижностью. Значительная величина ковалентных радиусов меди и железа приводит к большой величине энергии взаимодействия этих примесей с дислокациями ($0,28 \text{ эВ}$ для меди и $0,23 \text{ эВ}$ для железа), уменьшая упругую энергию деформации последних на величину энергии связи, а следовательно, и степень выявляемости дислокаций. В зависимости от содержания примеси на дислокации меняется характер выявления дислокаций (см. рис. 3, в). Например, лидирующие дислокации в линиях скольжения, генерируемые царапинами, выявляются в виде бугорков, тогда как дислокации непосредственно в линиях скольжения — в виде ямок травления.

Исследование примесной неоднородности в продольных срезах методом рентгеновской топографии по Лангу показало наличие на рентгенограммах характерного конт-

раста полос. Появление контраста полос, воспроизводящего форму фронта кристаллизации, для слаболегированных фосфором или бором кристаллов кремния не может быть связано с неоднородностями легирования или с наличием кислорода, так как эффективный коэффициент распределения K_0 этих примесей незначительно отличается от единицы (соответственно 0,35; 0,8 и 1,25), и эти примеси не склонны сегрегировать в примесных полосах. Вероятнее всего, такими примесями могут явиться углерод ($K_0 = 0,005$), а также медь или железо, эффективные коэффициенты распределения которых существенно меньше единицы ($K_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ и $K_0 = 8 \cdot 10^{-6}$, соответственно). Распределение микродефектов в продольных срезах $\{110\}$ соответствует примесной неоднородности, и может быть усилено термообработкой. При травлении «свирл-дефекты» обнаруживаются в виде скоплений отдельных микродефектов (см. рис. 1, в, г), тогда как примесная неоднородность — в виде полосчатого микрорельефа (рис. 4), что отражает различное состояние примеси в области микродефектов и в области примесной неоднородности. В первом случае примесь образует преципитаты, во втором — находится в состоянии твердого раствора.

На основе исследования генетической связи образования и исчезновения микродефектов в зависимости от условий роста [1–4], объемного распределения микродефектов, взаимодействия микродефектов друг с другом можно представить процесс образования «свирл-дефектов» в виде последовательных стадий: формирования примесных неоднородностей (при эффективном коэффициенте распределения примеси, значительно меньшем единицы); образования кластеров собственных точечных дефектов при понижении температуры кристалла до $\sim 1000^\circ\text{C}$; преципитации быстродиффундирующих примесей на имеющиеся центры деформации (кластеры) при более низких температурах; увеличения размеров кластеров по механизму повторной преципитации быстродиффундирующих примесей в области температур $700\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Можно считать, что микродефекты, составляющие «свирл-дефекты», представляют собой кластеры собственных точечных дефектов в виде петель межузельного типа [3].

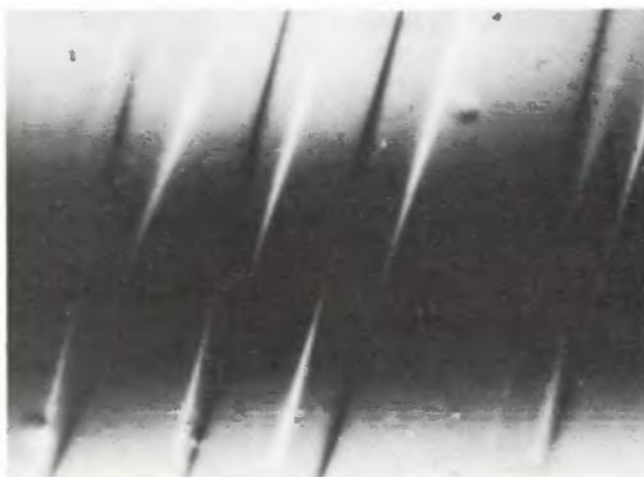


Рис. 4. Вид примесных неоднородностей в продольном сечении монокристалла

декорированных быстродиффундирующими примесями, а образование «свирл-дефектов» — результат синтеза примесных неоднородностей и кластеров точечных дефектов. В-кластеры, очевидно, являются мелкими преципитатами быстродиффундирующих примесей, период осцилляций в концентрации которых соответствует периоду примесных неоднородностей в кристалле. С этой точки зрения бездислокационные монокристаллы кремния большого диаметра правильнее считать макроскопически бездислокационными.

Для получения монокристаллов без «свирл-дефектов», по крайней мере с равномерным распределением А-кластеров, необходимо обеспечить [1-4]: наивысшую чистоту расплава, одногранный рост при условии, что грань {111} занимает всю границу раздела фаз кристалл-расплав; фронт кристаллизации, близкий к плоскому, оптимальные с точки зрения образования кластеров скорости роста и охлаждения кристалла.

При выращивании монокристаллов кремния достигнуты значительные успехи в области снижения плотности объемных микродефектов и повышения степени однородности их распределения [5]. Однако не решена важная проблема подавления их влияния на образование вторичных дефектов в процессе проведения окислительно-диффузионных операций и эпитаксиального наращивания [1,6,7]. Особенно это необходимо при создании «скрытого» диффузионного слоя, который ведет к неоднородному распределению эпитаксиальных дефектов упаковки над «скрытым» диффузионным слоем и вне его [8,9]. Как правило, за пределами «скрытого» диффузионного слоя плотность эпитаксиальных дефектов упаковки превышает 10^4 см⁻². Согласно данным, приведенным в работе [8], определено, что центрами зарождения эпитаксиальных дефектов упаковки служат плоские ко-

лонии преципитатов быстродиффундирующих примесей, а неоднородное распределение колоний связано с различной растворимостью быстродиффундирующих примесей в локальной диффузионной области и вне ее. Кроме того, ростовые микродефекты уже в исходном состоянии проявляют электрическую активность [10, 11], поэтому они наиболее опасны для МОП приборов, где активные элементы приборов располагаются в тонком приповерхностном слое подложки. Для биполярных приборов влияние ростовых микродефектов на электрические параметры приборов будет проявляться через качество эпитаксиального слоя.

Влияние ростовых микродефектов на качество диффузионно-эпитаксиальных структур изучалось на подложках кремния с контролируемым распределением этих микродефектов.

При термическом окислении подложек с характерным распределением ростовых микродефектов (А-кластеров) возникающие окислительные дефекты упаковки (ОДУ) распределены по поверхности пластины аналогично ростовым микродефектам. Однако в отличие от ОДУ, возникающих на локальных механических повреждениях, линейный размер их не постоянен, а изменяется в довольно широких пределах (рис. 5,а), составляя 5 ± 3 мкм. Это означает, что центры деформации, ответственные за возникновение ОДУ, находятся на разном удалении от поверхности, что согласуется с объемным распределением ростовых микродефектов, механизмами термического окисления кремния и возникновению ОДУ [2].

Не все ростовые микродефекты (А-кластеры) приводят к образованию ОДУ (0,8 от общего количества), а это означает, что среди наблюдаемых при избирательном травлении микродефектов существуют центры деформации,

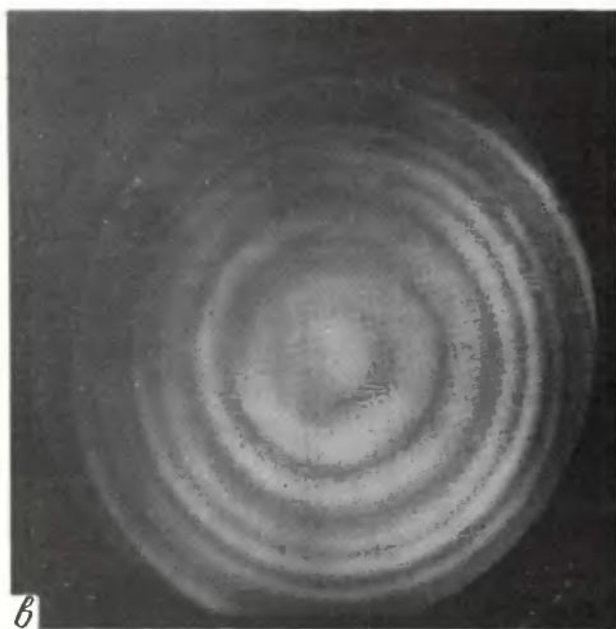
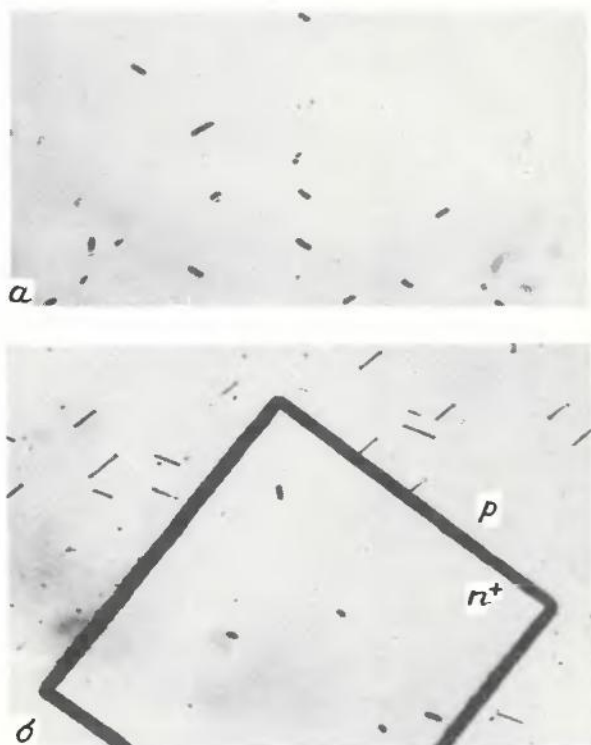


Рис. 5. Окислительные дефекты упаковки после термического окисления (а), локальной диффузии (б) и макрораспределение дефектов упаковки после локальной диффузии (в)

устойчивые к термическому окислению и не трансформирующиеся в ОДУ. Процесс локальной диффузии мышьяка приводит, с одной стороны, к увеличению линейных размеров дефектов упаковки, с другой — к уменьшению их плотности как для p -, так и для n -областей. Причем размеры и плотность линейных дефектов упаковки больше в p -области, чем в n -областях (рис. 5, д). Перераспределение рентгенодифракционного контраста между p - и n -областями делает макрокартину распределения линейных дефектов упаковки весьма четкой (рис. 5, в). Линейные размеры дефектов упаковки находятся в пределах от 6 до 48 мкм в p -области и от 4 до 22 мкм в n -областях, а плотность дефектов упаковки уменьшается в сравнении с плотностью ростовых микродефектов в соотношении примерно 0,1-0,5 для p -области и 0,05-0,1 для n -локальных диффузионных областей, т.е. в процессе локальной диффузии мышьяка происходит аннигиляция дефектов упаковки наименьших размеров и она сильнее проявляется для n -областей.

Процесс аннигиляции дефектов упаковки связан, с одной стороны, с тем, что диффузионный отжиг проводится под слоем окисла, с другой — с внутренним геттерированием быстродиффундирующих примесей n -слоем [11]. При этом равновесная концентрация быстродиффундирующей примеси в n -областях меняется в процессе локальной диффузии мышьяка, что в свою очередь приводит к перераспределению примеси между микродефектом (центром зарождения дефектов упаковки) и матрицей, а также к подавлению влияния микродефекта. Механизм подавления образования дефектов упаковки во многом аналогичен механизму аннигиляции колоний преципитатов быстродиффундирующих примесей при локальной диффузии мышьяка [8]. Следовательно, быстродиффундирующие примеси участвуют не только в образовании микродефектов в монокристаллах, но и в образовании, росте и аннигиляции дефектов упаковки при термическом окислении и локальной диффузии.

Исследование эпитаксиальных слоев кремния, выращенных на подложках с неоднородным распределением микродефектов в виде «свирл-дефектов» в технологическом

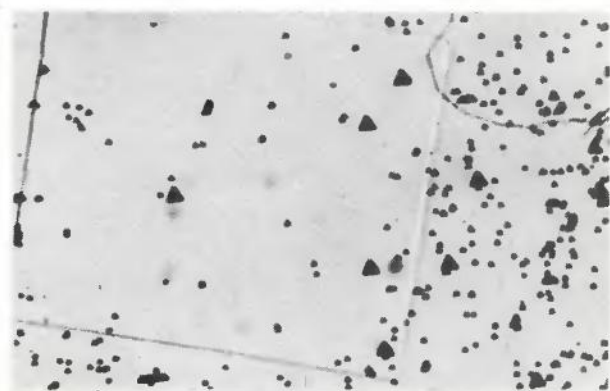


Рис. 6. Дефекты упаковки и дислокации в эпитаксиальных слоях, выращенных на подложках с локальными диффузионными слоями

процессе получения эпитаксиальных структур со скрытыми диффузионными слоями мышьяка показало, что наряду с традиционными наблюдаемыми дефектами эпитаксиальных слоев (тетраздрическими дефектами упаковки и дислокациями) обнаруживаются также линейные дефекты упаковки и дислокационные полупетли. Они появляются как над p -областью, так и над n -областями (рис. 6). Макрораспределение линейных дефектов упаковки и дислокационных полупетель неоднородно и соответствует макро-распределению микродефектов и «свирл-дефектов» в подложках, и плотность их выше над p -областью, чем над n -слоями. В целом плотность дефектов над p -областью на порядок ниже, чем плотность ростовых микродефектов (А-кластеров) в подложке, а над n -областями ниже на два порядка. Таким образом, эффект внутреннего геттерирования n -локальными диффузионными слоями сохраняется и на операции эпитаксиального наращивания, а это позволяет, лишь незначительно варьируя режимы диффузии (полную концентрацию примеси, атомный радиус элементарно активной или амфотерной примеси), получать эпитаксиальные слои с минимальной плотностью дефектов упаковки над n -областями, где формируются активные элементы приборов.

Исследования показали, что по мере увеличения числа термических операций плотность дефектов упаковки уменьшается, но, с другой стороны, на стадии эпитаксиального наращивания наблюдается катастрофическое увеличение плотности дислокаций в виде дислокационных полупетель. При последнем исследовании пластин рентгенопографическим методом Ланга наблюдалось, что наиболее интенсивная генерация линий скольжения происходит на стадии эпитаксии. Это позволяет предположить, что именно на этой операции в пластинах возникают максимальные термические градиенты, которые вызывают термоупругие напряжения, а под их действием даже слабые центры деформации становятся источниками возникновения петель дислокаций. Возможно, что такими центрами деформаций могут служить преципитаты быстродиффундирующих примесей, по отношению к которым также наблюдается эффект внутреннего геттерирования локальными диффузионными слоями.

Таким образом, чтобы предотвратить образование дислокаций периферийными и объемными источниками генерации дислокаций, рекомендуется проводить процесс эпитаксиального наращивания в условиях минимальных градиентов. Кроме того, возможность подавления влияния микродефектов должна быть совмещена с непосредственным процессом получения диффузионно-эпитаксиальных структур, начиная с процесса роста монокристалла и включая операции механической и термических обработок.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Cock A.J.R. Microdefects in Dislocation-free Silicon Crystals. — Philips Res. Rep. Suppl., 1973, N 1, p. 1-103.
2. Hu S.M. Defects in Silicon Wafers. — J. Vac. Sci. Technol., 1977, v. 14, N 1, p. 17-31.

3. Foll H., Gosele U., Kolbesen B.O. The Formation of Swirl Defects in Silicon by Agglomeration of Self-Interstitial. — J. Crystal Growth, 1977, v. 40, N 1, p. 90–108.
4. Ростовые дефекты в полупроводниковых кристаллах / А.Н. Бузынин, Н.И. Блещан, Ю.Н. Кузнецов, Н.Н. Шефталъ — В сб.: Рост кристаллов, т. 13. — М.: Наука, 1980.
5. De Kock A.J.R. Point Defect Condensation in Dislocation-free Silicon Crystals. — Semiconductor Silicon 1977, ed. by H.R. Huffand, E. Sirtl, Princeton, N.Y. 1977, p. 508–520.
6. Pomerantz D.J. Effect of Grown-In and Process-Induced Defects in Single Crystal Silicon. — J. Electrochem. Soc. 1972, v. 119, N 2, p. 255–265.
7. Ravi K.V. Crystallographic Defects in Epitaxial Silicon Films. Thin Solid Films, 1976, v. 31, N 1, p. 171–183.
8. Преципитация углерода и меди в кремнии при его диффузионно-термических обработках / С.С. Горелик, А.Ю. Малинин, Ю.М. Литвинов и др. — В сб.: Твердые растворы элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений. — М.: Металлургия, 1974, с. 16–33.
9. Rozgonyi G.A., Deysher R.P., Pearce C.W. The Identification, Annihilation and Suppression of Nucleation Sites Responsible for Silicon Epitaxial Stacking Faults. — J. Electrochem. Soc., 1976, 123, N 12, p. 1910–1915.
10. De Kock A.J.R., Ferris S.D., Kimerling L.C., Leamy H.J. SEM Observation of Dopant Striat in Silicon. — J. Appl. Phys., 1977, v. 48, N 1, p. 301–307.
11. Исследование электрически активных дефектов в пластинах кремния с помощью РЭМ / Н.М. Карелин, С.И. Кусакин, Ю.М. Литвинов и др. — Микроэлектроника, 1980, т. 9, № 1, с. 48–53.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.793.16:546.28

В.П. Попов, В.И. Прилипко, В.А. Тверсков

ПОВЫШЕНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ТОЛЩИНЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ВЫСОКОПРОИЗВОДИ- ТЕЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВКАХ

Получение однородных эпитаксиальных слоев кремния в реакторах горизонтального типа может быть достигнуто путем повышения линейной скорости газового потока, а в реакторах вертикального типа — уменьшением диаметра газовых струй, боковым вводом компонентов парогазовой смеси, снижением общего давления.

Обеспечение однородности свойств эпитаксиальных слоев приобретает особую остроту при использовании высокопроизводительного технологического оборудования, для которого характерно (и наиболее трудно устранимо) обеднение парогазовой смеси по кремнийсодержащему компоненту, возрастающее в направлении движения газового потока. Приемом, позволяющим получить постоян-

ную скорость роста эпитаксиального слоя в условиях обеднения парогазовой смеси, является интенсификация массопереноса, достигаемая путем последовательного ускорения газового потока. Этот прием используется для оптимизации газодинамического режима в кварцевых реакторах горизонтального типа, имеющих прямоугольное сечение, в которых ускорение потока парогазовой смеси обеспечивается за счет наклона подложкодержателя по отношению к газовому потоку. В установках с реакторами горизонтального типа, используемых для получения эпитаксиальных структур большого диаметра (100–150 мм), наличие неподвижного подложкодержателя осложняет равномерное распределение потока парогазовой смеси в поперечном сечении реактора. Этот недостаток конструкции может быть компенсирован благодаря введению специального устройства — рассекателя.

Последовательное ускорение потока парогазовой смеси с целью получения однородных эпитаксиальных слоев в вертикальных металлических реакторах большой производительности не дает желаемых результатов, так как для достижения необходимого ускорения газового потока приходится сокращать расстояние между поверхностью подложкодержателя и холодной стенкой реактора, что создает высокие градиенты температуры, отрицательно сказывающиеся на однородности легирования наращиваемых слоев. Поэтому для реактора вертикального типа целесообразней применять подложкодержатель с малым углом наклона граней, который выполнял бы лишь функцию крепления пластин за счет прижатия их к нагреваемой поверхности силой тяжести. Свободное сечение такого реактора практически постоянно по высоте и представляет собой прослойку, заполненную газовой средой. Такая прослойка способна обеспечить постоянство массового потока через нее в поперечном направлении при условии, что осаждаемое вещество равномерно распределено по высоте реактора и температура подложкодержателя одинакова во всех точках. При этом циркуляционные токи в прослойке, обусловленные свободной конвекцией, интенсифицируют массоперенос, не нарушая постоянства газового потока, который для любого сечения реактора может быть рассчитан по уравнению стационарного процесса диффузии:

$$I = D_{\text{э}} \cdot (C_0 - C_{\text{пов}}),$$

где $D_{\text{э}}$ — эффективный коэффициент диффузии;
 $C_0, C_{\text{пов}}$ — исходная концентрация осаждаемого компонента и его концентрация на поверхности подложки соответственно.

Воспользовавшись аналогией тепло- и массопереноса, эффективный коэффициент диффузии может быть определен как

$$D_g = 0,18 D (Gr \cdot Pr_d)^{1/4},$$

где D — коэффициент диффузии осаждаемого компонента в парогазовой смеси, отнесенный к средней температуре прослойки; Gr — критерий Грасгофа, включающий в качестве линейного размера ширину прослойки; Pr_d — диффузионный критерий Прандтля.

Таким образом, однородность толщины эпитаксиальных слоев может быть достигнута как за счет последовательного ускорения течения парогазовой смеси в реакторе, так и реализацией свойства газовой прослойки обеспечивать постоянство массового потока через нее при подводе осаждаемого компонента в поперечном направлении. Следует отметить, что указанное свойство прослойки не связано с обеднением газового потока по осаждаемому веществу, в силу чего постоянство массового потока должно иметь место для любого из компонентов парогазовой смеси независимо от его молекулярного веса. Благодаря этому можно рассчитывать не только на получение данным способом однородных по толщине эпитаксиальных слоев, но и на постоянную концентрацию в них легирующей добавки и однородность газового предэпитаксиального травления пластин, что особенно важно для технологии сложных эпитаксиальных структур.

Равномерного распределения кремнийсодержащего компонента по высоте свободного сечения в реакторе вертикального типа обычно достигают струйной подачей парогазовой смеси через инжекторы с диаметром отверстия 3–4 мм. Скорость истечения газовых струй при этом составляет 50–80 м/с. Но струйная подача газовой смеси, как и другие способы распределения кремнийсодержащего компонента в свободном сечении реактора, вносит возмущение в рассмотренную выше идеальную модель газовой прослойки. Это, а также необходимость учета возможного возникновения газодинамической неустойчивости при вращении подложкодержателя и наличии теплопередачи от подложкодержателя к газовому потоку требуют оптимизации технологического процесса в вертикальном реакторе: выбора условий, при которых указанные возмущения сводятся к минимуму.

Реально достижимый в настоящее время разброс скорости роста эпитаксиальных слоев кремния в реакторах вертикального типа составляет 5–10%. Дальнейшее повышение однородности электрофизических параметров может быть достигнуто путем повышения точности поддержания температуры подложкодержателя и расходов исходных компонентов парогазовой смеси.

Тенденция современной эпитаксиальной технологии кремния к увеличению диаметра пластин и объема их загрузки в реактор требует соответствующих конструктивных изменений в технологическом оборудовании. В этой связи описанные выше приемы достижения постоянства скорости массопереноса могут служить руководством к изменению технологического процесса. Так, например, поскольку при увеличении длины горизонтального реактора сокращается диапазон возможных изменений угла наклона подложкодержателя, то реальным способом поддержания постоянства скорости роста эпитаксиального слоя является снижение обеднения парогазовой смеси по кремнийсодержащему компоненту за счет повышения линейной скорости газового потока. При увеличении размеров реактора вертикального типа задача оптимизации технологического процесса сводится к равномерному распределению концентрации кремнийсодержащего компонента на большем протяжении свободного сечения. Для ее решения в зависимости от конкретных условий могут быть предложены различные способы: уменьшение диаметра газовых струй, боковой ввод компонентов парогазовой смеси, снижение общего давления в реакторе с целью увеличения линейной скорости газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплпередаче. — М. — Л.: Машгиз, 1958.
2. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Машгиз, 1957.
3. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. — М.: Наука, 1969.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.793.162:546.28

А. Ф. Волков, Н. С. Папков, С. В. Петров

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФОТОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ

Явление искажения и смещения фотолитографического рельефа при эпитаксии кремния — один из факторов, ограничивающих плотность монтажа ИМС. Его влияние существенно уменьшается выбором ориентации подложки и режима эпитаксии, а также созданием специальных несмещающихся фигур.

В настоящее время большинство кремниевых ИС изготавливается на основе эпитаксиальных структур со скрытыми диффузионными n^+ - или

p^+ -слоями (ЭСС). В эпитаксиальном слое элементы биполярных микросхем изолируются p - n переходами, проходящими по границам диффузионных разделительных дорожек. Такие микросхемы изготавливаются путем последовательных технологических операций формирования диффузионных слоев, маски для которых должны совмещаться с положением скрытого слоя. В качестве ориентиров для совмещения технологических слоев используются рельефные фигуры — плоскодонные поверхностные углубления, окруженные ступенями высотой h от 0,1 до 0,3 мкм. Проблема устойчивости этих фигур возникает при наращивании на подложку эпитаксиального слоя, когда ступени перемещаются и изменяют свой наклон. В результате центры рельефных фигур смещаются, их контуры искажаются, а сами ступени увеличиваются в ширине (рис. 1). Совмещение маски для разделительной диффузии со скрытым слоем по таким рельефным фигурам приводит к сокращению в одном из направлений расстояния между областями n^+ и p^+ или даже их пересечению.

Возникающее при эпитаксии смещение фигур учитывается при проектировании топологии ИС соответствующими допусками, выражаемыми в долях толщины d эпитаксиального слоя. С увеличением степени интеграции ИС растут требования на допусковую величину смещения рельефа. Если десять лет назад, когда линейные размеры элементов составляли $5-8d$, допуск на смещение $W_d \approx 1,5d$ считался приемлемым, то в настоящее время при размерах элементов $(1-3)d$ допуск не должен превышать $(0,5-1d)$. Поэтому уменьшение смещения и размытия рельефа при эпитаксии является одним из важных направлений совершенствования технологии производства кремниевых ЭСС.

Механизм смещения и размытия ступеней. Рассмотрим ступень на подложке, разориентированной относительно плоскости плотной упаковки кристалла, например (111), на угол θ . Экспериментально установлены два этапа ее эволюции с ростом толщины эпитаксиального слоя (рис. 2):

- после нарастания слоя толщиной $d_0 \approx h$ ступень ограничена плотноупакованной гранью. Ее ширина становится $l = h / \tan \theta$. На эту же величину перемещается и ее верхнее ребро $S_0 = l$;

- при $d \gg h$ ступень наклонена к плоскости плотной упаковки на угол θ_c , который слабо меняется с ростом толщины d . Перемещение верхнего ребра ступени почти линейно возрастает с увеличением толщины эпитаксиального слоя (рис. 3) [1].

В случае разориентаций подложек на малые углы ($\theta < 10^\circ$) перемещение S и размытие l ступени описываются простыми соотношениями:

$$l \approx 57,3 h / (\theta - \theta_c), \quad (1)$$

$$S \approx S_0 + 57,3 (d - d_0) [1 - V(\theta_c) / V(\theta)] / (\theta - \theta_c). \quad (2)$$

в которых угол θ_c связан с углом разориентации θ приближенным эмпирическим соотношением

$\theta_c \approx k\theta$ (для подложек, разориентированных относительно плоскости (111), коэффициент $k = 0,3 \pm 0,5$). При изотропном росте, когда скорость роста V не зависит от ориентации, отношение $V(\theta_c) / V(\theta) = 1$ и согласно соотношению (2)

ступень не должна перемещаться, так как при изотропном росте она не ограничена. Фактически наблюдаемое перемещение ступеней при эпитаксии кремния в хлоридном процессе указывает на его анизотропный рост. Поэтому практический интерес представляет исследование анизотропии скорости роста кремния в окрестности плотноупакованных граней. Экспериментальные результаты такого исследования в окрестности грани (111) для различных режимов хлоридной эпитаксии [2, 3] приведены на рис. 4. Зависимости $V(\theta)$, построенные в виде отношения $V(\theta) / V_0$ (где V_0 — константа, равная скорости роста грани, разориентированной относительно (111) на угол $|\theta| = 6^\circ$) имеют глу-

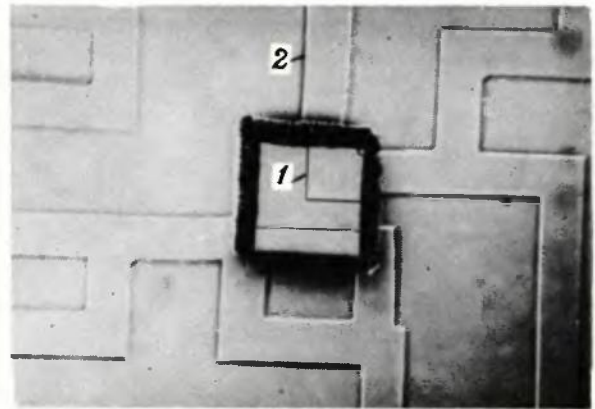


Рис. 1. Взаимное положение рельефа на подложке (1) и на поверхности эпитаксиального слоя (2), наблюдаемое с помощью локальной маски из SiO_2 ($\times 40$)

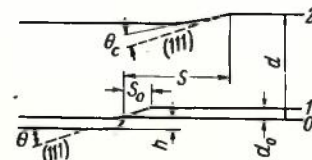


Рис. 2. Профили поверхности со ступенью в последовательные моменты времени в процессе кристаллизации: 0 — исходная поверхность; 1 — поверхность после нарастания слоя толщиной $d_0 \approx h$; 2 — поверхность после нарастания слоя толщиной $d \gg h$

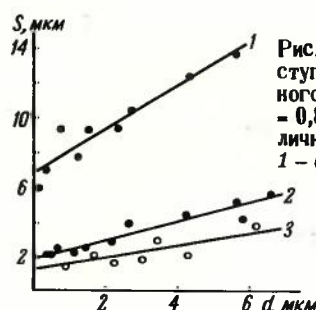


Рис. 3. Зависимость перемещения ступени от толщины эпитаксиального слоя при $T = 1220^\circ\text{C}$, $C = 0,8$ моль%, $h = 0,17$ мкм при различной разориентации подложки: 1 — $\theta = 1^\circ 35'$; 2 — $\theta = 5^\circ$; 3 — $\theta = 8^\circ$

бокий минимум при $|\theta| \leq 1^\circ$, почти линейное возрастание при $\theta \gg 1^\circ$ и практически постоянны при $\theta \leq -1^\circ$. Отношение $V(\theta_c)/V(\theta)$ (угол $\theta_c \approx 0,3 \theta$) зависит от наклона кривой $V(\theta)/V_0$ к оси θ , т.е. от режима эпитаксии: чем больше этот наклон, тем меньше отношение $V(\theta_c)/V(\theta)$ и тем больше перемещение ступени. Наклон кривой $V(\theta)/V_0$ уменьшается с увеличением температуры процесса и уменьшением концентрации SiCl_4 в исходной смеси. Влияние последнего параметра на анизотропию скорости роста осуществляется через отношение Cl/H в системе, которое уменьшается с уменьшением концентрации SiCl_4 [2].

На наклон кривых $V(\theta)/V_0$ влияет также направление разориентации от плоскости плотной упаковки. Как видно из рис. 4, для разориентаций в сторону (110) этот наклон больше, чем для разориентаций в сторону (001), а соответственно должно быть больше и перемещение ступеней.

Несмотря на малую величину разности $1 - V(\theta_c)/V(\theta) \leq 0,1$ (см. рис. 4), относительное смещение ступени δ/d при малых углах разориентации ($\theta \leq 1^\circ$) может достигать согласно соотношению (2) больших значений. С увеличением угла разориентации θ смещение ступени уменьшается.

Таким образом, относительное перемещение и размытие ступени зависят от шести параметров: индекса плотноупакованной грани, относительно которой разориентируется подложка; направления и угла θ разориентации подложки относительно этой грани; высоты ступени h ; температуры эпитаксии T и отношения Cl/H в системе. Смещение центра прямоугольной фигуры и искажение ее формы, снижающие точность совмещения, зависят от перемещения всех четырех ее сторон. При симметричном перемещении противоположных сторон центр фигуры не смещается. Поэтому при выборе индекса плотноупакованной грани необходимо принимать во внимание симметрию ее кристаллической решетки. Наиболее высокой симметрией обладают плотноупакованные грани (111), (001) и (110).

Вместе с тем непосредственному использованию граней (111) и (110) для эпитаксии препятствуют два обстоятельства: большое отношение тангенциальной скорости перемещения ступеней к нормальной скорости роста этих граней, составляющее $\approx 10^3$ [4], и образование на этих гранях вицинальных холмиков роста [5]. Поэтому подложки разориентируют относительно плотноупако-

ванной грани на несколько градусов, снижая тем самым перемещение ступеней. Однако при этом теряется высокая симметрия, присущая плотноупакованной грани.

После эпитаксии исходный рельеф на подложке закрыт наростным слоем, и его положение можно определить несколькими методами. Наибольшее распространение получил метод шарового или косого шлифа, в котором ступень на подложке отождествляется с границей скрытого слоя [6, 7]. Более точным является метод, в котором ступень на подложке выявляется с помощью островка маски SiO_2 , наносимой на подложку перед эпитаксией (см., например, рис. 1) [1]. Используются также способы определения исходного положения ступеней с помощью дефектов упаковки [8].

Устойчивость рельефа в окрестности грани (111) и (110). Искажения и смещения рельефных фигур на поверхностях кремния, отклоненных от (110) в сторону ближайших плоскостей (111) и (100), аналогичны искажениям и смещениям для поверхностей, отклоненных от (111) соответственно к (110) и (001). Поэтому ограничимся рассмотрением устойчивости рельефа лишь в окрестности грани (111).

Только для двух направлений разориентации относительно (111) — в сторону ближайших плоскостей (110) — направление $[1\bar{1}2]$ и (001) — направление $[11\bar{2}]$ сохраняется, по крайней мере, одна плоскость зеркальной симметрии (110). Соответственно симметрично перемещается пара сторон прямоугольной фигуры, параллельных этой плоскости. Другая пара сторон перемещается несимметрично, вызывая смещение центра фигуры в том же направлении, в котором разориентирована подложка. Так как зависимость скорости роста от угла θ при $|\theta| > 2^\circ$ в направлении $[\bar{1}\bar{1}2]$ слабее, чем в направлении $[11\bar{2}]$ (см. рис. 4), то перемещение ступеней в направлении $[\bar{1}\bar{1}2]$ должны быть меньше. Однако на этом направлении велико искажение формы рельефных фигур, вызванное большой разницей в перемещениях ступеней, параллельных и перпендикулярных указанному направлению [6]. Поэтому при изготовлении ЭСС предпочтение отдается направлению $[11\bar{2}]$, где слабы как искажения фигур (даже при низких температурах), так и размытие ступеней, образующих контур фигуры. Смещение центра фигуры $W = (S_1 + S_2)/2$, определяемое перемещениями S_1 и S_2 ее противоположных сторон, происходит только в направлении $[11\bar{2}]$. Снижение этого смещения является главным условием получения ЭСС с устойчивым рельефом, когда подложки ориентированы вблизи (111).

Смещение рельефа уменьшают в основном путем увеличения угла разориентации θ подложки (рис. 5, а). Однако это увеличение ограничено величиной $\theta_{\text{п}} \leq 57,3 \sqrt{2\delta D/D}$ (где D и δD — диаметр подложки и допуск на него). Для подложек диаметром $D = 60$ мм и $\delta D = 0,5$ мм величина $\theta_{\text{п}}$ составляет $\approx 8^\circ$. При больших углах разориентации

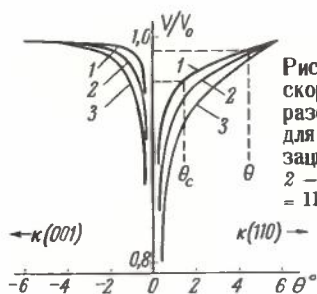


Рис. 4. Зависимости относительной скорости роста кремния от угла разориентации θ относительно (111) для различных режимов кристаллизации: 1 — $T = 1190^\circ\text{C}$, $C = 0,5$ моль %; 2 — $T = 1190^\circ\text{C}$, $C = 0,8$ моль %; 3 — $T = 1160^\circ\text{C}$, $C = 0,8$ моль % [2]

нарушаются требования к геометрии подложки, а также резко возрастают расходы кремния вследствие краевых клиньев.

Возможность уменьшения смещения ступеней путем увеличения температуры эпитаксии (рис. 5, б) также ограничена одновременным возрастанием диффузионного размытия скрытого слоя, ухудшающим стабильность электрофизических параметров структур.

Существует ограничение и на высоту ступени h , с уменьшением которой уменьшается размытие рельефа. При $h < 0,1$ мкм контраст изображения ступеней в оптических микроскопах без современных средств усиления (например, интерференционный контраст по Номарскому) недостаточен для совмещения масок по рельефным фигурам, поэтому в настоящее время обычно используются ступени высотой $h = 0,1 \div 0,15$ мкм.

Наиболее технологичным параметром воздействия на смещение и размытие ступеней является отношение Cl/H в системе (рис. 5, в). Смещение уменьшается пропорционально уменьшению концентрации хлорсодержащего компонента в исходной смеси, например $SiCl_4$. Однако при этом снижается скорость роста, а следовательно, и производительность технологического процесса. При необходимости поддерживать высокую скорость роста ($V \approx 1$ мкм/мин для толстослойных структур) в исходную смесь с малой концентрацией $SiCl_4$ надо добавлять силан SiH_4 . Аналогичный результат получается при использовании исходного компонента с меньшим содержанием Cl , например, $SiHCl_3$ или SiH_2Cl_2 . Использование чистого силана, при котором ожидается наименьшее смещение рельефа, ограничено из-за его газозафазного разложения в широком диапазоне температур и концентраций [10].

Данные рис. 5 относятся к смещению центра прямоугольной рельефной фигуры, одна пара противоположных сторон которой параллельна направлению разориентации [112]. Если прямоугольник парой своих сторон образует с направлением [112] угол 45° , смещение его центра в направлении [112] почти не изменится. Однако проекции этого смещения на направления сторон прямоугольника уменьшаются в $\sqrt{2}$ раз. Поскольку при проектировании ИС допуск на смещение делается одинаковым для обеих сторон прямоугольника, ориентация фигур под углом 45° к направлению [112] (или плоскости (110)) является дополнительным фактором, уменьшающим смещение. Эта ориентация на подложках обозначается базовым срезом.

Из ступеней, образующих с направлением [112] разные углы, наиболее размыта та, которая ограничена плоскостью (111). Ее ширина, определяемая соотношением (1), колеблется в интервале 4–1,5 мкм для углов θ соответственно 3–10° при $h = 0,15$ мкм. Ширина ступеней других ориентаций всегда меньше этой величины.

Устойчивость рельефа в окрестности (001) и других граней. Грань (001), обладая двумя взаимно перпендикулярными плоскостями симметрии,

имеет преимущество перед гранями (111) и (110) как с точки зрения симметрии перемещения сторон прямоугольной фигуры, так и условий скрайбирования и разделения пластин кремния на кристаллы по плоскостям спайности (111). Несмотря на заметную анизотропию скорости роста кремния в окрестности (001) [5], скорость роста самой грани (001) вследствие ее микрошероховатости отлична от нуля, и рельеф на ней сохраняется. Однако его размытие велико даже при высоких температурах ($T > 1200^\circ C$). Так, при высоте ступени $h = 0,05$ мкм ее ширина $l \approx 20$ мкм, если $T = 1210^\circ C$, и $l \approx 10$ мкм, если $T = 1240^\circ C$ [7]. Не дает заметного улучшения и разориентация поверхности подложек от (001). При $\theta = 9^\circ$ размытие снижается до $l = 5\text{--}8$ мкм при тех же температурах. Центр фигуры при толщине слоя $d \approx 14$ мкм смещается до 10 мкм [7]. Таким образом, ориентации подложки в окрестности грани (001) не дают заметных преимуществ по величине смещения рельефа, а по величине размытия значительно уступают ориентациям вблизи граней (111) и (110). Поэтому, несмотря на хорошие условия для скрайбирования, подложки с ориентациями (001) не находят пока широкого применения.

Детальные исследования устойчивости рельефа поверхностей кремния в окрестности сингулярных граней (111), (100) и (110) вызваны серийным выпуском монокристаллов именно этих ориентаций. Если выбирать поверхности вдали от этих граней, где возможны участки практически изотропного роста, то на них не должны наблюдаться заметные смещения рельефа. Анализ зависимостей $V(\theta)$ в широких интервалах углов θ показал на существо-

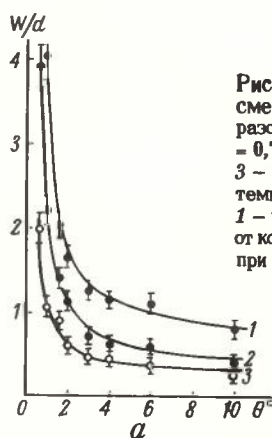
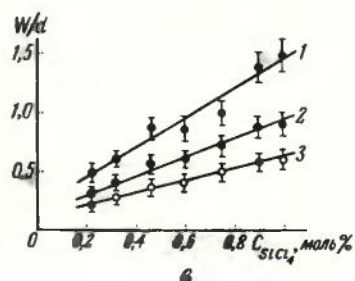
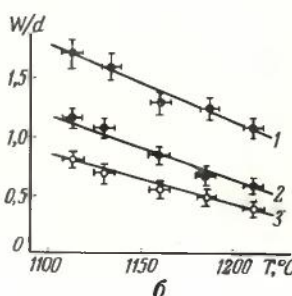


Рис. 5. Зависимость относительного смещения центра фигуры: а — от угла разориентации (1 — при $T = 1120^\circ C$ и $C = 0,7$ моль %; 2 — $T = 1190^\circ C$, $C = 0,7$ моль %; 3 — $T = 1190^\circ C$, $C = 0,3$ моль %); б — от температуры эпитаксии ($C = 0,7$ моль %; 1 — при $\theta = 2^\circ$; 2 — $\theta = 4^\circ$; 3 — $\theta = 10^\circ$); в — от концентрации $SiCl_4$ ($T = 1190^\circ C$; 1 — при $\theta = 2^\circ$; 2 — $\theta = 4^\circ$; 3 — $\theta = 10^\circ$)



вание таких участков в окрестности поверхностей с индексами (115) [5] и (013), (012) [9]. Поскольку раскраивать на пластины с этими индексами выпускаемые серийно монокристаллы кремния нерационально из-за больших отходов с торцов и большой эллиптичности пластин, целесообразно организовать выращивание монокристаллов с указанными ориентациями. Кроме того, при выращивании таких монокристаллов естественная микрошероховатость поверхности должна снизить скорость движения монокристаллических слоев и тем самым создать условия для однонаправленного и стационарного их движения, как это имеет место при внецентрическом выращивании монокристаллов.

Перспективы комплексного решения проблемы снижения смещения рельефа. Понимание механизма явления смещения и размытия рельефа позволяет существенно снизить лишь его нежелательные последствия. При этом приходится жертвовать другими параметрами эпитаксиальной структуры, важными с точки зрения производительности всего процесса изготовления ИС. Например, наиболее выгодные для устойчивого рельефа поверхности ориентации подложек не соответствуют рациональным кристаллографическим ориентациям, а это ухудшает условия скрайбирования и разделения пластин на кристаллы. Высокие температуры эпитаксии, при которых рельеф поверхности воспроизводится наиболее устойчиво, приводят к сильному размытию границ скрытых диффузионных слоев и т.д. Все это побуждает искать средства для достижения устойчивого рельефа, которые не ухудшали бы другие параметры технологического процесса изготовления ИС.

Таким, наиболее перспективным в настоящее время средством представляется частичное маскирование поверхности подложек перед эпитаксией. Другой возможностью создания ЭСС с устойчивым рельефом, согласно рекламным сообщениям [11], является уменьшение общего давления в системе с 10^2 до 10 Па. Снижение общего давления на порядок должно привести к образованию на поверхности кристалла более разреженных адсорбционных слоев, в частности адсорбированного атомарного хлора, а это, как и уменьшение отношения Cl/H в системе, должно приводить к снижению смещения ступеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.Н., Папков Н.С., Волков А.Ф. Влияние условий эпитаксии кремния на устойчивость фотолитографического рельефа. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, вып. 8, с. 73.
2. Чернов А.А., Папков Н.С. Анизотропия скорости и некоторые элементарные параметры роста граней кремния, близких к (111) в системе $Si-H-Cl$. — Кристаллография, т. 25, 1980, вып. 5, с. 1002.
3. Чернов А.А., Папков Н.С., Волков А.Ф. Феноменологическое определение анизотропии скорости роста граней кремния, слабо отклоненных от (111) в хлоридном процессе. — Кристаллография, 1980, т. 25, вып. 5, с. 997.
4. Nishizawa J., Shimbo M. Mechanism of crystal growth in $SiCl_4-H_2$ system. — J. Crystal Growth, 1974, vol. 24/25, p. 216.
5. Brekel C.H.J.v.d. Growth rate anisotropy and morphology of antiepitaxial silicon films from $SiCl_4$. — J. Crystal Growth, 1974, vol. 23, p. 259.

6. Drum C.M., Clark C.A. Geometrical depressions stability on epitaxial silicon surface (111) and (100) in growth process. — J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, p. 664.

7. Drum C.M., Clark C.A. Steps motion anisotropy and shift of edge of pattern in epitaxial growth process on silicon, near {100}. — J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, p. 1401.

8. Способ определения величины и смещения микрорельефа в эпитаксиальных структурах / Зотов В.В., Назарова Л.К., Сидоров А.И., Шевяков М.Е. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, вып. 7, с. 88.

9. Краснова Г.Ф., Пекарев А.И., Чистяков Ю.Д. Смещение микрорельефа в процессе автоэпитаксии Si. — Кристаллография, 1979, т. 24, вып. 2.

10. Кинетика роста автоэпитаксиальных слоев кремния в условиях газофазного разложения моносилана / Малинин А.Ю., Шачнев В.И., Афанасович В.Ф. и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1973, вып. 10, с. 27.

11. Epitax Rex slays the bipolar bears. — Electronic News, 1979, Sept. 17, 33 S.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 548.526

А. Ф. Волков, В. А. Крамер, В. К. Куценко,
В. В. Новиков, С. В. Петров

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР СО СКРЫТЫМ СЛОЕМ

Хорошо отработанные для изготовления скрытых слоев кремниевых эпитаксиальных структур методы диффузии мышьяка и сурьмы обеспечивают получение слоев с широким интервалом параметров: поверхностное сопротивление 8–80 Ом/кв. см, толщина 2,5–15 мкм.

В настоящее время в производстве интегральных полупроводниковых микросхем (ИМС) широко применяются кремниевые эпитаксиальные структуры со скрытым слоем (КЭСС) n^+ -типа. Одним из основных требований, предъявляемых к скрытому слою, является минимальное изменение геометрии локальных микрообластей скрытого слоя во время эпитаксиального наращивания и последующих диффузионных термообработок при изготовлении ИМС. Поэтому для легирования скрытого слоя применяют мышьяк и сурьму, имеющие минимальные скорости диффузии.

Поскольку мышьяк имеет более высокую предельную растворимость в кремнии ($2 \cdot 10^{21}$ ат/см³), чем сурьма ($6 \cdot 10^{21}$ ат/см³), его обычно используют для получения сравнительно низкоомных диффузионных слоев с $R_s = 8$ –25 Ом/кв. см, а сурь-

му — для получения диффузионных слоев с $R_s = 20\text{--}80$ Ом/кв. В последнее время проявляется тенденция получения скрытых слоев, легированных сурьмой, с R_s менее 20 Ом/кв. Это вызвано тем, что при легировании сурьмой менее выражен процесс автолегирования растущего эпитаксиального слоя примесью из диффузионного слоя. Однако получение низкоомных диффузионных слоев сурьмы сопряжено с определенными трудностями.

Использование же таких сравнительно медленно диффундирующих примесей, как мышьяк и сурьма, для формирования достаточно толстых (более 4 мкм) диффузионных n^+ -слоев КЭСС требует применения высокотемпературных и длительных термообработок, что порождает ряд серьезных технических проблем, которые рассмотрены ниже.

Диффузия мышьяка. Основным методом изготовления диффузионных слоев, легированных мышьяком, является ампульный метод диффузии [1], который имеет ряд преимуществ перед другими методами (например, по сравнению с диффузией из легированных стекол, получаемых различными способами, или диффузией методом открытой трубы с использованием окиси мышьяка или арсина): высокую производительность, широкий диапазон значений параметров диффузионного слоя, высокую однородность параметров диффузионного слоя в процессе (разброс поверхностного сопротивления и толщины не превышает $\pm 5\%$), относительную безопасность использования элементарного мышьяка в качестве источника диффузанта, отсутствие характерного для диффузии из легированных стекол явления локальной кристаллизации маскирующего окисного слоя [2].

Первую стадию диффузии проводят в запаянной кварцевой ампуле, вакуумированной до остаточного давления порядка $1 \cdot 10^{-3}$ Па, внутри которой размещают вплотную друг к другу в виде "пакета" пластины кремния и источник мышьяка (лигатура). В качестве последней используются пластины или порошок кремния, предварительно легированные мышьяком также методом ампульной диффузии. Загонка обычно осуществляется при температуре $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Управление параметрами диффузионного слоя регулируется путем изменения количества лигатуры и длительности термообработки ампулы.

Известно, что зависимость R_s от величины поверхностной концентрации N_s и толщины x_j диффузионного слоя для случая диффузии из бесконечного источника может быть представлена в виде:

$$R_s \approx \text{const}/N_s x_j = \text{const}/N_s \sqrt{t}, \quad (1)$$

где t — длительность процесса диффузии.

Величина N_s в первом приближении пропорциональна количеству лигатуры m . Тогда R_s должна пропорционально зависеть от $1/m$, что хорошо подтверждается экспериментальными данными (рис. 1). Толщина диффузионного слоя x_j практически не зависит от количества лигатуры (в исследованном интервале).

Величина R_s , как это следует из уравнения (1), является линейной функцией $1/\sqrt{t}$. Однако приведенные на рис. 2 экспериментальные зависимости имеют некоторое отклонение от этого закона в сторону возрастания поверхностного сопротивления с уменьшением длительности загонки, что можно объяснить влиянием переходных тепловых процессов нагрева ампулы во время диффузионного отжига и конечной скоростью поступления примеси из источника в свободный объем ампулы. Толщина диффузионного слоя, как видно из приведенной на рис. 3 экспериментальной зависимости, пропорциональна $\sqrt{t}$.

Вторая стадия диффузии мышьяка (разгонка) осуществляется методом открытой трубы в окис-

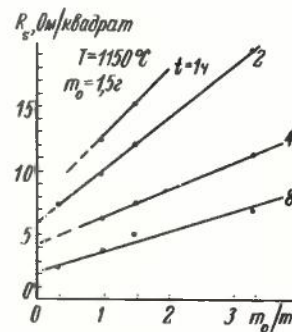


Рис. 1. Зависимость поверхностного сопротивления диффузионного слоя от количества лигатуры при ампульной диффузии мышьяка

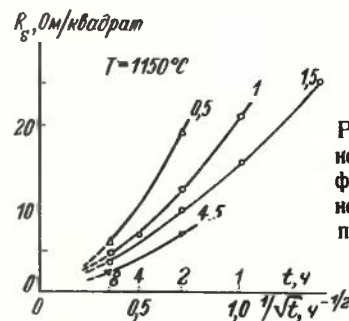


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления диффузионного слоя от длительности загонки мышьяка в ампуле

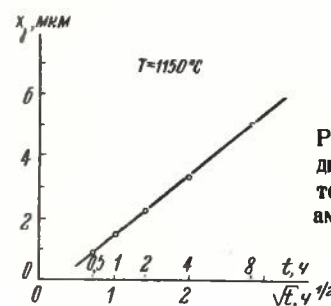


Рис. 3. Зависимость толщины диффузионного слоя от длительности загонки мышьяка в ампуле

лительной среде, обычно в сухом кислороде, при температуре 1200–1250°C. Окислительная среда необходима для предотвращения эрозии открытой поверхности кремния, а также для предотвращения потери примеси за счет обратной диффузии из приповерхностной части диффузионного слоя; поскольку коэффициент перераспределения мышьяка в системе $\text{SiO}_2\text{--Si}$ много меньше единицы, вся примесь, введенная на этапе загонки, сохраняется в кремнии и происходит лишь ее перераспределение с увеличением толщины диффузионного слоя. Величина R_s в процессе разгонки уменьшается, а степень уменьшения определяется относительным увеличением толщины диффузионного слоя (рис.4).

Ампульная диффузия мышьяка позволяет получать диффузионные слои с широким диапазоном значений R_s и x_j . Этот интервал может быть легко расширен в область более высоких значений R_s по сравнению с получаемыми в настоящее время. Нижний уровень R_s определяется пределом растворимости мышьяка в кремнии, который позволяет получать диффузионные слои с величиной произведения $R_s x_j$ вплоть до 7–8 Ом·мкм.

Статистический анализ выпуска кремниевых диффузионных структур, легированных мышьяком, — КДС(As) показал, во-первых, что разброс величин R_s и x_j структур, полученных в одной ампуле, не превышает $\pm 5\%$ при доверительной вероятности 0,95, что практически находится на уровне погрешности методов измерения: четырехзондового — для измерения R_s и метода шарового шлифа — для x_j ; во-вторых, что разброс величины R_s между процессами находится на уровне $\pm 15\%$ при доверительной вероятности 0,95. Такой повышенный разброс можно объяснить отсутствием учета площади открытой поверхности кремния на рабочих пластинах (коэффициент открытой поверхности в зависимости от типа схемы колеблется в широких пределах — от 0,04 до 0,60).

В связи с этим была проведена работа по созданию статистических моделей процессов загонки и разгонки мышьяка, учитывающих одновременное изменение следующих факторов: температуру и длительность t , процесса, площадь открытой поверхности S кремния на рабочих пластинах, величину навески источника m или площадь легирующих пластин δ , уровень легирования источника и величину свободного объема ампулы. Причем первый и последние два фактора обычно можно не учитывать из-за проведения процессов при одной температуре, использования больших партий лига-

туры и ампул стандартной конструкции, имеющих одинаковый объем. На основании проведенных экспериментов и с учетом характера однофакторных зависимостей (см. рис. 1–3) были получены следующие статистические модели процесса:

$$R_{s1} = 0,5 + 6,8/\sqrt{t_1} - 1,15/\delta - 0,0585S + 46/\delta \cdot \sqrt{t_1} + 0,14 \cdot S/\delta; \quad (2)$$

$$x_{j1} = 0,1 + 0,2/\sqrt{t_1}, \quad (3)$$

где индекс "1" относится к первой стадии диффузии (загонке).

В качестве факторов второй стадии диффузии (разгонки) мышьяка были выбраны длительность процесса t_2 , значения R_{s1} и x_{j1} после первой стадии диффузии. Статистические модели для этого процесса имеют вид:

$$1/R_{s2} = -0,018 + 1,15(R_{s1} + 0,0014)\sqrt{t_2}, \quad (4)$$

$$x_{j2}^2 = x_{j1}^2 + (0,083 - 0,0025 R_{s1}) x_{j1} t_2, \quad (5)$$

где индекс "2" относится ко второй стадии (разгонке).

Модели справедливы для температур 1150 и 1220°C соответственно первой и второй стадии диффузии мышьяка. Разработанные модели проверялись на адекватность стандартными методами по критерию Фишера, а также путем сравнения рассчитанных параметров диффузионных слоев с результатами измерений в конкретных процессах. Отклонения расчетных значений от измеренных не превышали $\pm 10\%$. Поэтому разработанные модели могут быть использованы в производстве КДС(As) для проведения процессов загонки и разгонки с управлением от ЭВМ.

Основная проблема, возникающая при изготовлении КДС(As), — это появление в процессе загон-

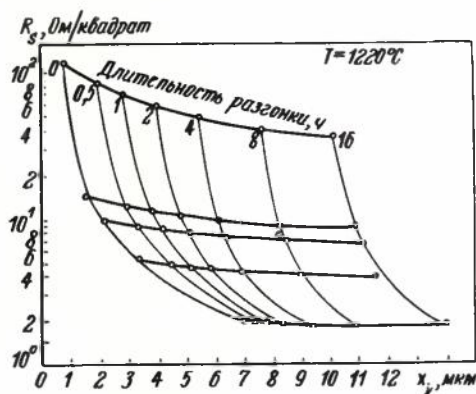


Рис. 4. Изменение параметров диффузионного слоя, полученного загонкой мышьяка в ампуле при температуре 1100–1200°C, в процессе разгонки в атмосфере сухого кислорода

ки эрозийных дефектов (мелкие ямки или выступы) на открытой поверхности кремния. Эрозийные дефекты являются следствием процессов вакуумного травления и массопереноса кремния, которые усиливаются в случае присутствия в ампуле небольших количеств кислорода и паров воды. Эрозия поверхности может обуславливаться также наличием значительных температурных градиентов вдоль ампулы во время диффузионного отжига.

Для уменьшения содержания влаги и неконтролируемых примесей, сорбированных на поверхности пластин и внутренних стенках ампулы, применяется ее прогрев вместе с "пакетом" пластин при температуре 500–700°C в течение 30–40 мин при непрерывном вакуумировании. Этот прием позволяет существенно снизить потери КДС из-за эрозийных дефектов. Тем не менее полностью исключить появление эрозийных дефектов в процессах ампульной диффузии мышьяка не удастся. Следует отметить, что мелкие эрозийные дефекты не могут существенно сказаться на проценте выхода годных ИМС, поскольку глубина их микрорельефа незначительна и не может являться причиной нарушений металлизированных покрытий и дорожек при изготовлении ИМС, тем более, что в процессе эпитаксии происходит некоторое "сглаживание" этих ямок. В настоящее время ампульная диффузия мышьяка хорошо отработана и используется для изготовления КЭСС(As) диаметром до 100 мм.

Диффузия сурьмы. Из известных методов диффузии сурьмы наибольшее практическое распространение получил метод диффузии в потоке газа-носителя с использованием в качестве диффузанта сурьмянистого стекла [3]. Процесс осуществляется в две стадии. Первая стадия – загонка сурьмы – проводится методом открытой трубы при температуре 1220–1240°C. При этом на поверхности кремния образуется сурьмяносиликатное стекло, служащее источником диффузии. В течение ряда лет этот метод загонки осуществлялся с использованием двухзонной диффузионной печи. Наиболее перспективно с точки зрения улучшения качества продукции и снижения ее себестоимости использование однозонной печи.

Вторая стадия диффузии (разгонка) сурьмы проводится при температуре 1220–1250°C аналогично второй стадии диффузии мышьяка.

Управление параметрами диффузионного слоя производится регулированием времени и температуры загонки и разгонки. Диапазон устойчиво воспроизводимых значений R_s и x_j в зависимости от соотношения длительности первой и второй стадий

диффузии приведен в работе [3]. Разбросы средних величин R_s и x_j между процессами диффузии находятся в пределах $\pm 2\%$, а в процессе диффузии – в пределах $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Основная проблема, возникающая при изготовлении КДС(Sb), связана с локальной кристаллизацией защитной маски термического окисла, инициируемой примесями (в особенности щелочных металлов), находящимися в окисле или на его поверхности [2, 4], и резко ускоряющейся в присутствии окислов сурьмы. Размер единичного кристаллического образования (кристаллита) имеет линейную зависимость от времени процесса. Кристаллиты в месте их нахождения приводят к потере защитных свойств окисной маски и к возникновению локальных "паразитных" диффузионных областей, не предусмотренных топологией схемы, а также могут приводить к снижению степени структурного совершенства наращиваемого эпитаксиального слоя и к снижению качества $p-n$ перехода "скрытый слой – подложка". При травлении в растворах плавиковой кислоты кристаллит удаляется труднее, чем аморфный окисел, а после полного удаления окисла на поверхности пластин остается мелкий микрорельеф, повторяющий микроблочную структуру кристаллита, что ухудшает внешний вид пластины. Исследования показали, что некритичными можно считать кристаллиты размерами не более 8–10 мкм при плотности менее 10^2 см^{-2} [5]. Во избежание образования кристаллитов с размерами больше критических необходимо уменьшать время пребывания пластин с окисной маской в атмосфере паров трехоксида сурьмы путем повышения температуры процесса и проведения его в две стадии с полным снятием окисла (включая остатки кристаллитов) с поверхности кремния после первой стадии диффузии. Экспериментальные результаты показали, что при таком двухстадийном процессе с продолжительностью первой стадии не более 1 ч можно получать диффузионные структуры без вредного влияния эффекта кристаллизации защитной маски.

Выбор легирующей примеси. Накопленный опыт производства КЭСС показывает, что диффузия мышьяка имеет определенные преимущества перед диффузией сурьмы: более высокий процент выхода годных КДС(As) по сравнению с КДС(Sb), более стабильные результаты по выходу годных от партии к партии, отсутствие кристаллизации маскирующего окисла. Кроме того, проведенные исследования [6] показали, что от вида легирую-

шей примеси (As, Sb) зависит структурное совершенство автоэпитаксиального слоя. Так, для структур со скрытым слоем, легированным мышьяком, плотность дислокаций и дефектов упаковки в эпитаксиальном слое была примерно на порядок ниже, чем на образцах, легированных до того же уровня сурьмой. Эти результаты подтверждаются также статистической обработкой данных при производстве КЭСС. Различие в наблюдаемых уровнях плотности дислокаций можно объяснить повышенной вероятностью генерации сеток дислокаций несоответствия в диффузионных слоях сурьмы, так как несоответствие между ковалентными радиусами кремния (0,117 нм) и сурьмы (0,136 нм) существенно выше, чем кремния и мышьяка (0,118 нм). Механизм различий в уровне дефектов упаковки пока не ясен, но можно предположить, что присутствие в диффузионном слое сеток дислокаций оказывает влияние на кинетику образования дефектов упаковки в процессе выращивания эпитаксиального слоя КЭСС. Проведенные исследования показали, что в случае одинаковых значений поверхностной концентрации мышьяка и сурьмы в диффузионном слое (т.е. при одинаковых значениях R_s и x_s) значимое различие в уровне автолегирования в хлоридном эпитаксиальном процессе обнаруживается только при величинах удельного сопротивления выращиваемого эпитаксиального слоя, превышающих 2–5 Ом·см. При наиболее часто используемых значениях $\rho \leq 20$ Ом·см сурьма не имеет явного преимущества перед мышьяком и в отношении эффекта автолегирования.

Режимы термообработок при изготовлении КДС. Для снижения в КЭСС уровня дислокаций и дефектов упаковки необходимо устранить или резко снизить генерацию полос (линий) скольжения. В результате проведенных исследований были разработаны два варианта "мягких" режимов термообработки пластин: загрузка (выгрузка) пластин в диффузионную печь при температуре, не превышающей безопасного предела (800–850°C для пластин диаметром до 76 мм и 700–750°C для пластин диаметром 100 мм), и их нагрев до рабочего уровня (охлаждение от рабочего уровня). Это обеспечивает малые скорости нагрева и охлаждения (10–20°C/мин) и с высокой степенью надежности гарантирует отсутствие заметной генерации полос скольжения при большой разовой загрузке пластин (вплоть до загрузки их "пакетом"). Этот вариант является базовым: используется на операциях окисления пластин, загонки мышьяка, разгонки сурьмы и мышьяка, а также загонки сурьмы в однозонной диффузионной печи; загрузка (вы-

грузка) пластин в печь проводится при рабочей температуре процесса с помощью автоматического загрузчика со скоростью, выбираемой в зависимости от диаметра и шага загрузки обрабатываемых пластин. Полученные в этих режимах структуры характеризуются уровнем коэффициента заполнения площади структуры линиями скольжения $K_{л.с} \leq 0,05$, т.е. полосы скольжения не выходят за пределы периферийной области пластины шириной 1,5–2,5 мм, а также практически полностью устраняется коробление пластин во время термических операций.

Необходимость использования высокотемпературных (1200–1250°C) и длительных (порядка 4–20 ч) термообработок кремниевых пластин при формировании диффузионных слоев КЭСС требует решения ряда серьезных технических проблем. Основными из них можно считать следующие:

- необходимость использования мягких режимов, а также повышение требований к качеству изготовления и термостабильности лодочек для размещения кремниевых пластин, что вызвано повышенной пластичностью кремния при высокой температуре;

- снижение ресурса кварцевой оснастки (реакторов, лодочек), обусловленного быстрой деформацией — расстекловыванием кварца с отшелушиванием с поверхности оснастки кристаллических частиц, что ведет к резкому увеличению плотности кристаллитов. Расстекловывание кварца может резко ускоряться в случае загрязнения поверхности изделий ионами щелочных и щелочноземельных элементов. Переход на другие конструкционные материалы, например на карбид кремния, позволит решить эту проблему;

- повышение степени отмытки пластин и обеспечение высокого уровня чистоты термического процесса в целях существенного снижения плотности кристаллитов, образующихся при загонке сурьмы, которые ухудшают качество продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armstrong W.J., Duffy M.C. A closed tube technique for diffusion impurities in silicon. — J. Electrochem. Soc., 1966, N 4, p. 475–478.
2. О природе цветкообразных дефектов в двуокиси кремния на планарных структурах/Ф.Л. Эдельман, И.Г. Мельник, В.З. Латуа и др. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1972, т. 8, № 4, с. 719–723.
3. Малинин А.Ю., Петров С.В. Процесс диффузии сурьмы в потоке газа с использованием сурьмяного стекла и его оптимизация. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1974, вып. 2, с. 29–34.
4. Малинин А.Ю., Петров С.В. К вопросу кристаллизации пленок термической двуокиси кремния в процессах локальной диффузии. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1974, вып. 4, с. 32–35.

5. Кристаллиты при диффузии сурьмы в процессе создания кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями/А.Ф. Волков, В.Г. Котов, С.Н. Малаева и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, № 5, с. 50–57.

6. Влияние легирующей примеси скрытого слоя (мышьяк, сурьма) на структурное совершенство кремниевых автоэпитаксиальных слоев/А.Ф. Волков, В.А. Крамер, В.В. Новиков, Н.И. Ховат. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, вып. 8, с. 53–57.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.382

С.В. Петров, В.А. Тверсков,
А.Г. Усков, В.А. Федоров

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР СО СКРЫТЫМИ СЛОЯМИ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ

Кремниевые эпитаксиальные структуры со скрытыми слоями n^+ и p^+ -типов в сравнении со структурами с одним скрытым слоем позволяют создавать микропроцессорные комплекты БИС с более высокими электрическими характеристиками. За счет исключения стадии разделительной диффузии достигается снижение себестоимости изготовления ИС, экономия 8% кремния и повышается выход годных приборов.

В связи с расширяющейся областью применения больших интегральных схем для микропроцессоров за последнее время значительно повысился интерес к получению и исследованию различных свойств кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями n^+ и p^+ -типов (КЭСС n^+, p^+), обеспечивающих получение высоких электрофизических характеристик БИС. Одним из наиболее распространенных способов разделения компонентов интегральных схем является изоляция p - n переходом. Разделительная область при этом формируется методом обратной диффузии — от подложки к поверхности эпитаксиального слоя (ЭС), — которая может осуществляться одновременно с наращиванием эпитаксиального слоя, что позволяет исключить высокотемпературную (при 1200–1220°C) и длительную (в течение нескольких часов) разделительную диффузию.

При получении КЭСС (n^+, p^+) условия наращивания ЭС выбираются таким образом, чтобы в процессе эпитаксии скрытый p^+ -слой вышел по возможности ближе к поверхности эпитаксиального слоя. При этом для осуществления надежной изоляции необходимо, чтобы уход p^+ -слоя в об-

ласть эпитаксиального слоя был по возможности максимальным при минимальном уходе p^+ -слоя в боковые стороны (рис.1), т.е. должны быть соблюдены следующие условия:

$$d_{\text{отн}} = \frac{d_{p^+}}{d_{\text{КДБ}}} \leq 0,2 \div 0,5,$$

$$\Delta x_{\text{отн}} = \frac{y_{p^+} - w_{p^+}}{d_{\text{КДБ}} - d_{p^+}} \leq 2,$$

где $d_{\text{отн}}$ — относительная толщина ЭС над скрытым p^+ -слоем; d_{p^+} — толщина ЭС над скрытым p^+ -слоем; $d_{\text{КДБ}}$ — толщина ЭС над подложкой КДБ-10; $\Delta x_{\text{отн}}$ — относительный уход размера скрытого p^+ -слоя в боковые стороны на границе эпитаксиальный слой-подложка (в дальнейшем будем называть относительным уходом p^+ -слоя); y_{p^+} — размер скрытого p^+ -слоя после эпитаксии, мкм; w_{p^+} — ширина щели на фотошаблоне под p^+ -слой; $\Delta x = y_{p^+} - w_{p^+}$ — абсолютный уход размера скрытого слоя на две стороны.

Достижение необходимых величин $d_{\text{отн}}$ осуществляется путем проведения термодиффузии бора в процессе наращивания ЭС при высокой температуре и малой скорости роста. Так, для интервала толщин 2–8 мкм значения относительной толщины $\leq 0,5$ можно достигнуть при температуре 1200°C и скорости роста ЭС 0,2–0,4 мкм/мин (рис.2, 3). Величина относительного ухода размера скрытого p^+ -слоя взаимосвязана с относительной толщиной, и правильный выбор температуры и скорости роста ЭС приводит к тому, что уход скрытого p^+ -слоя в боковые стороны не превышает его ухода в область ЭС. Однако дальнейшее повышение температуры и уменьшение скорости роста с целью минимизации относительного ухода размера скрытого p^+ -слоя приводит к возрастанию уровня автолегирования бором ($2 \cdot 10^{16}$ см⁻³) и увеличению разбросов электрофизических параметров КЭСС (n^+, p^+). Автолегирование бором — это одна из особенностей

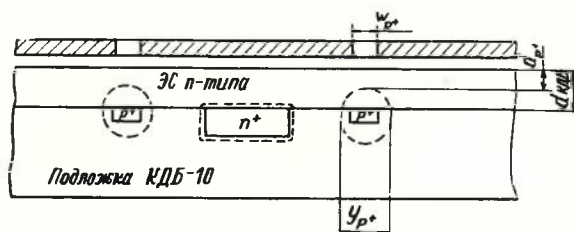


Рис.1. КЭСС (n^+, p^+) в разрезе

получения КЭСС (n^+ , p^+) в отличие от структур с одним скрытым слоем.

Для снижения уровня автолегирования были разработаны следующие мероприятия. Так как основной вклад в автолегирование ЭС бором вносится на операциях предэпитаксиального высокотемпературного отжига, HCl-травления и в начальный момент наращивания эпитаксиального слоя, то высокотемпературный отжиг полностью исключен, а HCl-травление заменено травлением газообразной смесью HCl + SiCl₄. Добавка тетраоксида кремния резко увеличивает концентрацию атомов хлора в реакционной зоне, что приводит к увеличению взаимодействия атомов бора, перешедших в газовую фазу в результате травления, с атомами хлора. Атомы бора и хлора, обладая большим химическим сродством, взаимодействуют между собой с образованием термически устойчивых хлоридов бора типа BCl₃, которые при температурах эпитаксии практически не разлагаются и уносятся газовым потоком из зоны реакции [1]. Кроме того, благодаря добавке тетраоксида кремния скорость травления снижается до 0,03–0,06 мкм/мин. Все это позволяет снизить уровень автолегирования бором более чем

на порядок и существенно улучшить однородность электрофизических и структурных параметров ЭС.

На основе кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями n^+ - и p^+ -типов разработаны новые типы БИС для микропроцессорных комплектов [2].

Исключение стадии разделительной диффузии и осуществление изоляции компонентов БИС на основе областей p^+ -скрытого слоя и областей, формируемых в процессе базовой диффузии, обуславливает сокращение технологического цикла обработки пластин на семь операций и существенно снижает себестоимость обработки одной пластины.

Кроме того, за счет уменьшения размеров разделительных дорожек и других компонентов БИС на основе КЭСС (n^+ , p^+) удалось уменьшить площадь кристалла в среднем на 8%, что привело соответственно к существенной экономии кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bloem J. The effect of trace amounts of wafer vapor on boron doping in epitaxially grown silicon. — J. Electrochem. Soc., 1971, N 11, p.13–15.
2. Патент 3847586 (США). Dunkley J.L. Integrated circuit device and method utilizing ion implanted and up diffusion for isolated region.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 536.5:621.315.592

В.С. Белоусов, В.В. Зотов, Ю.Ф. Козлов,
А.И. Сидоров

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР СО СКРЫТЫМИ СЛОЯМИ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Метод ионной имплантации позволяет уменьшить вдвое число высокотемпературных операций и получить оптимальные сочетания электрофизических параметров скрытых слоев при уменьшении плотности структурных дефектов кремниевых эпитаксиальных структур.

Метод ионной имплантации при формировании кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями (КЭСС) имеет значительные преимущества по сравнению с существующей диффузионной технологией. Так, имплантационная загонка при меси осуществляется при низкой температуре (менее 100°C), что уменьшает количество высо-

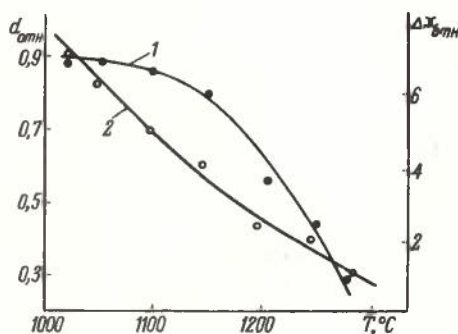


Рис.2. Температурная зависимость относительной толщины ЭС над p^+ -слоем (1) и относительного ухода скрытого p^+ -слоя (2)

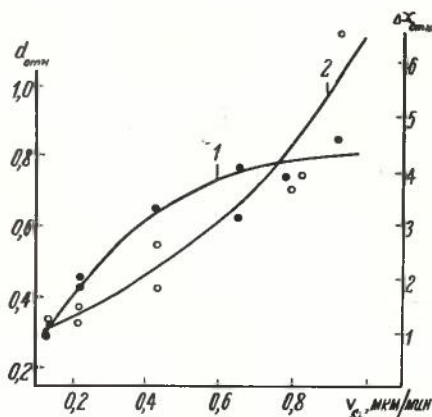


Рис.3. Зависимость относительной толщины ЭС над скрытым p^+ -слоем (1) и относительного ухода скрытого p^+ -слоя (2) от скорости роста ЭС ($T = 1230 \pm 10^\circ\text{C}$)

котемпературных операций изготовления КЭСС и исключает на этой стадии генерацию дефектов. Кроме того, метод ионного легирования исключает операции маскирования обратной стороны пластины, а следовательно, повышается качество рабочей стороны, уменьшается трудоемкость, снижается расход дорогостоящих материалов. Нетермический характер загонки примесей позволяет применять окисную маску толщиной около 200 мкм, что дает возможность уменьшить ее подтравливание и неконтролируемый уход размеров скрытых слоев.

Особенно явно преимущества ионной имплантации выявляются при малой глубине имплантации примесей, когда возникает возможность исключить операцию формирования окисной маски и тем самым уменьшить количество высокотемпературных операций до одной. При этом ионы примеси имплантируются по всей поверхности подложки, после чего поверхность травится по заданному рисунку на глубину 0,1–0,15 мкм, значительно превосходящую глубину имплантации, в результате чего скрытый слой сохраняется только там, где он нужен.

Имплантация значительных количеств примесей позволяет относительно легко создавать низкоомные легированные слои, например, изготавливать структуры с поверхностным сопротивлением 10 Ом/кв. см с толщиной скрытого слоя 4,5 мкм при легировании сурьмой, а при легировании мышьяком — 5 Ом/кв. см и 4 мкм соответственно.

Применение ионной имплантации дает возможность снизить уровень поверхностных и структурных дефектов, а также плотность кристаллитов. Так, например, с использованием ионноскрытых слоев сурьмы плотность кристаллитов составляет 1 см^{-2} и менее.

В ряде случаев для повышения кристаллографического совершенства КЭСС и уменьшения токов утечки в ИС может быть использовано геттерирование примесей при имплантации галогенсодержащих ионов.

Рассмотрим основные закономерности формирования ионноскрытых слоев в процессе отжига, определяющие их электрофизические параметры. Доза имплантации при получении скрытых слоев КЭС настолько велика, что концентрация примеси в легированном слое превышает предел ее растворимости в кремнии. Поэтому при разгонке примеси в окислительной атмосфере, после ее оттеснения на границу Si–SiO₂, диффузия идет сначала как из источника с бесконечной емкостью и постоянной поверхностной концентрацией N_s , равной пределу растворимости примеси в кремнии при температуре разгонки. При высокотемпературной разгонке на этом этапе количество диффу-

зионно-активированной примеси определяется соотношением $\Phi(t) = \frac{2K}{\sqrt{\pi}} N_s \sqrt{D_i \cdot t} [1]$, где K — коэффициент, учитывающий зависимость коэффициента диффузии от концентрации примеси при температуре разгонки, а D_i — коэффициент диффузии примеси в слаболегированном материале. После электрической активации всей примеси, когда концентрация ее $N(x)$ превышает собственную концентрацию (n_i), распределение концентрации примеси и глубина p - n перехода (x_j) может быть выражена через параметры процесса диффузии и дозу имплантации $\Phi [2]$:

$$N(x) = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Phi}{x_j} \left[1 - \left(\frac{x}{x_j} \right)^2 \right];$$

$$x_j = \left(\frac{18 \Phi D_i t}{n_i} \right)^{1/3}.$$

При дальнейшей разгонке примеси, когда $N(x) \leq n_i$ концентрационный профиль описывается функцией Гаусса:

$$N(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{\pi D_i t}} \cdot \exp(-x^2 / 4 D_i t).$$

При формировании скрытых слоев КЭСС ионная имплантация становится еще более перспективной в комбинации с лазерной технологией, позволяя изготавливать принципиально новые структуры при пониженных температурах подложки.

Важным достоинством использования ионной имплантации для загонки примесей скрытых слоев является возможность автоматически манипулировать пластинами.

К оборудованию, используемому для ионной имплантации при получении скрытых слоев, предъявляются следующие требования:

- высокая стерильность (поскольку металлические и органические загрязнения приводят к ухудшению структурного совершенства КЭСС и появлению утечки в ИС);
- высокая производительность (около 200 пластин/ч при дозе 10^3 мкКл/см^2), соизмеримая с производительностью диффузионных печей;
- надежность в эксплуатации (на уровне диффузионного оборудования).

ЛИТЕРАТУРА

1. Атомная диффузия в полупроводниках. Пер. с англ./Под ред. Д.Шоу. — М.: Мир, 1975.
2. Козлов Ю.Ф., Сидоров А.И. Перераспределение имплантированного в кремний мышьяка в процессе термообработки. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 5, с. 71.

Статья поступила 1 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049.77:037.33.002

З. Д. Клубина, Ю. А. Михайлов,
М. Т. Сорокина

СТРУКТУРЫ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИЕЙ КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И ДЫРОЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Структуры с диэлектрической изоляцией кремния электронной и дырочной проводимости (ДИКЭД) обладают свойствами, позволяющими изготавливать высококачественные ИС, содержащие в одном кристалле дополняющие биполярные и МОП-транзисторы.

Улучшение основных параметров линейных полупроводниковых интегральных схем на основе традиционной схемотехники и стандартной эпитаксиально-планарной технологии с изоляцией элементов обратносмещенными p - n переходами осуществимо в ограниченных пределах. Значительные успехи в этом направлении могут быть достигнуты при совместном использовании в одном кристалле дополняющих биполярных и МОП-транзисторов [1–4]. Размещение активных элементов в одном кристалле наиболее эффективно при их изоляции диэлектриком. Разнообразие элементной базы в сочетании с диэлектрической изоляцией значительно расширяет возможности проектирования, способствует применению новых схемотехнических решений.

Для получения высококачественных линейных ИС по совмещенной МОП/биполярной технологии используют структуры с диэлектрической изоляцией кремния электронной и дырочной проводимости (структуры ДИКЭД), представляющие собой разновидность кремниевых структур. Существенное влияние на их качество оказывают технологическая схема изготовления, топология элементов фотомаски, способ реализации и отработанность отдельных операций, согласованность параметров на промежуточных переделах.

Технология изготовления структур ДИКЭД может быть основана на создании с помощью фотолитографии и диффузии бора перекомпенсированных областей p -типа в исходной подложке монокристаллического кремния n -типа [5]. В каждом модуле структуры содержатся изолированные окислом островки монокристаллического кремния n -типа со скрытыми p^+ -слоями и островки p -типа с убывающей к поверхности концентрацией легирующей примеси. Основные недостатки получаемой структуры связаны с формированием и использованием в качестве материала p -типа проводимости перекомпенсированного кремния.

Для улучшения параметров ИС наибольшие возможности предоставляет структура, содержащая в каждом модуле изолированные диэлектриком равномерно легированные островки исходного и эпитаксиального монокристаллического кремния противоположного типа проводимости со скрытыми p^+ - и n^+ -слоями или без них [4, 6, 7]. Технологическая схе-

ма изготовления такой структуры (рис.1) включает следующие операции:

— изготовление исходной полированной подложки 1 монокристаллического кремния ориентации (100) p -типа проводимости с удельным сопротивлением 5 Ом·см и высокими геометрическими параметрами (рис.1, а);

— термическое окисление, вскрытие окон в маскирующей пленке окисла 2, анизотропное вытравливание углублений (35–40 мкм) с плоским дном 3 (рис.1, б);

— эпитаксиальное наращивание слоя кремния n -типа на маскированную подложку с углублениями до их заполнения выше уровня поверхности подложки; при этом в углублениях растет монокристаллический кремний 4 с удельным сопротивлением 6 Ом·см, а на поверхности окисной маски — поликристаллический кремний 5 (рис.1, в);

— удаление избыточного кремния до уровня поверхности маскирующей окисной пленки (рис.1, г);

— термическое окисление, вторая фотолитография с совмещением рисунка, диффузия донорной легирующей примеси для создания локальных слоев кремния n^+ -типа 6 (рис.1, д);

— термическое окисление третья фотолитография, диффузия акцепторной легирующей примеси

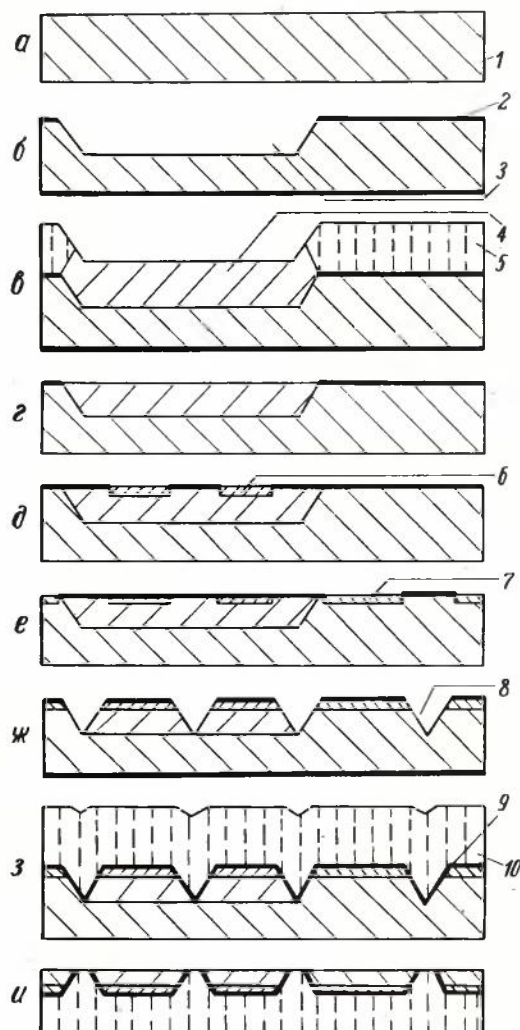


Рис. 1. Технологическая схема изготовления структуры ДИКЭД, содержащей островки исходного и эпитаксиального кремния со скрытыми слоями p^+ - и n^+ -типа

для создания локальных слоев кремния p^+ -типа 7 (рис.1, е);

термическое окисление, четвертая фотолитография, анизотропное вытравливание V-образных разделительных канавок 8 глубиной 35 мкм в областях исходного и эпитаксиального кремния (рис.1, ж);

осаждение изолирующей пленки двуокиси кремния 9 толщиной ~3 мкм и опорного слоя поликристаллического кремния 10 толщиной 300—400 мкм (рис.1, з);

— удаление монокристаллического кремния с обратной стороны до вскрытия разделительных канавок (рис.1, и).

Из приведенной схемы видно, что в технологии изготовления структур ДИКЭД можно выделить три основные стадии: создание областей эпитаксиального кремния в исходной подложке противоположного типа проводимости, формирование локальных сильнолегированных слоев соответствующего типа проводимости и создание диэлектрической изоляции. Вторая и третья стадии выполняются с помощью широко известных методов. Наибольшую трудность представляет получение областей эпитаксиального кремния в исходной подложке. Ниже рассмотрены основные проблемы технологии изготовления структур ДИКЭД

Углубления под области эпитаксиального кремния вытравливают в исходной подложке на глубину, несколько большую, чем глубина V-образных разделительных канавок. Достаточно эффективным методом предотвращения появления пирамид, которые возникают на вытравленной поверхности, особенно на дне углублений (рис.2), служит введение в водно-спиртовой раствор гидроокиси калия, например, небольших количеств перекиси водорода [8].

В процессе наращивания слоя кремния толщиной ~60 мкм на маскированные подложки с углублениями (см. рис.1, в) необходимо сохранять маскирующую пленку окисла и обеспечить условия для одновременного роста монокристаллического и поликристаллического слоев кремния в различных областях модуля. Эти обстоятельства препятствуют осуществлению предэпитаксиального полирующего травления подложек хлористым водородом из-за повреждения маскирующего окисла (улетучивание, растравливание пор) и вынуждают специально формировать затравочный слой поликристалла на поверхности окисной маски. Толщину эпитаксиального слоя выбирают такой, чтобы его поверхность в углублениях располагалась выше уровня поверхности подложки.

Эпитаксиальный слой кремния в углублениях имеет относительно низкое структурное совершенство: плотность дефектов упаковки $(1-8) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, дислокаций $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ дефектов роста $3-4 \text{ см}^{-2}$. Высокая плотность структурных дефектов обусловлена отмеченной выше усложненностью эпитаксиального наращивания кремния на маскированные пластины с углублениями.

Выращенный рельефный слой кремния выравнивают путем механической шлифовки и полировки, а затем удаляют до поверхности маскирующей пленки окисла, которая приостанавливает процесс химико-механической полировки с использованием ионов меди (см. рис.1, з). Данная операция является одной из наиболее критичных в приведенной технологической схеме и оказывает существенное влияние на качество структуры ДИКЭД. Если площадь эпитаксиальных областей занимает в модуле

~ 50%, то маскирующий окисел снимается при полировке и не препятствует удалению выращенного кремния. В результате отсутствует четко видимый контур эпитаксиальных областей модуля, и последующая фотолитография с совмещением рисунка становится невозможной.

Удаление выращенного кремния до маскирующей пленки сопровождается выполировкой материала из центральной части эпитаксиальных областей модуля ниже уровня поверхности подложки на 5—10 мкм. При этом затрудняется проведение фотолитографии, а также наблюдается различие в толщине островков исходного и эпитаксиального кремния и разброс толщины эпитаксиальных островков внутри модуля структуры ДИКЭД.

Кроме того, после удаления выращенного кремния остаются островки поликристалла на поверхности окисной маски, которые препятствуют травлению окон в маскирующем окисле при последующих операциях фотолитографии и приводят, наряду с пирамидами в разделительных канавках, к появлению монокристаллических перемишек между островками кремния в готовой структуре, т.е. к разрыву изолирующих дорожек.

После удаления рельефного слоя кремния до окисной маски в эпитаксиальных областях модуля по контуру углублений обнаруживается краевая зона с низким кристаллографическим совершенством, представляющая собой пограничную зону между монокристаллическими и поликристаллическими областями кремния, выращенного на маскированной пластине с углублениями. Зона образует видимый рисунок модуля, используемый при проведении фотолитографии с совмещением. Ее ширина приблизительно равна глубине вытравленных углублений. При последующем анизотропном травлении разделительных канавок, которое чувствительно к кристаллографическому совершенству монокристаллического кремния, наличие краевой зоны обуславливает неоднородность бокового и углового подтравливания. По этой причине в изготовленных по приведенной схеме структурах содержится большое число модулей, в которых часть изолированных островков монокристалла имеет различные по размеру искривления боковых сторон и углов, препятствующие получению годных микросхем в этих модулях.

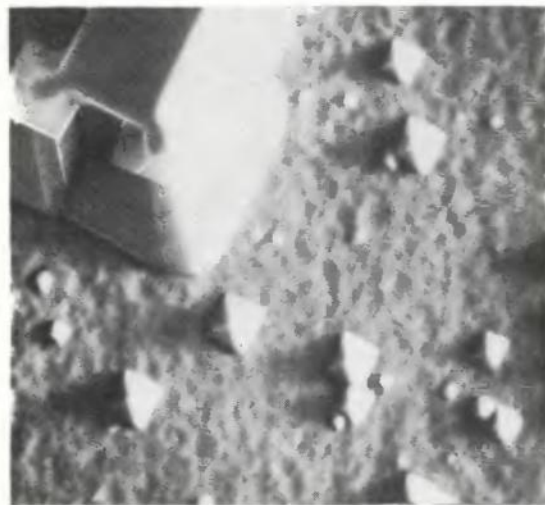


Рис. 2. Пирамиды в углублениях после анизотропного травления кремния ориентации (100) по фотошаблону с угловыми компенсаторами

В связи со значительной глубиной (30—40 мкм) проводимого дважды анизотропного травления наблюдается отклонение формы вытравленных элементов на пластине от прямоугольной формы элементов на фотошаблоне. Причиной отклонения является угловое подтравливание прямоугольных вершин маскированных элементов на пластине кремния с ориентацией (100) при анизотропном травлении. Стороны элементов располагают на пластине параллельно следу плоскости (011). В вершинах элементов вытравленные углубления ограничены плоскостями (212), скорость травления которых соизмерима со скоростью травления плоскости (100). Угловое подтравливание особенно сильно изменяет форму мелких элементов, размеры которых соизмеримы с глубиной травления. Отклонение формы островков монокристалла структуры от прямоугольной затрудняет размещение в них диффузионных областей элементов ИС.

Близкая к прямоугольной форма вытравленных элементов на пластине достигается при использовании фотошаблонов, на которых предусмотрен компенсатор в виде маскированного квадрата (см. рис.2), наложенного на каждую прямоугольную вершину элементов [9]. Размеры квадрата определяются глубиной травления и свойствами анизотропного травителя. Особенностью анизотропного травления разделительных канавок при наличии указанных компенсаторов является наличие выступа в канавке между вершинами элементов, в результате чего размыкание островков монокристалла в области вершин при вскрытии рисунка ДИКЭД структуры происходит при ширине дорожки между средней частью островков 12—15 мкм, что ограничивает плотность размещения элементов ИС.

При конструировании комплекта фотошаблонов для получения структур ДИКЭД необходимо учитывать ряд положений, вытекающих из технологии их изготовления:

- площадь областей эпитаксиального кремния в модуле должна быть минимально необходимой;
- соседние островки кремния одинакового типа проводимости модуля структуры объединяются в один участок в модуле первого фотошаблона;

- знак смещения на первом фотошаблоне должен иметь форму немаскированного прямоугольника или квадрата в маскированной области модуля;

- по отношению к модулю первого фотошаблона разделительные дорожки для травления V-образных канавок между областями исходного и эпитаксиального кремния должны располагаться на соответствующем фотошаблоне почти целиком в области эпитаксиального кремния с перекрытием 3—5 мкм на исходный кремний;

- слой p^+ -типа при концентрации бора более $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ не должен попадать в области кремния, подвергаемые анизотропному вытравливанию, поскольку указанный p^+ -слой устойчив к воздействию анизотропного травителя;

- прямоугольные вершины элементов на фотошаблонах под углубления и канавки должны иметь угловые компенсаторы оптимальных размеров;

- комплект фотошаблонов должен учитывать изменение размеров элементов в ходе изготовления структуры ДИКЭД.

С учетом перечисленных проблем была усовершенствована технология изготовления структур ДИКЭД, содержащих в каждом модуле островки исходного и эпитаксиального кремния p - и n -типа со скрытыми p^+ - и n^+ -слоями. Число годных модулей составляет 50—80% площади структуры бла-

годаря почти полному устранению дефектов в виде разрывов разделительных дорожек и искривлений сторон островков монокристалла. Эпитаксиальный слой n -типа, выращенный в углублениях подложки, имеет плотность дислокаций $(1-5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, дефектов упаковки менее $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, дефектов роста 1—2 см^{-2} . Ширина разделительной дорожки между монокристаллическими островками составляет 12—20 мкм при толщине островков 24—30 мкм. Конфигурация островков близка к прямоугольной форме и обеспечивает вписывание диффузионных областей элементов микросхем.

Таким образом, структуры ДИКЭД следует рассматривать как перспективные для получения линейных ИС на дополняющих биполярных и МОП-транзисторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтман. ИС операционного усилителя, стабилизированного прерыванием. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics", 1973, № 17, с. 74.
2. Джоунд и Уэбб. Операционный усилитель с импульсной стабилизацией, выполненный с МОП и биполярными элементами на одном кристалле. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics", 1973, № 20, с. 47.
3. Бисом. Усовершенствованная технология линейных монокристаллических МОП/биполярных схем. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics", 1973, № 22, с. 26.
4. Тибодо. Создание высококачественных аналоговых переключателей на КМОП-приборах. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics", 1975, № 26, с. 42.
5. Гребен А.Б. Проектирование аналоговых интегральных схем. Пер. с англ. — М.: Энергия, 1976, с. 45.
6. Беасом I.D. A process for simultaneous fabrication of vertical nnp and pnp 's, N ch and P ch MOS devices. — Int. Electron. Devices Meet., Washington, 1973. — Techn. Dig., N.Y., p. 41.
7. Сообщение. Линейные ИС на биполярных и МОП-структурах. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics", 1974, № 1, с. 16.
8. Карантиров Н.Ф. и др. Качество микрорельефа при анизотропном травлении кремниевых пластин ориентации (100). — Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, вып. 10, с. 58.
9. Веан К.Е. Anisotropic etching of silicon. — IEEE Trans. Elect. Dev., 1978, N 10, p. 1185.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.



НОВАЯ КНИГА

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РЫЧАГИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА

А.М. Бирман

М.: Мысль, 1980, 14 л., 15000 экз.

Исследуется проблема органического соединения достижений НТР с преимуществами социалистической системы хозяйства. Показано, каким образом мобилизуется хозяйственный механизм на решение экономических задач, какова на современном этапе действенность стимулов, санкций, финансов, кредита и денежного обращения. Даны рекомендации по совершенствованию планирования и управления народным хозяйством СССР, направленные на оптимальное решение возникающих задач, рассмотрены отраслевые особенности развития экономики СССР, а также вопросы международной социалистической интеграции.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ А^{III}В^V

УДК 621.382.133:621.383

П. Г. Елисеев

НОВЫЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ В ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

Применение многокомпонентных твердых растворов в гетероструктурах существенно расширяет спектральный диапазон полупроводниковых лазеров, светодиодов и фотоприемников, создаваемых на их основе.

Широкое внедрение гетеропереходов и гетероструктур в оптоэлектронике позволило решить целый ряд актуальных проблем, в частности, таких, как разработка непрерывных инжекционных лазеров и повышение КПД солнечных преобразователей энергии. Гетероструктуры по сравнению со структурами на основе обычных *p-n* переходов ("гомоструктур") имеют ряд преимуществ [1–4], среди которых следует отметить возможность комбинации в гетероструктуре прозрачных и поглощающих (излучающих) материалов наиболее благоприятным образом в целях эффективной работы прибора; подбора переходов таким образом, чтобы было обеспечено получение направленной инжекции в заданную область структуры. Гетеропереходы в материале одного типа проводимости создают потенциальные барьеры, которые могут быть применены для ограничения диффузии носителей (эффект электронного ограничения), что, в свою очередь, позволяет устранить растекание избыточных носителей за пределы заданного объема. Кроме того, гетеропереходы в силу различий в показателях преломления разных полупроводников образуют оптические границы, благодаря чему в гетероструктурах возможно получение потоков излучения в заданном направлении и предотвращение дифракционных потерь излучения (эффект оптического ограничения).

Использование эффектов электронного и оптического ограничения позволило снизить пороговую плотность тока в лазерах на гетероструктурах почти на два порядка по сравнению с лазерами на гомоструктурах и осуществить непрерывную генерацию при комнатной и более высокой температуре [4].

Благодаря подбору оптимальных по прозрачности, поглощению и электропроводности слоев коэффициент полезного действия полупроводниковых преобразователей солнечной энергии на гетеропереходах увеличился до 20–22%. Таким же образом достигнуто увеличение внешней эффективности до 30–40% в светодиодах. Применение гете-

ропереходов в фотоприемниках и фотокатодах дало возможность создать новые типы приборов с заданной шириной спектральной полосы чувствительности и улучшить параметры известных конструктивных вариантов.

Эти успехи связаны главным образом с использованием гетеропереходов в системе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, которая перекрывает спектральный диапазон (по излучению) длин волн 0,6–0,9 мкм. Преимущество этой системы состоит в том, что взаимозамещение Al и Ga в твердом растворе происходит практически без изменения периода решетки, т.е. решетки кристаллов разного состава могут быть "состыкованы" без деформации и дефектов. Такое замечательное свойство данной системы обусловлено близким совпадением ковалентных радиусов Al и Ga в соединениях с мышьяком. Чтобы распространить эти преимущества на более широкий спектральный диапазон, в сущности на весь диапазон, где применяются полупроводниковые оптоэлектронные приборы, необходимо создание новых гетеропереходов с запрещенной зоной, варьируемой в широких пределах.

Принцип изопериодического замещения в многокомпонентных твердых растворах. Способ взаимозамещения Al и Ga в системе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, по-видимому, уникален, так как даже в родственных системах твердых растворов, например в системе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, достаточно близкого совпадения периодов решетки нет.

Большинство полупроводниковых соединений, в том числе соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, способны образовывать взаимные твердые растворы практически в любых пропорциях. Смеси соединений, имеющих одинаковый тип решетки, во всем диапазоне взаимной растворимости сохраняют изоморфность и непрерывную зависимость периода решетки от состава раствора. Эти свойства присущи и многокомпонентным твердым растворам — смесям более чем двух соединений (компонентами являются не элементы, а бинарные соединения). В многокомпонентных твердых растворах (МТР) период решетки является функцией нескольких переменных. Поскольку эта функция непрерывная, она может быть изображена в виде поверхности (или гиперповерхности, если число независимых переменных больше 2), на которой непрерывные линии равной высоты соответствуют постоянному значению периода решетки ("изопериодические" линии). Непрерывные ряды химических составов вдоль линий образуют семейства изопериодических систем, в каждой из которых изменение со-

става происходит при строгой взаимной компенсации влияния атомов разных сортов на период решетки. Очевидно, что именно изопериодические системы в многокомпонентных смесях могут образовывать совершенные гетеропереходы.

Рассмотрим способ формирования изопериодических систем на примере четырехкомпонентного твердого раствора $Ga_x In_{1-x} P_y As_{1-y}$. За исходную точку возьмем бинарное соединение InP . Частичное замещение атомов In атомами Ga ведет к уменьшению периода решетки, поскольку ковалентный радиус Ga меньше, чем ковалентный радиус In . Замещение атомов P в другой субрешетке кристалла атомами As дает противоположный эффект, т.е. увеличивает период решетки, так как ковалентный радиус As больше, чем ковалентный радиус P (табл. 1). Дозированное введение примесей Ga и As в твердый раствор на основе InP позволяет скомпенсировать их влияние и получить твердый раствор, изопериодический с InP . Система твердых растворов этого типа перекрывает весьма важный спектральный диапазон ближнего инфракрасного излучения 1–1,7 мкм. Аналогичная процедура может быть проведена для формирования системы МТР, изопериодической с $GaAs$. В то же время нетрудно показать, что в рамках рассматриваемой смеси нельзя получить

изопериодические системы с GaP и $InAs$, поскольку эти соединения имеют экстремальные для данного четырехкомпонентного твердого раствора периоды решетки.

Ширина запрещенной зоны в изоморфных системах МТР, также как и период решетки, является непрерывной функцией состава. Взаимосвязь между ними представлена на рис. 1. Кружками обозначены некоторые наиболее изученные бинарные соединения типа $A^{III}B^V$, сплошными линиями — двухкомпонентные твердые растворы (т.е. взаимные твердые растворы двух бинарных соединений). Площадь между сплошными линиями представляет область значений периода решетки и ширины запрещенной зоны, которые могут принимать многокомпонентные растворы. Через эту область проведены вертикальные штриховые прямые, соответствующие составам с постоянным периодом решетки, равным периоду решетки одного из бинарных соединений. Любая вертикальная прямая на этой схеме представляет какую-нибудь изопериодическую систему. Те из них, которые включают бинарное соединение имеют особое значение. Дело в том, что МТР изготавливаются пока только в виде эпитаксиальных тонких пленок, для которых требуется монокристаллическая подложка по возможности наилучшей кристаллографической структуры. В отличие от этого бинарные соединения изготавливаются в виде объемных слитков, нередко бездислокационных, из которых вырезаются ориентированные подложки. Таким образом, из изопериодических систем МТР преимущество имеют системы, которые можно выращивать эпитаксиальным методом на бинарных подложках без изменения периода решетки. Такие системы (см. штриховые прямые на рис. 1) в первую очередь успешно применяются в новых гетероструктурах. Для прочих систем подбор и изготовление подложек представляют проблему. Предпринимались попытки предварительно выращивать градиентные по периоду решетки слои, чтобы перейти от бинарной подложки к неизопериодическим составам (это соответствовало бы на рис. 1 не вертикальным — ступенчатым или криволинейным траекториям). Однако оказалось, что изготовленные таким образом приборы пригодны только в тех случаях, когда к ним не предъявляются серьезные требования по ресурсу работы. Дефектность градиентных слоев и остаточные напряжения весьма существенным образом ограничивают долговечность излучательных приборов.

Итак, принцип изопериодического замещения в МТР состоит в том, что для сохранения постоянным периода решетки при изменении химического состава кристалла производится дозированное изменение содержания компонентов, при котором их влияние на период решетки взаимно компенсиру-

Таблица 1

Ковалентные радиусы некоторых элементов III и IV групп

	P	As	Sb	Al	Ga	In
По Полингу и Хаггинсу	1,1	1,18	1,36	1,26	1,26	1,44
Полученные из условия наилучшей подгонки суммы радиусов к межатомному расстоянию в соединениях при 300 K	1,099	1,184	1,377	1,271	1,262	1,437

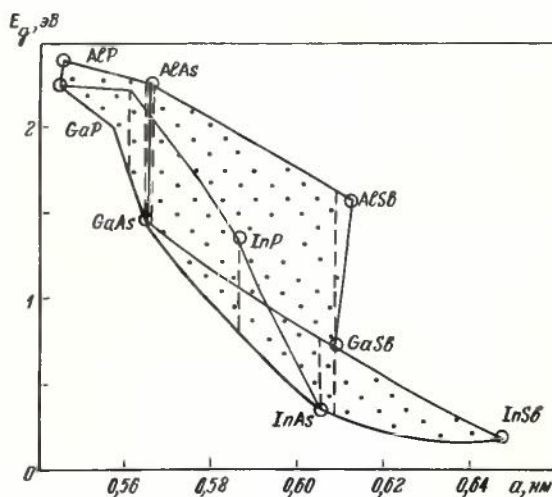


Рис. 1. Взаимозависимость ширины запрещенной зоны и периода решетки в полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^V$ и твердых растворах на их основе

ется. Принцип и вытекающие из него способы расчета изопериодических систем для новых гетеропереходов были детально сформулированы в обзорной работе [5]. Этот принцип универсален и включает в качестве частного случая взаимозамещение Ga и Al, использованное в гетеропереходах на основе системы твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Он успешно распространяется на соединения других типов, в частности типа $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, применяемые в инжекционных лазерах длинноволнового диапазона [6].

Методы изготовления гетероструктур. Важнейшее требование к гетеропереходам — бездефектную стыковку кристаллических решеток на границе раздела эпитаксиальных структур — удается выполнить только при некоторой температуре, например при температуре кристаллизации, т.к. при других температурах из-за различий в коэффициентах теплового расширения структур появляются различия в периодах решеток Δa . Если это различие не превышает некоторого критического значения, то граница остается свободной от дефектов структуры. Критическая величина относительного несоответствия $\Delta a/a$, при которой появляются дефекты, зависит от толщины слоя. Например, в материалах типа GaAs критическое значение $\Delta a/a$ составляет около $3 \cdot 10^{-4}$ при толщине 1 мкм, уменьшаясь с увеличением толщины. При значении $\Delta a/a$ выше критического появляется двумерная сетка дислокаций несоответствия (рис. 2), линейная плотность которых может достигать величины $\Delta a/a^2$ и которые выявляются на люминесцентных топограммах в виде темных линий, поскольку дислокации являются эффективными центрами безызлучательной рекомбинации. Получаемые при этом границы гетеропереходов неприемлемы для изготовления излучательных приборов и фотоприемников, поскольку служат стоком для избыточных носителей. Упругие напряжения, возникающие около несовершенных гетерограниц, в то же время способствуют деградиационным процессам.

Гетероструктуры изготавливаются методами эпитаксиального наращивания, из которых наиболее распространенным является метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ). В последнее время большое внимание уделяется также газофазной эпитаксии с использованием летучих металлоорганических соединений, которая оказалась приемлемой для получения ультратонких слоев однородной толщины на большой площади пластин, и эпитаксии из молекулярного пучка, осуществляемой в сверхвысоком вакууме, которая обеспечивает высокое кристаллографическое совершенство выращиваемых слоев.

При получении гетероэпитаксиальных слоев МТР возникает необходимость контролировать не

только параметры, характерные для процесса ЖФЭ, но также концентрации многих элементов в растворе—расплаве, соответствующие желаемому составу твердого раствора. Поскольку в случае МТР неизбежно наличие элементов с существенно различными коэффициентами сегрегации, то по мере роста твердой фазы состав жидкой фазы заметно меняется, что затрудняет изготовление однородных слоев значительной толщины. Если при выращивании твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ вариации состава в толстых слоях допустимы, хотя и нежелательны, то в МТР изменение состава обычно связано с нарушением условия изопериодичности и может приводить к ухудшению структурного совершенства гетероэпитаксиальных слоев. Таким образом, выращивание гетероструктур на основе МТР требует более высокого уровня контроля процесса и имеет более жесткие ограничения. Но так как в приборах обычно слои МТР имеют субмикронную толщину, то методы ЖФЭ могут быть успешно применены для получения целого ряда четырехкомпонентных твердых растворов.

Помимо планарных многослойных гетероструктур, в технологии оптоэлектронных приборов важное место занимают более сложные, непланарные структуры, в частности структуры, требующие использования рельефных подложек, повторных процедур выращивания и фотолитографии. К их числу относятся лазерные структуры с поперечным p - n переходом и с зарощенной мезаполосковой областью. В обоих случаях активная область лазера имеет вид узкой, расположенной вдоль оси резонатора полоски, которая ограничивается гетеропереходами в боковых направлениях, что способствует стабилизации пространственного канала лазерной генерации и вследствие этого — улучшению характеристик лазера. Активная область структуры с поперечным p - n переходом образуется в месте пересечения узкозонного слоя изотип-

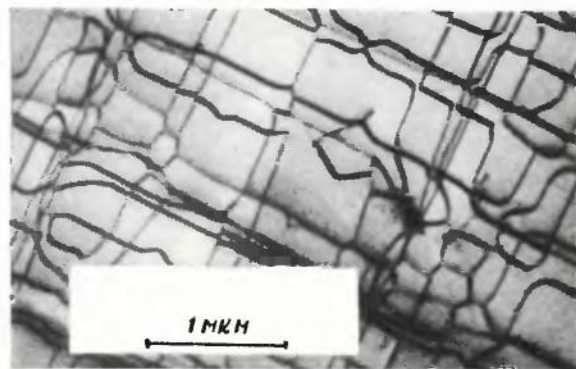


Рис. 2. Реальная структура двумерной сетки дислокаций несоответствия в гетеропереходе $\text{GaAs}_z\text{Sb}_{1-z}/\text{GaAs}$ с различием периодов решетки $\Delta a/a = 10^{-2}$. Ориентация плоскости гетероперехода (100). Картина получена с помощью просвечивающего электронного микроскопа

ной двойной гетероструктуры и p - n перехода (рис.3). Последний сформирован в результате диффузии акцепторной примеси из поперечно выращенного широкозонного слоя. Ширина активной области определяется толщиной узкозонного слоя, другой поперечный размер — глубиной диффузии акцептора в этот слой. Оба поперечных размера в результате могут составить 1 мкм или менее. При создании структуры с запрещенной мезаполосковой областью в обычной планарной гетероструктуре вытравливаются мезаполоски, промежутки между которыми затем заращиваются материалом, обеспечивающим концентрацию линий тока накачки через полосковые активные области. Используемый в этих целях материал должен быть непроводящим. Но осуществить это методом эпитаксиального наращивания тех же составов, что использованы в гетероструктуре, практически сложно. Если заращивание производить двумя или более слоями, имеющими разный тип проводимости, то в таком материале протекание тока будет ограничено p - n переходами, которые оказываются включенными в запертом направлении (метод "встречных" переходов).

Оптические свойства многокомпонентных твердых растворов. Конструирование оптоэлектронных приборов связано с необходимостью определения таких оптических характеристик мате-

риала, как его зонная структура и показатель преломления в зависимости от длины волны.

В связи с тем, что точное измерение на тонких слоях затруднительно, для МТР широко используются интерполяционные методы прогнозирования оптических характеристик. В расчете энергетических параметров зонного спектра полупроводниковых МТР оказывается приемлемой наиболее простая степенная интерполяция по известным параметрам зонного спектра бинарных соединений (табл.2) и их двухкомпонентных смесей. Двухкомпонентные смеси меньше изучены, чем бинарные соединения. Энергетический зазор E_x в экстремальных точках Γ , X и L зоны Бриллюэна зависит от состава двухкомпонентной смеси:

$$E(x) = E(0) + E(1) - E(0)x + \epsilon x(1-x),$$

где ϵ — коэффициент характеризующий нелинейность зависимости энергетических зазоров в дан-

Таблица 2

Параметры зонного спектра бинарных соединений типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ при 300 К

Соединение	Ширина энергетического зазора, эВ		
	E_{Γ}	E_X	E_L
AlP	3,581	2,45	4,0
AlAs	3,018	2,163	2,35
AlSb	2,223	1,58	1,879
GaP	2,75	2,261	3,0
GaAs	1,424	1,90	1,708
GaSb	0,726	1,02	0,799
InP	1,351	2,26	1,87
InAs	0,36	1,80	1,6
InSb	0,172	1,0	0,63

Таблица 3

Коэффициент ϵ , характеризующий нелинейность зависимости энергетических зазоров от состава двухкомпонентных твердых растворов

Соединение	Γ	X	L
AlP—GaP	(0)	—	—
AlAs—GaAs	1,147	0,143	0
AlSb—GaSb	0,368	0,077	0,334
AlP—InP	0	—	—
AlAs—InAs	0,098	—	—
AlSb—InSb	0,43	—	—
GaP—InP	0,786	(0,15)	(0,68)
GaAs—InAs	(0,6)	(0,15)	(0,5)
GaSb—InSb	0,415	(0,24)	(0,33)
AlP—AlAs	(0,22)	—	—
AlP—AlSb	(1,2)	—	—
AlAs—AlSb	(0,72)	—	—
GaP—GaAs	0,176	(0,21)	(0,25)
GaP—GaSb	(1,2)	—	—
GaAs—GaSb	1,2	—	—
InP—InAs	0,101	(0,27)	(0,26)
InP—InSb	(1,2)	—	—
InAs—InSb	0,58	(0,6)	(0,55)

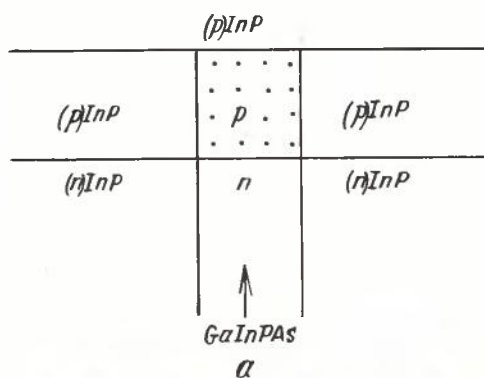


Рис.3. Непланарные гетероструктуры на основе МТР: а — схема расположения широкозонных (InP) и узкозонных ($Ga_{x-1-x}P_{1-y}As_y$) слоев; б — микрофотография поперечного сечения структуры после легкого селективного травления

ной смеси (табл.3). В четырехкомпонентной смеси зависимость энергетического зазора от состава можно выразить более сложной формулой [5].

По расчетным кривым для нескольких семейств изопериодических четырехкомпонентных систем (рис.4 и 5) можно определить, в каких интервалах композиций МТР обладают прямозонной структурой, какой диапазон по энергии перекрывается изопериодическими системами.

Знание параметров зонного спектра позволяет проводить проектирование новых гетероструктур, причем все материалы, их образующие, должны принадлежать к одному семейству изопериодических систем, а бинарное соединение, входящее в это семейство, можно использовать в качестве подложки. В лазерных гетероструктурах и в структурах для электролюминесцентных диодов материал активного слоя выбирается из соображений получения заданной длины волны излучения, причем этот материал должен обладать прямозонной структурой. В фотодиодах на заданную длину волны

должны быть подобраны хорошо поглощающий материал для активного слоя и широкозонный прозрачный материал ("широкозонное окно"). От разности в ширине запрещенной зоны этих материалов зависит спектральный диапазон чувствительности прибора.

При прогнозировании показателя преломления необходимо учитывать, что вблизи края собственного поглощения и в области прозрачности полупроводника показатель преломления существенно зависит от длины волны. Известно приближенное выражение для описания этой зависимости (формула Селлмейера)

$$n(\lambda) = \left(a + \frac{b}{1 - c/\lambda^2} \right)^{1/2},$$

где a, b, c — подбираемые параметры для каждого материала. (Для некоторых бинарных соединений эти параметры приведены в работе [7]). Расчетные зависимости показателя преломления

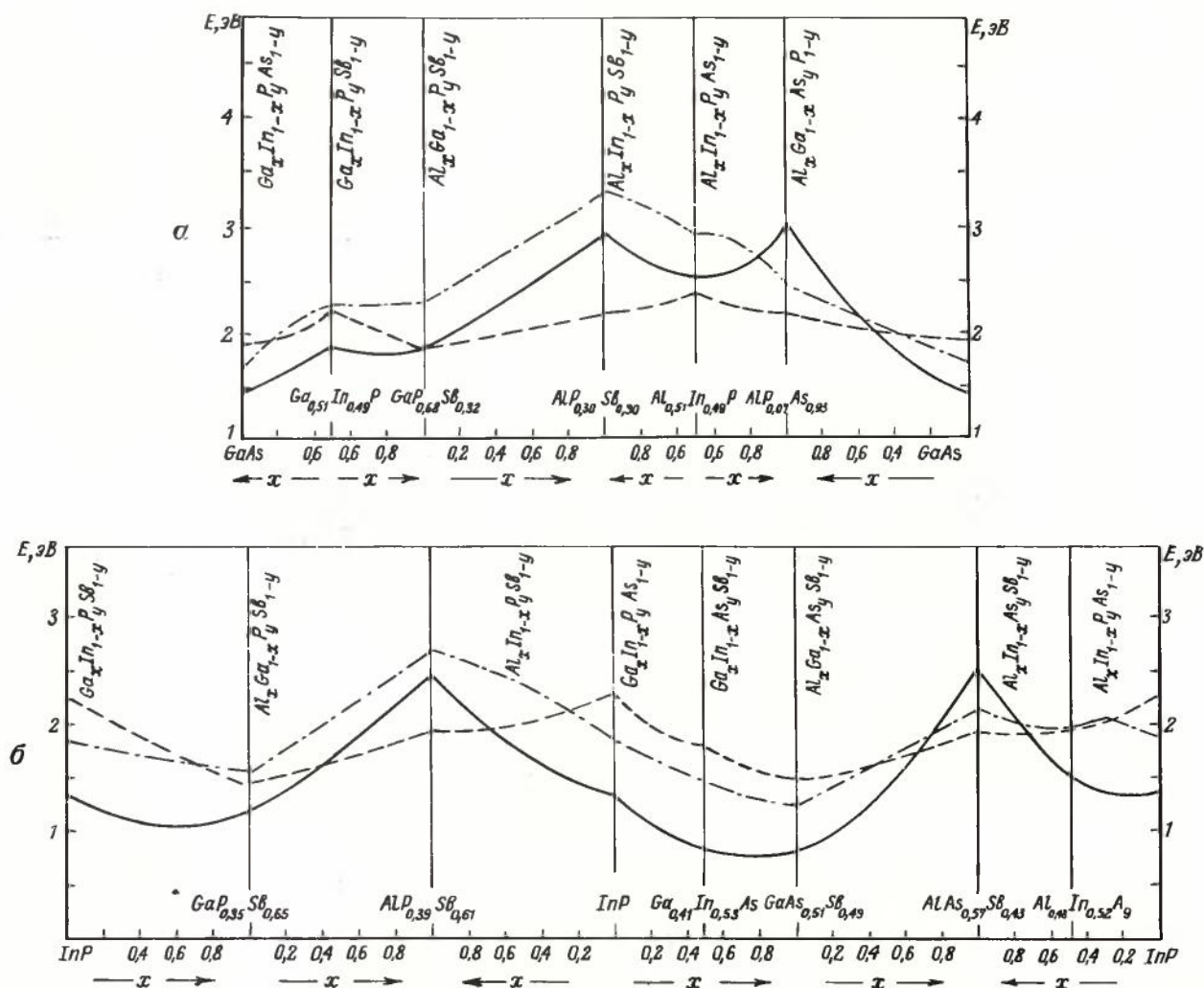


Рис.4. Расчетная зависимость основных энергетических параметров зонного спектра E_T (—), E_X (---) и E_L (-·-·-) в семействах изопериодических систем четырехкомпонентных твердых растворов, получаемых на подложках GaAs (а) и InP (б)

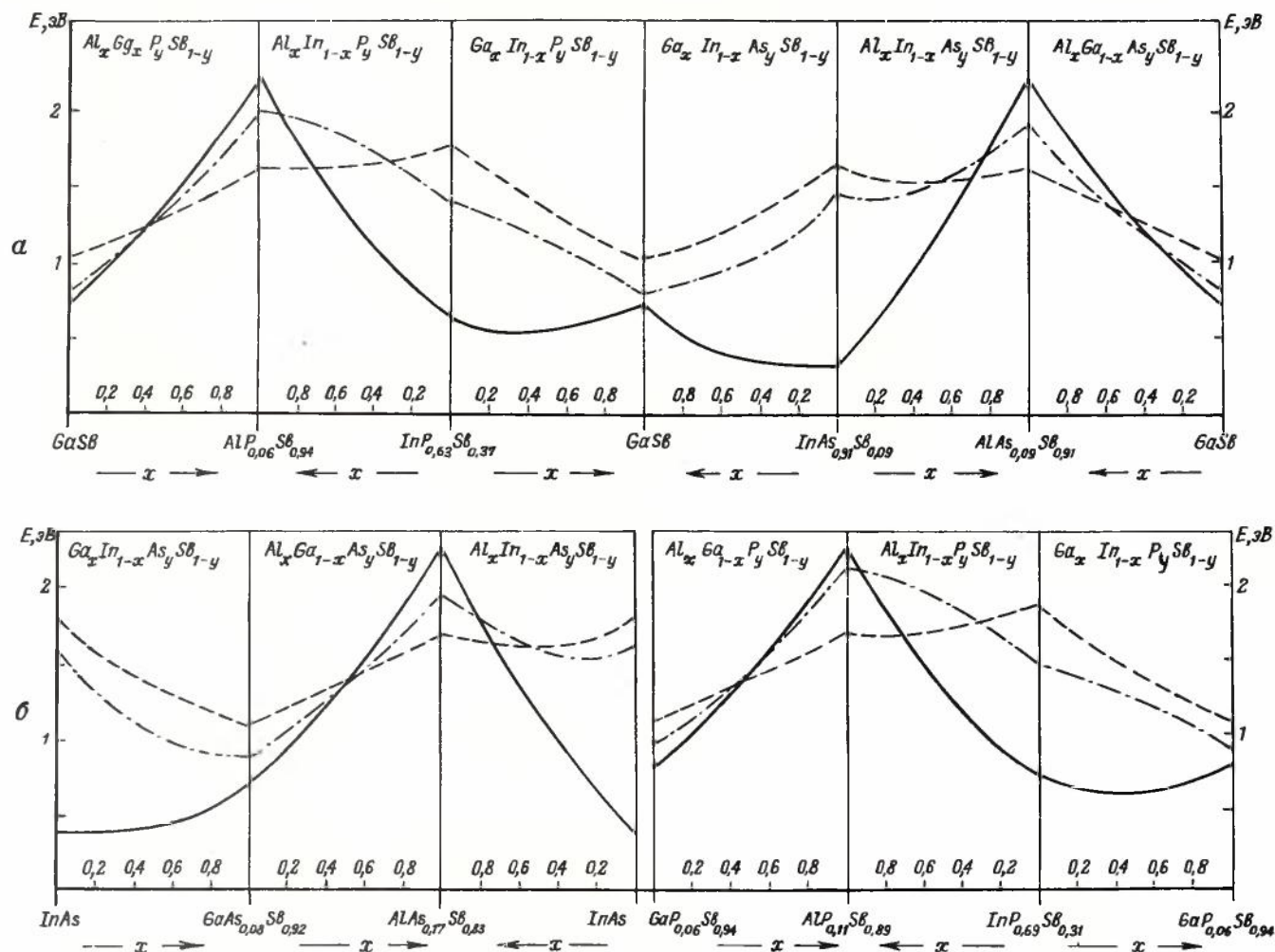


Рис.5. Расчетная зависимость основных энергетических параметров зонного спектра (см.рис.4) в семействах изопериодических систем четырехкомпонентных твердых растворов для подложек GaSb (а) и InAs (б)

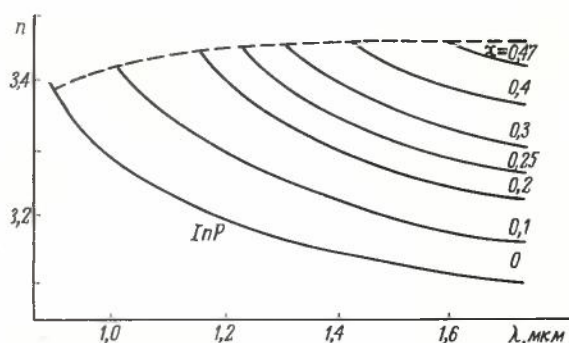


Рис.6. Расчетные зависимости показателя преломления изопериодической системы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_y/InP$ от длины волны в диапазоне 0,95–1,70 мкм

(по методике интерполяции параметров Селлмейера) для изопериодической системы $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_y/InP$, широко применяемой в настоящее время для создания новых оптоэлектронных приборов, приведены на рис.6. Наиболее широкозонный материал в этой системе InP имеет во всем рассмотренном спектральном диапазоне

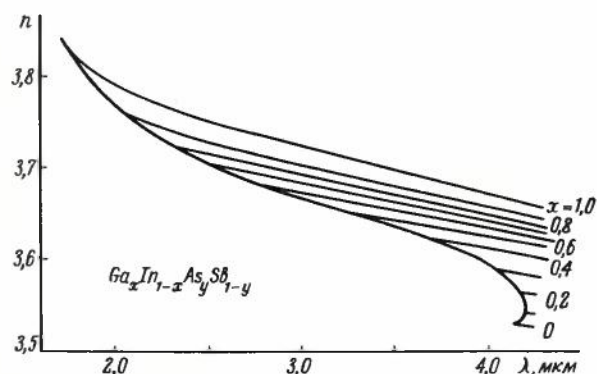


Рис.7. Расчетные зависимости показателя преломления твердого раствора $Ga_xIn_{1-x}As_ySb_{1-y}$, изопериодического с GaSb, от длины волны в диапазоне 1,7–4,7 мкм

самый низкий показатель преломления. С увеличением содержания Ga в твердом растворе показатель преломления монотонно возрастает в указанном диапазоне. Расчет показателя преломления (по более уточненной интерполяционной методике — одиночного осциллятора) другой системы $Ga_{1-x}In_xAs_ySb_{1-y}/GaSb$ показывает (рис.7),

что наиболее широкозонный материал GaSb обладает и наибольшим показателем преломления. Почти во всем рассмотренном спектральном диапазоне увеличение содержания Ga в твердом растворе ведет к уменьшению показателя преломления. Волноводному эффекту в гетероструктурах (и оптическому ограничению) благоприятствует такое распределение показателя преломления, когда он больше в среднем активном слое по сравнению с окружающими прозрачными слоями. В рамках рассматриваемой системы почти во всем диапазоне составов двойные гетероструктуры не только не обеспечивают оптического ограничения, но даже проявляют некоторое "антиволноводное" действие, т.е. будут препятствовать локализации оптического потока в активном слое. Таким образом, например, лазерные гетероструктуры, сконструированные исходя из соображений благоприятного соотношения ширины запрещенной зоны, не будут оптимальными при обычной схеме работы. Поэтому в качестве широкозонных слоев следует использовать не GaSb, а более широкозонные составы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, изопериодические с GaSb. С другой стороны, "антиволноводная аномалия" данной системы может быть использована для создания новых разновидностей излучающих гетероструктур. Например, большие дифракционные потери для потока излучения вдоль "антиволноводной" структуры могут быть использованы для подавления генерации лазерного излучения в этом направлении и получения генерации по нормали или под углом к активному слою. Другое полезное применение антиволноводов может быть найдено в устройствах интегральной оптики для эффективного извлечения оптического потока из излучающего в волноводный слой.

Оптоэлектронные приборы на основе изопериодических систем $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$. Четырехкомпонентная система $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ была первой системой, в которой успешно применен принцип изопериодического замещения в МТР для получения новых гетеропереходов. На основе двухсторонней гетероструктуры $\text{InP/GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y/\text{InP}$ создан инжекционный гетеролазер, работающий на длине волны 1,06–1,10 мкм [8], лазер, работающий при комнатной температуре, и высокоэффективные планарные светодиоды с внешней эффективностью до 8% при комнатной температуре [9]. На основе той же системы создан селективный гетерофотодиод для длины волны 1,06 мкм [10]. Система $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ перекрывает важный в практическом отношении спектральный диапазон ближнего инфракрасного излучения 1–1,67 мкм, где кроме линии мощного лазера 1,06 мкм находятся

также окна прозрачности волоконных световодов (1,1–1,3 и 1,55 мкм) и область минимальной материальной дисперсии в волоконных световодах (1,27–1,31 мкм). Применение оптоэлектронных приборов на основе этих систем в волоконно-оптических линиях связи в качестве источников излучения, интегрально-оптических оконечных устройств и фотоприемников рассматривается как потенциально наиболее массовое. Предполагаются также такие области применения, как имитация импульсов мощных лазеров [11], метрология, спектроскопия и пр.

Некоторые характеристики гетеролазеров ИК диапазона на основе $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ приведены в табл.4. Непрерывный режим генерации осуществлен в диапазонах, представляющих интерес для применения в линиях связи. Пороговая плотность тока и внешняя эффективность этих лазеров при комнатной температуре не уступают гетеролазерам на основе $\text{AlGa}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Кроме того, ресурсные испытания при комнатной температуре в непрерывном режиме показали, что для гетеролазеров на основе $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ нетипичны явления быстрой деградации, эти лазеры менее чувствительны также к плотности дислокаций в подложке (при плотности дислокаций $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ ресурс их работы на один-два порядка величины больше, чем гетеролазеров на основе $\text{AlGa}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$). Возможно, что иной механизм деградационных явлений в гетеролазерах на основе четырехкомпонентного твердого раствора связан с более значительным примесным закреплением дислокаций, обусловленным присутствием в растворе хаотически распределенных атомов с различными ковалентными радиусами. Кроме того, выдвинута гипотеза, учитывающая относительное уменьшение свободной энергии избыточных электронно-дырочных пар при переходе к более узкозонным полупроводникам как фактор замедления процессов деградации. Однако в гетеролазерах на основе $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ наблюдается

Таблица 4

Характеристики гетеролазеров на основе изопериодической системы $\text{GaIn}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y/\text{InP}$ в непрерывном режиме

	Длина волны, мкм			
	1,1–1,2	1,25–1,31	1,55	1,65
Минимальные значения пороговой плотности тока, кА/см^2	2,8	0,73	2,13	3,2
Ресурс работы в непрерывном режиме, тыс.ч	более 10	более 10	—	—

довольно быстрый температурный рост порогового тока. Возможно, что причиной этого является присутствие безызлучательного канала рекомбинации, доля которого увеличивается с ростом температуры. Уточнение источника безызлучательной рекомбинации позволит улучшить температурную стабильность гетеролазеров этого типа.

Электролюминесцентные диоды на основе системы гетеропереходов $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ относятся к той разновидности светодиодов, в которой для увеличения внешнего выхода излучения используется эффект многократного излучения. Поскольку подложка прибора и широкозонные слои прозрачны для излучения активного слоя, то при достаточно высоком внутреннем квантовом выходе излучение, циркулирующее внутри диода вследствие полного внутреннего отражения, претерпевает поглощение в активном слое и вновь изотропно излучается. Это явление позволяет увеличить внешнюю эффективность по сравнению со случаем однократного излучения от 1–1,5 до 40–50% [12]. В настоящее время внешняя эффективность диодов планарной геометрии на основе $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}/\text{InP}$ доведена до 28% при комнатной температуре [13]. Прозрачность подложки способствует повышению чувствительности и в фотодиодах с тонким поглощающим слоем.

Изопериодические системы четырехкомпонентного твердого раствора $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ на подложках GaAs и $\text{GaP}_z\text{As}_{1-z}$ отличаются тем, что по мере увеличения содержания ширина запрещенной зоны увеличивается, причем при некотором составе прямозонная структура сменяется непрямоzonной. Благодаря увеличению ширины запрещенной зоны становится возможным создание гетеролазеров [14] и эффективных светодиодов [15] видимого диапазона. Гетеролазеры эпитаксиального типа

на основе $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{As}_y$ с подложками из $\text{GaP}_z\text{As}_{1-z}$ позволили получить наиболее коротковолновую генерацию для инжекционных лазеров — на длине волны 575 нм при 77 К и на длине волны 637 нм при комнатной температуре [16].

Оптоэлектронные приборы на основе изопериодических систем $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$ и $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$. Системы МТР, изопериодические с GaSb , могут охватывать значительный диапазон длин волн — по-видимому, от 1 до 3,5 мкм. Интерес к гетеролазерам на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$, перекрывающим эти диапазоны, вызван тем, что пропускание волоконных световодов увеличивается при переходе к ИК диапазонам (1,55 и 1,7 мкм). В разработанном гетеролазере на основе этой системы [17] генерация была получена при комнатной температуре на длине волны 1,78 мкм. Низкий пороговый ток гетеролазера позволяет заключить, что в новой гетероструктуре выполняются условия электронного и оптического ограничения. В последнее время получены также результаты для более широкого спектрального диапазона: при комнатной температуре генерация получена в диапазоне 1,55–1,80 мкм, при 77 К — в диапазоне 1,4–1,7 мкм [18]. Наиболее низкие значения пороговой плотности тока (1,7–2,5 кА/см²) достигнуты при 300 К в области длин волн 1,7–1,8 мкм. Однако в коротковолновой области плотность порогового тока повышается (рис. 8). Это, по-видимому, связано с тем, что при уменьшении длины волны постепенно изменяется взаимное положение прямого Г-минимума зоны проводимости и не прямых минимумов, и вследствие этого все большая часть избыточных электронов попадает в не прямые минимумы и не участвует в оптическом усилении. О наличии волноводного эффекта в гетероструктурах этого типа свидетельствует не только низкий пороговый ток, но и большая дифракционная расходимость излучения на выходе (в плоскости, перпендикулярной активному слою). При толщине активного слоя 0,7–0,8 мкм и содержании Al в широкозонных слоях около 25% диаграмма направленности имеет максимальную ширину (около 50°), что соответствует скачку показателя преломления от активного слоя к широкозонному слою 5%. Это согласуется с расчетными значениями, представленными ранее.

Для системы $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$, в которой ожидается "антиволноводный" эффект, генерация лазерного излучения наблюдалась при 77 К. При этом пороговая плотность тока составляла 0,9 кА/см² и быстро возрастала с увеличением температуры [19]. Можно предположить, что в этом случае локализация оптического поля

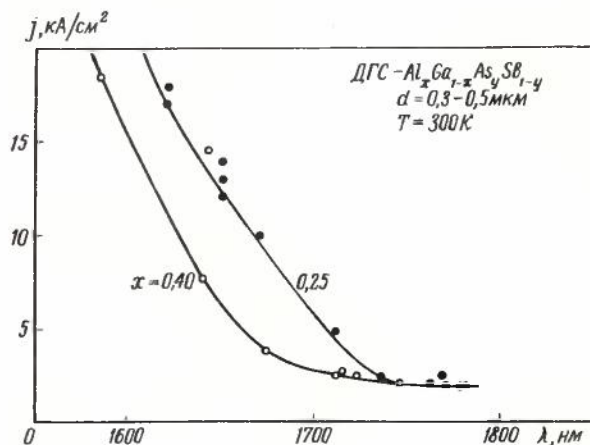


Рис. 8. Зависимость пороговой плотности тока при $T = 300 \text{ K}$ в гетеролазерах на основе твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$, изопериодических с GaSb , от длины волны генерации

в активном слое достигалась за счет значительно-го оптического усиления. При повышении температуры удельное усиление (в расчете на единицу плотности тока накачки) снижается, что ведет к быстрому росту порогового тока. Для получения генерации лазерного излучения целесообразно использовать в качестве широкозонных слоев изопериодические составы $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$.

У электролюминесцентных диодов на основе системы твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}/\text{GaSb}$, излучающих в диапазоне длин волн 1,9–2,0 мкм при 300 К, внешняя эффективность достигает 1% [20]. Диоды этого типа могут применяться в качестве источников относительно узкополосного излучения для датчиков оптического поглощения в диапазоне линий поглощения паров воды (в ИК влагометрии).

Таким образом, применение МТР в гетероструктурах для оптоэлектронных приборов существенно расширило спектральный диапазон полупроводниковых лазеров, светодиодов и фотоприемников. Из многочисленных систем МТР наибольшее внимание привлекли четырехкомпонентные системы, в частности система $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_y\text{As}_{1-y}$. Для этих систем характерно, что они составлены из элементов, соседствующих в Периодической системе Менделеева. По мере включения в смесь более удаленных элементов резко осложняется выращивание совершенных и однородных слоев. Поэтому затруднено освоение трехкомпонентных и шестикомпонентных смесей, где необходимо смешение не менее трех элементов из одной группы Периодической таблицы. Тем не менее, многокомпонентные смеси могут в дальнейшем способствовать решению проблемы идеального гетероперехода, в котором равенство периодов решетки сохраняется в необходимом интервале температур. Для удовлетворения еще одного требования – совпадения коэффициентов теплового расширения – необходимо (но не достаточно) наличие дополнительной степени свободы, которой обладает смесь из пяти или более элементов.

Ввиду осуществления на базе МТР источников и приемников излучения в оптимальных спектральных диапазонах волоконно-оптических линий связи, возникает вопрос об их конкурентной способности в сравнении с более освоенными гетеролазерами на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ в паре с кремниевыми фотоприемниками. По-видимому, новые гетероструктуры будут иметь преимущество в крупных магистральных линиях связи с высокой скоростью передачи, где может быть достигнут достаточный экономический эффект от уменьшения затухания сигнала. Кроме того, длинноволновые линии связи на основе применения МТР предпочтительнее в тех случаях, когда от них требуется большая радиационная стойкость, поскольку ради-

ационная стойкость волоконных световодов возрастает с увеличением рабочей длины волны. Таким образом, приборы на основе МТР могут получить широкое применение в технике оптической связи.

В спектроскопии, где весьма важна возможность подбора узкополосных источников и приемников излучения, новые оптоэлектронные приборы также должны найти применение. В освоенном диапазоне длин волн имеется ряд линий поглощения, детектирование которых в различных средах, начиная с открытой атмосферы, имеет практическое значение. Для промышленности и агротехники, например, представляет интерес создание компактных и надежных спектроскопических датчиков влажности. Еще более богатый набор линий поглощения, важных для техники, находится в области ИК излучения с длиной волны более 3 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж.И. Гетероструктуры и их применение в оптоэлектронике. – Вестник АН СССР, 1976, № 7, с. 28–40.
2. Многокомпонентные полупроводниковые твердые растворы и их применение в оптоэлектронике./Алферов Ж.И., Гарбузов Д.З., Долгинов Л.М. и др. – Вестник АН СССР, 1978, № 4, с.31–36.
3. Елисеев П.Г. Лазеры на гетеропереходах. – Квантовая электроника, 1972, № 6(12), с.3–30.
4. Елисеев П.Г., Долгинов Л.М., Исмаилов И. Инжекционные излучательные приборы на основе многокомпонентных полупроводниковых твердых растворов. – В сб.: Итоги науки и техники. Сер.Радиотехника, т.21, М.: ВИНТИ, 1979.
5. Долгинов Л.М., Елисеев П.Г., Мильвидский М.Г. Многокомпонентные полупроводниковые твердые растворы и их применение в лазерах-Квантовая электроника, 1976, № 7, с.1381–1393.
6. Многокомпонентные твердые растворы соединений $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ /Даварашвили О.И., Долгинов Л.М., Елисеев П.Г. и др. – Квантовая электроника, 1977, № 4, с.904–907.
7. Серафин Б., Беннетт Х. Оптические параметры ряда соединений $\text{Al}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{V}^{\text{II}}$ в сб.: Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1970, с.445–483.
8. Гетеролазеры на основе твердых растворов GaInPAs и AlGaSbAs /Богатов А.П., Долгинов Л.М., Дружина Л.В. и др. – Квантовая электроника, 1974, № 10, с.2294–2295.
9. Излучательные характеристики лазерных гетероструктур на основе $\text{InP}-\text{GaInPAs}$ /Богатов А.П., Долгинов Л.М., Елисеев П.Г. и др. – Физ.техн.полупр., 1979, № 10, с.1956–1961.
10. Фотозлектрические свойства гетероструктур на основе четырехкомпонентного твердого раствора GaInPAs с высокой квантовой эффективностью на длине волны 1060 нм /Долгинов Л.М., Елисеев П.Г., Мильвидский М.Г. и др. – Письма в ЖТФ, 1976, вып.14, с.631.
11. Диодные имитаторы излучения твердотельных лазеров /Алтынбаев А., Елисеев П.Г., Исмаилов И. и др. – Квантовая электроника, 1979, № 12, с.2617–2618.
12. Многопроходные гетероструктуры. II. Внешний квантовый выход излучения /Алферов Ж.И., Агафонов В.Г., Гарбузов Д.З. и др. – Физ. техн. полупр., 1976, вып.8, с.1497–1506.
13. Высокоэффективные светодиоды на основе $\text{GaInPAs}/\text{InP}$ /Долгинов Л.М., Дракин А.Е., Елисеев П.Г. и др. – Квантовая электроника, 1978, вып.11, с.2488–2490.
14. О предельных значениях энергии генерации инжекционных GaInAsP гетеролазеров, работающих в желто-зеленой области спектра при 77 К /Алферов Ж.И., Арсентьев И.Н., Гарбузов Д.З. и др. – Письма в ЖТФ, 1976, вып.11, с.481–483.
15. Ермаков О.Н., Игнаткина Р.С., Сушков В.П. Светоизлучающие диоды на основе твердых растворов InGaPAs , излучающие в желтой и оранжевой областях спектра. – Письма в ЖТФ, 1977, вып.21, с.1109–1111.

16. Структура энергетических зон твердых растворов GaInP и GaInAsP/Алферов Ж.И., Арсентьев И.Н., Гарбузов Д.З., Румянцев В.Д. — Физ.техн.полупр., 1977, вып.12, с.2330.

17. Новый переохлаждаемый инжекционный гетеролазер в диапазоне 1,5–1,8 мкм/Долгинов Л.М., Дружинина Л.В., Елисеев П.Г. и др. — Квантовая электроника, 1976, № 2, с.465–466.

18. Свойства инжекционных гетеролазеров на основе AlGaAsSb/GaSb в диапазоне длин волн 1,4–1,8 мкм/Арикс Я.А., Долгинов Л.М., Дракин А.Е. и др. — Квантовая электроника, 1980, вып.1, с.91–96.

19. Инжекционный гетеролазер на основе четырехкомпонентного твердого раствора InGaAsSb/Долгинов Л.М., Дружинина Л.В., Елисеев П.Г. и др. — Квантовая электроника, 1978, вып.3, с.703–704.

20. Люминесцентные свойства гетероструктур и светодиоды на основе многокомпонентных твердых растворов в диапазоне 1–2 мкм/Долгинов Л.М., Дружинина Л.В., Елисеев П.Г. и др. — В сб.: Краткие сообщения по физике, М.: ФИАН, 1976, вып.8, с.29–33.

Статья поступила 4 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049.77.002.2:621.315.592.3

А. В. Родионов, Ю. В. Слепнев, В. А. Федоров

СУБМИКРОННЫЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ СБИС

Использование МОС-гидридного метода, характеризующегося высокой стабильностью и воспроизводимостью, позволяет получать однородные по площади и глубине активного слоя эпитаксиальные структуры арсенида галлия большого диаметра, пригодные для создания СБИС на основе полевых транзисторов с барьером Шоттки. Введение дополнительного буферного слоя улучшает характеристики структур и повышает подвижность носителей заряда на границе активного и буферного слоев.

При изготовлении СБИС на основе полевых транзисторов с барьером Шоттки необходимым условием являются высокие концентрация и подвижность носителей заряда при общей толщине активного слоя менее 0,3 мкм и неизменности этих значений по глубине этого слоя вплоть до границы раздела активный слой — подложка при достаточном большом диаметре структуры. Известно, что структуры с требуемыми характеристиками могут быть получены как хлоридными [1], так и МОС-гидридным [2] методами. Однако нестабильность режима получения эпитаксиального слоя по-разному влияет на его электрофизические параметры и характеристики роста. Так, анализ температурных зависимостей скорости роста и уровня легирования эпитаксиальных слоев показывает, что в условиях, оптимальных с точки зрения морфологического и структурного совершенства, наблюдается существенное различие в изменении скорости роста и концентрации носителей заряда при изменении температурных режимов. Например, изменение температуры в зоне осаждения на 5°C в случае МОС-гидридного метода приводит к разбросу величины скорости роста $\pm 0,2\%$ и уровня легирования $\pm 3\%$, в

то время как для хлоридных методов эти цифры возрастают до ± 3 и $\pm 14\%$ соответственно. Такое различие обусловлено особенностями процессов, сопровождающих рост и легирование эпитаксиального слоя.

Процесс осаждения арсенида галлия МОС гидридным методом может быть представлен в виде нескольких стадий, каждая из которых носит необратимый характер. При этом лимитирующей стадией, как и при эпитаксии из молекулярного пучка, является массоперенос галлийсодержащих компонентов к границе растущего слоя, что и объясняет практически независимую от температуры скорость роста. Уровень легирования определяется в основном кинетикой разложения исходного соединения.

Для хлоридных процессов реакция образования арсенида галлия носит обратимый характер, поэтому при изменении температуры нарушается равновесие в системе, что приводит к изменению скорости роста. Более сложной является и стадия легирования.

Таким образом, с точки зрения воспроизводимости параметров эпитаксиальных слоев МОС-гидридный метод имеет несомненные преимущества перед хлоридными. Благодаря отсутствию травящих агентов и низкой температуре синтеза толщина переходного слоя на границе с подложкой в структурах, полученных МОС-гидридным методом, более чем на порядок меньше, чем в структурах, полученных хлоридными методами.

Однако, как показали исследования [3], при получении субмикронных слоев непосредственно на высокоомной подложке, легированной хромом, даже при низкой температуре не удается избежать переноса примесей в активный слой, что снижает подвижность носителей заряда по направлению к границе раздела. Для таких структур характерны гистерезис вольт-амперных характеристик, что свидетельствует о высокой плотности глубоких ловушек вблизи границы раздела [4]. Исключить это явление позволяет выращивание активного слоя на промежуточном буферном высокоомном слое. При таком способе выращивания с использованием МОС-гидридного метода концентрация носителей заряда в активном слое повышается с увеличением толщины буферного слоя и при ее величине 0,5 мкм стабилизируется на уровне $1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1). На-

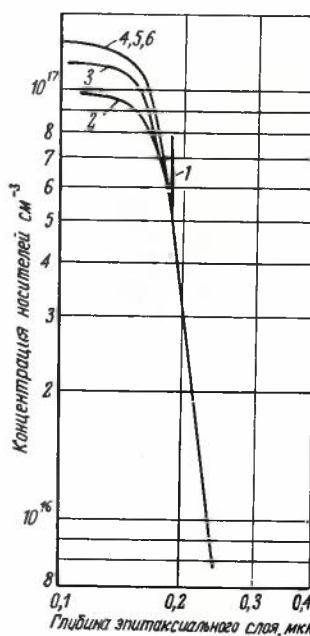


Рис. 1. Профили распределения носителей заряда по глубине эпитаксиального слоя при толщине буферного слоя (мкм): 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,5; 5 — 0,7; 6 — 1

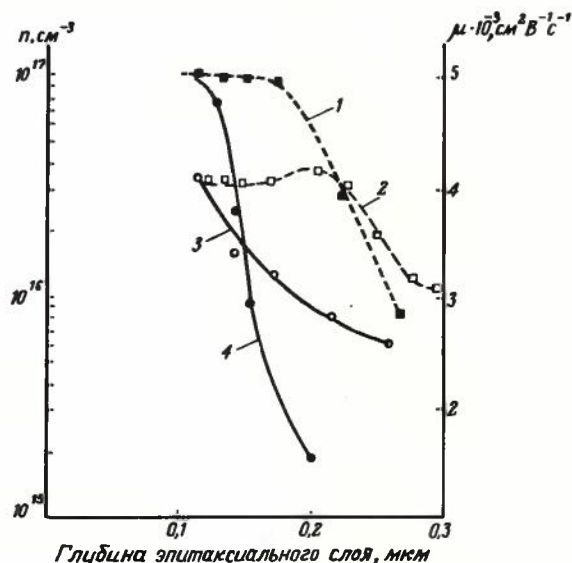


Рис. 2. Распределение дрейфовой подвижности (штриховые линии) и концентрации носителей заряда (сплошные линии) по глубине эпитаксиального слоя (при толщине буферного слоя 0,3 мкм (кривые 1, 2) и без него (кривые 3, 4))

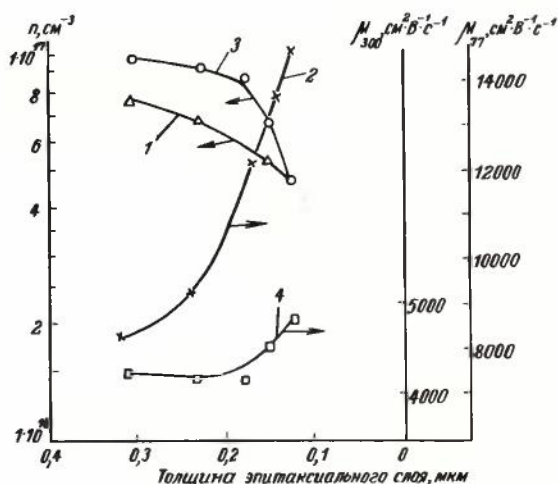


Рис. 3. Изменение концентрации и подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях различной толщины, выращенных на буферном слое при различных температурах: 1, 2 — 300 К; 3, 4 — 77 К

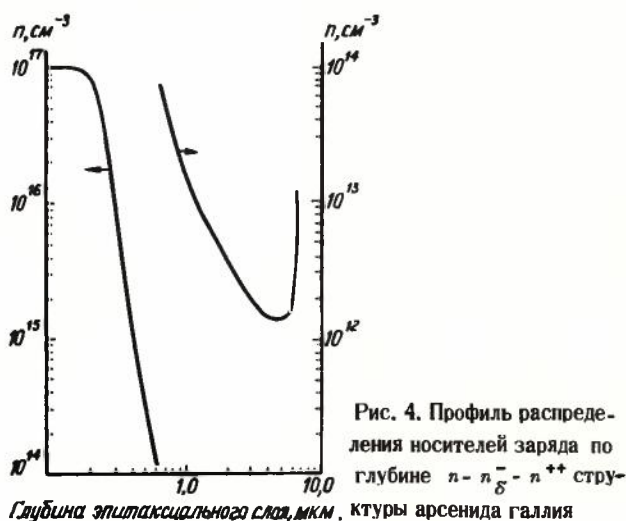


Рис. 4. Профиль распределения носителей заряда по глубине $n-n_s-n^{++}$ структуры арсенида галлия

пряжение перекрытия таких структур возрастает с 0,5 (без буферного слоя) до 2,6В (при толщине этого слоя 0,5; 0,7; 1,0 мкм). Подвижность носителей заряда во всех образцах составляет 4000—4300 $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ однако распределение подвижности носителей по глубине слоя различно (рис. 2).

Структура без буферного слоя характеризуется плавным спадом концентрации носителей и их подвижности вглубь от поверхности эпитаксиального слоя, в то время как зависимости для структуры с буферным слоем имеют ярко выраженные плато с резким увеличением подвижности на границе раздела активного и буферного слоев. Такое распределение подвижности носителей оптимально для полевых транзисторов с барьером Шоттки. Таким образом, введение дополнительного высокоомного буферного слоя улучшает однородность активного слоя как по уровню легирования, так и по распределению подвижности носителей заряда. При этом толщина буферного слоя должна быть не менее 0,5 мкм.

Резкое повышение подвижности носителей заряда к границе раздела активного и буферного слоев наблюдалось только при выращивании активного слоя на специально легированных буферных слоях. Для примера на рис.3 показан характер изменения концентрации холловской подвижности носителей заряда в эпитаксиальных слоях различной толщины, выращенных на буферном слое с концентрацией легирующей примеси $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. По мере уменьшения толщины эпитаксиального слоя значения подвижности, измеренные при температурах 300 и 77 К, увеличиваются, а концентрация носителей заряда снижается. Из приведенных данных следует, что по общепринятой методике измеряется некоторая интегральная подвижность для всей структуры, и полученные данные, по-видимому, нельзя приписывать только параметрам активного слоя.

Нелегированные буферные слои, выращенные в широком диапазоне температур, были высокоомными. Для оценки величины концентрации носителей заряда в буферном слое выращивали структуры с активным слоем на низкоомной подложке. На рис.4 показан профиль распределения носителей заряда в структуре $n-n_s-n^{++}$, из которого следует, что концентрация носителей заряда в n_s -слое не превышает величины $(1,5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Однородность параметров $n-n_s-i$ структур оценивалась по напряжению перекрытия канала транзистора $U_{пер}$, которое связано как с уровнем легирования, так и с толщиной активного слоя [5]. Максимальное отклонение величины $U_{пер}$ от среднего значения не превышает 20% на структуре диаметром 40 мм, что соответствует максимальной неоднородности по толщине и концентрации носителей заряда около 7%. Лучшие образцы имели максимальную неоднородность по $U_{пер}$ на уровне 4–5%, что не уступает однородности ионолегированных структур [6]. При этом воспроизводимость процесса определялась только точностью элементов стабилизации параметров процесса и степенью его автоматизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cox M., Di Lorenzo. Characteristics of an $\text{AsCl}_3/\text{Ga}/\text{H}_2$ two-bubbler GaAs system for MESFET applications. — Inst. Phys Conf. Ser., N33 b, Chapter 1, p. 11–22, 1977.
2. Markoe H., Andrew J., Abbi V. GaAs MESFET prepared by organometallic chemical vapour deposition. — Electron. Lett., 1979, v. 15, N 4, p. 105–106.
3. Nozaki T., Ogawa M., Terao H., Watanabe

b e H. Multi-layer epitaxial technology for the Schottky barrier GaAs field-effect transistor. — *Inst. Phys. Conf. Ser.*, N 24, Chapter 2, p. 46–54, 1975.

4. B e a r s e S.V. GaAs FETs: device designers, solving reliability problems. — *Microwaves*, 1976, N 2, p. 32–52.

5. F a i r m a n R.D., S o l o m o n R. Submicron epitaxial films for GaAs field effect transistors. — *J. Electrochem. Soc.*, 1973, v. 120, N 4, p. 541–544.

6. N o z a k i T., O h a t a K. Sub-micron gate GaAs MESEIS with ion-implanted channels. — *Japan J. of Appl. Phys.*, 1977, v. 16, Supplement 16–1, p. 111–114.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.383.52.002.2

М. С. Минаждинов, О. Б. Невский, В. А. Федоров

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

Широкий комплекс исследований процесса жидкофазной эпитаксии позволил разработать усовершенствованную технологию получения эпитаксиальных структур GaP красного, желтого и зеленого свечения, которые обладают высокой эффективностью излучения.

Основным материалом для инжекционных светодиодов и цифро-буквенных индикаторов наряду со структурами на основе твердых растворов арсенида-фосфида галлия являются эпитаксиальные структуры GaP, выращенные из жидкой фазы [1]. Вначале были получены диоды красного свечения (GaP: Zn—O) [2], затем созданы диоды с зеленым свечением на основе эпитаксиальных структур GaP: N [3]. Возможность создания светоизлучающих диодов с желтым свечением путем смещения зеленой (на N-центрах) и красной (на Zn—O центрах) полос в спектре излучения показана в работе [4]. Позднее светоизлучающие диоды с высокоэффективным двухполосным желтым излучением были получены на основе эпитаксиальной *p-n* структуры, в которой *n*-слой легирован только азотом, а *p*-слой только цинком и кислородом [5].

В настоящее время производство светоизлучающих структур GaP методом жидкофазной эпитаксии непрерывно возрастает [6] благодаря ряду преимуществ: высокому квантовому выходу излучения, обеспечивающему большие удельные яркости светодиодов при малых рабочих токах [7–10]; хорошей технологичности и относительно низкой себестоимости, обусловленной использованием для подложек монокристаллов GaP диаметром до 60–75 мм [1]; высокой производительности и малой материалоемкости современного процесса жидкофазной эпитаксии [11]; возможности получения различного цвета излучения

(от красного до зеленого) в зависимости от типа и профиля концентрации легирующих примесей [2–5]; стабильности параметров светодиодов при длительном (более 10 тыс. ч) сроке эксплуатации [1]. Кроме того, эпитаксиальные структуры GaP, полученные из жидкой фазы, являются пока единственным материалом, пригодным для серийного производства высокоэффективных светоизлучающих приборов зеленого свечения.

Рассмотрим особенности механизмов излучательной рекомбинации в эпитаксиальных структурах GaP при температуре 300 К. При изoeлектронном замещении атомов P в решетке GaP атомами N образуются эффективные ловушки для электронов. Центры N с локализованными электронами в силу кулоновского взаимодействия способны захватывать дырки, образуя связанные экситоны, рекомбинация которых и определяет люминесценцию. Энергии связи электрона и дырки в экситоне на N-центре при 300 К составляют соответственно 0,01 и 0,036 эВ [1]; поэтому энергия фотона при излучательной рекомбинации равна ~ 2,21 эВ, что соответствует зеленому излучению с $\lambda \approx 560$ нм. При излучательной рекомбинации экситонов на парах N—N длина волны излучения увеличивается до ~ 567 нм, так как энергия связи электрона становится больше. Излучение при электролюминесценции (ЭЛ) в GaP: N генерируется главным образом в *n*-слое при инжекции в него неравновесных дырок из *p*-слоя [8, 12].

Красная ЭЛ в светодиодах из GaP: Zn—O также определяется изoeлектронными ловушками, которые образуются при замещении соседних атомов Ga и P в решетке GaP парой Zn—O [1]. Энергетический уровень электрона, локализованного на центре Zn—O, составляет 0,3 эВ, а дырки — 0,036 эВ. Отсюда энергия изучаемого фотона должна быть равной 1,92 эВ ($\lambda = 645$ нм). Однако при температуре 300 К максимум излучения в GaP: Zn—O определяется первой фононной репликой с $h\nu = 1,78$ эВ ($\lambda = 695$ нм).

Согласно работе [1], предполагалось, что модели излучательной рекомбинации в GaP: N и GaP: Zn—O принципиально не отличаются и, следовательно, оптимальные концентрации носителей в GaP: N и GaP: Zn—O должны быть приблизительно одинаковыми. Однако экспериментально это не подтвердилось [7, 8, 12]. Поэтому была предложена другая возможная модель излучательной рекомбинации в GaP: Zn—O, согласно которой центры Zn—O в момент захвата электронов уже содержат дырки, локализованные на атомах Zn [13]. Центры Zn—O с локализованными дырками приобретают положительный заряд и способны благодаря кулоновскому взаимодействию эффективно, с большими сечениями захватывать электроны. При этом излучение при ЭЛ в GaP: Zn—O генерируется только в *p*-слое при инжекции в него электронов из *n*-слоя [1]. В эпитаксиальных структурах GaP: N, Zn—O желтого двухполосного свечения ЭЛ происходит в результате двухсторонней инжекции носителей с генерацией красного излучения в *p*-слое, а зеленого в *n*-слое. Точный рас-

чет кинетики излучательной рекомбинации в GaP пока не представляется возможным [1]. Тем не менее полученные корреляционные зависимости [13] для $\eta_{эл}$ в структурах GaP: N и GaP: Zn—O, а также экспериментальные и расчетные зависимости $\eta_{эл}$ от концентраций носителей и изоэлектронных центров позволили определить оптимальные профили концентраций носителей и основных легирующих примесей в структурах GaP: N, GaP: Zn—O и GaP: N, Zn—O, которые приведены на рис. 1.

В GaP: N целесообразно иметь вблизи p - n перехода низколегированный активный n -слой ($n < 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) с концентрацией азота $\approx (2-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и толщиной, приблизительно равной двум-трем диффузионным длинам дырок. Для уменьшения генерации структурных дефектов необходимо постепенное увеличение концентрации азота от подложки к активному n -слою. Толщина p -слоя может быть небольшой (8–10 мкм), увеличение концентрации цинка к поверхности p -слоя улучшает инжекцию дырок и облегчает получение низкоомных верхних контактов к кристаллу.

В GaP: Zn—O для повышения коэффициента инжекции электронов необходимо у p - n перехода иметь n -слой с концентрацией порядка $(5-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ с постепенным ее снижением к подложке для уменьшения генерации глубоких уровней в этом слое. С этой же целью легирование кислородом n -слоя нежелательно. В активном p -слое у p - n перехода оптимальная концентрация $\approx (1-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а фоновая концентрация не более $(5-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Повышение оптимальной концентрации до $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ к поверхности p -слоя несколько увеличивает $\eta_{эл}$. Концентрация $p \approx (1-1,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в активном p -слое обеспечивает максимальный $\eta_{эл}$. Для облегчения изготовления низкоомных контактов толщину p -слоя целесообразно увеличить до 20–30 мкм (2–3 диффузионные длины электронов) с повышением концентрации p до $> 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ к поверхности.

Максимальная общая удельная яркость ЭЛ в GaP: N, Zn—O может быть получена при $n \approx (1-1,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $p \approx (5-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причем суммарная удельная яркость в этих структурах может даже превосходить эффективность излучения наиболее ярких структур GaP: N и GaP: Zn—O [13].

Для получения высокоэффективных структур GaP целесообразно также уменьшить плотность дислокаций до значений менее $(1-5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$, использовать возможно более низкие температуры формирования p - n перехода и большие скорости охлаждения раствора при наращивании p -слоя с целью сокращения до минимума общего времени его наращивания, которое фактически является временем высокотемпературной термообработки p - n структуры [12].

Рассмотрим некоторые результаты исследования процесса жидкофазной эпитаксии, позволившие разработать усовершенствованную технологию получения высокоэффективных структур GaP.

Известно, что основным методом изготовления светоизлучающих структур GaP является охлаждение раствора Ga с постоянной скоростью [1]. Для улучшения морфологии поверхности и однородности параметров структур при промышленном производстве используется исключительно наращивание из ограниченного объема раствора [1]. Определению толщины эпитаксиального слоя и скорости его роста в этих условиях посвящен ряд теоретических работ [14, 15], однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при достаточно больших временах роста наблюдаются значительные отклонения реальной толщины слоя от теоретической. Это несоответствие объясняется зародышеобразованием твердой фазы в объеме раствора [15].

В работах [16, 17] предложена новая модель кристаллизации при эпитаксиальном наращивании из раствора, на основе которой были получены формулы для определения максимальной скорости (W_M) наращивания и толщины раствора (h_{OM}), при которой эта скорость достигается:

$$W_M = \frac{1}{8} A m \alpha^{1/2} \cdot \frac{[2(K_M^2 + 2 \cdot \alpha \cdot r_{\Phi} \cdot D)^{1/2} - K_H]^2}{(K_M^2 + 2 \cdot \alpha \cdot r_{\Phi} \cdot D)^{1/2} - K_H},$$

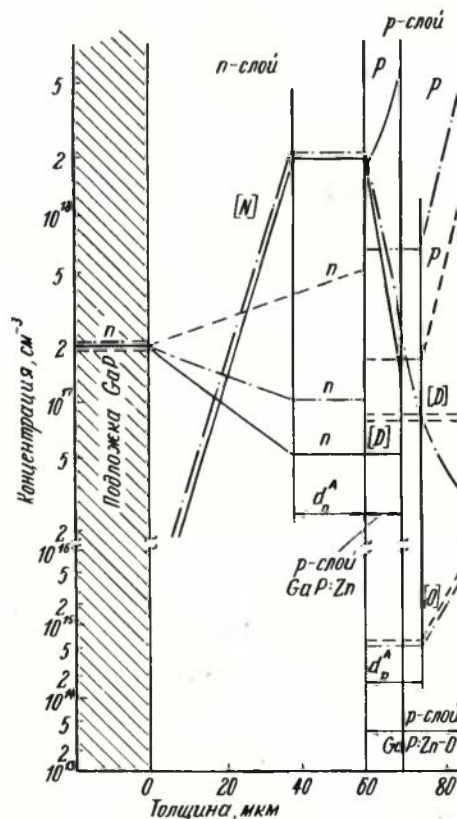


Рис. 1. Оптимальные профили концентраций носителей и основных легирующих примесей в структурах GaP: N (—); GaP: Zn—O (---); GaP: N, Zn—O (— · — · —); d_n^A и d_p^A — толщина активного излучающего n -слоя (GaP: N) и p -слоя (GaP: Zn—O); [D] — фоновая концентрация доноров в p -слое

$$h_{OM} = \frac{2(K_M^2 + 2 \cdot \alpha \cdot \tau_{\Phi} \cdot D)^{1/2} - K_H}{2 \cdot \alpha^{1/2}},$$

где $A = \frac{\rho_P}{\rho_T} \cdot \frac{M_T}{M_P} (\rho_P, \rho_T, M_P, M_T$ — удельный и молекулярный вес раствора и кристаллизующейся твердой фазы); m — наклон кривой ликвидуса; K_H и K_M — параметры начального и максимального зародышеобразования; τ_{Φ} — время формирования стационарного профиля концентрации растворенного компонента; D — коэффициент диффузии растворенного компонента в растворе. Чтобы на основе разработанной модели кристаллизации рассчитывать толщины и скорости наращивания эпитаксиальных слоев GaP, были экспериментально определены величины K_H, K_M, m, τ_{Φ} и D [16–20].

Эксперименты по наращиванию слоев GaP из раствора Ga показали, что предложенная модель правильно отражает процесс кристаллизации и является основой для расчета толщины раствора (рис. 2), при которой достигается максимальная скорость роста p -слоев и, следовательно, сокращение времени высокотемпературной термообработки структур GaP.

Наращивание слоев GaP из жидкой фазы производится в специальных кассетах, изготовленных из графита или кварца. При этом необходимо обеспечивать:

- однородность параметров эпитаксиальных слоев. (Основными средствами повышения однородности параметров являются наращивание слоев из одного объема раствора сразу на многие подложки и возможность перемешивания раствора до или в процессе эпитаксиального роста);

- высокое качество поверхности, удовлетворяющее требованиям технологии производства светоизлучающих приборов;

- малый расход раствора Ga, что достигается путем многократного использования раствора. (Многократное наращивание из одного объема раствора позволяет не только уменьшить расход Ga, но и повысить однородность параметров структур от партии к партии);

- высокую производительность, в качестве критерия которой можно использовать степень заполнения подложками поперечного сечения реактора в изотермической зоне нагревателя;

- возможность использования серийного, технически совершенного термического оборудования с достаточной длиной изотермической зоны (с этой точки зрения наиболее пригодны конструкции кассет для установок с горизонтальным реактором, так как в этом случае возможно использование серийных, высокопроизводительных, диффузионных печей типа СДО-125).

Для промышленного производства структур GaP были предложены конструкции кассет с вертикальным расположением подложек; при повороте кассеты вокруг ее оси в неподвижном горизонтальном реакторе осуществлялась заливка раствора на подложки [1]. Была также разработана [21] конструкция кассеты, в которой исходные растворы Ga поочередно заливаются на подложки из расположенных сверху ванн, а после наращивания сливаются в нижние ванны.

Конструкция горизонтальной кассеты так называемого аликвотного типа [1], в которой раствор Ga, заливаемый на подложки из общей ванны, закрывается перфорированной крышкой для лучшего контактирования его с газовой фазой, не нашла применения в производстве из-за сложности повторного использования раствора и невозможности перемешивания его до или в процессе эпитаксиального наращивания.

Разработанная кассета поршневого типа, изготовленная из особоистого графита марки МПГ-6 или МПГ-7, удовлетворяет большинству вышеизложенных требований к устройствам для жидкофазной эпитаксии. Конструкция кассеты обеспечивает заливку раствора на подложки путем перекачивания его с помощью поршня из емкости для раствора в камеру роста и в случае необходимости слив раствора с поверхности эпитаксиального слоя. Толщина раствора, из которого проводится наращивание в этих кассетах, не превышает 1,6 мм. В зависимости от диаметра используемого реактора и типа кассеты в одну кассету могут быть загружены подложки общей площадью от 300 до 1000 см².

Рассмотрим особенности эпитаксиального наращивания структур GaP. Наращивание из растворов Ga на плоскости (111)В подложек монокристаллического GaP, легированного серой до $n = (1-3) \cdot 10^{17}$ см⁻³, проводят в атмосфере водорода с точкой росы не более -55°C. Типичный температурно-временной график наращивания GaP: N и GaP: N, Zn—O приведен на рис. 3.

Наиболее технологичным способом легирования эпитаксиальных слоев GaP азотом является использование смеси NH₃ с водородом [22, 23]. По мере

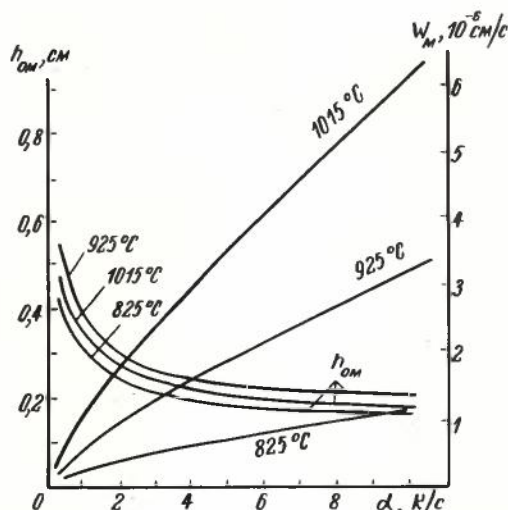


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости роста W_M и толщины раствора h_{OM} от скорости охлаждения α (система Ga — GaP)

повышения концентрации NH_3 в газовой фазе растет концентрация азота в слоях GaP и повышается квантовый выход излучения, что наблюдается только до концентраций азота $\sim (3-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При концентрациях NH_3 в водороде выше критической на поверхности эпитаксиального слоя GaP появляются характерные кратеры, по-видимому, из-за образования в растворе твердой фазы GaN. Исследования температурной зависимости критической концентрации NH_3 в газовой фазе показали, что с понижением температуры критическая концентрация NH_3 возрастает, а при температурах менее 900°C образования кратеров не наблюдается. В эпитаксиальных слоях GaP *n*-типа, выращенных при концентрациях NH_3 , близких к критическим, была измерена концентрация азота по поглощению на длине волны 540 нм [11]. Температурная зависимость концентрации азота имеет экстремальный характер с максимумом при температурах $920-900^\circ\text{C}$ (рис. 4). Как показали исследования, оптимальный профиль и уровень концентрации азота в *n*-слое легко создается соответствующим изменением концентрации NH_3 в газовой фазе.

Для получения структур GaP:N зеленого свечения раствор Ga после наращивания *n*-слоя, легированного азотом, перекомпенсируется парами цинка и затем наращивается слой *p*-типа проводимости. При получении структур GaP:Zn-O или GaP:N, Zn-O соответственно красного или желто-оранжевого свечения, во время наращивания *p*-слоя раствор Ga легируется кислородом из газовой фазы посредством смеси водорода и кислородсодержащего газа. Для повышения однородности легирования слоев GaP из газовой фазы азотом, цинком и кислородом создается турбулентный режим потока газа через кассету. Одностадийный процесс получения структур GaP:Zn-O предусматривает также промежуточную операцию очистки раствора Ga с целью снижения концентрации доноров до $(3-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ перед перекомпенсацией раствора GaP цинком и наращиванием *p*-слоя.

Проведенные исследования по влиянию термообработки на эпитаксиальные структуры GaP показали [12, 24], что в зависимости от температуры имеют место два механизма деградации излучательной рекомбинации. При относительно низких температурах термообработки (до $500-550^\circ\text{C}$) происходит главным образом диффузия межузельного цинка, в результате которой деградация зеленого излучения при ЭЛ незначительна, а концентрация центров Zn-O возрастает, что приводит к увеличению квантового выхода красного излучения. Процессы диффузии межузельного цинка характеризуются относительно малой величиной энергии активации ($0,3-0,35 \text{ эВ}$). Напротив, термообработка при температурах выше 600°C характеризуется более высокой энергией активации ($1,3-1,6 \text{ эВ}$) процессов деградации, предположительно связанных с реакциями образования вакансий и безызлучательных центров типа акцептор-вакансия.

Термообработка структур GaP:Zn-O с оптимальной концентрацией носителей при 550°C в

течение 12-16 ч увеличивает удельную яркость в 1,5-2 раза [1, 12, 24]. Термообработка структур GaP:N, Zn-O незначительно повышает удельную яркость, однако вызывает существенное увеличение красной полосы в спектре ЭЛ, а любая термообработка структур GaP:N приводит к снижению удельной яркости [12, 24].

После проведения процесса высокотемпературной регенерации раствор Ga неоднократно (более 20 циклов) используется для наращивания эпитаксиальных структур GaP [11].

Современный уровень промышленной технологии получения структур GaP позволил достичь высоких технико-экономических показателей и отличается малой материалоемкостью производства [11].

В настоящее время серийно выпускаются следующие типы светоизлучающих структур GaP, получаемых методом жидкофазной эпитаксии.

- Однослойные структуры GaP:N *n*-типа проводимости, в которых *p-n* переход создается диф-

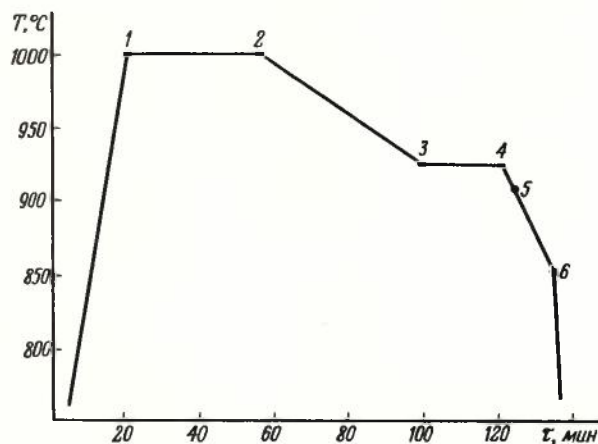


Рис. 3. Типичный температурно-временной график наращивания структур GaP из растворов Ga: 1-заливка подложек раствором; 2-3-наращивание *n*-слоя (с легированием азотом при получении GaP:N и GaP:N, Zn-O); 3-4- перекомпенсация раствора Ga парами Zn; 4-6- наращивание *p*-слоя (с легированием кислородом при получении GaP:Zn-O и GaP:N, Zn-O); 5- прекращение легирования кислородом и увеличение концентрации паров Zn; 6- окончание процесса наращивания

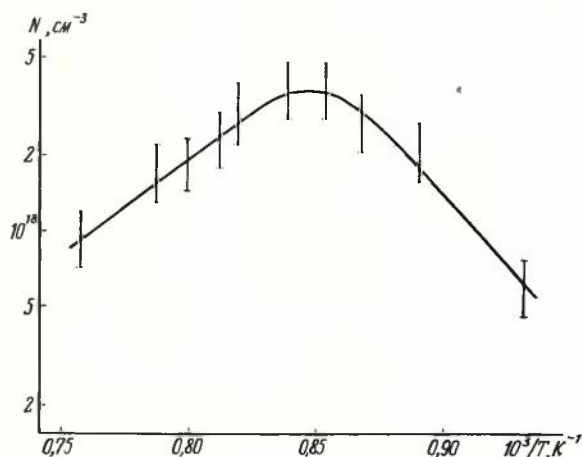


Рис. 4. Концентрация азота в эпитаксиальных слоях GaP, выращенных при критических концентрациях NH_3 , в зависимости от температуры

фузией Zn, предназначены для монокристаллических индикаторов зеленого свечения и обладают расчетной удельной яркостью $400\text{--}1000\text{ кд/м}^2/\text{А/см}^2$. Качество поверхности этих структур с высотой микронеровностей менее $0,2\text{ мкм}$ вполне пригодно для планарных процессов.

Двухслойные структуры GaP: N с $p\text{--}n$ переходом зеленого свечения имеют расчетную удельную яркость от 400 до $2000\text{ кд/м}^2/\text{А/см}^2$ и используются главным образом для дискретных светодиодов и гибридных индикаторов растрового типа. Максимальная сила света светодиодов составляет при токе 20 мкА более 35 мкд , а сила света одного сегмента индикатора — $1,5\text{--}2\text{ мкд}$ при токе 10 мкА . Максимальный внешний квантовый выход светодиодов $0,3\%$ при температуре 300 К и 27% при 60 К [9, 10].

Двухслойные структуры GaP: N, Zn—O желтого и оранжевого свечения имеют приблизительно те же параметры и области применения, что и GaP: N с $p\text{--}n$ переходом. Однако в отличие от GaP: N светоизлучающие приборы на основе структур GaP: N, Zn—O предназначены для питания постоянным током, так как при импульсном питании с большой плотностью тока в импульсе их цвет свечения становится желто-зеленым.

Главным преимуществом приборов красного свечения на основе структур GaP: Zn—O и желто-оранжевого свечения на GaP: N, Zn—O по сравнению с GaAsP является достаточно высокая удельная яркость при низких плотностях рабочего тока $1\text{--}2\text{ А/см}^2$.

В настоящее время освоено также производство четырехслойных структур GaP с двумя $p\text{--}n$ переходами, один из которых излучает зеленый, а другой красный свет [25]. Эти структуры предназначены для светоизлучающих приборов многоцветного свечения при изменении полярности рабочего тока. Подбором амплитуды импульсов тока различной полярности можно получить также цвет свечения от желто-зеленого до оранжевого. Расчетная удельная яркость этих структур составляет $250\text{--}400\text{ кд/м}^2/\text{А/см}^2$.

9. Эффективная излучательная рекомбинация на изозлектронной ловушке NN, в фосфиде галлия ($n_i = 27\%$ при 60 К) / Э.Ю. Барина, Л.М. Коган, О.Б. Невский и др. — Письма в ЖТФ, 1979, №5, с. 22.

10. Высокоэффективные светоизлучающие диоды зеленого и желтого свечения на основе жидкофазных GaP $p\text{--}n$ структур / Б.И. Вишневская, Л.М. Коган, М.С. Минаждинов и др. — Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1980, вып. 4, с. 27.

11. Снижение материалоемкости производства эпитаксиальных структур GaP / А.И. Жучков, О.И. Кравченко, М.С. Минаждинов и др. — Электронная промышленность, 1980, № 3, с. 62—64.

12. Исследование деградации при термообработке жидкофазных эпитаксиальных структур GaP <N> и GaP <N, O> / А.Ю. Малинин, О.Б. Невский, М.С. Минаждинов и др. — ФТП, 1979, №13, с. 1617.

13. Невский О.Б. Эффективная красная люминесценция при 300 К в эпитаксиальных $p\text{--}n$ структурах GaP: N: Zn—O. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 9, с. 49.

14. Болховитанов Ю.Б. Кинетика роста полупроводниковых пленок из раствора-расплава. — В кн.: Полупроводниковые пленки для микроэлектроники. Новосибирск: Наука, 1977. — Гл. 8.

15. Rode D. L. Isothermal diffusion theory of LPE: GaAs, GaP, bubble garnet. — J. Cryst. Growth, 1973, N 20, p. 13.

16. Malinin A. Ju., Nevsky O. B. New model of LPE growth: layer thickness calculation. — J. Electron. Mat., 1978, N 7, p. 757.

17. Malinin A. Ju., Nevsky O. B., Khrapov V. T., Minadjinov M. S., Noginov A. L. New model of LPE growth: growth rate calculation. — J. Electron. Mat., 1978, N 7, p. 775.

18. Невский О.Б., Минаждинов М.С., Кравченко О.И. Зависимость параметров зародышеобразования от скорости охлаждения раствора-расплава при эпитаксиальном наращивании GaP. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 10, с. 39.

19. Невский О.Б., Минаждинов М.С., Кравченко О.И. Определение угла наклона кривой ликвидуса для системы Ga—GaP. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 4, с. 45.

20. Вигдорович В.Н., Невский О.Б., Чофу Ю.Д. Определение коэффициента диффузии фосфора в галлии. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 5, с. 58.

21. Niina T., Yamaguchi T. An improved liquid phase epitaxial growth method for mass production of GaP green LED's. — IEEE Trans. Electron. Dev., ED-24, 1977, N7, p. 946.

22. Stringfellow G. B. Calculation of the solubility and solid-gas distribution coefficient of N in GaP. — J. Electrochem. Soc., 1972, N 119, p. 1780.

23. Hayes T. J., Mottram A., Peaker A. R. Nitrogen doping profiles in gallium phosphide growth by liquid phase epitaxy. — J. Cryst. Growth, 1979, N 46, p. 59.

24. Фотолюминесценция термообработанных эпитаксиальных слоев GaP: N, Zn и GaP: N, Zn—O при 77 К / О.Б. Невский, М.С. Минаждинов, В.М. Михазян. — Письма в ЖТФ, 1979, вып. 21, с. 1311.

25. Двухпереходные GaP светоизлучающие диоды с управляемым цветом свечения / В.Л. Воробьев, В.Н. Гришин, Н.И. Ковырева. — Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1977, вып. 4, с. 33.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг А., Дин П. Светодиоды: Пер. с англ./Под ред. А.Э. Юновича. — М.: Мир, 1973.
- Lorenz M. R., Pilkuhn M. Preparation and properties of solution-grown epitaxial $p\text{--}n$ junctions in GaP. — J. Appl. Phys., 1966, N 37, p. 4094.
- Logan R. A., White H. G., Wiegmann W. Efficient green electroluminescence in nitrogen-doped GaP $p\text{--}n$ junction. — Appl. Phys. Lett., 1968, N 3, p. 139.
- Rosenzweig W., Logan R. A., Wiegmann W. Variable hue GaP diodes. — Sol. St. Electron. 1971, N 14, p. 655.
- Эффективные эпитаксиальные диодные источники из фосфида галлия с свечением зеленого, желтого и оранжевого цвета / Л.М. Коган, Б.И. Вишневская, А.Л. Гофштейн-Гардт и др. Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1976, вып. 6, с. 67.
- Koréza M. et al., 1979, № 6, с. 11—14.
- Naito M., Kasami A. GaP red-emitting diodes with an external quantum efficiency of 12,6 per cent. — IEEE Specialist Conference on the Technology of light emitting diodes, Atlanta, USA, 1974.
- Iwamoto M., Tashiro M., Berpu T., Kasami A. — High efficiency GaP green LED's with an external quantum efficiency of 0,5%. Report D-4, IEEE Conference of Technology of Electroluminescent Diodes, USA, 1978.

УДК 539.22: 621.383.933

А. Г. Дрижук, А. Д. Шагалов, М. Д. Шагалов

СТРУКТУРЫ С АНИЗОТРОПНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Созданные полупроводниковые источники света с анизотропным излучением в видимом диапазоне длин волн имеют высокую интенсивность поляризованного излучения.

Мнообразие способов встраивания цинка в решетку GaN и способность образования им комплексов позволили создать структуры, которые могут

излучать практически во всем видимом диапазоне длин волн [1, 2]. Наибольший практический интерес представляет коротковолновая часть диапазона включающая голубую, синюю и фиолетовую области спектра.

Исследование структур с голубым свечением показало, что излучение таких структур, возникающее при электролюминесценции (ЭЛ), в значительной мере поляризовано, и в некоторых случаях степень поляризации может превышать 70%. В настоящее время это единственный тип полупроводниковых структур, излучающих в видимой области коротковолновый поляризованный свет при ЭЛ.

Для описания поляризованного излучения используются модели σ - и π -диполей [3]. Экспериментальная идентификация типа диполя по характеру излучения встречает ряд трудностей, но предпочтение отдано π -диполю, так как не удалось обнаружить циркулярно-поляризованного излучения кристалла при наблюдении его как со стороны сапфировой подложки, так и со стороны слоя GaN, которое свойственно σ -диполям. Кроме того, в области примесного поглощения не обнаружено сколько-нибудь заметного изменения проводимости при освещении линейно-поляризованным светом, ориентированным перпендикулярно и параллельно оптической оси GaN, поэтому электронные переходы при ЭЛ фотопроводимости, по-видимому, необратимы.

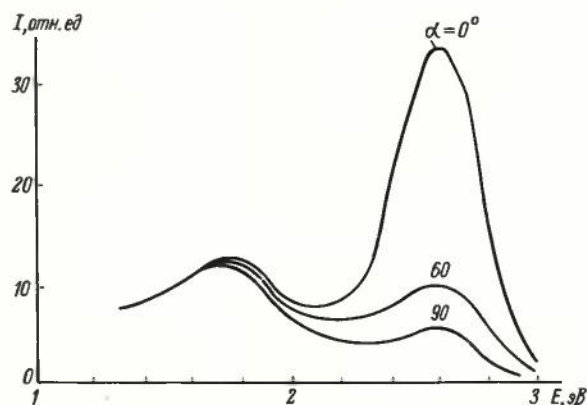
Ввиду того, что в нелегированных кристаллах нитрида галлия не обнаружена поляризованная люминесценция в видимой области спектра, хотя кристаллы и обладают электро- и фотолюминесценцией, в состав диполей должны входить атомы цинка. Наиболее простая конструкция π -диполя может включать отрицательно заряженный ион цинка и положительный ион, в качестве которого может выступать вакансия или неконтролируемая примесь, например, кислород. Структура GaN с предполагаемым комплексом Zn-O имеет высокую эффективность излучательных процессов (аналогично «молекулярной» изоэлектронной ловушке в GaP [4]).

Было отмечено, что если степень поляризации излучения более 5%, КПД структур может превышать в 10—100 раз типичное значение КПД неполяризованных источников света, излучающих в сине-фиолетовой и желтой областях спектра.

В связи с тем, что GaN относится к классу симметрии C_{6v} , интенсивность анизотропного излучения отдельных диполей суммируется по направлению, и при определенных их ориентациях кристалл может излучать свет со 100%-ной линейной поляризацией.

Микроструктура области поляризованного свечения под металлическим контактом представляет собой скопление микроплазм, размеры которых и расстояние между ними изменяются в пределах 1—10 мкм. При выращивании наиболее однородных структур возможно увеличение яркости свечения по крайней мере в ~ 10 раз. Величина удельной яркости в исследуемых светодиодах на основе n - i структур достигает значения $300 \text{ кд} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и при больших плотностях тока уменьшается из-за значительных процессов разогрева светодиода. Следует отметить такую особенность исследуемых светодиодов: при возрастании температуры светонизлучающего кристалла от комнатной до 50—100°C эффективность излучения увеличивается в два-три раза, а при дальнейшем увеличении температуры яркость существенно уменьшается, хотя излучение еще можно наблюдать до 450—500°C.

Для светодиодов с поляризованной ЭЛ и повышенной концентрацией цинка в i -слое в спектре излучения наблюдается красная полоса с $E_{\text{max}} = 1,7 \div 1,8 \text{ эВ}$. Причем излучение в красной полосе поляризовано слабо. Это явление позволяет создать светонизлучающее устройство с плавно изменяющимся цветом свечения. С этой целью перед светодиодами устанавливается механически вращающийся анализатор, который в определенных его положениях гасит или пропускает голубое излучение (см. рисунок). Аналогичные результаты могут быть получены и с помощью жидкокристаллической ячейки. В этом случае вращение плоскости поляризации голубого излучения происходит в ячейке с жидким кристаллом при приложении постоянного электрического поля.



Спектры излучения GaN-светодиодов (α -угол между плоскостью поляризации голубого светодиода и главной плоскостью анализатора)

Исследование кинетики нарастания и спада интенсивности излучения источников света на GaN показывает, что можно получить светодиоды с красным и синим цветом свечения с быстродействием $\sim 30 \text{ нс}$. Причем было замечено, что светодиоды с максимальной эффективностью излучения обладают наименьшим быстродействием. Кроме того, несмотря на большое время релаксации, поляризованное излучение высокоэффективных светодиодов с голубым цветом свечения удастся промодулировать вплоть до частот 100 МГц без заметного уменьшения интенсивности свечения при постоянной входной мощности гармонического сигнала. Полученные структуры могут найти широкое применение в оптоэлектронике и индикаторной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электролюминесцентные источники света на основе нитрида галлия/А.Н.Василищев, Л.Н.Михайлов, В.Г.Сидоров и др. — Электроная промышленность, 1975, № 12, с.59—60.
2. Панков Дж.И., Миллер Е.А., Беркхейзер Дж.Е. Люминесценция GaN. — Изв. АН СССР, 1973, т.37, № 3, с.555—559.
3. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. — М.: Физматгиз, 1959.
4. Henry C.H., Dean P.J., Cuthbert J.D. New red pair luminescence from GaP. — Phys.Rev., 1968, N 166, p.754.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НОВЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

УДК 621.315.5:621.3.049.77

А. Ф. Ланцов

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ — ОДИН ИЗ ГЛАВНЫХ ФАКТОРОВ РАЗВИТИЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Основные задачи развития микроэлектроники тесно связаны с решением проблем электронного материаловедения: сверхвысокой очистки материалов, получения совершенных кристаллических структур с точным регулируемым составом.

Задача увеличения степени интеграции ИС и повышения их быстродействия тесно связана с разработкой и производством высококачественных материалов с уникальными свойствами и требует опережающего развития материаловедческой базы, совершенствования известных и создания новых материалов. Так, производство больших и сверхбольших интегральных схем, являющихся базой однокристальных микро-ЭВМ, запоминающих устройств (ЗУ) емкостью более 256 кбит и логических матриц со степенью интеграции 10^6 элементов в кристалле требует повышения качественных характеристик монокристаллов кремния: резкого снижения плотности структурных дефектов, получения бездислокационных бескластерных монокристаллов, уменьшения неоднородности удельного сопротивления до уровня 3% и менее, увеличения диаметра выращиваемых монокристаллов до 150 мм. Создание приборов с зарядовой связью делает необходимым получение бездислокационных монокристаллов *n*- и *p*-типов проводимости с неоднородностью удельного сопротивления не более 1—2% и концентрацией кислорода и углерода менее $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Использование такого материала позволяет разработать ЗУ на ПЗС емкостью 512 кбит — 1 Мбит и более, а также увеличить разрешающую способность матричных формирователей изображения.

Параметры СБИС во многом определяют качество кремниевых эпитаксиальных структур, в том числе структур со скрытыми слоями. Создание новых типов биполярных схем требует улучшения структурного совершенства эпитаксиальных слоев (плотность дефектов менее 10 см⁻²), снижения минимального значения их толщины до 0,3—0,4 мкм при одновременном достижении резких скачков концентраций легирующих примесей на границе эпитаксиальный слой — подложка и повышения равномерности распределения легирующей примеси в слое.

Большое значение в разработке аналоговых интегральных схем имеет применение сложных многослойных эпитаксиально-диффузионных, так называемых ДИКЭД-структур. Такие структуры позволяют создать 10-, 12-разрядные цифроаналоговые

и аналого-цифровые преобразователи с высоким быстродействием, прецизионные и быстродействующие операционные усилители с использованием биполярно-полевой технологии и другие уникальные приборы. Особый интерес проявляется к разработке БИС на структурах КНС, которые по своим параметрам незаменимы для построения вычислительных систем с малым потреблением мощности, обладающих высокой производительностью и устойчивостью к радиационному излучению. Производство субмикронных структур КНС с малой плотностью дефектов позволит создать комплект цифровых и аналоговых схем, обеспечит высоконадежную работу вычислительной системы с производительностью более 1 млн. опер/с.

Решение задачи повышения быстродействия интегральных схем в настоящее время реализуется в двух основных направлениях: благодаря совершенствованию технологических приемов изготовления интегральных схем на основе кремния и путем применения новых материалов (в частности, арсенида галлия).

В первом направлении разработчики стремятся к уменьшению размеров активных элементов схемы, что возможно при использовании фотолитографии (обеспечивающей получение рисунка с минимальными размерами элементов более 1 мкм), сухих методов обработки и других технологических процессов, широком внедрении ионной имплантации. Это накладывает жесткие требования к качеству применяемых фотошаблонов, фоторезистов, газовых смесей, легирующих соединений и других вспомогательных материалов. Поскольку уменьшение размеров элементов схемы до величин менее 1 мкм уже не обеспечивается фотолитографией, то для решения этой задачи необходимо использование электронной и рентгеновской литографии, и соответственно создание электронных и рентгеновских резистов с высокой чувствительностью.

Во втором направлении за счет ряда особенностей свойств арсенида галлия (высокой подвижности носителя заряда, большей ширины запрещенной зоны, сравнительно низкой температуры эпитаксиального наращивания) при его применении в качестве базового материала возможно получение сверхбыстродействующих ИС на основе транзисторов с барьером Шоттки, планарных диодов Ганна, диодов Шоттки. Использование арсенида галлия позволяет получать времена задержки менее 0,2 нс на вентилю, что создает предпосылки создания комплекта интегральных схем, обеспечивающих разработку вычислительных систем с производительностью порядка 1 млрд опер/с целого ряда уникальных измерительных приборов. Производство таких схем требует использования монокристаллического арсенида галлия с минимальным количеством дефектов, в том числе бездислокационных, полунизолирующих монокристаллов с низким уровнем легирования, эпитаксиальных субмикронных структур с высокоомным буферным слоем.

В настоящее время большое внимание уделяется проблеме миниатюризации и повышения надежности внешней памяти ЭВМ. Одним из наиболее перспек-

тивных направлений является использование в системах внешней памяти ЗУ на цилиндрических магнитных доменах. Уже разработаны ЗУ на ЦМД емкостью 100 кбит, однако для построения внешней памяти **требуются** более емкие ЗУ — емкостью 1—4 Мбит и более. Решение этой задачи связано с повышением совершенства и равномерности толщины феррогранатовых структур: плотность дефектов должна быть менее 1 см^{-2} и размеры доменов 1 мкм и менее.

Статья поступила 17 декабря 1979 г.

УДК 621.315.592:666

В. С. Минаев

ПРОГНОЗ И ПОИСК НОВЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Новые закономерности стеклообразования в халькогенидных системах объединены в структурно-энергетическую концепцию, позволяющую прогнозировать области стеклообразования в неизученных системах и осуществлять поиск новых аморфных полупроводников.

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) все шире применяются при изготовлении ячеек памяти интегральных схем РПЗУ и пороговых переключателей, голографических фоторегистрирующих сред и фотопроводящих слоев, фоторезистов и фотошаблонов, видиконов и элементов интегральной оптики. Несмотря на это ассортимент составов халькогенидных стекол весьма ограничен, что связано с недостаточной изученностью закономерностей стеклообразования халькогенидных сплавов и отсутствием четких критериев, определяющих размеры и местоположение областей стеклообразования в халькогенидных системах, на основе которых можно прогнозировать эти важные характеристики для еще неизученных стеклообразующих систем.

В соответствии с двумя группами теорий [1], объясняющих причины стеклообразования (основанных на особенностях структуры и рассматривающих кинетику кристаллизации жидкости), можно, по нашему мнению, выделить два главных фактора стеклообразования: структурно-химический, учитывающий взаимное расположение атомов и прочность химической связи, и энергетический (кинетический), за меру которого можно принять температуру ликвидуса (плавления) [2]. С учетом обоих факторов и положения об ослаблении стеклообразующей способности при увеличении атомного номера элемента [3, 4] была разработана струк-

турно-энергетическая концепция стеклообразования, применение которой позволило осуществить прогноз наличия стеклообразующих областей в нескольких десятках новых тройных халькогенидных системах и экспериментально подтвердить существование полупроводниковых стекол более чем в двадцати из них.

Принимая во внимание "эффект температуры ликвидуса" [1], естественно ожидать, что область стеклообразования в тройных системах с наибольшей вероятностью будет располагаться вдоль моновариантных кривых, соединяющих тройные и двойные эвтектики. Поскольку расположение моновариантных кривых обычно неизвестно, то в первом приближении вместо них можно воспользоваться линиями разбавления двойных эвтектик (ЛРДЭ) третьим компонентом — линиями, соединяющими точки двойных эвтектик с противолежащей вершиной концентрационного треугольника. Это позволяет сформулировать *качественный критерий*, характеризующий приблизительное положение массива стеклообразных сплавов: области стеклообразования тройных халькогенидных систем располагаются, как правило, около линий разбавления двойных эвтектик третьим компонентом [2]. Для систем с большим числом компонентов качественный критерий формулируется следующим образом: области стеклообразования многокомпонентных стеклообразующих систем независимо от их природы располагаются обычно около линий разбавления эвтектик, в которые входят $(n-1)$ компонентов системы, последним n -ым компонентом [2].

Качественный критерий отражает лишь энергетический фактор. Он позволяет наметить наиболее вероятное местоположение областей стеклообразования, но не дает представления об их размерах и не может объяснить некоторые особенности стеклообразования. Оценить стеклообразующую способность (СтС) в любой точке двойных, тройных и других подобных систем можно на основе *количественного критерия*, в качестве которого предлагается [2] принять энергию увязывания атомов в сплаве, отнесенную к температуре ликвидуса:

$$\text{СтС} = \frac{(E_{\text{ср}}/2)K}{T}$$

За энергию увязывания принимается произведение половинной величины усредненной энергии химической связи атомов ($E_{\text{ср}}$), входящих в данный сплав, на усредненное координационное число (K).

Применение количественного критерия требует знания точного числа всех химических связей, характерных для данного состава, т.е. непосредственно связано со структурной моделью данного стекла: числом структурных единиц, входящих в каркас стекла, и строением каждой структурной единицы. Это вызывает потребность в систематизации известных структурных единиц. Классификация струк-

турных единиц в халькогенидных стеклообразующих системах (см. ниже) дает возможность выбрать необходимые структурные единицы и построить структурную модель халькогенидного стекла практически любого состава. Такая модель является базой для расчетов стеклообразующей способности.

КЛАССИФИКАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ (ОБЩИЙ ВИД)

ПРОСТЫЕ

С двумя химическими связями

СЛОЖНЫЕ

1. Цепочечные

Собственно цепочечные
Кольчатые

2. Концевые

На основе халькогена

- С минимальным насыщением халькогеном
- С максимальным насыщением халькогеном

Прочие

3. Тригональные

- С минимальным насыщением халькогеном
- С промежуточными степенями насыщения халькогеном
- С максимальным насыщением халькогеном

4. Тетраздрические

- С минимальным насыщением халькогеном
- С промежуточными степенями насыщения халькогеном
- С максимальным насыщением халькогеном

СОСТАВНЫЕ

1. Цепочечные (две внешние связи)

Тригональноконцевые
Двухалькогеномостиковые

- С минимальным насыщением
- С максимальным насыщением

2. Квазитетраздрические (четыре внешние связи)

3. Тригональнотетраздрические (пять внешних связей)

4. Кольчатые (шесть внешних связей)

5. С усложненной структурой

КООРДИНАЦИОННО-УВЯЗАННЫЕ

1. С тремя внешними связями

2. С четырьмя внешними связями

3. С шестью внешними связями

- С двумя координационно-увязанными атомами
- С тремя координационно-увязанными атомами

На основе расчетов удалось установить, что при скорости закалки порядка $180^\circ\text{C}/\text{с}$ стеклообразование происходит, как правило, при стеклообразующей способности более $0,27 \pm 0,01 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [2]. Качественный и количественный критерии стеклообразования были апробированы на ряде двойных и тройных систем.

Рассмотрение двойных диаграмм состояния $A^{III}A-B^{VIA}$, $A^{IVA}-B^{VIA}$, $A^{VA}-B^{VIA}$ с нанесенными на них областями стеклообразования и расчеты стеклообразующей способности этих систем по

предложенному выше способу позволили выявить следующие основные особенности (некоторые из них были частично известны ранее — п.п. 1, 2):

1. В системах $A^{III}A-B^{VIA}$, $A^{IVA}-B^{VIA}$, $A^{VA}-B^{VIA}$ стеклообразование характерно главным образом для сплавов, обогащенных халькогеном, а также сплавов с преимущественным содержанием фосфора (система P-Se), мышьяка (системы As-S, As-Se, As-Te), бора (системы B-S и B-Se). Во всех системах наблюдается общая тенденция к уменьшению стеклообразующей способности сплавов при уменьшении атомного номера элемента в группах периодической системы, хорошо коррелирующая с ростом металлизации и энергиями химической связи между элементами $A^{III}A-B^{VIA}$; $A^{IVA}-B^{VIA}$; $A^{VA}-B^{VIA}$, которые убывают с ростом атомного номера.

2. Существует непосредственная связь между диаграммой состояния и стеклообразующей способностью сплавов: минимальная тенденция к стеклообразованию проявляется у сплавов стехиометрического состава (за исключением перитектических); способность к стеклообразованию, как правило, возрастает с понижением температуры ликвидуса и является максимальной у эвтектических сплавов, богатых халькогеном. Такие исключения, как отсутствие стекла в богатой теллуром эвтектике Ga-Te, лучшее стеклообразование в эвтектическом сплаве $As_{20}Te_{80}$ по сравнению с эвтектикой $As_{20}Te_{80}$, объясняются тем, что указанное правило не является исчерпывающей характеристикой, а представляет собой лишь составную часть общей структурно-энергетической характеристики стеклообразующей способности сплавов.

3. В системах халькоген — Al_3 —Ga₃—In₃—Sn₃—Pb₃—Bi обнаружено явление инверсии в тенденции к закономерному уменьшению стеклообразующей способности с увеличением атомного номера халькогена для сплавов с теллуром по сравнению со сплавами, содержащими селен и серу. Такая же инверсия имеет место, по-видимому, в системах халькоген — Ag, —Au, —Hg.

При этом стеклообразование в системах с теллуром происходит лучше, чем в системах с серой и селеном, поскольку (при относительно небольшом различии в прочности химической связи) температуры ликвидуса в значительной части диаграммы состояния у сплавов с теллуром лежат намного ниже (иногда на сотни градусов), чем у сплавов с серой и селеном; в результате стеклообразующая способность теллуридных сплавов значительно возрастает (см. формулу (1)).

4. Наблюдается инверсия в закономерном уменьшении стеклообразующей способности с увеличением атомного номера элемента: IIIA-группы для сплавов таллия с серой и селеном по отношению к сплавам индия с серой или селеном, IVA-

группы для сплавов свинца с теллуром по отношению к сплавам олова с теллуром. Такая же инверсия предполагается в сплавах меди с селеном или теллуром по отношению к сплавам с серой; в сплавах меди с теллуром по отношению к сплавам с селеном; в сплавах ртути по отношению к сплавам с цинком или кадмием.

5. Для теллуридных систем характерна локальная (частичная) инверсия в тенденции к уменьшению стеклообразования при переходе от индия к таллию. Предполагается наличие локальной инверсии и в других системах.

6. Наблюдается мнимая (ложная) инверсия в тенденции к уменьшению стеклообразования при переходе от системы $Tl-S$ к системе $Tl-Se$. При неоптимальных способах синтеза стекол она может проявиться и в других системах, например в системе $As-Se$ по отношению к системе $As-S$.

Оценка стеклообразующей способности по энергии увязывания атомов в сплаве, отнесенной к температуре ликвидуса, позволяет объяснить особенности стеклообразования в рассмотренных системах, например, упомянутую выше инверсию или отсутствие стекла в эвтектической точке $Ga_{14}Te_{86}$ ($СтС = 0,265 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$) при наличии его в ближайшей точке $Ga_{15}Te_{85}$ ($СтС = 0,267 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$) и прогнозировать возможность получения стекол ранее неизвестных составов. Такой прогноз осуществлен в системе $Sb-S$ для сплавов, содержащих от 37 до 43 ат. % сурьмы ($СтС > 0,339 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$).

Расчет энергии химической связи (E_{A-B}) между элементами A^{III} , A^{IVA} , A^{VA} и B^{VIA} групп периодической системы проводился по формуле

$$E_{A-B} = 0,5(E_{A-A} + E_{B-B}) + 100(X_A - X_B)^2 + 6,5(X_A - X_B)^4 \quad [6].$$

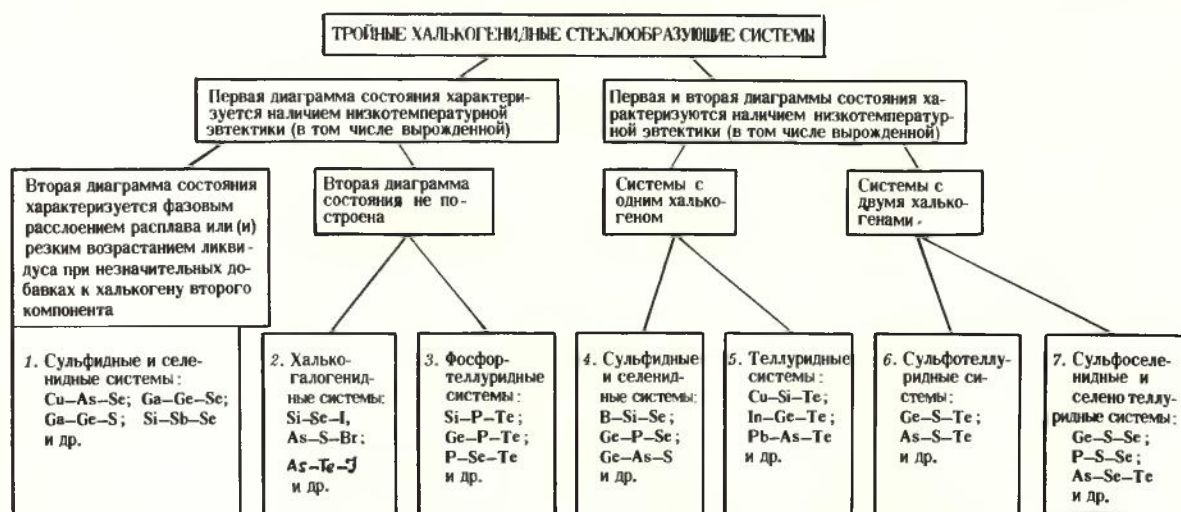
Результаты расчета для систем $A^{IVA} - B^{VIA}$ приведены ниже.

	Si	Ge	Sn	Pb
S	274	259	259,9	218,4
Se	221	205,7	198,6	166,8
Te	186,4	171,5	164,4	138,2

По данным исследования стеклообразования в двойных халькогенидных системах получено всестороннее подтверждение положения о непосредственной связи между строением диаграмм состояния и тенденцией сплавов к стеклообразованию. Более того, если раньше диаграммы состояния применялись только для объяснения стеклообразования, то теперь с помощью структурно-химического и энергетического факторов диаграммами состояния можно пользоваться для прогнозирования стеклообразования.

Анализ известных полных тройных стеклообразующих систем показывает, что положение областей стеклообразования в них тесно связано со строением диаграмм состояния бинарных халькогенидных систем, образующих тройные. Поэтому на основе сочетания различных типов диаграмм состояния двойных халькогенидных систем можно составить классификацию тройных халькогенидных стеклообразующих систем (рис. 1).

Применяя данную классификацию, можно заранее решить вопрос о возможности стеклообразования практически в любой неизученной тройной халькогенидной системе. Почти для всех тройных систем справедливо использование качественного критерия стеклообразования: области стеклообразования в них располагаются около линий разбавления эвтектик бинарных халькогенидных систем третьим компонентом, точнее, около ЛРДЭ, проведенных в частных системах, полученных сингулярной триангуляцией общих систем. Ко-



Примечание: Области стеклообразования систем 1–3 прилегают (или близко подходят) к стороне концентрационного треугольника, являющейся основанием стеклообразующей бинарной системы, систем 4–6 – к обеим сторонам концентрационного треугольника – основаниям стеклообразующей системы и располагаются около линий разбавления двойных эвтектик этих систем. Области стеклообразования системы 7 прилегают ко всем трем сторонам концентрационного треугольника и пересекаются.

Рис. 1. Классификация тройных халькогенидных стеклообразующих систем

личественный критерий стеклообразования позволяет рассчитать конкретные координаты неизвестных областей стеклообразования при наличии соответствующих диаграмм состояния для тройных халькогенидных систем и провести приблизительные расчеты этих координат при отсутствии диаграмм состояния.

Исследования процессов стеклообразования в двойных и тройных системах, расчеты стеклообразующей способности позволяют сделать вывод о том, что явление инверсии в закономерном уменьшении стеклообразующей способности с увеличением атомного номера элемента в группе, обнаруженное для двойных систем, должно иметь место и в системах многокомпонентных, в частности, в тройных халькогенидных системах. Это относится ко всем видам инверсии: $Te \leftrightarrow Se$; $Te \leftrightarrow In$; $Pb \leftrightarrow Sn$; $Bi \leftrightarrow Sb$; $Hg \leftrightarrow Cd$; мнимой и локальной инверсии.

Явление инверсии, инверсионная природа стеклообразования в халькогенидных системах наряду с общей закономерностью расположения стеклообразующих областей, выраженной через качественный и приближенный количественный критерий стеклообразования, являются основными положениями предлагаемой структурно-энергетической концепции стеклообразования в халькогенидных системах. Данная концепция позволяет не только объяснить особенности стеклообразования, но и предсказать возможность стеклообразования в большой группе неизученных тройных теллуридных систем:

$Al-Si(Ge)-Te$; $Al-P(As)-Te$; $Hg-Si(Ge)-Te$;

$Hg-P(As)-Te$; $A^{III}A-Si(Ge)-Te$; $A^{III}A-P(As)-Te$; $Sn(Pb)-(Ge)-Te$; $Sn(Pb)-P(As)-Te$; $Sb(Bi)-Si(Ge)-Te$ и др., а также в некоторых сульфидных и селенидных системах, например в системе $In-Pb-Se$.

Экспериментальная проверка составленного прогноза показала, что синтез материалов при $1000^\circ C$ во вращающихся вакуумированных ($1,34 \cdot 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах в течение 12 ч (навеска 10 г) и закалка его в холодной воде (скорость охлаждения $\sim 20^\circ C/c$) дают возможность получить стекла в 24 новых системах: $Cu-Si-Te$; $Cu-Ge-Te$; $Ga-Si-Te$; $Ga-Ge-Te$; $Ga-Pb-Te$; $Ga-As-Te$; $In-Si-Te$; $In-Ge-Te$; $In-As-Te$; $Tl-Si-Te$; $Tl-Ge-Te$; $Si-Ge-Te$; $Si-Sn-Te$; $Si-Pb-Te$; $Si-Sb-Te$; $Ge-Pb-Te$; $Ge-Sb-Te$; $Sn-As-Te$; $Pb-As-Te$; $As-Sb-Te$; $Al-Si-Te$; $Al-Ge-Te$; $Al-Pb-Te$; $Al-As-Te$.

Области стеклообразования 15 из перечисленных систем даны на рис. 2.

При сопоставлении размеров областей стеклообразования тройных теллуридных систем можно сделать вывод о том, что в группе систем $Cu-A^{IVA}-Te$;

$Ga(In, Tl)-A^{IVA}-Te$; $A^{IVA}-As-Te$; $A^{IVA}-Sb-Te$ размеры областей стеклообразования закономерно уменьшаются с ростом атомного номера элемента в ряду $Si \leftrightarrow Ge \leftrightarrow Sn$. Принятые условия закалки не позволяют получать стекла в системах $Cu(Ga, In, Tl, Sb)-Sn-Te$. В группе систем $A^{III}A-As-Te$ такое же закономерное уменьшение размеров областей стеклообразования идет в ряду $Ga \rightarrow In$. Та-

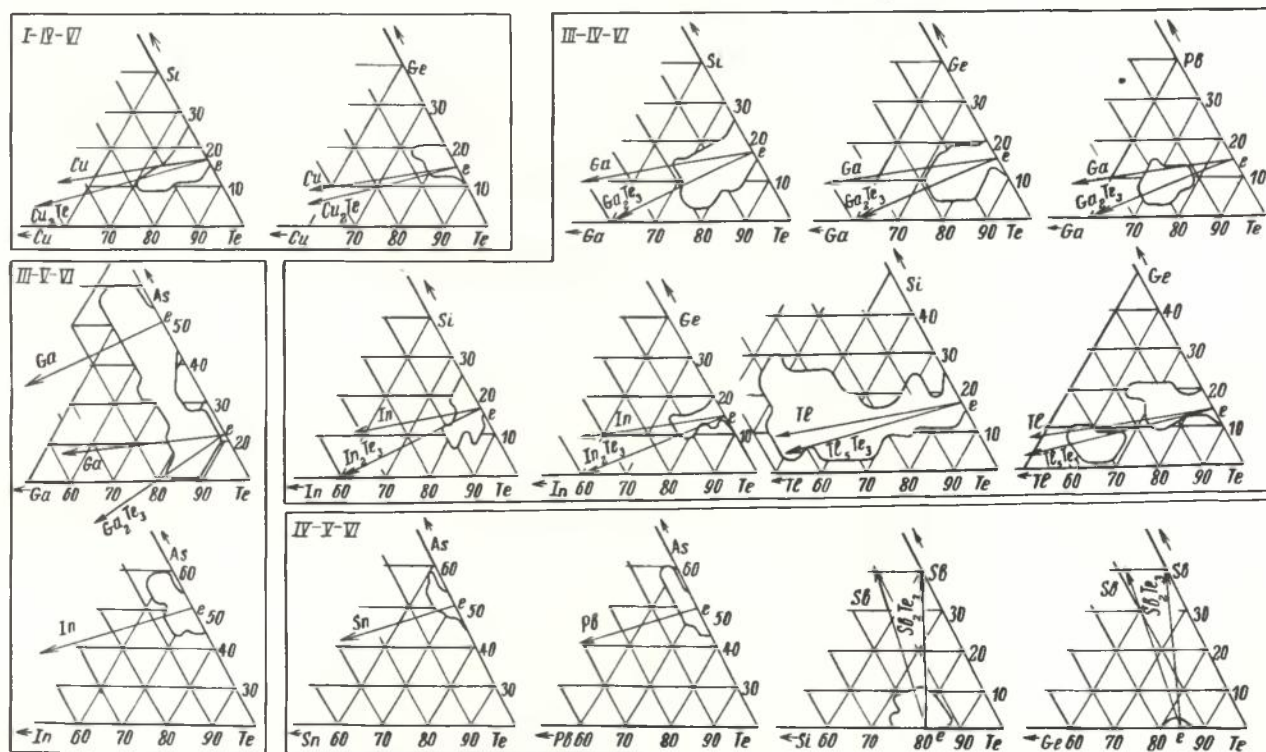


Рис. 2. Области стеклообразования теллуридных полупроводниковых систем

ким образом, подавляющее большинство теллуридных стекол подчиняется наиболее общей закономерности стеклообразования в халькогенидных системах, заключающейся в уменьшении стеклообразующей способности при замене в системе одного элемента другим, расположенным в той же группе периодической системы, но обладающим большим атомным номером.

Новые теллуридные стеклообразующие системы обнаруживают два вида инверсии в закономерном уменьшении стеклообразующей способности с ростом атомного номера элемента. Первый вид: инверсия для сплавов со свинцом по отношению к сплавам с оловом. Эта инверсия проявляется в системе Ga-Pb-Te, в которой получена значительная область стеклообразования в отличие от системы Ga-Sn-Te, где при аналогичных условиях закалки стекло отсутствует, и в системе Pb-As-Te, имеющей большую область стеклообразования, чем система Sn-As-Te.

Области стеклообразования в системах Pb-As-S, Pb-As-Se, GeS-GeS₂-PbS больше, чем в соответствующих системах с оловом [6, 7]. Это подтверждает тот факт, что инверсия "свинец-олово" имеет место не только в теллуридных системах, но и в системах с серой и селеном.

В стеклах с теллуром таллий также проявляет инверсию в закономерном уменьшении стеклообразующей способности. Это явление можно проследить практически на всех группах систем с таллием: область стеклообразования в таллиевых системах больше, чем в системах с индием и галлием, когда третьим компонентом является (последовательно) кремний, германий, мышьяк. Однако таллий при закалке в холодной воде при скорости охлаждения ~20°C/с не образует в тройной теллуридной системе стекол со свинцом, а галлий образует (рис. 2). Обычная инверсия здесь превращается в антиинверсию, что означает фактически возвращение к общей закономерности, свидетельствующей об уменьшении стеклообразования с увеличением атомного номера халькогена. Эта антиинверсия объясняется, по-видимому, тем, что в сочетании с двухвалентными свинцом и теллуром одновалентный таллий не образует сложных стеклообразующих структурных единиц, связанных с наличием обычно повышенных координационных чисел (3, 4) у элементов IIIA-VA-групп периодической системы.

Инверсия в закономерном уменьшении стеклообразующей способности для систем с элементами шестого периода — таллием и свинцом, а также, по-видимому, ртутью и висмутом, — на наш взгляд, является одной из форм проявления вторичной периодичности.

Экспериментальная проверка прогноза о наличии стекол более чем в двадцати тройных теллуридных системах свидетельствуют о практической и теоретической ценности предлагаемой структурно-

энергетической концепции стеклообразования в халькогенидных системах. Все новые теллуридные стекла, полученные в результате ее практического применения, являются полупроводниками *p*-типа проводимости, имеют удельное сопротивление в пределах $2 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^7$ Ом·см и энергию активации проводимости от 0,2 до 1 эВ. Большинство из них обладает эффектом запоминания. Они могут быть использованы в качестве ячеек памяти для электронной, а также для побитовой оптической записи информации.

Дальнейшее развитие предлагаемой структурно-энергетической концепции позволит обнаружить новые стеклообразующие полупроводниковые материалы и синтезировать стекла с заранее заданными полупроводниковыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970.
2. Минаев В.С. Критерии стеклообразования в халькогенидных системах. — В сб.: Доклады конференции "Аморфные полупроводники-78", Пардубице, сентябрь 1978, Чехословацкая академия наук, Прага, 1979, т. 1, с. 74.
3. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т. Стеклообразные полупроводники. IV. К вопросу о закономерностях стеклообразования. — ЖТФ, 1958, т. 28, № 9, с. 1922.
4. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Изд-во Ленинградского университета, 1972.
5. Полинг Л. Общая химия, М.: Мир, 1974.
6. Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., Шило В.П. Стеклообразование в сложных халькогенидах на основе сульфида и селенида мышьяка. — ФТТ, 1960, т. 2, с. 280.
7. Feltz A., Voigt B., Schlenzig E. Structure and properties of the glasses SnS-GeS-GeS₂ and PbS-GeS-GeS₂, in Proceedings of the 5th Intern. Conf. on Amorph. and Liquid Semiconductor, London, 1974, v. 1, p. 261.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.317.799:531.7

В. М. Стучебников, В. С. Папков

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КНС-СТРУКТУР

Монокристаллические тонкие слои кремния на сапфировых подложках по некоторым электрофизическим характеристикам значительно отличаются от хорошо исследованного объемного кремния, что необходимо учитывать при разработке приборов на основе КНС-структур.

Структурам КНС присущи высокая и неоднородная плотность дефектов в слое кремния, автолегирование примесями из подложки в процессе выращивания кремния (в основном алюминием), сильное сжатие пленки кремния вследствие значительного различия величин коэффициентов теплового расширения кремния и сапфира. В силу перечисленных причин для КНС-структур трудно ожидать однозначного соотношения между удельным

сопротивлением и концентрацией свободных носителей тока. Тем не менее, при стабильности параметров технологического процесса наращивания этих структур зависимость $\rho(n, p)$ можно получить с вполне приемлемой точностью. На рис. 1 показаны зависимости удельного сопротивления от концентрации электронов и дырок для пленок кремния, выращенных на сапфире с наиболее распространенной ориентацией $(100)_{\text{Si}} || (\bar{1}012)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ при пиролизе моносилана в атмосфере водорода. Отклонение зависимостей $\rho(n, p)$ от наблюдаемых в объемном кремнии обусловлено различием в подвижностях носителей тока. Ход температурных зависимостей концентрации носителей, а также результаты оптических измерений указывают на наличие в пленках кремния глубоких уровней, связанных с дефектами решетки.

Концентрация глубоких уровней, являющихся эффективными ловушками, особенно велика вблизи границы кремний — сапфир. Свойства области контакта кремниевой пленки с сапфировой подложкой оказывают сильное влияние на работу приборов на основе КНС-структур. Резкое увеличение низкочастотного шума в МОП полевых транзисторах при достижении обедненной областью пограничного слоя свидетельствует о высокой

концентрации генерационно-рекомбинационных центров на границе кремний-сапфир [1]. Глубокие ловушки на границе приводят к возникновению поверхностного заряда с плотностью $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [2], причем величина и знак этого заряда зависят от технологии получения КНС-структур, термообработки в процессе изготовления приборов и облучения электронами, рентгеновскими и γ -лучами. Оптическая и термическая энергии ионизации глубоких ловушек равны соответственно 2,5 и 0,75 эВ [3].

Одной из наиболее важных характеристик полупроводникового материала является подвижность носителей тока, которая в КНС-структурах зависит от ориентации подложки, условий эпитаксии, типа примеси и уровня легирования, толщины пленки и т.д.

Из зависимости подвижности электронов и дырок в слоях КНС от их концентрации (рис. 2) видно, что лишь при концентрациях выше 10^{19} см^{-3} кривые $\mu(n, p)$ совпадают с данными, характеризующими объемный материал. С уменьшением концентрации носителей их подвижность в пленках кремния на сапфире растет значительно слабее, чем в объемном кремнии, и лишь до определенного значения, а с дальнейшим понижением уровня легирования подвижность либо стабилизируется (n -КНС), либо падает (p -КНС). Различия величин в зависимости подвижности носителей тока от концентрации в КНС и в объемном кремнии связаны в основном с высокой дефектностью эффектом, возникающим вследствие термического сжатия пленок кремния на сапфире. Ход кривых $\mu(n, p)$ можно достаточно хо-

рошо описать, представив подвижность в виде

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_B} + \frac{1}{\mu_{sc}} + \frac{1}{\mu_D}$$

где μ_B — подвижность носителей в объемном

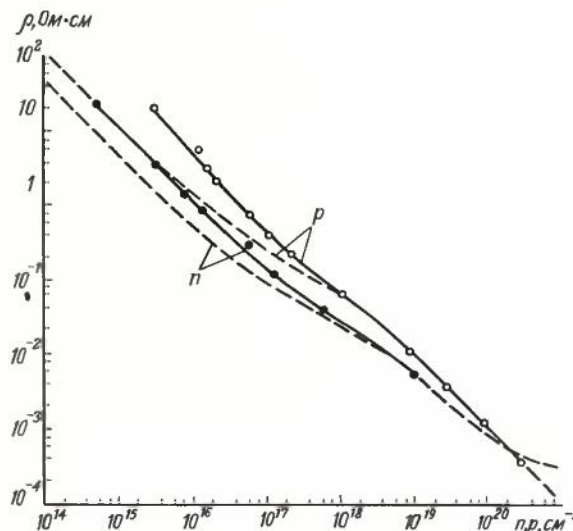


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления пленок кремния на сапфире от концентрации свободных носителей тока. Пунктиром показаны соответствующие зависимости для объемного кремния

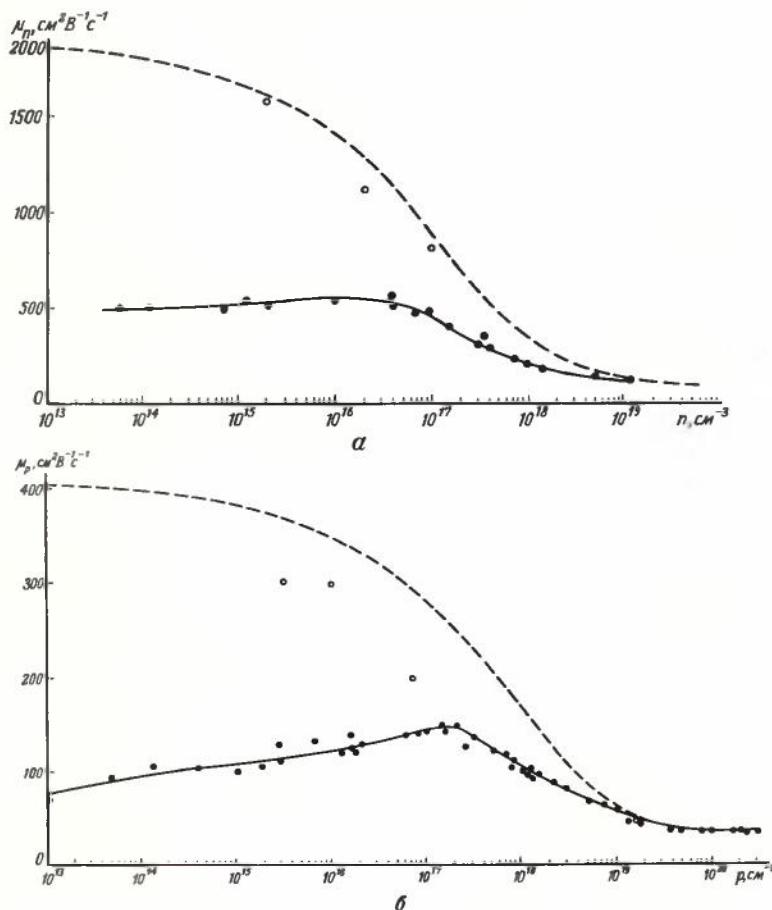


Рис. 2. Зависимость подвижности свободных носителей тока в пленках кремния на сапфире от их концентрации: а — n -типа; б — p -типа; ●● — значения подвижности у свободной поверхности кремния; — — значения подвижности в объемном кремнии

кремнии, определяемая рассеянием на тепловых колебаниях решетки и на ионизованных примесях; μ_{sc} и μ_D — подвижности, определяемые рассеянием носителей на потенциальном поле механических напряжений и на объемном заряде дислокаций [4].

Температурная зависимость подвижности носителей в КНС-структурах также указывает на большую роль дефектов в рассеянии носителей тока [5, 6]. В КНС-структурах n -типа при малых уровнях легирования сильное влияние на подвижность оказывает загрязнение пленки кремния алюминием из подложки, происходящее при наращивании.

Способ выращивания подложки практически не влияет на величину подвижности носителей тока в КНС-структурах. Несмотря на высокую блочность кристаллов сапфира, выращенных по Вернейлю, свойства пленок кремния на подложках, изготовленных из таких кристаллов, практически

не отличаются от пленок кремния на сапфире, выращенном по Чохральскому, или на подложках, изготовленных из сапфировой ленты.

Электрофизические свойства КНС-структур зависят от ориентации подложки. По-видимому, в слаболегированных пленках кремния на сапфире с ориентацией $(111)_{Si} \parallel (1014)_{Al_2O_3}$ или $(111)_{Si} \parallel (0001)_{Al_2O_3}$ подвижность носителей

выше, чем в КНС-структурах с ориентацией $(100)_{Si} \parallel (1012)_{Al_2O_3}$. Подвижность носителей тока в обычно используемых КНС-структурах с ориентацией $(100)_{Si} \parallel (1012)_{Al_2O_3}$ изменяется при отклонении плоскости подложки от кристаллографической плоскости (1012) сапфира [7]. При этом возникает анизотропия подвижности носителей тока, вызванная рассеянием на сетке дислокаций, возникающих в пленке кремния при разориентации подложки [8]. Наиболее сильно проявляется зависимость подвижности от разориентации при отклонении подложки в плоскости зеркальной симметрии, содержащей проекцию гексагональной оси сапфира; при этом изменение дрейфовой подвижности носителей, коррелирующее с изменением степени структурного совершенства пленки, достигает до 100% при изменении ориентации подложки на 8° [9].

Характерной особенностью КНС-структур является сильная зависимость их электрофизических параметров от толщины слоя кремния. На рис. 3 показаны полученные различными авторами зависимости усредненных значений подвижности носителей в пленках кремния на сапфире от толщины пленки d . На фоне значительного разброса значений μ ясно видна общая тенденция — резкое возрастание подвижности с увеличением d до 1–2 мкм, после чего рост существенно замедляется или прекращается. Это связано в основном с большим числом структурных дефектов в пленках кремния, плотность которых растет с приближением к подложке, что приводит к возникновению вблизи подложки практически непроводящего слоя. Поэтому для полной характеристики процессов рассеяния в пленках кремния на сапфире недостаточно иметь усредненные по слою значения подвижности, а необходимо знать распределение ее по толщине пленки. Исследования зависимости подвижности μ в слаболегированных пленках кремния от расстояния x до свободной поверхности, проведенные с помощью эффекта Холла в МОП-структурах [10], показали, что для электронов $\mu_n(x) = \mu_{n0} e^{-Ax}$, где A — эмпирически определяемая константа (рис. 4). Оказалось, что эффективная дрейфовая подвижность носителей в МОП-полевых транзисторах на основе КНС-структур практически совпадает с соответствующими значениями для этих приборов на объемном кремнии, хотя средние холловские значения подвижности в пленках кремния намного меньше, чем в объемном материале. Это означает, что в тонком приповерхностном слое кремния значение

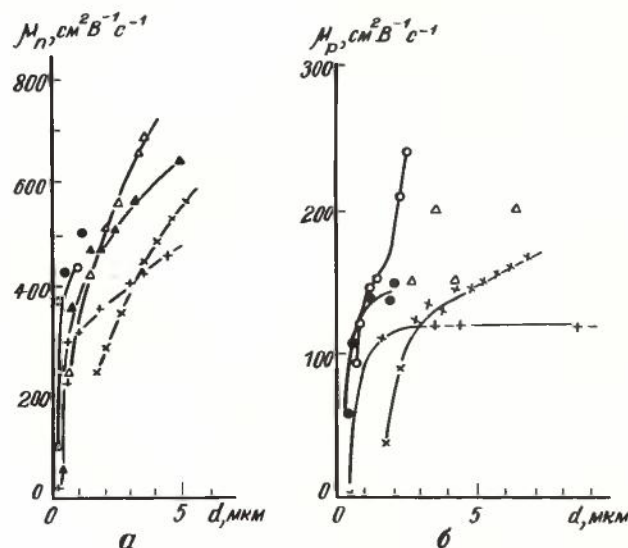


Рис. 3. Зависимости усредненных значений подвижности свободных носителей тока в КНС-структурах от толщины пленки кремния (по данным различных авторов): а — n -КНС; б — p -КНС

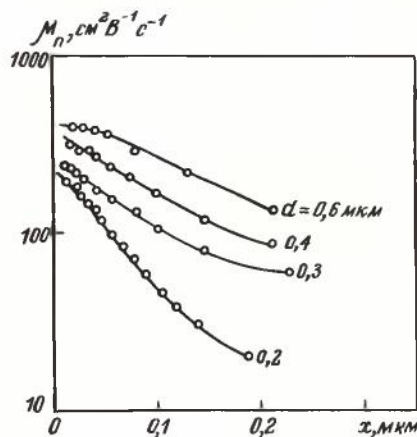


Рис. 4. Зависимость дрейфовой подвижности электронов в КНС-структурах от расстояния до свободной поверхности кремния при разных толщинах пленки d [17]

подвижности носителей велико (см. рис. 2, 4), что и определяет возможность использования КНС для изготовления интегральных МОП-схем. Вместе с тем, опыт показывает, что для получения высококачественных схем нельзя использовать КНС-структуры с толщиной пленки кремния менее 0,3 мкм из-за резкого снижения дрейфовой подвижности. Эти данные согласуются с результатами прямых наблюдений с помощью электронного микроскопа распределения дефектов в пленках кремния на сапфире, показавшими, что дефекты в основном сосредоточены в слое ~0,2 мкм вблизи сапфировой подложки [11].

Как уже отмечалось, измерения температурной зависимости подвижности носителей тока в КНС-структурах также указывают на важную роль дефектов в процессах рассеяния носителей тока. При этом относительный вклад различных механизмов рассеяния (на ионизированной примеси, фононах или дефектах решетки) меняется в зависимости от расстояния до подложки.

Еще одним важным параметром пленок кремния на сапфире, определяющим работу интегральных схем, является время жизни неосновных носителей тока. Из-за большой дефектности КНС-структур время жизни неосновных носителей обычно мало (10^{-10} – 10^{-8} с), что делает невозможным использование биполярных транзисторов на основе КНС. Как и подвижность, время жизни τ сильно зависит от толщины слоя кремния (рис. 5), причем на границе с сапфиром величина τ почти на порядок меньше, чем в среднем по объему. Это приводит к появлению значительных токов утечки в МОП ПТ на основе КНС-структур. Величина времени жизни в пленках кремния в основном определяется ассоциациями (кластерами) дефектов, которые дают глубокие уровни, действующие как эффективные центры захвата основных носителей. Поэтому значения времени жизни неосновных носителей могут сильно различаться в зависимости от метода измерения.

Время жизни неосновных носителей в n -КНС можно на один-два порядка увеличить, нанося на сапфировую подложку тонкий (~1 мкм) слой сильнолегированного кремния n -типа, а затем наращивая на него слой с меньшей концентрацией примеси (см. рис. 5). Такое увеличение времени жизни может быть связано с понижением числа дефектов в слабо легированном слое, а также с геттерированием ионов тяжелых металлов и комплексов Al–C, играющих роль дополнительных рекомбинационных центров.

Характерной особенностью КНС-структур является сильное сжатие пленки кремния при охлаждении после наращивания (при 1000°C) вследствие большой разницы коэффициентов теплового расширения сапфира и кремния. Напряжения сжатия в пленке достигают при комнатной температуре $(4-8) \cdot 10^8$ Н/м², что составляет значительную часть теоретического предела прочности кремния на сжатие. При формировании различных структур на краю пленки кремния на сапфире возникают высокие сдвиговые напряжения. Величина сдвиго-

вых деформаций ϵ достигает максимального значения $(2-3) \cdot 10^{-2}$ в точке контакта кремний-сапфир-воздух и экспоненциально убывает при удалении от этой точки как вдоль границы раздела сапфир-кремний, так и перпендикулярно к ней [12]. Большая величина механических напряжений существенно влияет на электрофизические характеристики пленки кремния на сапфире прежде всего через изменения зонной структуры и возникающий тензорезистивный эффект. Так, в слаболегированных пленках n -КНС проводимость осуществляется лишь электронами, находящимися в минимумах зоны проводимости, лежащих по направлению $\langle 100 \rangle$, в плоскости пленки кремния, поскольку минимум в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, поднят по энергии на ~50 мэВ и практически не содержит электронов. В результате подвижность электронов сильно понижается по сравнению с объемным кремнием. В КНС-структурах p -типа сжатие пленки кремния вызывает расщепление подзон легких и тяжелых дырок и соответствующее увеличение подвижности носителей тока.

Вследствие анизотропии тензорезистивного эффекта, с одной стороны, и анизотропии коэффициентов теплового расширения сапфира, с другой, в КНС может наблюдаться значительная (до 50%) анизотропия подвижности носителей в плоскости пленки. Теоретически рассчитанные значения изменения подвижности μ_A/μ_0 (μ_0 — подвижность в недеформированном кремнии, $\mu_A = 0,5(\mu_{\text{макс}} + \mu_{\text{мин}})$)

$$\text{и анизотропии подвижности } A = \frac{\mu_{\text{макс}} - \mu_{\text{мин}}}{\mu_A}$$

для структур КНС с различной ориентацией подложки [13] приведены в таблице. Как видно из

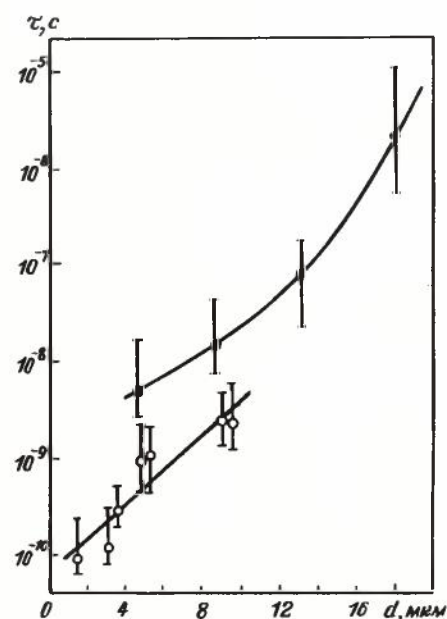


Рис. 5. Зависимость времени жизни неосновных носителей тока в КНС, определенная по переходным характеристикам МОП-конденсатора, от толщины пленки кремния: $\circ$ — n -КНС, $n = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³; $\bullet$ — n/n^+ -КНС, $n = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $n^+ = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻³ [16]

таблицы, изменения подвижности из-за тензоре- зистивного эффекта могут быть значительными, что необходимо учитывать при разработке при- боров на основе КНС, особенно при малых разме- рах элементов, когда напряженное состояние плен- ки кремния существенно изменяется благодаря возникновению сдвиговых напряжений.

Ориентация Si Al ₂ O ₃	Тип проводи- мости	A, %	μ_A/μ_0
(100) (1012)	n	6,2–9,3	0,70
	p	1	1,06
(221) (1122)	n	45	0,96
	p	45–47	1,74
(111) (1124)	n	4,2–6,3	0,99
	p	6,5–9,7	1,79
(111) (1120)	n	6,4–9,6	0,99
	p	10,0–14,9	1,81

Большой интерес представляет собственно тен- зорезистивный эффект в КНС-структурах. Вследст- вие сильного термического сжатия пленки кремния, ве- личина которого зависит от температуры, коэффи- циенты эластосопротивления в КНС-структурах

n-типа значительно отличаются от значений в объем- ном кремнии. На рис. 6 показаны температурные зависимости продольного и поперечного коэффи-

циентов тензочувствительности $m = \frac{\Delta R}{R\epsilon}$ для p-

КНС с ориентацией (100)_{Si} || (1012)_{Al₂O₃} в напра- влении [110] максимальной тензочувствительно- сти кремния [14]. Изоляция элементов тензосхе- мы сапфиром позволяет использовать КНС-струк- туры в тензорезисторных преобразователях меха- нических величин при температурах до 500°C. Бла- годаря особенностям температурной зависимости тензорезистивного эффекта в КНС-структурах p- типа можно создавать на его основе высокочувст- вительные, стабильные датчики механических па- раметров с малой погрешностью измерения в ши- роком диапазоне температур [15].

Проведенные исследования и разработки пока- зывают, что использование КНС-структур в про- изводстве тензорезисторных преобразователей от- крывает новый перспективный этап в развитии измерительной техники.

ЛИТЕРАТУРА

- Gentil P., Chausse S. Low frequency noise measurements on silicon-on-sapphire (SOS) MOS transistors. — Sol. St. Electr., 1977, v. 20, N 11, p. 935.
- Goodman A.M., Weitzel Ch.E. The effect of oxidation and hydrogen annealing on the silicon-sapphire-interface region of SOS. — IEEE Trans. El. Dev., 1977, v. ED-24, N 3, p. 215.
- Wang S.T., Royce B. S. H. Radiation-induced leakage currents in silicon on sapphire MOS transistors. — IEEE Trans. Nucl. Sci., 1976, v. NS-23, N 6, p. 1586.
- Pöör B. "On the dislocation scattering in silicon-on-insulator films." Phys. Status Solidi (a), 1970, v. 2, p. K197.
- Температурная зависимость подвижности носителей в сильно легированных слоях кремния p-типа на сапфире/Белоглазов А.В., Бейден В.Е., Папков В.С., Стучебников В.М. — Электронная техника, Сер. Материалы, 1976, вып. 10, с. 44.
- Ong S.H., Hatanaka K., Kawaji Sh., Nishi Y., Yasuda Y. Effect of residual stress on hole mobility of SOS MOS devices. — Jap. J. Appl. Phys., 1978, v. 17, N 9, p. 1597.
- Папков В.С., Папков Н.С. Анизотропия электрофизических свойств в пленках кремния на сапфире. — Электронная техника, Сер. Материалы, 1974, вып. 5, стр. 52.
- Папков В.С., Чумак В.Д. Дефекты структуры в слоях кремния на сапфировых подложках. — Электронная техника, Сер. Материалы, 1978, вып. 7, стр. 77.
- Weitzel C., Smith R. T. Sapphire substrate misorientation and SOS/MOS transistor performance. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, N 7, p. 1080.
- Hsu S. T., Scott J. H., Jr. Mobility of current carriers in silicon-on-sapphire (SOS) films. — RCA Rev., 1975, v. 36, N 2, p. 240.
- Ham W. E., Abrahams M. S., Buiochi C.J., Blanc J. Direct observation of the structure of thin, commercially useful silicon on sapphire films by cross section transmission electron microscopy. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, N 4, p. 634.
- Abrahams M. S., Blanc J., Buiochi C.J., Ham W. E. Shear strain at corners and edges of epitaxial silicon on sapphire. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, N 2, p. 652.
- Hughes A. J. Stress-induced anisotropy in the electrical properties of Si/Al₂O₃. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, N 7, p. 2849.
- Тензорезистивный эффект в сильнолегированных гетероэпитаксиальных слоях кремния p-типа на сапфире/А.В.Белоглазов, В.Е.Бейден, В.М.Карнеев и др. — Электронная техника, Сер. Материалы, 1977, вып. 5, с. 45.
- Комплекс полупроводниковых тензорезисторных измерительных преобразователей "Сапфир"/В.Л.Кенигсберг, В.М.Стучебников, В.И.Сердюков и др. — Измерительная техника, 1978, №10, с.84.

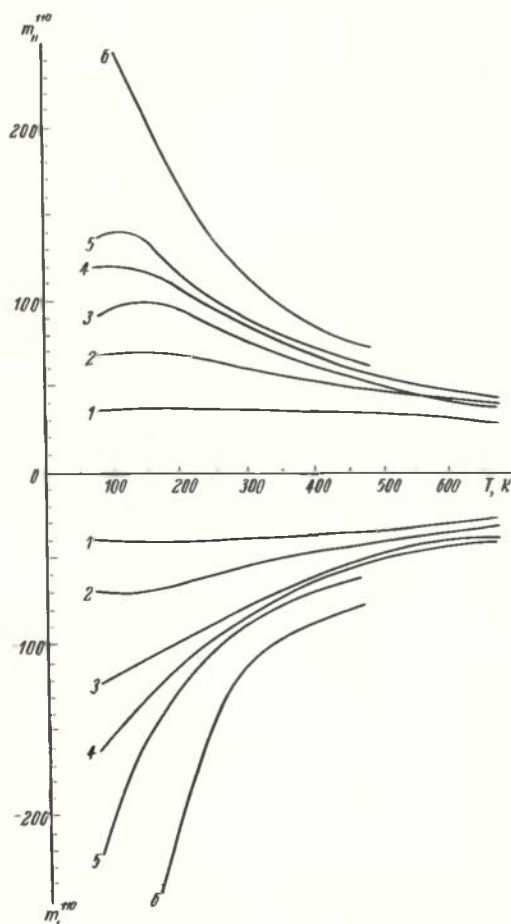


Рис. 6. Температурная зависимость продольного ($m_{||}$) и поперечного ($m_{\perp}$) коэффициентов тензочувствительности в направлении [110] для сильнолегированной p-КНС 1 — $2,3 \cdot 10^{20}$; 2 — $8,3 \cdot 10^{19}$; 3 — $3,6 \cdot 10^{19}$; 4 — $2,2 \cdot 10^{19}$; 5 — $1,3 \cdot 10^{19}$; 6 — $1,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³

16. McGreivy D. J., Viswanathan C. R. The effect of arsenic in improving lifetime in silicon-on-sapphire films. — Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, N 9, p. 505.

17. Hsu S. H. T. Electron mobility in SOS films. — IEEE Trans. El. Dev., 1978, v. ED-25, N 8, p. 913.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 548.55.004

В. И. Амосов, А. А. Давыдов

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

Селенид цинка относится к полупроводниковым соединениям II^IV с кубической решеткой типа сфалерита. Обладая большой шириной запрещенной зоны (2,7 эВ), значительной подвижностью электронов ($600 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) при малой концентрации собственных носителей ($0,5 \text{ см}^{-3}$), широким диапазоном электрофизических параметров, этот материал может быть использован при создании самых разнообразных полупроводниковых приборов и устройств.

Благодаря уникальным люминесцентным свойствам ZnSe наиболее перспективен при использовании в качестве активного управляемого экрана отображения информации АСУ, когда лазерный луч непосредственно проецируется на экран, и в качестве мишени лазера с электронной накачкой в ЭЛТ. Перспективность лазерных устройств на основе ZnSe определяется возможностью реализации высокой разрешающей способности (1000 — 2000 линий) и яркости ($60\text{--}70 \text{ кд/м}^2$), а также получением цветного объемного изображения [1]. Цветное изображение можно получить с помощью системы, включающей три ЭЛТ, изображение с которых проецируется через соответствующую систему линз и фильтров на один экран. ЭЛТ, мишень лазера которой выполнена из селенида цинка, дает голубое излучение ($\lambda = 0,444 \text{ мкм}$). Красное и желтое излучения получают, используя мишени лазера на основе сульфида кадмия и твердых растворов сульфоселенида кадмия.

Благодаря высоким оптическим, термическим и механическим характеристикам селенид цинка занимает первое место в ряду материалов, используемых в качестве оптических элементов лазеров ИК излучения, поскольку германий, арсенид галлия, широкозонные соединения III^IV и II^IV : так же, как и кристаллы с ионной связью, по своим физическим и физико-химическим свойствам уже не удовлетворяют потребностям быстро растущей лазерной техники и не могут быть использованы в

системах управления мощным лазерным излучением в указанной области спектра.

Оптические, механические и термические параметры ZnSe и некоторых его аналогов приведены в таблице. Дальнейшее развитие оптических элементов (окон, линз, призм, зеркал, светоделительных пластин) мощных лазеров ИК излучения на основе ZnSe определяется малыми величинами оптических потерь в широком диапазоне пропускания и незначительным изменением коэффициента преломления от температуры (см. табл.)

Наименование параметра	Материалы				
	ZnSe	CdS	CdTe	GaAs	Ge
Коэффициент поглощения при $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$, м^{-1}	0,05	3	0,2	2	3,2
Диапазон пропускания, мкм	5–22	5–16	1–30	1–18	2–23
Коэффициент преломления при $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$	2,4	2,2	2,6	3,27	4
Температурный коэффициент преломления, 10^{-6} К^{-1}	64	—	107	149	274
Коэффициент термического расширения, 10^{-6} К^{-1}	8,5	—	5,9	5,7	5,7
Теплопроводность, $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$	18	27	6	48	59
Предел прочности на разрыв, МПа	50	—	22	137	93
Модуль Юнга, ГПа	70	44,8	36,5	82	103
Твердость, МПа	1470	1196	441	7355	6786
Коэффициент Пуассона	0,28	—	0,41	0,31	0,27

При создании мощных лазеров возникает проблема передачи излучения на большие расстояния через атмосферу, обусловленная ослаблением лучистой энергии за счет поглощения и рассеивания. Это требует увеличения величины выходной мощности и длительности излучения. Для достижения максимальной интенсивности лазерного излучения необходимо иметь такую направленность лазерного луча, при которой обеспечиваются высокая оптическая чистота и однородность свойств применяемой оптики, способной выдерживать давление 40 МПа и плотность ИК излучения более 3 МВт/м^2 [2, 3].

В зависимости от цели дальнейшего использования кристаллов ZnSe применяют различные методы их выращивания: выращивание из расплава по методу Бриджмена и Чохральского, выращивание из паровой фазы [4], низкотемпературное осаждение из паровой фазы в результате химических реакций [3], электрохимическое осаждение [5].

Снижение температуры выращивания ZnSe с 1505°C (температуры плавления) до 470°C [5] определяет качественные и количественные характеристики процессов. При выращивании монокристаллов ZnSe из расплава возникают трудности, связанные с низкой теплопроводностью этого материала и с малой способностью расплава к

переохлаждению. Для отвода тепла от фронта кристаллизации в процессе роста кристалла создают большие осевые градиенты температуры в расплаве и в зоне охлаждения растущего кристалла, которые достигают 280 град/см. Отвод тепла от фронта кристаллизации благоприятно сказывается на росте кристалла ZnSe. При скорости роста 0,4–0,5 см/ч фронт кристаллизации остается выпуклым в сторону расплава. Однако большие осевые градиенты температуры ведут к образованию в расплаве больших радиальных градиентов температуры, что приводит к значительному перегреву расплава у стенок тигля. Нарушается стехиометрия расплава, растет упругость пара компонентов и их агрессивность по отношению к материалам тигля, что приводит к снижению чистоты выращиваемых монокристаллов и ухудшению их структурных и оптических характеристик.

Трудность выращивания монокристаллов ZnSe из расплава вызвана еще и малым диапазоном допустимых температур переохлаждения расплава в тигле до начала спонтанной кристаллизации. Максимально достигнутые величины температуры переохлаждения расплава составляют для Si, GaP, ZnSe и CdTe соответственно 22, 10, 4 и 2°C. Для ZnSe и CdTe диапазон допустимых переохлаждений так мал, что даже при идеальной стабилизации температуры нагревателя ($\pm 0,25^\circ\text{C}$) колебание температуры расплава вследствие естественной конвекции и флуктуации может вызвать спонтанное появление кристаллов у фронта кристаллизации, препятствующих росту монокристалла или способствующих его двойникованию. При выращивании кристаллов ZnSe и CdTe из расплава методом Чохральского сложно получить кристалл заданного диаметра. Визуальный контроль процесса затравливания и разращивания кристалла затруднен. По-видимому, степень черноты кристалла и расплава в точке плавления очень близки.

Структурные и оптические параметры кристаллов находятся в непосредственной зависимости от напряжений в кристалле и плотности дислокаций, от величины и числа монокристаллических блоков в поликристалле и малоугловых границ, нестехиометрии в кристалле и наличия растворимых примесей, от присутствия второй фазы и механических включений и т.д. Однако наиболее отрицательно влияющими на оптические параметры кристаллов и трудноустраняемыми дефектами являются пустоты и поры.

Выращиваемые из расплава кристаллы ZnSe диаметром 6 см и массой до 800 г состоят из сопряженных двойников и содержат значительное количество неравномерно распределенных по объему пустот (около 0,05% площади поверхности шлифа): макроскопических (до 500 мкм) и микроскопических (менее 5 мкм). Макроскопические пустоты

образуются на растущей грани (111) за счет локального понижения температуры кристаллизации вследствие адсорбции низкотемпературных примесей и по форме представляют собой усеченные тетраэдры. На основании тетраэдра, находящегося при более низкой температуре, чем его усеченная вершина, можно наблюдать сконденсированную фазу. Отклонение грани (111) от фронтальной поверхности кристаллизации приводит к образованию пор. Пустоты микроскопических размеров неопределенной формы располагаются по границам монокристаллических блоков и малоугловым границам, плотность которых достигает $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$.

Для получения кристаллов ZnSe без пустот и пор или с уменьшенным их содержанием наиболее перспективным является метод выращивания ZnSe из паровой фазы [4]. За счет снижения (до 1250°C) и оптимального соотношения температуры и скорости кристаллизации (0,02 см/ч) удалось стабильно получать поликристаллы ZnSe диаметром 9 см и высотой до 2,5 см без макропустот и с пониженным (до 10^4 см^{-2}) числом микропустот. Такие кристаллы пропускали около 70% светового ($\lambda = 10,6 \text{ мкм}$) потока и имели неоднородность пропускания менее 1%. Отношение интенсивности экситонной полосы люминесценции к интенсивности краевой люминесценции в диапазоне до 1 мкм составляло более 10. Увеличение температуры и уменьшение скорости кристаллизации ZnSe из паровой фазы на инородную подложку приводит к самопроизвольному увеличению размеров зерна в поликристалле от 250 мкм до монокристаллических блоков $2 \times 2 \times 1 \text{ см}$.

Монокристаллический ZnSe выращивается методом осаждения его паров на монокристаллический затравочный кристалл, который в виде пластины помещается на инородную подложку. Чтобы в растущем кристалле отсутствовали пустоты, зазор между затравочным кристаллом и подложкой не должен превышать 5 мкм. Выращенные монокристаллы не имеют внутренних остаточных термических напряжений и обладают пониженным числом структурных дефектов.

Получение бездефектных кристаллов ZnSe при низких температурах кристаллизации ($470\text{--}900^\circ\text{C}$) возможно лишь при очень низких скоростях кристаллизации (0,003 см/ч) [3, 5]. При этом к оборудованию предъявляются дополнительные требования по времени наработки на отказ. Для получения кристаллов толщиной 2 см для оптических элементов мощных лазеров необходимо более 30 суток его непрерывной работы.

Дальнейшее развитие технологии получения кристаллов ZnSe в значительной степени зависит от объединенных усилий технологов и исследователей, занимающихся как непосредственно самим материалом, так и разработкой оборудования, очи-

сткой исходных и получением контейнерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таманский В. Устройства отображения информации на командных пунктах ВВС США. — Зарубежное военное обозрение, 1979, № 12, с.59–63.
2. Романов Б. Разработка лазерного оружия в США. — Зарубежное военное обозрение, 1979, № 5, с.35–39.
3. Проспект фирмы РТР. — Optics Corp., 1979, т.13, № 9, с.90–93.
4. Марков Е.В., Давыдов А.А. — Неорганические материалы, 1975, т.11, № 10, с.1755–1758.
5. Патент 53–36836 (Япония). Способ изготовления кристаллов $ZnSe$.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.316.8–416.002

А. И. Адер, Д. Н. Клименская, И. П. Лепик

ПЛЕНКИ ДВУОКСИ ОЛОВА — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИСТОРНЫХ ЧИПОВ И СХЕМ

Использование пленок SnO_2 позволяет расширить область применения тонкопленочных резисторных чипов и схем, особенно в блоках с повышенной мощностью рассеяния.

Анализ конструкции и технологии изготовления ГИС свидетельствует об экономической целесообразности выполнения резисторных элементов на отдельном носителе — в виде самостоятельного навесного элемента — чипа. Наиболее широко для создания таких резисторных чипов (R-чипов) применяется тонкопленочная технология. В качестве материала может быть выбрана двуокись олова, легированная сурьмой, используемая в производстве дискретных непроволочных резисторов. Этот материал, обладающий высокими термостойкостью и нагрузочной способностью, позволяет получать пленки в широком диапазоне удельных поверхностных сопротивлений при малых значениях ТКС. Целесообразность применения пленок двуокиси олова основывается также на возможности нанесения их безвакуумным способом, позволяющим использовать высокопроизводительное оборудование конвейерного типа.

Нанесение пленок SnO_2 проводится газофазным пирогидролитическим способом [1], основанным на взаимодействии паров хлорного олова с нагретой поверхностью подложки, в установке конвейерного типа производительностью до 400 подложек в час

размером 48×60 мм. Введение в исходный реакционный раствор хлористой сурьмы в количестве от 3 до 5% позволило получить пленки с удельным поверхностным сопротивлением от 40 Ом до 2 кОм с $TKC \leq 200 \cdot 10^{-6}$.

Формирование резисторных элементов осуществляется избирательным электрохимическим травлением в динамическом режиме [2] с использованием маски из позитивного фоторезиста марки ФП–383. Такой способ травления хорошо сочетается с технологией фотолитографии, что позволяет формировать на основе пленок SnO_2 резисторные элементы с линейными размерами до 10 мкм.

Разработанная технология обеспечивает получение R-чипов и схем с сопротивлением резисторных элементов от единиц Ом до 1 МОм. Такие резисторные схемы обладают высокой стабильностью при воздействии климатических факторов, а также высокой надежностью (влагостойкость менее 0,2% за время испытаний в течение 56 суток при относительной влажности 95% и температуре окружающей среды $+40^\circ C$, стабильность до 0,5% за 1000 ч испытаний под нагрузкой $120 \text{ мВт} \cdot \text{мм}^{-2}$ и температуре окружающей среды $+70^\circ C$).

Монтаж R-чипов в ГИС может осуществляться методом встречного монтажа на столбиковые выводы либо разваркой проволочных выводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nishimura J. et al. Thin oxide resistive films formed by new method. — Fujitsu, 1966, v.2, N 2, p.135–138.
2. Алехин А.П., Лаврищев В.П. и др. Селективное электрорастворение тонких металлических пленок. — Электронная техника, 1974. Сер.3, вып.4 (52), с.77–83.

Статья поступила 6 февраля 1980 г.



НОВАЯ КНИГА

МИКРОЭЛЕКТРОНИКА И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРИБОРЫ

Сб. статей. Вып. 5. Под ред. А.А.Васенкова и Я.А.Федотова

М.: Советское радио, 1980, 17 л., 10000 экз.

Публикуются статьи по следующим вопросам: общие проблемы и физические основы полупроводниковой микроэлектроники, микропроцессоры, основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем, методы контроля и измерительная аппаратура, проектирование и изготовление микроэлектронной аппаратуры, оптоэлектроника, новые направления в микроэлектронике.

Большое внимание уделяется исследованию свойств полупроводниковых приборов, изучению особенностей работы СВЧ приборов в различных устройствах и рассмотрению современных представлений и тенденций развития ПЗС.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКО- И ТОЛСТОПЛЕНОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ГИС

УДК 621.3.049.776

В. Г. Красов, К. Г. Марин,
Л. С. Устюгова, А. Д. Хромов

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПАССИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГИС

Диэлектрические материалы на основе РЗЭ позволяют создавать тонкопленочные конденсаторы с удельной емкостью до 100–120 тыс. пФ/см², электрической прочностью $(4-6) \cdot 10^5$ В/см, $\text{tg} \delta = 0,005$ и $\text{TKE} = 1 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. Диэлектрики на основе алюминатов, скандиатов и цирконатов РЗЭ могут использоваться как для создания тонкопленочных конденсаторов с большой удельной емкостью, так и для межслойной изоляции.

Неорганические диэлектрические материалы нашли широкое применение при изготовлении тонкопленочных конденсаторов и межслойной изоляции, а также для защиты элементов гибридных и полупроводниковых ИС с целью стабилизации их электрофизических параметров.

Конструирование тонкопленочных конденсаторов связано прежде всего с выбором материала диэлектрика, который определяется исходя из требуемых эксплуатационных характеристик прибора и области его применения.

Созданию тонкопленочных конденсаторов с большой удельной емкостью, обладающих достаточно высоким пробивным напряжением, стабиль-

ными электрофизическими параметрами в широком диапазоне частот и температур, требованиям в отношении высокой диэлектрической проницаемости материала, стабильности его физико-химических свойств, адгезии к подложке и к другим пленочным элементам ГИС, механической прочности, химической стойкости при воздействии окружающей среды в наибольшей степени удовлетворяют диэлектрики на основе оксидов, алюминатов, цирконатов, скандиатов, фторидов, оксифторидов и боратов РЗЭ.

Исследования ряда окислов РЗЭ, проведенные с целью получения на их основе конденсаторов с высокой удельной емкостью [1, 2], показали следующее. Ток утечки конденсаторов, диэлектрические слои которых получены методом электронно-лучевого испарения (в качестве обкладок использованы слои алюминия или никеля толщиной 300 нм), не превышает 0,5 мкА вплоть до предельного напряжения, при котором происходит пробой диэлектрика. При хранении в течение 5 месяцев в нормальных условиях изменение их емкости составляет 1,5–2%, другие параметры конденсаторов ($\text{tg} \delta$, $U_{\text{пр}}$) существенно не изменяются (табл.1).

Использование окислов РЗЭ позволяет получать тонкопленочные конденсаторы с удельной емкостью 30–100 тыс. пФ/см² [3].

Перспективны для изготовления тонкопленочных конденсаторов и диэлектрические пленки на основе алюмината неодима NdAlO_3 , скандиата иттрия YScO_3 , скандиата неодима NdScO_3 , цирконата гольмия $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и двойного бората диспрозия со стронцием $\text{Dy}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, получаемые методами термического электронно-лучевого, лазерного и ионно-плазменного высокочастотного распыления. Соединения типа $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, в частности цирконаты

Характеристики конденсаторов на основе окислов РЗЭ

Таблица 1

Диэлектрик	Способ нанесения диэлектрического слоя	Толщина пленки, нм	Удельная емкость, тыс. пФ/см ²	ϵ	$\text{tg} \delta$	$U_{\text{пр}}$, В	С, %	после хранения в нормальных условиях		
								$\text{tg} \delta$	$U_{\text{пр}}$, В	Срок хранения, мес.
Y_2O_3	Электронно-лучевое испарение	200–250	35–50	13	0,006–0,01	100–150	+1,5	0,007–0,01	100–150	5,5
Y_2O_3	То же	150–170	50–80	13	0,005–0,008	30–60	0–1	0,004–0,005	50–60	5,5
Dy_2O_3	"	150–200	35–50	11,5	0,005–0,01	60–90	+2	0,006–0,01	90	5
Dy_2O_3	"	320–360	30–40	11,5	0,01–0,007	100	Без изменения	0,007	100	3
Ho_2O_3	"	250	50	14	0,006	60–70	То же	0,005	70	5
Er_2O_3	Электронная бомбардировка	100	150	14	0,016	25	–1,5	0,014	28	5,5

самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и гольмия $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученные методом твердофазного высокотемпературного синтеза, по своим физико-химическим свойствам аналогичны и поэтому взаимозаменяемы. Характерной особенностью этих материалов в тонких пленках является способность сохранять аморфную структуру вплоть до температуры 600°C , что делает возможным использование их в схемах, работающих при повышенной температуре окружающей среды. Кроме того, цирконаты отличаются высокой технологичностью, причем напыление их можно проводить на различных вакуумных установках, в том числе на установках с резистивными испарителями.

Использование цирконатов РЗЭ для диэлектрических слоев конденсаторов предпочтительнее, чем окислов РЗЭ, поскольку они менее тугоплавки и испаряются без диссоциации и взаимодействия с материалом испарителя. Исследованиями установлено, что цирконаты РЗЭ целесообразно применять в качестве диэлектрика для пленочных конденсаторов с удельной емкостью до 120 тыс. пФ/см².

Бораты РЗЭ (метабораты, ортобораты и двойные бораты РЗЭ с элементами II группы) обладают сравнительно большой электрической прочностью $E_{\text{пр}} = (4-6) \cdot 10^6$ В/см, они легко синтезируются и испаряются в вакууме из резистивных испарителей, обеспечивая получение диэлектриков с широким диапазоном значений диэлектрической проницаемости (табл. 2). Диэлектрические пленки на основе боратов РЗЭ могут быть использованы для межслойной изоляции и в производстве тонкопленочных конденсаторов с большой удельной емкостью [4].

Таблица 2

Электрические параметры пленочных конденсаторов с диэлектриком на основе боратов РЗЭ

Диэлектрик	Толщина, нм	Удельная емкость, тыс. пФ/см ²	tg δ	ε	$E_{\text{пр}} \cdot 10^6$, В/см
$\text{Y}_2\text{Ca}_2(\text{BO}_3)_4$	90	96	0,002	9,7	4
$\text{La}_2\text{Ca}_2(\text{BO}_3)_4$	200	37	0,003	8,0	5
$\text{Y}_2\text{Ba}_2(\text{BO}_3)_4$	140	40	0,003	6,5	5
$\text{Er}_2\text{Ba}_2(\text{BO}_3)_4$	80	65	0,005	6,0	3,0
$\text{La}_2\text{Ba}_2(\text{BO}_3)_4$	140	54	0,005	8,5	3,5
$\text{La}_2\text{Sr}_2(\text{BO}_3)_4$	110	71	0,003	8,6	3,7

Наибольший интерес представляют диэлектрические пленки на основе моноалюминатов РЗЭ, в частности моноалюмината неодима NdAlO_3 со структурой перовскита [5].

Как показали электронографические исследования, тонкие пленки NdAlO_3 имеют аморфное строение независимо от метода их получения и технологических факторов. Длительный отжиг пленок ($\sim 700^\circ\text{C}$) не приводит к их кристаллизации. Аморфные пленки NdAlO_3 обладают большой однородностью, обеспечивают малые диэлектрические потери и большие значения пробивных полей. Сопротивление изоляции структуры составляет $10^{-16} - 10^{-17}$ Ом/см. Токи утечки через

пленку NdAlO_3 не превышают 10^{-7} А/см² вплоть до предельных напряжений $E_{\text{пр}} = 10^6$ В/см, при которых происходит необратимое возрастание тока и пробой структуры.

Использование моноалюмината неодима обеспечивает получение тонкопленочных конденсаторов с $C_{\text{уд}} = 50-100$ тыс. пФ/см², $\text{tg } \delta = 0,005$, $E_{\text{пр}} = (4-6) \cdot 10^6$ В/см, $\text{ТКЕ} = 1 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. Более высокие параметры тонкопленочных конденсаторов получены при ВЧ-распылении мишени, при котором не происходит изменения стехиометрии напыленной пленки, что позволяет практически неограниченное время использовать одну мишень.

ЛИТЕРАТУРА

1. Криков В.С., Красов В.Г., Маркарянц А.Е. Получение и исследование качества тонкопленочных конденсаторов на основе окислов редкоземельных элементов. — Электронная техника, Сер. 12, 1971, вып. 1, с. 79.
2. Обзоры по электронной технике: Пленочные диэлектрики в микроэлектронике/ В.Г. Красов. М., 1978, Вып. 6 (572). Сер. Материалы.
3. Лазарев В.Б., Красов В.Г., Шапльгин И.С. Электропроводность окисных систем и пленочных структур. М.: Наука, 1979, с. 138.
4. Хромов А.Д., Красов В.Г., Тананаев И.В., Джуринский Б.Ф. Диэлектрические материалы на основе соединений редкоземельных элементов для тонкопленочных пассивных элементов микросхем. — Электронная техника, Сер. 14, 1974, вып. 12, с. 84.
5. Корж И.А., Красов В.Г., Хромов А.Д. Тонкопленочные конденсаторы на основе сложных кислородных соединений редкоземельных элементов. — Электронная промышленность, 1976, вып. 3, с. 40.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.315.529:621.316.8.002.2

К. Г. Марин, И. В. Рогова, А. Д. Хромов

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ

Использование хром-кремниевое сплава РС-5406Н позволяет получать высокостабильные прецизионные тонкопленочные резисторы с удельным поверхностным сопротивлением 500 Ом/квadrat, удовлетворяющие требованиям современной микроэлектроники.

В технологии изготовления ГИС и БГИС часто требуется наносить на одну подложку группы резисторов, различающиеся по номиналам сопротивлений. Задача расширения диапазона номиналов резистивных элементов микросхемы может быть решена путем изменения геометрии ее рисунка, что, однако, из-за ограниченной площади не всегда возможно. Другим путем является разработка материалов для пленочных резисторов с удельным

поверхностным сопротивлением от единиц до десятков тысяч Ом на квадрат. Наиболее широко для этих целей применяются нихромовые резистивные пленки с удельным поверхностным сопротивлением $\rho_s = 200 \div 300$ Ом/квadrat, пленки тантала (нитрида тантала) с $\rho_s = 100 \div 250$ Ом/квadrat и сплавы на хром-кремниевой основе, обеспечивающие получение пленок с ρ_s от десятых Ома до 100 кОм/квadrat.

Использование для изготовления металлопленочных сопротивлений кремниевых сплавов Si—Cr, Si—Ni, Si—Fe, содержащих от 15 до 95% кремния по массе, а также трех- и четырехкомпонентных систем [1], показало, что слои Si—Cr, у которых $\rho_s = 2 \div 3$ кОм/квadrat, имеют положительный ТКС, хорошую адгезию к подложке и обладают жаростойкостью. Применение сплавов Si—Ni обуславливает получение низкоомных сопротивлений, а сплавы Si—Fe не могут быть непосредственно использованы для создания стабильных теплоустойчивых резисторов из-за аномального уменьшения ρ_s при высокотемпературной обработке.

В результате исследований установлено, что металлосилицидные резисторы изготавливаются по более простой технологии и обладают долговременной стабильностью при комнатной температуре, сравнимой со стабильностью резисторов из нихрома, тантала и кермета [2], и повышенной кратковременной высокотемпературной стабильностью.

Изучение металлосилицидных сплавов двойных и тройных систем в объемном состоянии и в виде тонких пленок позволило разработать композиции сплавов (РС), которые обеспечивают получение тонкопленочных резисторов, обладающих диапазо-

ном удельных сопротивлений $5-5 \cdot 10^6$ Ом/квadrat (см. таблицу). Все сплавы РС изготавливаются в промышленном масштабе в виде порошков для "взрывного" метода распыления или дисковых мишеней для ионно-плазменного распыления.

Интенсивное развитие пленочной микроэлектроники в области линейных схем, цифроаналоговых и аналого-цифровых преобразователей требует улучшения технических и эксплуатационных параметров ИС, в частности повышения стабильности прецизионных тонкопленочных резисторов с различным диапазоном удельных поверхностных сопротивлений (необратимые изменения сопротивления после длительной выдержки при повышенных температурах под нагрузкой не должны превышать 0,01%).

Комплексное изучение свойств сплавов (их структуры, химического и фазового составов, электрических характеристик), способов легирования, обеспечивающих их стабильность в определенном интервале концентраций, влияния технологических факторов вакуумно-термического напыления и ионно-плазменного распыления на электрические характеристики тонкопленочных резисторов с целью управления процессами напыления и достижения требуемых параметров тонких пленок, выбор режимов высокотемпературной термической обработки для стабилизации структуры и электрических свойств позволили получить на основе сплава РС-5406Н тонкопленочные резисторы с $\rho_s = 500$ Ом/квadrat, обладающие высокой стабильностью [3]. После термической обработки на воздухе при температуре 500°C в течение 1 ч пленки, полученные методом ионно-плазменного распыления, имеют ТКС $\leq 2 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹, необратимые изменения сопротивления после 1000 ч работы под нагрузкой 1 Вт/см² при температуре окружающей среды 85°C составляют 0,04%.

Электрические свойства тонкопленочных резисторов на основе металлосилицидных сплавов

Марка сплава	Удельное сопротивление, Ом/квadrat	ТКС, 10^{-4} град ⁻¹ , не более	Допустимая мощность рассеяния, Вт/см ² , не более	Необратимые изменения сопротивления после 1000 ч работы под нагрузкой (1 Вт/см ² при 85°C), не более
РС4800	100–1000	2	5	1
РС3710	50–3000	1	5	0,5
РС3001	800–3000	1	5	0,5
РС1004	3000–50000	15	5	2
РС1714	300–500	2	5	1
РС4400	1000–5000	3	10	—
РС4206	1000	0,5	2	0,5
РС5402	5–100	0,5	2	1
РС5406К	10–500	0,5	2	1
РС5406Н	50–500	0,3	2	1
РС2005	$(8-50) \cdot 10^4$	12,0	5	2
РС2310	$(1-8) \cdot 10^4$	12,0	5	2
РС5006	3–20	0,5	5	2

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев В.А., Бочкарева В.А. Керметные пленки. — М.: Энергия, 1975.
2. Кондратов Н.М., Резников М.Д., Яковлев Э.Д. Электрические свойства хромосилицидных пленок при повышенных температурах. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1974, вып. 8, с. 57.
3. Кондратов Н.М., Рогова И.В., Сотников М.Н., Шумилина Н.А. Влияние никеля на структуру и электрические свойства хромосилицидного сплава. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1975, вып. 10, с. 11.

Статья поступила 1 апреля 1980 г.

УДК 621.382

Г. В. Воробьева, И. Л. Кошелев, Г. Н. Пушкина

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ

Создание новых типов электровакуумных приборов связано не только с разработкой новых составов паст с улучшенными характеристиками, но и с пересмотром требований к керамической подложке, от качества которой зависит обеспечение заданных параметров.

При изготовлении определенных типов приборов методом толстопленочной технологии большое значение имеют выбор типа резистивных материалов, разработка резистивных паст, обладающих комплексом требуемых свойств [1, 2]. Как известно, среди резистивных паст широкое промышленное применение нашли пасты на основе серебра и палладия, окиси индия, окиси рутения и его соединений. Выпускаемые серебряно-палладиевые пасты двух серий — с диапазоном сопротивлений от 5 Ом/квadrat до 50 кОм/квadrat и от 50 кОм/квadrat до 1 МОм/квadrat — технологически хорошо сочетаются и позволяют использовать их при производстве ГИС без разработки специальных материалов для диэлектрических, проводящих и изоляционных слоев. Однако недостатком этих паст является высокая чувствительность к режимам термообработки, низкая стабильность к воздействию водорода и высокая стоимость.

В выпуске паст на основе окиси рутения и его соединений насчитывается несколько серий, которые отличаются друг от друга типом проводящих фаз и размером частиц, обуславливая большой диапазон сопротивлений (от 5 Ом/квadrat до 1 МОм/квadrat) и температурного коэффициента сопротивления. ТКС резисторов с сопротивлением от 500 Ом/квadrat до 1 МОм/квadrat составляет $\pm 100 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а резисторов с сопротивлением от 5 до 500 Ом/квadrat не превышает $\pm 250 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Такие пасты имеют повышенную стабильность, но трудоемки и довольно дороги. Они применяются для изготовления прецизионных постоянных и переменных резисторов.

Пасты на основе окиси индия — с диапазоном сопротивлений от 10 кОм/квadrat до 5 МОм/квadrat (марка ПРИ) и от 500 кОм/квadrat до 5 МОм/квadrat (марка ПРС) — в производстве ГИС применяются ограниченно, так как резисторы на их основе недостаточно влагостойки и требуют специальной защиты, имеют более высокую по сравнению с серебряно-палладиевыми па-

стами температуру обжига и более высокое значение температурного коэффициента сопротивления. Вместе с тем, пасты ПРС водородостойки и сравнительно дешевы, выдерживают длительное воздействие высокого напряжения (150 В/мм в течение 1000 ч) и характеризуются высокой стабильностью ($\pm 10\%$) при воздействии повышенной температуры и глубокого вакуума, что делает целесообразным их применение в производстве средств отображения информации, в частности, при изготовлении ионно-пленочных индикаторов.

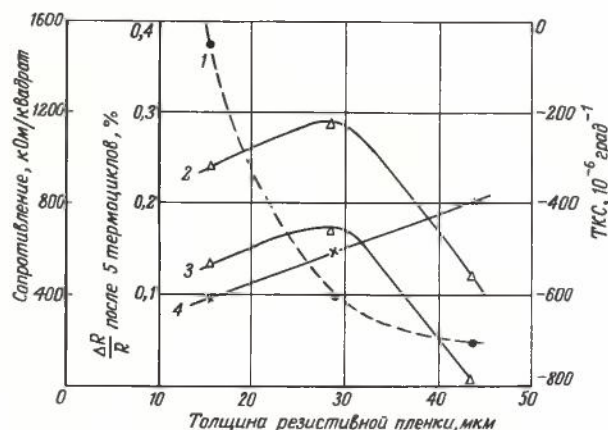


Рис. 1. Зависимость параметров толстопленочных резисторов от толщины пленки: 1 — сопротивление; 2 — ТКС в диапазоне положительных температур; 3 — ТКС в диапазоне отрицательных температур; 4 — изменение сопротивления после воздействия пяти температурных циклов (от +20 до -60°C)

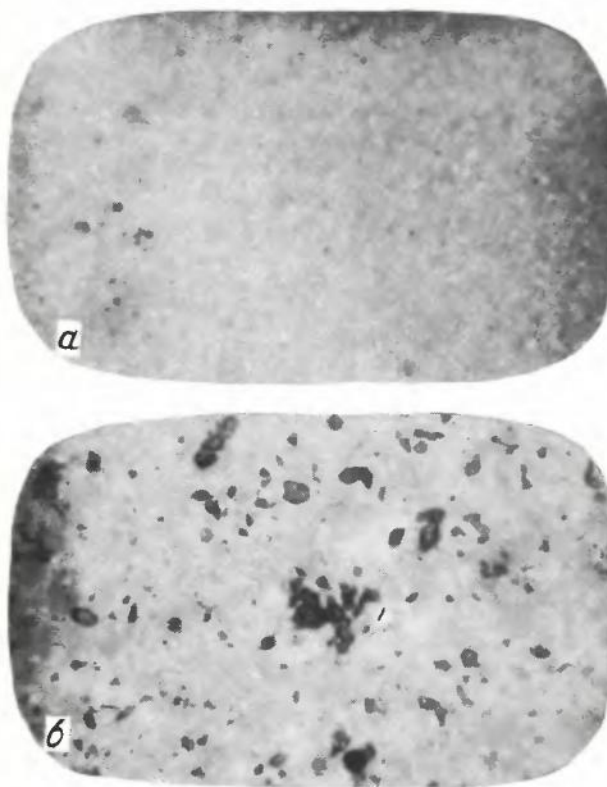


Рис. 2. Структура резистивных пленок, полученных на основе пасты ПРС на мелкокристаллической (а) и крупнокристаллической керамике 22ХС (б)

Однако для создания новых типов приборов электровакуумной техники, таких как многоцветные матрицы синего, красного, желтого и зеленого цвета, фотоэлектронные умножители, а также для улучшения электрических и световых характеристик приборов, освоенных производством, требуются высокоомные резистивные пасты ($\rho = 0,3-10$ МОм/квadrat) с еще большей стабильностью ($\pm 5\%$) к воздействию напряжения (300 В/мм, 1000 ч), повышенных температур в вакууме (450°C) и на воздухе (700°C).

Исследования показали, что достижение указанных выше параметров связано не столько с разработкой новых резистивных мате-

риалов, сколько с обеспечением определенного качества керамической подложки, на поверхности которой создаются толстопленочные резисторы.

Воспроизводимость параметров резисторов в значительной степени определяется неплоскостностью подложки и структурой керамики, которая, в свою очередь, зависит от режима и среды обжига и используемого сырья [3-6]. Влияние первого фактора связано с разнотолщинностью получаемых на подложке резисторов. Установлено, что необходимые параметры можно получить только при оптимальной (30 мкм) толщине резистивной пленки (рис.1). Вместе с тем, влияние неплоскостности подложки может быть сведено к минимуму при использовании соответствующего печатного оборудования и оснастки.

Структура получаемых резистивных пленок находится в прямой зависимости от структуры керамики (рис.2) и определяет свойства толстопленочных резисторов, создаваемых на их основе. Лучшие параметры получаются при мелкокристаллической структуре керамики (табл.1).

Даже цвет керамики 22ХС оказывает влияние на параметры толстопленочных резисторов (табл.2), так как различие среды обжига приводит к определенному различию в окрашенности материала.

Зависимость параметров резисторов от типа керамики, используемой в качестве подложки, еще значительнее (табл.3).

В последнее время для повышения стабильности резистивных паст на основе окиси рутения, а также снижения ТКС применяют кристаллизующиеся стекла (типа ситаллоцементов). Роль проводящей фазы в резистивных пленках выполняют не только частицы соединений рутения, но и закристаллизованное стекло, в структуру которого определенным образом встраиваются элементы проводящей фазы. Поэтому разработку современных специальных материалов для электровакуумной техники целесообразно проводить на основе проводящих кристаллизующихся стекол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка рутениевых паст для прецизионных постоянных и переменных резисторов/Колдашов Н.Д., Красов В.Г., Поташикова Т.П. и др. — Техника средств связи. Сер. ТПО, 1979, вып. 2(7), с. 57.
2. Хамер Д., Биггерс Дж. Пер. с англ. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем. — М.: Мир, 1975.
3. Красовская А.К., Малеева Н.П., Евтева В.И. Зависимость характера разрушения и прочности металлокерамических узлов от режимов металлизации керамики М-7 пастой состава 80% Мо, 10% Мп, 10% TiN₂. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1969, вып. 7, с. 81.
4. Батыгин В.Н., Котюргина О.А. Алумооксидная керамика А-995 и ее спай с металлами. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1968, вып. 7(15), с. 62.
5. Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М.: Гос. изд. лит. по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1961.
6. Решетников А.М., Самохина Р.А., Артемьева Э.А. Исследование природы образования прочной связи молибденового и молибдено-марганцевого металлизационных слоев с керамикой 22ХС и 22Х. — Вопросы радиотехники. Сер. Электроника, 1964, № 11, с. 73.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

Таблица 1
Зависимость параметров толстопленочных резисторов от структуры керамики 22ХС (паста ПРС-1М)

	Крупнокристаллическая структура керамики	Мелкокристаллическая структура керамики
Сопротивление, кОм	765	248
Изменение сопротивления после воздействия в вакууме температуры 450°C в течение 1 ч, %	-1,9	-1,0
после воздействия температуры 700°C в течение 5 мин, %	-9,1	-2,5
ТКС в интервале температур от 20 до 125°C, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	-1200	-400

Таблица 2
Зависимость параметров резисторов от цвета керамики 22ХС

	Светлая керамика	Темная керамика
Удельное поверхностное сопротивление, кОм/кв	180	350
ТКС в интервале температур от 20 до 125°C, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	-310	-660
Изменение сопротивления после воздействия температуры 700°C в течение 5 мин, %	+4,6	+5,0
после воздействия в вакууме температуры 450°C в течение 1 ч, %	-2,8	-8,1

Таблица 3
Зависимость параметров резисторов от типа керамики

	22ХС	М-7
Резистор ПРС-500к		
Сопротивление, МОм	0,4	1,5
Выход годных, %	100	50
ТКС, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	-290	-690
Резистор ПРС-1М		
Сопротивление, МОм	0,6	3,0
Выход годных, %	100	65
ТКС, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	-270	-750
Резистор ПРС-2М		
Сопротивление, МОм	1,5	5,0
Выход годных, %	85	55
ТКС, 10 ⁻⁶ град ⁻¹	-380	-690

УДК 621.315.5.621.316.8.002.2

В. Г. Красов, Л. Н. Могилева,
З. М. Пуронене, Г. В. Турчина

РУТЕНИЕВЫЕ ПАСТЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРЕЦИЗИОННЫХ ПОСТОЯННЫХ И ПЕРЕМЕННЫХ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ

Для получения резистивных паст с низким и средним удельным сопротивлением при минимальном значении ТКС резисторов целесообразно использовать стекло марки Ru-34 с добавкой полупроводникового окисла MnO_2 , а для более высокоомных составов — стекло №279.

В последние годы выпуск резистивных элементов, изготавливаемых по толсто пленочной технологии, возрастает, что ведет к повышению требований к резистивным материалам по электрофизическим параметрам и по качеству получаемых слоев для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик готовых изделий [1]. Это обуславливает проведение работ по исследованию новых материалов для получения прецизионных резистивных элементов, которые обладают высокой механической и электрической прочностью, стабильностью при действии нагрузок и повышенной влажности, и дают возможность создавать на их основе как постоянные, так и переменные резисторы.

Для изготовления толсто пленочных резисторов в настоящее время применяют различные материалы. Исследования показали, что лучшие результаты получаются при использовании в качестве проводящей фазы рутения и его соединений [2], таких как соединения рутения со структурой пирохлора [3, 4] или двуокиси рутения [5].

Достаточно дешевые резистивные пасты, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками, получают при использовании в качестве проводящей фазы рутенидов висмута и свинца [4]. Синтез рутенидов осуществляется методом твердофазового спекания (при 900–950°C в течение 10–24 ч) порошковых исходных компонентов, взятых из расчета стехиометрического состава получаемого соединения.

Известно, что состав стекла, используемого в качестве неорганического связующего резистив-

ных паст, оказывает значительное влияние на параметры резистивных пленок. В этом отношении толсто пленочные резисторы на основе соединений рутения не являются исключением [6].

Для изготовления резистивных паст на основе соединений рутения наибольшее применение находят стекла свинцовоборосиликатной системы с различными модифицирующими добавками [4, 7]. Как правило, это стекла с высоким содержанием окиси свинца — относительно легкоплавкие и тяжелые, что положительно сказывается на процессе формирования структуры резистивных пленок. Это объясняется тем, что низкие температуры плавления стекол позволяют проводить термообработку резистивных композиций при температурах, исключающих окисление двуокиси рутения до летучей четырехокиси. Высокая плотность стекол обеспечивает равномерное распределение проводящей фазы в стекле, предотвращает расслаивание композиции при термообработке и хранении паст.

Применение тяжелых, и особенно вязких, стекол способствует уменьшению диффузии материала контактов, что повышает воспроизводимость величины сопротивления резисторов и сводит к минимуму ее зависимость от топологии.

Исследования показывают целесообразность добавки в состав стеклосвязки Al_2O_3 , регулирующей коэффициент линейного термического расширения, а также полупроводниковых окислов для корректировки удельного объемного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления стекол. Содержание их в стекле постоянно 5% по массе.

Электрофизические параметры толсто пленочных резисторов (вжигание паст, содержащих 50% двуокиси рутения и 50% стекла, проводилось при 850°C) свидетельствуют о том, что введение в состав стекла окислов сурьмы повышает их удельное сопротивление и незначительно улучшает ТКС (табл. 1). Введение таких полупроводниковых окислов, как CuO , Cu_2O , CdO , CoO , сильно снижает удельное сопротивление, но ТКС резисторов на основе таких стекол остается высоким. Минимальное значение ТКС резисторов получено с использованием стекла Ru-34, содержащего в качестве добавки MnO_2 . При этом значения удельного сопротивления невысоки. Влагостойкость резисторов составляет $\pm 0,3\%$ при выдержке их в условиях относительной влажности 98% в течение 30 суток. Таким образом, это стекло является наиболее перспективным для создания толсто пленочных резисторов низкого и среднего диапазонов сопротивления.

Для получения резистивных паст с большим удельным сопротивлением целесообразней использовать промышленное стекло № 279. Основные ха-

Таблица 1

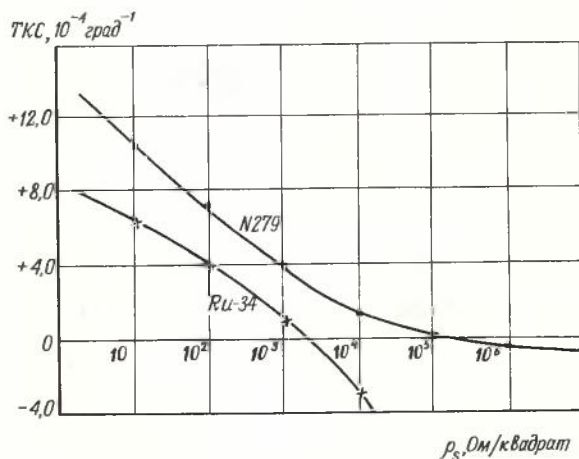
Электрофизические параметры толсто пленочных резисторов на основе стекол с добавлением полупроводниковых окислов

Марка стекла	Добавляемый окисел	Характеристики резисторов		
		Удельное сопротивление, Ом/квadrat	ТКС, 10^{-4} град $^{-1}$	Влажность, %
Ru-24	CuO	1,81	+14,4	$\pm 0,7$
Ru-29	Cu ₂ C	2,20	+15,4	$\pm 0,7$
Ru-20	ZnO	6,6	$\pm 10,6$	$\pm 0,4$
Ru-23	CdO	4,3	$\pm 11,6$	$\pm 0,2$
Ru-25	In ₂ O ₃	4,7	$\pm 11,2$	$\pm 0,5$
Ru-26	Sb ₂ O ₃	20,4	+5,1	$\pm 0,3$
Ru-17	Sb ₂ O ₃	20,9	+6,2	$\pm 0,3$
Ru-16	Nb ₂ O ₅	6,98	+9,7	-0,4
Ru-34	MnO ₂	5,0	+4,5	$\pm 0,3$
Ru-27	FeO	5,9	+8,8	-0,2
Ru-28	Fe ₂ O ₃	5,9	+7,8	+0,2
Ru-31	CoO	1,7	+15,2	+0,7
Ru-30	Ni ₂ O ₃	2,8	+12,2	+1,8

Таблица 2

Характеристики толсто пленочных резисторов на основе двуокиси рутения и стекла 279

Состав композиции, % по массе		Удельное сопротивление, Ом/квadrat	ТКС (в диапазоне от 25 до 155°C), 10^{-4} град $^{-1}$	Влажность, %
RuO ₂	Стекло № 279			
40	60	25,5	+1120	+0,5
35	65	149,1	+720	+0,3
30	70	760	+590	+0,3
25	75	3600	+570	+0,3
20	80	20400	+150	+0,2
18	82	45800	+100	+0,2
17	83	95800	+90	0
16	84	217200	+3,5	+0,4
15	85	517000	+20	+0,3
14	86	747100	-70	+0,1
13	87	1880000	-120	+0,2



Зависимость ТКС от величины удельного сопротивления резисторов на основе стекол Ru-34 и № 279

рактические толсто пленочных резисторов на основе паст, содержащих двуокись рутения и стекло № 279, приведены в табл.2. Из нее видно, что у резисторов с сопротивлением 50 кОм/квadrat температурный коэффициент сопротивления составляет $+100 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. При увеличении сопротивления величина ТКС уменьшается, а при уменьшении сопротивления — возрастает (см. рисунок).

Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные составы стекол для получения на основе соединений рутения резистивных паст с широким диапазоном удельных сопротивлений.

Представляется перспективным применение в качестве связующего стекол (ситаллов) с электронной проводимостью, так называемых полупроводниковых стекол. Это должно, во-первых, повысить долговечность резистивных материалов за счет исключения "старения" стекол, связанного с электролизом и восстановлением свинца в них, и, во-вторых, позволит снизить ТКС резисторов за счет того, что частично в их проводимости будет принимать участие стеклосвязка, характеризующаяся отрицательным ТКС, в то время как проводящая фаза имеет положительный ТКС.

В связи с тем, что двуокись рутения имеет высокое положительное значение ТКС, которое при большом содержании RuO₂ в составах резистивных композиций приводит к значительному увеличению ТКС резисторов с низким номиналом сопротивления, в качестве проводящей фазы резистивных паст были опробованы наряду с RuO₂ другие соединения — рутенит свинца, рутенит висмута и сложный рутенит висмута с медью. Установлено, что для самого низкого номинала сопротивления резисторов — до 100 Ом/квadrat — целесообразно использовать соединение состава Cu_{0,5}Bi_{1,5}Ru₂O_{6,5}, обладающее самым низким ТКС и хорошей адгезией. В области номиналов выше 100 Ом/квadrat наилучшие результаты получены при использовании рутенита висмута; в области высоких номиналов сопротивления (более 10 кОм/квadrat) — при использовании в качестве проводящей фазы двуокиси рутения. Улучшения ТКС резисторов можно достигнуть легированием составов такими модификаторами, как вольфрам, двуокись титана, борид тантала и трехокись сурьмы.

Большое влияние на электрофизические параметры толсто пленочных резисторов оказывает дисперсность компонентов, а также их взаимное распределение. Обычным механическим смешением очень трудно получить однородную и однородную по составу пасту, а после вжигания — однородную структуру пленки резистора. Поэтому очень перспективным является одновременный синтез рутенитов и стеклосвязки, обеспечивающий равномерное распределение проводящей фазы в

стекле и получение агрегативно устойчивой пасты. Резисторы, создаваемые на основе таких материалов, обладают повышенной стабильностью при действии различных факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хамер Д., Биггерс Дж. Технология толсто пленочных гибридных интегральных схем. — М.: Мир, 1975.
2. Обзоры по электронной технике: Пасты в микроэлектронике В.Г. Красов, Н.Д. Колдашов, Г.Б. Петраускас. 1976. — Вып. 2 (365). Сер. Материалы.
3. Пат. 3583931 (США). Окислы кубической кристаллической структуры, содержащие висмут и рутений или иридий.
4. Пат. 3950597 (США) Порошковые композиции из сложных окислов и меди.
5. Пат. 2115814 (ФРГ). Резистивная паста и способ изготовления электрического толсто пленочного резистора.
6. Gosselin I.P., Anders F.I., Rosenberg R.M. New low temperature coefficient of resistance thick film resistors for potentiometers. — "25th Electron. Comp. Conf., Washington, 1975". — New York, 1975, p.132.
7. Пат. 3551355 (США). Материал для резисторов и резистивных элементов.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.315.61

З.М. Пуронене, Г.Н. Пушкина,
Г.В. Турчина, Н.Н. Чигонин

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАСТЫ ДЛЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОНДЕНСАТОРОВ

Диэлектрические пасты на основе кристаллизующегося стекла С55-1 с различными наполнителями обеспечивают надежную межслойную изоляцию БГИС. Конденсаторная паста на основе титаната бария позволяет получать толсто пленочные конденсаторы с удельной емкостью до 10000 пФ/см².

Производство БГИС связано с изготовлением их многослойной пассивной части на диэлектрической подложке с последующей сборкой на ней активных элементов. Основную трудность при этом представляет получение изоляционных слоев и надежных контактных соединений. Диэлектрический слой является наиболее критичным элементом многослойной конструкции: его качеством определяется не только надежность изоляции проводящих слоев, но и окончательная плотность монтажа всей схемы [1].

Диэлектрический изоляционный слой должен обладать большим удельным сопротивлением, малыми потерями и малой емкостью между двумя слоями толсто пленочных проводников и быть сов-

местимым с материалами подложки и проводников во всем диапазоне температур, применяемых в технологии получения толсто пленочных БГИС. Причем, изоляционные слои должны обладать достаточной термостойкостью.

С точки зрения требований, предъявляемых к изоляционным слоям, для их изготовления не могут быть использованы ни легкоплавкие стекла (из-за деформации при термообработке), ни стекла с керамическим наполнителем, которые, хотя и обладают достаточной термостойкостью и низкой диэлектрической проницаемостью [2], имеют значительную пористость. Поэтому для создания межслойной изоляции толсто пленочных БГИС широкое распространение получили ситаллоцементы, характерной особенностью которых является образование кристаллической фазы при нагревании, что предотвращает размягчение слоя при повторных термообработках. Это позволяет успешно использовать кристаллизующиеся стекла при создании многослойной разводки БИС.

К настоящему времени изучено большое количество стеклообразных систем, кристаллизующихся с образованием минералов, значительно различающихся по свойствам. Однако не все виды кристаллов могут быть использованы для межслойной изоляции МДМ-структур. Так, например, кварцевые фазы (кварц, тридимит, кристобалит) не применимы из-за полиморфных превращений, сопровождающихся значительными изменениями объема фаз, что при многократных термических обработках может вызвать появление трещин в пленках.

Среди стекол, имеющих достаточно низкую величину диэлектрической проницаемости, наиболее полно изучено стекло марки С55-1 и ряд ситаллоцементов, синтезированных в системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.

Стекло марки С55-1, синтезированное в системе $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, имеет коэффициент линейного термического расширения $55 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ в диапазоне температур 20–200°C. Исследование пленок этого материала в составе МДМ-структур показало, что хорошая адгезия к подложке из алюмооксидной керамики 22ХС достигается его термообработкой при температуре 730°C. При этом диэлектрическая проницаемость пленок на частоте 1 МГц составляет 13–15, а тангенс угла диэлектрических потерь не превышает 0,0035. Однако растекаемость стекла С55-1 по поверхности подложки велика и не всегда обеспечивает надежное контактное соединение между проводниками различных слоев. При термообработке пленок на основе данного стекла происходит значительное уменьшение их толщины и (как следствие) увеличивается (до 220 пФ/см²) удельная емкость пересечений, а при многократных термообработках происходит рассогласование по КЛТР с материалом подложки.

Поэтому для создания межслойной изоляции БГИС наиболее перспективны композиции на основе стекла С55-1 с различными наполнителями [3]. Выбор материала наполнителя произво-

дится исходя из его химической совместимости со стеклом С55-1, величины КЛТР, а также электрических и термических свойств.

Сравнение характеристик пленок, получаемых путем обжига стекла С55-1 и композиций на его основе с различными наполнителями (табл. 1), показывает, что наполнители способствуют улучшению свойств диэлектрических слоев.

Инертный порошок наполнителя при спекании его с кристаллизующимся стеклом обуславливает образование более жесткого каркаса, чем при спекании одного стекла. Поэтому толщина пленки изменяется незначительно, а следовательно, удельная емкость практически не увеличивается. Кроме того, пленки на основе композиций стекла с наполнителями выдерживают длительные (не менее 14 ч) термообработки при температуре спекания. При этом увеличение емкости и уменьшение добротности незначительны (табл. 2).

По данным дифференциального термического анализа, температура начала кристаллизации стекла С55-1 и композиций на его основе одинакова, но скорость кристаллизации замедлена, что обеспечивает стабилизацию структуры пленки. Таким образом, кристаллизующееся стекло С55-1 с различными наполнителями позволяет получать

пленки с высокими диэлектрическими свойствами, устойчивые к многократным термообработкам при температуре спекания. Причем в схемах, где требуется особо низкое значение удельной емкости изоляционных слоев (менее 150 пФ/см²) и малые диэлектрические потери, целесообразней применять материалы с более низкой диэлектрической проницаемостью.

В последние годы разработаны составы диэлектрических паст и технология изготовления на их основе толсто пленочных конденсаторов, обеспечившие снижение стоимости и повышение надежности ИС [1, 4].

При изготовлении конденсаторов с низкой удельной емкостью используются диэлектрические пасты на основе стекол; для получения конденсаторов с высокой удельной емкостью применяют пасты, содержащие материал с высокой диэлектрической проницаемостью — как правило, различные титанаты с добавками стекол. В составе диэлектрических паст применяют только те стекла, которые не реагируют с керамической фазой, что обеспечивает сплошность структуры и малые размеры зазоров между частицами керамики, обуславливая высокие значения диэлектрической проницаемости.

В СССР на основе титаната бария разработана конденсаторная паста марки ПК-1000-30, совместимая с проводниками на основе серебра и палладия [5]. Электрофизические свойства этой пасты (см. ниже) позволяют получить толсто пленочные конденсаторы с удельной емкостью до 10 000 пФ/см² при толщине пленки 25–30 мкм.

Электрофизические свойства конденсаторной пасты марки ПК-1000-30

Температура спекания, °С	600–650
Удельная емкость, пФ/см ²	3700–10 000
$\operatorname{tg} \delta$ при $f = 1,5 \text{ МГц}$, $t = 20^\circ \text{C}$	0,035
ТКЕ, град ⁻¹	$+4 \cdot 10^{-4}$
Толщина пленки, мкм	25–30

Дальнейшие изыскания композиций диэлектрических паст с более высокой удельной емкостью позволят создать толсто пленочные конденсаторы, электрофизические параметры которых не отличаются от характеристик микроминиатюрных дискретных конденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топфер М. Микрорелектроника толстых пленок. — М.: Мир, 1973, с. 73–76.
2. Kurzweil C., Lonjhran. Think-film pastel for multilayer use. — Solid State Technology. 1973, may, p. 16.
3. Диэлектрики для создания межслойной изоляции толсто пленочных БГИС / Гусев А.П., Красов В.Г., Колдашов Н.Д. и др. — Электронная промышленность, 1978, вып. 9, с. 74–76.
4. Маттеа. Новые компоненты, отвечающие требованиям совместимости с ИС. Пер. журн. США "Electronics", 1978, № 8, с. 55–61.
5. Обзоры по электронной технике: Пасты в микрорелектронике / В.Г. Красов, Н.Д. Колдашов, Г.Б. Петраускас. 1976, Вып. 2(365). Сер. Материалы, с. 22.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

Таблица 1

Характеристики пленок из кристаллизующегося стекла С55-1 и композиций на его основе с различными наполнителями

	С55-1	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Удельная емкость (при толщине 60–70 мкм), пФ/см ²	220	168	187	174
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$) при $f = 1 \text{ МГц}$ и $t = 20^\circ \text{C}$	30–35	19	19,8	20,4
Растекаемость, мкм	40–50	30	30	30
Температура кристаллизации, °С	730	730	730	730
Соппротивление изоляции, Ом	10^{11}	10^{11}	10^{11}	10^{11}

Таблица 2

Характеристики пленок на основе композиций стекла С55-1 с наполнителями после термообработки (14 ч при температуре спекания)

	Композиция 1	Композиция 2	Композиция 3
Удельная емкость (при толщине слоя 60–70 мкм), пФ/см ²	150	183	180
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$) при $f = 1 \text{ МГц}$ и $t = 20^\circ \text{C}$	31,3	28,1	22,1
Изменение тангенса угла диэлектрических потерь ($\Delta \operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$) после улажнения в течение 20 ч при $f = 1 \text{ МГц}$ и $t = 20^\circ \text{C}$	1,3	0,5	0,2

УДК 621.315.5.079

Т. Г. Алиева, Е. М. Фомина, Н. Н. Чигонин

ПРОВОДНИКОВЫЕ ПАСТЫ НА ОСНОВЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Проводниковые пасты системы Ag—Pd применимы для производства различных толсто пленочных радиоэлектронных устройств и элементов, но для создания прецизионных проводниковых элементов на стеклянных и керамических подложках целесообразней применять золотосодержащие пасты. Последние могут быть также использованы для металлизации керамических корпусов с целью последующего монтажа кремниевых кристаллов эвтектической пайкой.

Повышенный интерес к толсто пленочным пассивным элементам микросхем, оправданный относительной легкостью их изготовления, низкой стоимостью производства и высокой степенью автоматизации, обуславливает разработку паст, предназначенных для этих целей, и в числе их — проводящих паст. Эти материалы должны удовлетворять следующим требованиям: иметь способность к пайке, сопротивляемость к выщелачиванию, старению и миграции примесей, высокую электропроводность, хорошую адгезию, быть совместимыми с резисторами, допускать повторный обжиг, возможность проведения обжига при температурах 500—4000°C.

Основным компонентом проводниковых паст является металлическая фаза, от которой зависит большинство параметров получаемых пленок. Поскольку температура вжигания толстых пленок относительно высока, растворимость металлов в жидком припое ограничена, а в качестве неорганического связующего используется химически активное стекло (которое вводится в состав паст, чтобы обеспечить адгезию проводящей пленки к подложке и предотвратить растворение пленки в процессе лужения [1]), то для изготовления проводниковых паст практически пригодными являются только благородные металлы: золото, платина, палладий и серебро.

Наибольшее распространение для изготовления проводниковых и контактных площадок толсто пленочных гибридных интегральных схем получили проводниковые пасты системы Ag—Pd [1, 2]. Проводящие пленки на основе этой системы отличаются высокой адгезией и хорошо облуживаются. Но в них при определенных условиях происходит диффузия серебра, а под воздействием высокой температуры адгезия ухудшается и проводящие пленки частично растворяются в припое.

В настоящее время отечественная промышленность выпускает пять типов проводниковых паст на основе системы Ag—Pd (табл. 1), которые используются для различных целей. Так, например, паста ПП-1 предназначена для получения проводников с растекаемостью 100—150 мкм на керамике типа 2ХС, ПП-2 — для получения верхних обкладок конденсаторов, инертных к облуживанию; ПП-3 — проводников с пониженной растекаемостью; ПП-4 —

проводников больших интегральных схем на верхних диэлектрических слоях; ПП-5 — проводников с растекаемостью 10—20 мкм на керамике 2ХС, совместимых с рутениевыми толсто пленочными резисторами.

Из паст на основе драгоценных металлов наибольшую проводимость обеспечивают золотые пасты. Несмотря на высокую стоимость эти пасты в настоящее время незаменимы в тех случаях, где требуется высокая надежность ИС. Они позволяют получать прецизионные проводниковые элементы с высокой адгезией к керамической подложке и обладают низким удельным поверхностным сопротивлением. Термообработка этих паст проводится на воздухе. В качестве функциональной металлической фазы в них используется мелкодисперсный порошок золота, полученный восстановлением золотохлористоводородной кислоты органическими восстановителями. Неорганической связкой является свинцовоборосиликатное стекло в виде порошка с удельной поверхностью 10000 см²/г, имеющее температуру размягчения 660°C. В качестве органического связующего, обеспечивающего определенные вязкость и пластичность пасты, применяют раствор этилцеллюлозы в терпинеоле, модифицированный ланолином.

Ниже приведены некоторые электрофизические свойства паст на основе золота:

	ПЗП-1	ПЗП-2
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/кв. см	< 0,005	< 0,05
Прочность сцепления пленки с керамикой 2ХС, Па	> 10 ⁷	—
Растекаемость паст, мкм	< 20	—
Шероховатость поверхности пленок, мкм	< 2	< 2

Паста ПЗП-1 предназначена для получения толсто пленочных прецизионных проводниковых элементов методом трафаретной печати на спеченной керамике с температурой вжигания 850—950°C. Пасту ПЗП-2 рекомендуется применять для металлизации контактных площадок на платах гибридных БИС на основе многослойной керамики (на подслое вожженных молибдена или вольфрама).

Широкое распространение метода трафаретной печати при изготовлении средств отображения информации, в частности для изготовления электродных систем газоразрядных индикаторных панелей (ГИП), потребовало разработки новых составов паст.

Выбор проводниковых составов паст определяется материалом применяемых в ГИП подложек. При использовании стеклянных подложек толсто пленочные покрытия на них вследствие низкой

Таблица 1
Параметры толсто пленочных проводников системы Ag—Pd

Электрофизические свойства	Тип пасты				
	ПП-1	ПП-2	ПП-3	ПП-4	ПП-5
Удельное поверхностное сопротивление, Ом/кв. см	< 0,05	< 0,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Прочность сцепления пленки с керамикой, Па	5 · 10 ⁶	—	5 · 10 ⁶	—	5 · 10 ⁶
Растекаемость паст, мкм	< 150	< 150	< 50	< 50	< 20
Шероховатость поверхности пленок, мкм	< 5	< 5	—	—	< 5

температуры размягчения стекол могут обжигаться только при низких температурах. Низкая температура вжигания (не более 580°C) требует введения в состав проводящих паст легкоплавких стекол с коэффициентом термического расширителя, близким к КТР подложки [3].

В табл.2 приведены состав и свойства некоторых низкотемпературных стекол. Ниже показано влияние этих стекол на величину удельного поверхностного сопротивления проводниковых пленок (состав пасты: золото — 80,8%; стекло — 3%; органическое связующее — 16,2 %):

Удельное поверхностное сопротивление, Ом/кв.см

C-82-3	0,007
C-82-3T	0,014
C-14	0,009
C-5	0,011
C 551	0,010

Таблица 2

Состав и свойства низкотемпературных стекол

Марка стекла	Состав, % по массе							Температура, °C		КТР, 10 ⁻⁶ град ⁻¹
	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	VgO	TiO ₂	начала размягчения	растворения	
C-82-3	70,5	10,3	14,7	—	1,9	0,36	—	425	570	80 ± 2
C-82-3T	65,5	9,6	13,7	—	1,8	0,30	9,1	—	—	86 ± 2
C-14	73	13,5	9,1	5,4	—	—	—	500	600	87 ± 2
C-5	84,3	4,6	9,2	—	1,9	—	—	430	570	82 ± 2
C-551	15	—	50	35	—	—	—	528	600	54 ± 2

Как видно из вышеприведенных данных, наибольшую проводимость пленки обеспечивает паста, в состав которой введено стекло C-82-3. Ее использование позволяет получать на стеклянных подложках при температуре вжигания 575 ± 5°C проводниковые элементы, обладающие прочностью сцепления с поверхностью подложки не менее 5·10⁶ Па и удельным поверхностным сопротивлением 0,007—0,01 Ом/кв.см.

Золотосодержащие пасты могут быть использованы и для изготовления монтажных золотых площадок в углублениях керамических корпусов для посадки кристаллов кремния [4] о чем свидетельствуют результаты исследований, проведенных с пастой ПЗП-3. После вжигания этой пасты при температуре 950°C на керамических деталях образуется золотая пленка, к которой методом эвтектической пайки (температура пайки — 420 ± 10°C, время — 9 с, прижимное усилие кристалла к пленке — 0,8Н) присоединялись кристаллы кремния размером 2,5х2,7 мм. Визуальная оценка качества пайки по усилию отрыва кристалла на сдвиг и металлографический анализ показали наличие сплошного соединения кристалл-корпус, что обеспечивает изготовление качественных монтажных площадок для сборки ИС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры по электронной технике: Пасты в микроэлектронике В.Г.Красов, Н.Д.Колдашов, Г.Б.Петраускас. 1976. — Вып. 2 (365). Сер. Материалы, с.56
2. Хамер Д., Биггерс Дж. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975. с.496
3. Чигонин Н.Н., Красов В.Г., Фомина Е.М., Пуронен З.М. Низкотемпературные проводниковые пасты для

дисплеев. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 1, с. 88—91.

4. Чигонин Н.Н., Фомина Е.М., Красов В.Г. Пасты на основе золота. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, вып. 3, с. 23—26.

Статья поступила 2 апреля 1980 г

УДК 621.315.5

В. Г. Красов, Е. М. Фомина, Н. Н. Чигонин

ПРОВОДНИКОВЫЕ ПАСТЫ НА ОСНОВЕ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

На основе мелкодисперсных порошков меди и никеля можно изготовить проводниковые пасты, которые при определенных режимах термообработки позволяют получать пленочные проводники, не уступающие по проводимости, адгезии и способности к пайке проводникам на основе драгоценных металлов.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом для создания толстопленочных ГИС и средств отображения информации, в частности газоразрядных индикаторов, используются проводниковые пасты на основе драгоценных металлов. Целесообразность разработки для указанных целей паст на основе неблагородных металлов, таких как медь, никель, алюминий, очевидна в связи с общей политикой, направленной на экономию драгоценных металлов. Выполняя роль функционального материала проводниковых паст, эти металлы должны обеспечить достаточную адгезию к диэлектрической подложке, хорошую способность к пайке и повышенную электрическую проводимость. Ниже (см. таблицу [1]) приведены характеристики проводников на основе неблагородных металлов и золота.

Материал проводника	Электрическая проводимость, 10 ⁶ Ом·см	Среда вжигания	Способность к пайке
Алюминий	2,82	Воздух	Нет
Медь	1,72	Азот	Хорошая
Никель	6,8	Воздух	Слабая
Золото	2,44	Воздух	Хорошая

Преимуществом использования алюминия и никеля в проводниковых пастах является возможность их термообработки на воздухе. Однако вследствие плохой способности к пайке никелевых и алюминиевых проводников их использование в производстве толстопленочных схем требует создания специальных контактов из хорошо паяемого металла.

Медь предпочтительно применять в тех случаях, где требуется высокая внутренняя проводимость, например в некоторых логических схемах. Причем при использовании медных паст нет необходимости применять дорогостоящие индиевые припои, упрощается сборка схем, допускается вторичная пайка, что невозможно при применении золотых проводников. Однако пасты на основе меди требуют проведения процесса вжигания в строго контролируемой инертной или восстановительной среде.

Вместе с тем при соответствующих условиях могут быть получены медные проводники, не уступающие по проводимости, адгезии и способности к пайке золотым проводникам [2]. Проведенными исследованиями установлено, что это может быть достигнуто путем выбора достаточно высокодисперсных металлических порошков, а также режимов термообработки паст.

Так, при создании медных паст целесообразным оказывается использование порошков: ПМС-2 (серийно выпускаемого промышленностью) — его мелкой фракции; МУ (получаемого в Уральском политехническом институте методом электрохимического восстановления) и МХВ (получаемого методом химического восстановления). Эти порошки характеризуются высокой дисперсностью (размер частиц не превышает 2–5 мкм) и однородностью фазового состава. Поверхность частиц стабилизирована поверхностно-активными веществами, что предохраняет их от окисления при комнатной температуре.

Для создания никелевых паст предпочтителен карбонильный никелевый порошок ПНК-ОТ2 (размер частиц 1,5–6 мкм), который, как свидетельствует рентгенофазовый анализ, содержит одну фазу — металлический никель. Выбор неорганической фритты определяется главным образом типом подложки. В пасты, наносимые на керамические подложки для увеличения адгезии к ним проводящих пленок вводятся свинцовоборосиликатные стекла марок 660а, Ф-12, различные неорганические окислы, а также водородостойкие стекла марок С-163-2, синтезированные в системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, и С-1, синтезированные в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$. В пастах для нанесения на подложки из стекла флоат-процесса используется легкоплавкое стекло марки С-82-3. Стекла вводятся в пасту в виде порошка с удельной поверхностью 9000–10000 см²/г. В качестве органического связующего применяется 6%-ный раствор этилцеллюлозы в терпинеоле, ланолиновая связка № 1 или раствор этилцеллюлозы в терпинеоле с ланолином. Пасты приготавливают путем перемешивания компонентов на валковой мельнице.

Исследования процесса термообработки паст позволили подобрать соответствующую среду и температуру их вжигания, исключившие окисление

меди и никеля при температурах формирования толсто пленочного проводника.

При нанесении никелевых паст (80% Ni; 20% С-1) на подложки из керамики 22ХС лучшие параметры имеют пленки, сформированные в формирующей газе при температуре 1000°С: $\rho_s = 0,03$ Ом/кв. см, прочность сцепления с подложкой $5 \cdot 10^6$ Па, удовлетворительная способность к лужению припоем ПОС-61. Никелевые пасты, в которые вводился порошок бора, хотя и позволяют получать проводники при вжигании на воздухе, но величина удельного поверхностного сопротивления проводящих пленок превышает 0,05 Ом/кв. см, а облуживаемость свинцовооловянными припоями неудовлетворительная.

Оптимальной средой вжигания медных паст является аргон, а оптимальной температурой при получении проводящих пленок на керамических (22ХС) подложках — $950 \pm 10^\circ\text{C}$ с выдержкой при этой температуре в течение 10 мин. При более низких температурах вжигания ухудшается адгезия пленок к подложке. Прочность сцепления $\sim 5 \cdot 10^6$ Па обеспечивают составы, в которых кроме стекло-связки введены окислы металлов, способствующие образованию сильной химической связи с оксидом алюминия подложки [3].

Некоторые составы медных паст позволяют при вжигании в среде аргона при температурах $580 \pm 5^\circ\text{C}$ получать на подложках из стекла флоат-процесса проводники с параметрами, не уступающими золотым толсто пленочным проводникам ($\rho_s = 0,004-0,008$ Ом/кв. см), что позволяет использовать эти пасты при создании проводящих электродов на стеклянных подложках в производстве ГИП.

Рассмотренные выше медные и никелевые пасты могут быть рекомендованы для изготовления проводниковой разводки ГИС на подложках из керамики 22ХС.

Успешному применению медных паст будет способствовать разработка соответствующих диэлектрических композиций, совместимых с медными и стабильных в среде аргона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patterson F.K. Copper metalization and low k dielectric system for thick film multilayer interconnects. — *Insulation Circuits*, 1977, December, p. 13–16.
2. Grier J.D. A case for copper thick film paste. — *Electronic Packaging and Production*, 1977, June, p. 12–16.
3. Wood J.H. Base metal conductor pastes challenge precious metal systems. — *Circuits Manufacturing*, 1976, Dec., p. 18–25.

МАТЕРИАЛЫ ОБЩЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.793.164

Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин, В. А. Федоров

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Металлоорганические соединения особой чистоты являются перспективными исходными материалами для получения пленок различного состава и функционального назначения.

Одним из перспективных и активно развивающихся в последнее время методов формирования пленок различного состава и функционального назначения является осаждение слоев из паровой фазы и из растворов металлоорганических соединений (МОС) [1–3]. При этом получение качественных пленок, удовлетворяющих по своим техническим характеристикам требованиям микроэлектроники, возможно только при высокой чистоте исходных материалов. В нашей стране осуществляется выпуск целого ряда МОС особой чистоты. Наиболее широко используемые соединения и области их применения приведены в табл. 1.

Для осаждения пленок окислов паровым пиролизом МОС могут быть использованы соединения самых различных типов: кислородсодержащие летучие МОС, такие как алкоколяты, β-дикетонаты, разложение которых приводит к образованию окислов даже в среде инертного газа или в вакууме, а также алкильные соединения, разлагающиеся с образованием окислов в среде, содержащей кислород. В последние годы в результате многочисленных работ по изучению термораспада МОС [4] и получению из них окисных пленок были установлены наиболее пригодные для этих целей соединения (табл. 2).

В области получения полупроводниковых эпитаксиальных структур из паровой фазы с использованием МОС наибольшие успехи связаны с выращиванием эпитаксиальных структур $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе. Это связано с тем, что применение МОС в сочетании с гидридами позволяет легко регулировать концентрации реагентов в зоне осаждения, прецизионно

дозировать соединения примесных элементов и тем самым получать структуры требуемого состава, типа проводимости, с заданным профилем распределения концентрации легирующей примеси. Несмотря на наличие в составе исходных МОС углерода, получаемые в условиях эпитаксиального осажде-

Таблица 1

Металлоорганические соединения особой чистоты, используемые в микроэлектронике

Наименование соединения	Формула	Область применения	Суммарное содержание микропримесей, квалификация
Диметилцинк	$(CH_3)_2Zn$	Выращивание эпитаксиальных структур $A^{II}B^{VI}$ из газовой фазы, легирование эпитаксиальных слоев $A^{III}B^V$ в процессе выращивания	ОСЧ 5-3
Диэтилцинк	$(C_2H_5)_2Zn$		ОСЧ 5-3
Диметилкадмий	$(CH_3)_2Cd$	Газофазная эпитаксия $A^{II}B^V$	ОСЧ 5-4
Триметилалюминий	$(CH_3)_3Al$		ОСЧ 13-4
Триизобутилалюминий	$(i-C_4H_9)_3Al$	Газофазное осаждение диэлектрических пленок Al_2O_3	1 · 10 ⁻⁶
Изопропилат алюминия	$(i-C_3H_7O)_3Al$	Газофазное осаждение диэлектрических пленок Al_2O_3	ОСЧ 7-4
Триметилгаллий	$(CH_3)_3Ga$	Газофазная эпитаксия $A^{III}B^V$	ОСЧ 16-5
Эфират триметилгаллия	$(CH_3)_3Ga \cdot O(C_2H_5)_2$		ОСЧ 16-5
Триэтилгаллий	$(C_2H_5)_3Ga$	Газофазная эпитаксия $A^{III}B^V$, легирование эпитаксиальных слоев кремния в процессе эпитаксии	1 · 10 ⁻⁶
Диэтилгаллий-хлорид	$(C_2H_5)_2GaCl$		ОСЧ 5-4
Триметилиндий	$(CH_3)_3In$	Газофазная эпитаксия $A^{III}B^V$	ОСЧ 5-5
Эфират триметилиндия	$[(CH_3)_3In]_2[O(C_2H_5)_2]$		ОСЧ 5-5
Триэтилиндий	$(C_2H_5)_3In$	Легирование эпитаксиальных слоев кремния в процессе выращивания	ОСЧ 5-5
Триэтилталлий	$(C_2H_5)_3Tl$		ОСЧ 5-4
Тетразтоксисилан	$(C_2H_5O)_4Si$	Газофазное осаждение пленок SiO_2 , приготовление растворов композиций для легирования кремния	ОСЧ 11-5
Тетразтоксигерман	$(C_2H_5O)_4Ge$	Приготовление растворов композиций для легирования кремния (германий — компенсирующий элемент)	ОСЧ 5-4
Тетразтилолово	$(C_2H_5)_4Sn$	Легирование эпитаксиальных слоев $A^{III}B^V$, газофазное осаждение проводящих пленок SnO_2	ОСЧ 5-3
Этилат тантала	$(C_2H_5O)_2Ta$	Газофазное осаждение диэлектрических пленок Ta_2O_5	ОСЧ 6-4
Триметилфосфат	$(CH_3O)_3PO$	Легирование эпитаксиальных структур кремния	ОСЧ 9-4
Триметиларсин	$(CH_3)_3As$	Газофазная эпитаксия $A^{III}B^V$	ОСЧ 11-5
Триметилстиббин	$(CH_3)_3Sb$		ОСЧ 9-4
Тетразтоксититан	$(C_2H_5O)_4Ti$	Газофазное осаждение диэлектрических пленок	ОСЧ 5-4
Тетрабутоксититан	$(C_4H_9O)_4Ti$	TiO_2	ОСЧ 5-4
Диэтилселен	$(C_2H_5)_2Se$	Легирование эпитаксиальных слоев $A^{III}B^V$ в процессе выращивания, газофазная эпитаксия	ОСЧ 5-3
Диэтилтеллур	$(C_2H_5)_2Te$	$A^{II}B^{VI}$	ОСЧ 5-4

Таблица 2

Характеристики окисных пленок, получаемых из МОС

Исходное МОС	Получаемый окисел	Материал подложки	Условия осаждения		Удельное сопротивление, Ом·см	Пробивное напряжение, В/см
			Температура подложки, °C	Газовая среда		
(C ₂ H ₅ COO) ₂ Zn	ZnO	Стекло, кварц	450	Форвакуум	10 ⁻¹ –10 ²	
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ Al	Al ₂ O ₃	Si	420	Форвакуум		10 ²
(n-C ₄ H ₉ O) ₂ Al	Al ₂ O ₃	Si	250	O ₂	6–7,5·10 ⁻⁴	7·10 ⁴
(CH ₃) ₂ In	In ₂ O ₃	Стекло, кварц	300	N ₂ + O ₂	5·10 ⁻²	
(C ₂ H ₅ O) ₂ Ti	TiO ₂	Si	350	Форвакуум	10 ⁻²	
(C ₂ H ₅ O) ₂ Ti	TiO ₂	Si	320	N ₂	10 ⁻²	4·10 ⁴
(C ₂ H ₅ O) ₂ Zr	ZrO ₂	Si	400	Вакуум	7·10 ⁻¹	3·10 ⁴
(C ₂ H ₅ O) ₂ Si	SiO ₂	Si	300–400	O ₂		
(C ₂ H ₅) ₂ Sn	SnO ₂	Стекло, кварц	300–400	O ₂	1–3·10 ⁻³	
(C ₂ H ₅ O) ₂ Nb	Nb ₂ O ₅	Si, Ge, Pt, кварц	450	N ₂ , O ₂		5·10 ⁴
(C ₂ H ₅ O) ₂ Ta	Ta ₂ O ₅	Si, Ge, Pt, кварц	450	N ₂ + O ₂		5·10 ⁴
(C ₂ H ₅ O) ₂ VO	VO ₂	Керамика, сапфир, слюда	400	N ₂ + O ₂	1–5·10 ⁻¹	

Таблица 3

Условия получения эпитаксиальных структур соединений A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{VI} и A^{III}B^V термическим разложением МОС

Соединение	Реагент	Подложка	Температура, °C
ZnS	(C ₂ H ₅) ₂ Zn, H ₂ S	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , BeO	750
ZnSe	(C ₂ H ₅) ₂ Zn, H ₂ Se	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , BeO	725–750
ZnTe	(C ₂ H ₅) ₂ Zn, (C ₂ H ₅) ₂ Te	Al ₂ O ₃	500
CdS	(CH ₃) ₂ Cd, H ₂ S	GaAs, Al ₂ O ₃ , CdS	475, 600
CdSe	(CH ₃) ₂ Cd, H ₂ Se	Al ₂ O ₃	600
CdTe	(CH ₃) ₂ Cd, H ₂ S	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , BeO	500
SnS	(C ₂ H ₅) ₂ Sn, H ₂ S	BaF ₂ , CaF ₂	550
SnSe	(C ₂ H ₅) ₂ Sn, H ₂ Se	BaF ₂	500
SnTe	(C ₂ H ₅) ₂ Sn, (C ₂ H ₅) ₂ Te	BaF ₂ , PbTe	625
PbS	(CH ₃) ₂ Pb, H ₂ S	Al ₂ O ₃ , BaF ₂ , CaF ₂	550
PbSe	(CH ₃) ₂ Pb, H ₂ Se	Al ₂ O ₃ , BaF ₂ , CaF ₂	550
PbTe	(CH ₃) ₂ Pb, (C ₂ H ₅) ₂ Pb	BaF ₂ , MgO, NaCl, Al ₂ O ₃ , MgCl ₂ O ₄	500–525
Pb _{1-x} SnTe	(CH ₃) ₂ Pb, (C ₂ H ₅) ₂ Pb, (CH ₃) ₂ Te, (C ₂ H ₅) ₂ Sn	BaF ₂	550–625
AlN	(CH ₃) ₂ Al, NH ₃	Si, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgAlO ₄	1200
AlP	(CH ₃) ₂ Al, PH ₃	GaAs, Al ₂ O ₃	700
AlAs	(CH ₃) ₂ Al, AsH ₃	GaAs, Al ₂ O ₃	700
GaN	(CH ₃) ₂ Ga, NH ₃	Al ₂ O ₃	925–975
GaN	(C ₂ H ₅) ₂ Ga, NH ₃	Al ₂ O ₃	600, 800
GaN	(C ₂ H ₅) ₂ GaCl, NH ₃	Al ₂ O ₃	1120
GaP	(CH ₃) ₂ Ga, (C ₂ H ₅) ₂ Ga, PH ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ Zn, H ₂ S, H ₂ Se	Ge, GaAs, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	600–860
GaP	(C ₂ H ₅) ₂ Ga, (C ₂ H ₅) ₂ P	Si	485
GaAs	(CH ₃) ₂ Ga, AsH ₃ , (CH ₃) ₂ Pb, (CH ₃) ₂ Sb, (CH ₃) ₂ Zn, (C ₂ H ₅) ₂ B, H ₂ S, H ₂ Se, H ₂ Te, (CH ₃) ₂ Cd, (C ₂ H ₅) ₂ Zn	GaAs, Al ₂ O ₃ , BeO, ThO ₄ , MgAl ₂ O ₄	590–830
GaAs	(C ₂ H ₅) ₂ Ga, AsH ₃	Ge, Si, GaAs	500
GaAs	(C ₂ H ₅) ₂ GaCl, AsH ₃	GaAs	500–635
GaAs	(CH ₃) ₂ Ga·O(C ₂ H ₅) ₂ , AsH ₃ , (CH ₃) ₂ As, (C ₂ H ₅) ₂ As, (C ₂ H ₅) ₂ Zn	Ge, GaAs	500–700
GaAs	(CH ₃) ₂ Ga·As(CH ₃) ₂	GaAs	700–750
InP	(C ₂ H ₅) ₂ In, PH ₃	Al ₂ O ₃	660, 725
InAs	(C ₂ H ₅) ₂ In, AsH ₃	Al ₂ O ₃ , GaAs	500–700
InSb	[(CH ₃)In ₃] ₂ [O(C ₂ H ₅) ₂] ₂ , (C ₂ H ₅) ₂ Sb	InSb, GaSb	495
Ga _{1-x} Al _x As	(CH ₃) ₂ Ga, (CH ₃) ₂ Al, AsH ₃	GaAs, Al ₂ O ₃	700
Ga _{1-x} In _x As	(CH ₃) ₂ Ga, (C ₂ H ₅) ₂ In, AsH ₃	Al ₂ O ₃	725

Продолжение табл. 3

Соединение	Реагент	Подложка	Температура, °C
GaAs _{1-x} P _x	(CH ₃) ₂ Ga, AsH ₃ , PH ₃ , (C ₂ H ₅) ₂ In	Ge, GaAs, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	600–700
InAs _{1-x} P _x	(C ₂ H ₅) ₂ In, AsH ₃ , PH ₃	Al ₂ O ₃	660
GaAs _{1-x} Sb _x	(CH ₃) ₂ Ga, AsH ₃ , SbH ₃	Ge, GaAs, Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄	600–860

ния структуры вследствие превращения углеродсодержащих остатков пиролиза в термически стабильные газообразные продукты практически не содержат углерода. В то же время поиски оптимальных режимов проведения процесса получения бинарных и тройных составов, выявление взаимосвязи между условиями выращивания и электрофизическими свойствами структур, расширение их ассортимента, дальнейшее исследование механизмов пиролиза МОС и роста эпитаксиальных структур обеспечат улучшение их параметров.

Успешное промышленное применение метода термораспада МОС для получения эпитаксиальных полупроводниковых структур позволяет сформулировать его основные особенности. Так, используемый в процессе реактор с одной высокотемпературной зоной, более низкая температура эпитаксиального роста и отсутствие травящих агентов (HCl) в системе позволяют воспроизводимо получать субмикронные эпитаксиальные слои с малой величиной (~0,03–0,1 мкм) переходной области, а возможность независимой регулировки расходов исходных компонентов и осуществление контролируемого легирования — получать эпитаксиальные слои с любым заданным профилем распределения концентраций носителей тока по глубине слоя.

В табл.3 указаны условия осаждения эпитаксиальных структур A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{VI}, A^{III}B^V и их твердых растворов с использованием метода термораспада МОС. Этот процесс осуществляется в атмосфере водорода, но возможно также его проведение в смеси водорода и азота или только в азоте.

В настоящее время в СССР производится большое число различных МОС, позволяющих получать пленки разнообразных материалов, включая диэлектрики, проводящие окислы и полупроводниковые структуры. При этом достигаются высокие скорости осаждения пленок, низкие температуры процессов, удобство регулирования состава газовой фазы в зоне роста вследствие высокой летучести МОС [5].

ЛИТЕРАТУРА

- Шрёдер Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов.—В кн.: Физика тонких пленок. — М.: Мир, 1972, т.5.
- Обзоры по электронной технике: Получение окисных пленок и использование их в электронной технике / К.В.Зиновьев, О.Ф.Вихлянцева, Б.Г.Грибов. — М., 1974. — Вып. 13 (250). Сер. Материалы.

3. Металлоорганические соединения в электронике / Г.А. Разуваев, Б.Г. Грибов, Г.А. Домрачев, Б.А. Саламатин. — М.: Наука, 1972.

4. Осаждение пленок и покрытий термическим разложением металлоорганических соединений, Под ред. Г.А. Разуваева. — М.: Наука, 1980.

5. Грибов Б.Г., Козыркин Б.И. Металлоорганические соединения. — Электронная промышленность, 1976, вып. 6, с.51.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 539.216.2:776

К. В. Зиновьев

РАСТВОРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Растворные композиции являются перспективными материалами для проведения диффузии одной или нескольких примесей, а также для получения защитных покрытий в технологии изготовления различных полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Среди различных методов получения тонких окисных пленок на стеклянных и кремниевых подложках наиболее простым и экономичным, особенно для пленок сложного состава, является в настоящее время метод осаждения из пленкообразующих органических растворов алкоксисоединений и некоторых солей элементов III–V групп Периодической системы.

Используемые в электронной технике растворные композиции, предназначенные для легирования полупроводниковых материалов, представляют собой спиртовые (или диоксановые) растворы на основе тетраэтоксисилана с определенной концентрацией легирующих добавок. Композиции для получения маскирующих пленок SiO_2 имеют ту же основу, но не содержат легирующих добавок, а композиции для получения алумосиликатных пленок представляют собой спиртовой раствор на основе

азотнокислого алюминия с доавкой небольшого количества тетраэтоксисилана. Основные технические характеристики различных растворных композиций приведены в табл. 1.

Легирующими добавками в растворных композициях КФК являются фосфорный ангидрид и ортофосфорная кислота, в композициях КСС — хлориды сурьмы. Для растворных композиций типа КБМК в качестве легирующей добавки используются боркремнийорганические соединения класса карборанов [1], типичным представителем которых является моносилкарборан. Он содержит ~ 35 масс. % бора, обладает низкой летучестью, устойчив при хранении и нетоксичен. Использование моносилкарборана в растворах на основе тетраэтоксисилана практически исключает возможность образования летучих соединений бора, как это имеет место в аналогичных растворах с борной кислотой. Композиции КБМК обеспечивают получение качественных стекловидных пленок с большим содержанием бора, что особенно важно для создания диффузионных слоев, где требуется высокая поверхностная концентрация этой примеси. В результате значительно сокращается продолжительность диффузионного процесса и улучшаются электрофизические параметры приборов [2].

Растворные композиции на основе тетраэтоксисилана представляют собой более сложные системы по сравнению с обычными пленкообразующими смесями на основе различных смол, например фоторезистами, что делает необходимым поддержание строго определенных условий их хранения и формирования пленок из растворов.

Известно, что вязкость растворных композиций при старении непрерывно увеличивается: вначале очень медленно, а затем быстро, вплоть до полного гелеобразования. Время гелеобразования определяется исходным составом смеси, и для серийно выпускаемых растворных композиций составляет больше 10 мес. при хранении в плотно закрытой таре, если температура не превышает 22°C . Хранение растворов при температуре не более 3°C способствует увеличению времени их гелеобразования в два–три раза. Срок годности растворных композиций обычно составляет около 50 % времени гелеобразования и может контролироваться по вязкости раствора (при вязкости более 5 сСт раствор, как правило, не пригоден к работе). Увеличение срока годности достигается простым разбавлением композиции соответствующим безводным растворителем, однако эту операцию лучше производить, когда вязкость раствора еще ниже предельно допустимой.

Для обеспечения хорошей воспроизводимости состава и свойств пленок требуется поддерживать строго определенные условия их формирования. Процесс формирования включает две основные стадии — нанесение и термообработку, причем на каждой стадии имеется ряд факторов, оказывающих заметное влияние на состав и свойства пленок, а в конечном итоге, на их легирующую способность. Наиболее ответственной стадией является центрифуж-

Таблица 1

Состав и основные параметры некоторых
растворных композиций

Марка растворной композиции	Содержание в растворе, г/л		Используемый органический растворитель	Основные свойства растворов	
	SiO_2	окисла примеси		Плотность при 20°C , г/см ³	Кинематическая вязкость при 20°C , сСт
КБМК-5-20Т	57,6	B_2O_3 — 3,0	Этиловый спирт	0,84–0,86	2,2–2,9
КБМК-20-20Т	57,6	B_2O_3 — 14,5	"	0,84–0,86	2,5–4,7
КБМК-30-20Т	57,6	B_2O_3 — 24,5	"	0,85–0,87	2,6–5,0
КФК-0,4-20ТД	57,6	P_2O_5 — 0,23	Диоксан	1,01–1,02	1,5–2,8
КФК-20-20ТД	57,6	P_2O_5 — 15,25	"	1,02–1,04	1,7–4,7
КФК-50-10ТД	28,8	P_2O_5 — 29,0	"	1,04–1,05	1,7–2,1
КСС-5-20Т	57,6	P_2O_5 — 3,27	Этиловый спирт	0,837–0,840	1,8–2,6
КСС-40-20Т	57,6	P_2O_5 — 42,7	"	0,890–0,898	2,2–3,5
КСС-60-20Т	57,6	P_2O_5 — 86,2	"	0,970–0,985	2,5–5,0
К-20Т	60,1	—	"	0,84–0,86	2,2–2,7
КАС-80-1Т	2,8	Al_2O_3 — 11,2	"	0,85–0,87	2,7–3,3

ное нанесение пленки на подложку, однако и после него нетермообработанный слой подвержен воздействию окружающей атмосферы. Основное влияние на свойства пленок при нанесении оказывают скорость и время вращения подложки, а также температура и относительная влажность воздуха.

Скорость вращения подложки в диапазоне 4000–7000 об/мин [3, 4] обеспечивает наилучшую равномерность и однородность пленок, уменьшает их загрязнение и исключает образование краевого "бортика". Время вращения должно быть таким, чтобы пленка успела сформироваться из раствора, т.е. не изменяла свою толщину при дальнейшем вращении подложки. Практически 20 с достаточно для нормального формирования слоя (при скорости вращения 2000 об/мин и выше).

Влиянию климатических условий на характеристики пленок при их центрифужном нанесении из растворов до сих пор, к сожалению, не уделялось должного внимания в практике использования растворов композиций как источников диффузии в технологических процессах изготовления полупроводниковых структур. В то же время повышенная чувствительность растворов пленок к влажности воздуха обусловлена особенностями строения кремнийорганических олигомеров — продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана, а именно наличием в них остаточных этоксигрупп, которые подвергаются дальнейшему гидролизу под действием атмосферной влаги. Зависимость количества гидролизующихся этоксигрупп от величины относительной влажности воздуха (γ) наиболее резко выражена в области $\gamma < 40\%$. При термообработке остаточные этоксигруппы разлагаются с выделением углерода, что способствует разрыхлению пленки. Плотность термообработанных (при температурах ниже 800°C) пленок определяется, по-видимому, содержанием этоксигрупп в воздушно-сухом слое, сформированном при нанесении.

Известно, что изменение плотности пленок SiO_2 четко обнаруживается по скорости их травления. Исследование зависимости этой характеристики растворов пленок SiO_2 от исходного состава растворов тетраэтоксисилана [5] показало, что обработка в "К"-травителе дает возможность выявить очень небольшие изменения плотности пленок и соответственно состава растворов. Аналогичным образом может быть установлена зависимость плотности растворов пленок SiO_2 от величины относительной влажности.

Результаты измерения скорости травления пленок, термообработанных в смеси аргона и кислорода (10:1 по объему) свидетельствуют о том, что повышение температуры и увеличение длительности термообработки приводит не только к снижению абсолютных значений скорости травления, но и к уменьшению ее зависимости от различных факторов, в том числе и от условий нанесения. Так, растворные пленки SiO_2 , обработанные при 1100°C в течение 10 мин, имеют скорость травления около 2 нм/с независимо от условий нанесения.

Хорошую воспроизводимость параметров диф-

фузионных слоев очень трудно обеспечить в области малых концентраций диффузанта, так как в этой области зависимость поверхностного сопротивления от концентрации легирующей примеси в пленке наиболее резко выражена [6, 7]. Поэтому влияние климатических условий при нанесении также особенно заметно в случае использования растворов композиций с малым содержанием диффузанта.

Наблюдаемые (см. табл. 2) зависимости величины поверхностного сопротивления диффузионных слоев, легированных бором, от величины относительной влажности при нанесении боросиликатных пленок (пленки осаждались из растворной композиции КБМК-5-20Т, используемой обычно в качестве источника базовой диффузии бора), объясняются, по-видимому, уплотнением пленок при повышении влажности. Из более плотных пленок при диффузионном отжиге испаряется меньше бора, что приводит к получению повышенных концентраций бора в кремнии и соответственно к более низким значениям поверхностного сопротивления.

Экспериментально установленные закономерности влияния климатических условий на характеристики пленок позволяют выбрать условия нанесения, обеспечивающие достаточно высокую воспроизводимость состава и свойств пленок. Так, в качестве оптимальных условий осаждения пленок из растворов тетраэтоксисилана можно рекомендовать относительную влажность 50–60% при 18–22°C и температуру раствора перед нанесением около 20°C.

Климатические условия при нанесении оказывают заметное влияние и на свойства алумосиликатных пленок. Их осаждение из растворной композиции КАС-80-1Т нежелательно проводить при влажности 30–60%, поскольку при этом часто происходит кристаллизация нанесенных слоев. Кристаллизация связана, по-видимому, со свойствами пленкообразующей основы — азотнокислого алюминия, который весьма чувствителен к содержанию влаги в атмосфере.

При использовании растворов пленок в технологических процессах изготовления приборов часто возникает необходимость хранения перед операцией термообработки большого количества нанесенных пленок — источников диффузии. Здесь важное значение приобретает вопрос о влиянии атмосферной влаги на свойства воздушно-сухих

Таблица 2

Влияние относительной влажности воздуха на характеристики нанесенных из раствора силикатных пленок и параметры диффузионных слоев, легированных бором

Относительная влажность воздуха, %	Скорость травления пленок SiO_2 , нм/с	Поверхностное сопротивление, Ом/квадрат
25	98	165
32	84	143
35	76	135
45	63	117
55	54	108
65	50	105
75	49	104

пленок и соответственно на параметры диффузионных слоев. Следует иметь в виду, что пленки, осажденные из композиций КФК-40-10ТД и КФК-50-10ТД, отличаются повышенной гигроскопичностью. Поэтому необходимо до минимума сокращать время пребывания этих пленок во влажном воздухе, а при длительном хранении — использовать специальные камеры или боксы с низкой влажностью ($\gamma < 40\%$). Наилучшие условия хранения таких пленок обеспечиваются в гигростате, который позволяет создавать строго определенную влажность воздуха в замкнутом объеме.

В последнее время сфера использования растворных композиций постепенно расширяется, охватывая различные области электронной техники. При этом наиболее успешно развивается метод легирования кремния из растворных композиций, тогда как для получения защитных, маскирующих и стабилизирующих покрытий композиции применяются значительно меньше.

Важнейшей областью является использование растворных композиций для формирования активных областей кремниевых интегральных микросхем и дискретных транзисторов, поскольку при этом имеется возможность точно регулировать параметры получаемых диффузионных слоев. Использование растворных композиций различных типов в технологии изготовления ИС позволяет значительно улучшить электрофизические параметры транзисторных структур, сократить трудоемкость технологических процессов [4]. В настоящее время растворные композиции успешно применяются в серийном производстве линейных микросхем для телевизионных приемников массового выпуска и микросхем с низким уровнем шумов для высококачественной записи и воспроизведения звука. Расширяется использование растворных композиций в серийном производстве высоковольтных транзисторов.

Новой широкой областью использования растворных композиций является производство фотоэлектрических приборов для солнечных батарей космического и наземного применения. Характерной особенностью диффузионного процесса при изготовлении этих приборов является возможность проведения его при низких температурах для получения мелких *p-n*-переходов.

Исследования возможности создания тонких сильнолегированных слоев кремния при возможно более низкой температуре с использованием растворных композиций КБМК-30-20Г и КФК-50-10ТД [8] показали, что растворные источники примеси позволяют получить в диапазоне температур 800–960°C диффузионные слои толщиной меньше 1 мкм с поверхностной концентрацией $\sim 10^{20}$ см⁻³. При этом одновременной диффузией фосфора и бора можно получить при температуре менее 900°C легированные слои, близкие по толщине и степени легирования. Использование боросиликатных пленок в качестве внешних источников примеси (аналогично нитриду бора) обеспечивает более высокую степень легирования, чем при диффузии из нанесенной боросиликатной пленки. По-видимому, эта

модификация способа диффузии из растворных пленок (метод параллельного переноса) пригодна и для других легирующих примесей, а также для более высоких температур диффузии.

Очень перспективным на современном этапе является метод многокомпонентной диффузии. Сущность его заключается в том, что напряжения, возникающие в решетке кристалла полупроводника при диффузии основной легирующей примеси, можно скомпенсировать одновременным проведением диффузии другой примеси, создающей противоположные по знаку напряжения. Растворный метод создания источника многокомпонентной диффузии практически не имеет альтернативы, поскольку все другие методы в этом случае чрезвычайно усложняются и становятся малоэффективными.

В качестве компенсирующих примесей при совместной диффузии с бором или фосфором исследовались мышьяк, сурьма и германий. Наилучшие результаты получены при использовании германия. При совместной диффузии бора и германия значительное уменьшение дефектности диффузионных слоев сопровождается существенным увеличением степени их легирования, что принципиально невозможно при однокомпонентной диффузии. Опробование для двойной диффузии германийсодержащих растворных композиций в технологии изготовления маломощных НЧ-усилителей позволило снизить уровень шумовых параметров ИС до уровня лучших зарубежных образцов, известных в настоящее время.

Характерным достоинством растворных пленок является возможность точного регулирования скорости их травления (поскольку скорость травления зависит от факторов, которые могут быть проконтролированы) в широких пределах (1–100 нм/с) и воспроизводимого поддержания ее на заданном уровне. Это позволяет формировать требуемую конфигурацию структур малых размеров (микронных и субмикронных) методом так называемой безмасочной фотолитографии, т.е. без применения фотошаблонов с аналогичными микронными и субмикронными размерами структур. Указанный принцип может быть использован не только для решения частных задач в планарной технологии, но и для реализации новых технологических направлений, например для создания транзисторных структур на основе принципов самоформирования. Принцип самоформирующихся структур заключается в том, что размерами, а также месторасположением структур можно управлять не извне (например, при помощи фотошаблона и установки совмещения), а первичной структурой, которая формируется в начале технологического процесса. Один из вариантов реализации этого принципа с использованием растворного метода получения пленок описан в работе [9].

В технологии безмасочной фотолитографии необходимо иметь как минимум два маскирующих покрытия на различной основе, чтобы обеспечить наибольшую разность скоростей травления и селективность воздействия травителей. Такими маскирующими покрытиями могут служить раствор-

ные пленки SiO_2 и алюмосиликатные, получаемые соответственно из растворных композиций К-20Т и КАС-80-1Т. Чрезвычайно малая проницаемость для кислорода алюмосиликатных пленок позволяет использовать их вместо нитрида кремния при локальном окислении. Технологией безмасочной фотолитографии не ограничивается сфера применения указанных маскирующих покрытий в электронной технике. Пленки SiO_2 и алюмосиликатные пленки применяются для защиты от испарения примеси из легированных окислов, для маскирования при диффузии, для различных вариантов технологической защиты (от загрязнения и влаги) в производстве полупроводниковых приборов и ИС.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 412198 (СССР). Способ получения кремнийсодержащих карборанов / Е.Ф. Миронов, С.Я. Печурина, В.И. Григос. Оpubл. в Б.И., 1974, № 3.
2. А.с. 493488 (СССР). Способ получения пленкообразующего раствора / Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев, Л.Н. Богданова и др. Оpubл. в Б.И., 1975, № 44.
3. Обзоры по электронной технике: Получение окисных пленок из растворов и использование их в электронной технике / К.В. Зиновьев, Б.Г. Грибов, О.Ф. Вихлянцева. — М., 1974. — Вып. 13 (250). Сер. Материалы.
4. Применение силикатных пленок, полученных из растворов, в планарной технологии / Б.Г. Грибов, З.А. Зайцевская, А.Р. Звездочкин, К.В. Зиновьев. — Электронная промышленность, 1978, вып. 1, с. 44–48.
5. Кольцов Ю.И., Зиновьев К.В. Влияние состава водно-спиртовых растворов тетраэтоксисилана на спектральные характеристики и химическую устойчивость пленок двуокиси кремния. — Жур. прикл. спектроскоп., 1979, т. 31, вып. 2, с. 297–301.
6. Mar K.M. Phosphorus diffusion in silicon from in spin-on F-doped silicon oxide film. — J. Electrochem. Soc., 1979, vol. 126, N 7, p. 1252–1257.
7. Тонкие неорганические пленки в микроэлектронике / А.И. Борисенко, В.В. Новиков, Н.Е. Приходько и др. — Л.: Наука, 1972, с. 85, 91.
8. Использование растворных композиций для низкотемпературной диффузии фосфора и бора в кремний / В.В. Задзе, К.В. Зиновьев, Т.И. Сурьянинова, Д.С. Стребков. — Электронная промышленность, 1980, вып. 1, с. 61–63.
9. Янушонис С.С. Новые аспекты самоформирования микроэлектронных структур. — Микроэлектроника, 1977, т. 6, вып. 6, с. 532–535.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.



НОВЫЕ КНИГИ

МАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Р.Д. Иванов

М.: Советское радио, 1980, 11,5 л., 7000 экз.

Рассмотрены основные этапы формирования металлических пленок и их магнитостатические, электрические, структурные и механические свойства. Показаны степень старения магнитных пленок, полученных методами вакуумного испарения, электролитического осаждения, катодного распыления, влияние отжига на деградацию свойств пленок и их возможные области применения в микроэлектронике.

Описана технология получения БИС 3У на цилиндрических магнитных доменах.

УДК 621.793.162:66.06

Е. А. Ефремов, Н. Д. Звероловлева, В. Б. Петров,
В. Ф. Попенко, В. А. Федоров

ДИХЛОРСИЛАН — ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ В ЭПИТАКСИИ КРЕМНИЯ

Из различных методов получения дихлорсилана наиболее перспективен прямой синтез. Термодинамическими расчетами установлено, что образование дихлорсилана происходит во всем интервале температур от 298 до 900 К и характеризуется большими степенями превращения. Разработанная аппаратура синтеза и очистки позволяет добиться высокого выхода конечного продукта, использование которого в эпитаксиальном процессе обеспечивает высокую скорость наращивания слоев кремния.

Кремниевая эпитаксиальная технология в настоящее время является основой производства интегральных схем и дискретных полупроводниковых приборов. Большинство кремниевых эпитаксиальных структур производится методом водородного восстановления тетрахлорида кремния или пиролиза моносилана при атмосферном давлении. Однако возможности этих двух методов практически исчерпаны.

Постоянно повышающиеся требования к параметрам и качеству эпитаксиальных структур вынуждают искать новые пути улучшения технологии наращивания кремниевых слоев. В настоящее время в эпитаксиальной технологии основное внимание уделяется применению новых материалов — источников кремния (трихлорсилана, дихлорсилана, смеси моносилана с парами тетрахлорида кремния) и использованию новых технологических приемов, основанных на эпитаксии при пониженном давлении и из молекулярных пучков в высоком вакууме.

Среди новых материалов, пришедших на смену традиционным, наиболее перспективным является дихлорсилан (ДХС) [1]. Использование этого материала обеспечивает широкий диапазон скоростей роста монокристаллических пленок кремния (от 0,1 до 20 мкм/мин), что позволяет получать эпитаксиальные слои любой толщины, тогда как тетрахлорид кремния и моносилан используются для получения пленок строго определенной толщины. При этом при наращивании эпитаксиальных слоев толщиной до 100 мкм и выше дихлорсилан является единственно приемлемым для этих целей материалом.

Температура роста эпитаксиального слоя из дихлорсилана на 100–150°C ниже, чем из тетра-

хлорида кремния, что обуславливает значительно меньшее автолегирование эпитаксиального слоя из подложки во время его роста. Это особенно существенно при наращивании высокоомных эпитаксиальных слоев кремния на сильнолегированных подложках (с концентрацией примеси $N > 5 \cdot 10^{18}$ ат/см³) и эпитаксиальных слоев на подложках с дискретными сильнолегированными областями (например, в структурах со скрытыми диффузионными слоями). Снижение температуры роста приводит также к увеличению резкости примесного профиля на границе подложка — эпитаксиальный слой за счет уменьшения скорости диффузии примеси в твердой фазе (что необходимо для увеличения быстродействия сформированных на эпитаксиальных структурах приборов) и уменьшению таких параметров кремниевых эпитаксиальных структур со скрытыми слоями, как уход и размытие скрытого слоя. Следует отметить, что аналогичную температуру поддерживают при росте эпитаксиальных слоев кремния из моносилана. Однако вследствие газофазного разложения его применение ограничено наращиванием тонких эпитаксиальных слоев (толщиной до 6 мкм) [2].

Разработка БИС и СБИС на основе кремниевых структур со скрытыми слоями большого диаметра предъявляет еще более жесткие требования к однородности электрофизических параметров. В свою очередь, разброс толщины и удельного сопротивления по пластине во многом определяется температурными градиентами на ней. В этой связи использование дихлорсилана, у которого зависимость скорости роста эпитаксиальных слоев кремния от температуры выражена очень слабо, дает возможность значительно уменьшить разброс электрофизических параметров (примерно в два-три раза по сравнению с тетрахлоридом кремния). Отсутствие зависимости скорости роста от кристаллографической ориентации позволяет также существенно уменьшить смещение скрытого слоя в эпитаксиальных структурах для ИС.

Еще одним преимуществом дихлорсилана перед традиционными кремнийсодержащими материалами является достаточно высокая степень превращения дихлорсилана в кремний (на 30–50% выше, чем у тетрахлорида кремния). Вместе с тем, газофазное разложение, присущее моносилану, практически отсутствует у дихлорсилана. Это свойство способствует уменьшению загрязнения стенок реактора во время процесса наращивания, делает процесс более стерильным и управляемым и, как следствие, обуславливает уменьшение плотности дефектов роста типов бугорков, возникающих в результате попадания твердых частиц со стенок реактора на поверхность эпитаксиального слоя во время процесса роста.

Поскольку при обычных условиях дихлорсилан — газ, возможно точное регулирование его подачи в эпитаксиальный реактор при помощи

регуляторов расхода газа. Благодаря этому при использовании дихлорсилана вместо тетрахлорида кремния значительно повышается воспроизводимость электрофизических параметров эпитаксиальных структур от процесса к процессу. Кроме того, переход на дихлорсилан не требует какой-либо значительной модернизации действующих промышленных установок эпитаксиального наращивания благодаря простоте и технологичности его использования.

Таким образом, дихлорсилан является весьма перспективным исходным соединением для получения кремниевых эпитаксиальных структур. Поэтому разработка наиболее технологичного способа получения дихлорсилана особой чистоты, методов глубокой очистки и экспрессных методик анализа данного соединения имеет огромное значение для дальнейшего совершенствования процесса эпитаксиального наращивания кремния.

Анализ методов получения дихлорсилана, основанных на реакции диспропорционирования трихлорсилана, реакциях восстановительных и прямого синтеза, показал следующее.

Реакция *диспропорционирования* трихлорсилана требует обязательного присутствия катализатора. Причем, предпочтительнее использование органических катализаторов, поскольку неорганические не обеспечивают достаточной скорости реакции и для ее повышения процесс приходится проводить при повышенном давлении [3]. Диспропорционирование на органических катализаторах протекает более полно и в более мягких условиях. В то же время при использовании в качестве такого катализатора нитрилов [4] требуется проводить реакции при температурах более 150°С, что отрицательно сказывается на чистоте получаемого продукта. Недостатком применения для указанных целей алифатических цианамидов [5] является необходимость их активации Льюисовыми кислотами ($AlCl_3$; BBr_3 ; $SnCl_4$; $TiCl_4$), вследствие чего дихлорсилан содержит значительные количества примесей и поэтому является малоприменимым для эпитаксии кремния. При использовании для целей катализа аминов и гидридхлоридов аминов наблюдается малый выход дихлорсилана [6], применение гексаметапола [7] обеспечивает хороший выход продукта, однако присутствие в недопустимо больших количествах примесей, содержащих фосфор, требует проведения дополнительного процесса глубокой очистки дихлорсилана. В случае использования в качестве катализатора диметилформамида или диметилацетамида выход дихлорсилана очень мал вследствие их разрушения в процессе реакции [8]. Наилучшие результаты — большой выход дихлорсилана и достаточно высокую степень его чистоты (содержание примесей As, В, Р менее 10^{-7} масс.%) — обеспечивает использование в качестве катализатора тет-

раметилмочевины или N - замещенного α - пирролидона. Но большое содержание углерода в конечном продукте, являющееся общим недостатком процесса получения дихлорсилана диспропорционированием трихлорсилана над органическими катализаторами, ограничивает возможность его применения в эпитаксиальном процессе.

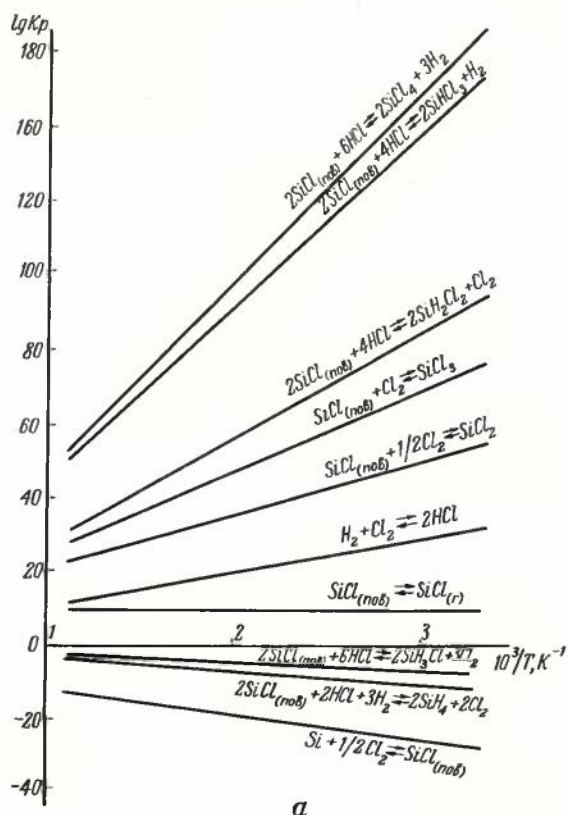
Существующие способы восстановления галогенсиланов также не могут рассматриваться как оптимальные с точки зрения получения особо чистого дихлорсилана с хорошим выходом. Так, восстановление тетрахлорсилана смесью хлоргидридов алюминия в сольватных системах [9] требует проведения реакции в растворителе, что приводит к дополнительному загрязнению конечных продуктов. Кроме того, образование в результате реакции сложной смеси хлоргидридов — от тетрахлорсилана до моносилана — усложняет процесс очистки, причем моносилан является основным продуктом реакции, а выход дихлорсилана не превышает 30 %.

Метод каталитического восстановления хлорсиланов при помощи альдегидов и кетонов [10] характеризуется быстрой потерей активности катализатора и плохой воспроизводимостью результатов, а использование в качестве катализа-

торов алюминия, цинка, магния, железа, титана, гидрида титана обеспечивает наиболее полное прохождение реакции лишь при повышенных температурах [9–12].

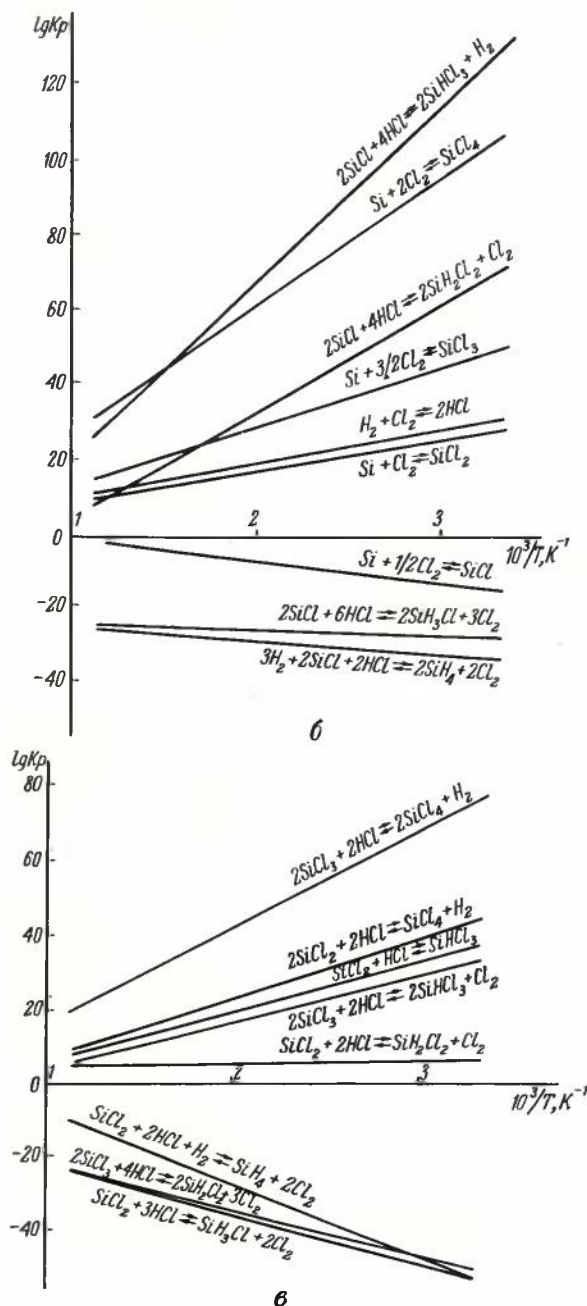
Перспективным способом получения особо чистого дихлорсилана представляется прямой синтез, основанный на получении данного соединения из исходных чистых веществ.

Было обнаружено [13], что при взаимодействии между техническим кремнием с добавкой 5 масс. % меди и хлористым водородом при определенных температурных условиях может образовываться до 30 масс. % дихлорсилана. Хотя в интервале температур 180–280°C возможно параллельное протекание реакций образования ди- и трихлорсилана, можно увеличить селективность



a

Рис.1. Температурные зависимости констант равновесия химических реакций образования хлорсиланов: а — путем взаимодействия поверхностных соединений состава SiCl_x с HCl ; б — путем взаимодействия соединений состава SiCl_x , находящегося в газовой фазе с HCl ; в — путем взаимодействия соединений состава SiCl_2 , SiCl_3 , находящихся в газовой фазе с HCl



б

реакций прямого синтеза ДХС путем использования кремнемедного сплава, предварительно активированного хлором [14]. Некоторые термодинамические расчетные данные, проведенные для реакций последовательного хлорирования и гидрохлорирования чистого кремния, подтверждают это предположение. Так, на основании вычисленных нами значений свободной энергии, констант равновесия реакций, значений термодинамических функций поверхностного соединения состава $\text{SiCl}_{\text{пов}}$,

а также других термодинамических параметров следует, что образование дихлорсилана при взаимодействии хлористого водорода с кремнием, предварительно обработанным хлором, возможно во всем температурном интервале от 298 до 900 К и протекает с большими степенями превращения как при взаимодействии хлористого водорода с поверхностными соединениями состава $\text{SiCl}_{\text{пов}}$, так и с соединениями SiCl , SiCl_2 , находящимися в газовой фазе, в то время как при взаимодействии хлористого водорода непосредственно с кремнием образование дихлорсилана возможно только при температурах ниже 600 К и характеризуется небольшими степенями превращения исходных продуктов [15].

Полученные зависимости констант равновесия для реакций хлорирования и дальнейшего гидрохлорирования кремния приведены на рис. 1.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы.

Для снижения температуры реакции и увеличения селективности прямого синтеза следует использовать кремнемедный сплав, предварительно активированный хлором.

Наиболее эффективно проведение процесса прямого синтеза в псевдооживленном слое, при котором создаются наилучшие условия отвода тепла экзотермического процесса и достигается наиболее полное использование реагентов и контактной массы.

Оптимальным составом контактной кремнемедной массы является 90–95 масс. % кремния и 5–10 масс. % меди. При меньшем количестве катализатора процесс проходит неэнергично, при большем количестве меди значительное увеличение числа активных центров реакции приводит к снижению ее селективности в синтезе дихлорсилана и к неконтролируемым процессам.

Недостатком прямого синтеза является то, что в результате реакции образуется смесь хлорсиланов, требующая проведения дополнительных процессов их разделения и очистки выделенных продуктов. Причем, при подборе исходных продуктов реакции прямого синтеза следует обращать внимание на их чистоту, так как наличие примесей железа, алюминия, кальция подавляет образование моно- и дигалогенсиланов [16].

Существуют различные химические и физико-химические способы очистки хлорсиланов. Наиболее эффективными методами очистки трихлорсилана и тетрахлорида кремния, как известно, являются физико-химические – ректификация и парофазная сорбция микропримесей на активированной окиси алюминия. Данные по методам очистки дихлорсилана от микропримесей и физико-химическим свойствам разбавленных растворов дихлорсилан-примесь отсутствуют.

С целью определения возможностей ректификационной очистки дихлорсилана были проведены расчеты коэффициентов однократного разделения для разбавленных бинарных растворов в системе дихлорсилан-микропримесь (см. таблицу). В качестве микропримесей рассмотрены хлориды мышьяка, фосфора, бора (как наиболее вероятные химические формы состояния примесей), значительнее всего влияющие на качество получаемых эпитаксиальных слоев кремния. Рассчитаны также коэффициенты однократного разделения микропримесей хлорсиланов (SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_3Cl , SiH_4), фосфина и арсина. Полученные данные свидетельствуют о том, что самыми трудноудаляемыми микропримесями являются хлорид бора и трихлорсилан.

Коэффициенты однократного разделения в системе дихлорсилан-микропримесь ($T_{\text{н.т.к}} = 281,45$ для SiH_2Cl_2)

Микро- примесь	$T_{\text{н.т.к}}, \text{K}$	$\alpha_{\text{уг}}$	α'	α''	γ_2	α'''
AsCl_3	403,55	189,00	38,58	92,83	1,5673	120,59
PCl_3	348,25	13,0	8,79	11,93	1,0060	12,92
SiCl_4	330,45	6,81	5,16	6,15	1,2039	5,66
SiHCl_3	304,95	2,43	2,27	2,39	1,0910	2,23
BCl_3	285,15	1,09	1,14	1,15	1,0237	1,06
SiH_3Cl	241,55	4,96	4,77	4,39	1,0270	5,09
AsH_3	210,65	29,01	19,08	13,83	—	—
PH_3	185,45	31,05	67,6	35,12	—	—
SiH_4	161,75	57,57	253,35	84,56	1,9045	109,64

Примечание. Расчетные формулы для определения коэффициентов разделения взяты из работы [17].

Для определения возможностей ректификационной очистки дихлорсилана и использования его в эпитаксиальном процессе наращивания монокристаллических слоев кремния разработана установка (рис. 2), в которой синтез дихлорсилана совмещен с его ректификационной очисткой от побочных продуктов (макропримесей) и микропримесей, содержащихся в исходных реагентах.

Эпитаксиальные слои кремния, выращенные из дихлорсилана, полученного указанным способом, имели монокристаллическую структуру и обладали достаточно совершенной поверхностью. Скорость роста эпитаксиального слоя приближалась к ожидаемой по литературным данным и составила 0,8 мкм/мин при концентрации дихлорсилана в газовой смеси 0,7 об. % и 1,7 мкм/мин при кон-

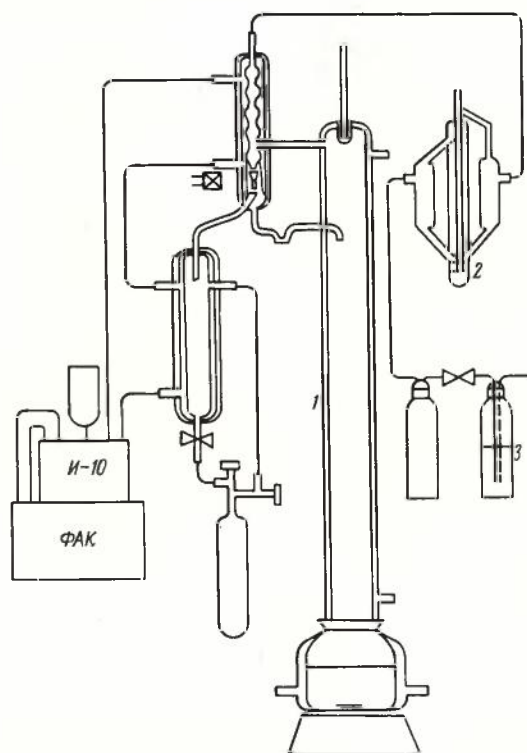


Рис. 2. Схема установки синтеза и очистки дихлорсилана: 1 — ректификационная насадочная колонна; 2 — масляный гидрозатвор; 3 — поглотитель абгазов

центрации 1,1 об.%. Зависимости скорости роста от температуры для различных концентраций дихлорсилана и от концентрации для различных рабочих температур хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Chiang J.S. Silicon epitaxial growth via dichlorsilane in a barrel reactor. — RCA Review, 1977, v. 38, p. 500.
2. Кинетика роста автоэпитаксиальных слоев кремния в условиях газофазного разложения моносилана/Малинин А.Ю., Афаносович В.Ф., Шачнев В.И. и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1973, вып. 10, с. 27.
3. Пат. 2627451 (США). Ч.Е. Эрикссон, Г.Х. Вагнер. Диспропорционирование производных силана.
4. Пат. 2732282 (США). Г.Х. Вагнер. Диспропорционирование хлорсиланов при применении нитрильных соединений.
5. Пат. 2732280 (США). Д.Л. Байлей, Г.Х. Вагнер. Диспропорционирование хлорсиланов при применении цианамидных катализаторов.
6. Пат. 2834648 (США). Д.Л. Байлей, Г.Х. Вагнер. Диспропорционирование хлорсиланов при применении катализаторов типа аминов.
7. Пат. 216555 (СССР). Г. Марин. Получение дихлорсилана.
8. Пат. 3322511 (США). Д.Р. Вайнберг, М. Мик. Превращение хлорсиланов.
9. Пат. 3926833 (США). Д.К. Гофман, Р.О. Бак. Применение смеси хлоргидридов алюминия в сольватных системах для восстановительных реакций с хлорсиланами.
10. Пат. 949943 (ФРГ). О. Глемзер. Способ замещения атомов галогенов летучих галогенидов элементов 3, 4, 5 групп Периодической системы полностью или частично водородом (или) органическими радикалами.
11. Пат. 2406605 (США). Д.Т. Хад. Метод восстановления хлорсиланов.
12. Пат. 7517035 (Япония). К. Тацуно. Получение моно-, ди-, и трихлорсиланов из тетрахлорида кремния.
13. Механизм реакции кремния с хлористым водородом/Белый А.П., Горбунов А.И., Флид Р.М., Голубцов С.А. — ЖФХ, 1969, т. XLIII, № 43, с. 1144.
14. Изучение роли меди в прямом синтезе органохлорсиланов хроматографическим методом/Турецкая Р.А., Иванова Н.Т., Андрианова К.А. и др. — ЖОХ, 1976, т. 46, № 6, с. 6.
15. Термодинамическое исследование реакции взаимодействия хлористого водорода с кремнием/Шаулов Ю.Х., Коробов В.В., Голосова Р.Н., Волков В.Н. — ЖФХ, 1966, т. X, № 8, с. 1898.
16. Белый А.П. и др. Селективность гидробромирования кремния. — ЖФХ, т. 51, № 6, с. 1407.
17. Зельвенковский Я.Д., Титов А.А., Малыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974, с. 8, 9, 30, 31.

Статья поступила 2 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049 77.002:776

Б. Г. Грибов, В. А. Папов,
Р. А. Родионов, В. А. Федоров

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ПЛАСТИНЫ ДЛЯ ФОТОШАБЛОНОВ

Наиболее приемлемым материалом для изготовления прецизионных фотошаблонов является флот-стекло благодаря своим механическим свойствам и оптическим характеристикам. При многоступенчатой абразивной обработке стеклянных пластин из этого стекла наиболее перспективными являются станки двухстороннего шлифования и полирования, позволяющие не только увеличить производительность линий, но и значительно повысить качество изделий. Перед нанесением маскирующих слоев, преимущественными из которых являются слои окиси железа, целесообразно использовать многоступенчатую отмывку пластин в растворах ПАВ с применением ультразвука и сушку в парах высоколетучих веществ.

Быстрые темпы развития микроэлектроники предъявляют повышенные требования к фотошаблонам и заготовкам для них. Освоение и широкий выпуск дешевого с хорошей исходной неплоскостью стекла, получаемого флот-способом, позволили успешно решить вопрос производства прецизионных пластин для фотошаблонов увеличенного диаметра (102x102 и 127x127 мм).

Для получения высококачественных заготовок на флот-стекле применяется высокопроизводительное оборудование и отработанная технология при сохранении традиционной схемы изготовления пластин для фотошаблонов с твердым маскирующим слоем (см. рисунок).

Основные параметры прецизионных пластин для фотошаблонов приведены ниже:

Габариты, мм	76x76; 102x102; 127x127
Неплоскость, мкм	≤ 3; ≤ 4; ≤ 6
Плотность дефектов, см ⁻²	≤ (0,1—0,2)
Оптическая плотность	2,5—3,0
Отклонение параметров от номинального значения, %	±10

В процессе изготовления прецизионных пластин для фотошаблонов главными являются следующие технологические операции: механическая обработка, включающая многостадийные операции шлифования и полирования; подготовка поверхности пластины перед нанесением маскирующего слоя и операция маскирования; нанесение светочувствительного слоя фоторезиста; контрольно-измерительные операции.

В качестве материала подложки для фотошаблонов широко используется стекло. Это объясняется стабильностью свойств таких подложек во времени, их твердостью и механической прочностью, высокой пропускающей способностью и другими оптическими характеристиками.

Параметры стеклянных подложек изменяются в широком диапазоне и зависят главным образом от состава стекла (см. таблицу) [1].

Наибольшее распространение в технологии изготовления прецизионных пластин получили подложки листового натрийкальцевого силикатного стекла, характеризующегося высокими физико-химическими и оптическими показателями [2—4], хорошей плоскостностью, слабо выраженной клиновидностью, а также невысокой стоимостью.

Высокие требования к плоскостности, чистоте поверхности подложек обеспечиваются путем их механической обработки. Наиболее универсальной является многоступенчатая механическая обработка [5], включающая две стадии шлифования (грубую и тонкую) и две стадии полирования (предварительную и финишную). Часть пластин (с неплоскостностью до 10 мкм) после тщательной разбраковки и контроля можно обрабатывать по сокращенному циклу, исключив грубые операции шлифования, тогда как основную массу пластин необходимо шлифовать для получения требуемых значений неплоскостности. Самым перспективным оборудованием для механической обработки стеклянных пластин являются станки одновременной двухсторонней обработки. На стадии грубого шлифования снимается основной неодородный поверхностный слой стекла, выравнивается толщина, снижается клиновидность пластин. При этом используются порошки с зерном ~ 20—40 мкм. Операция тонкого шлифования предназначена для окончательной доводки до требуемых значений плоскостности и клиновидности и снижения толщины нарушенного слоя. Последняя зависит от многих параметров, в том числе от технологических режимов обработки, зернистости и твердости порошка абразива, и колеблется в пределах 100—200 мкм (при грубой шлифовке) и 50—100 мкм (при тонкой шлифовке).

В отличие от шлифования операция полирования проводится на мягких подложках с применением более тонких абразивных материалов. При этом к качеству поверхности предъявляются требования, существенно превосходящие требования к оптическим изделиям. Применяемые материалы, оборудование и непосредственно технологический процесс должны обеспечить отсутствие рисок, ласин, царапин и других дефектов.

Для формирования качественного маскирующего слоя необходима соответствующая подготовка поверхности стеклянной пластины. Наиболее качественные результаты были получены при использовании универсального способа очистки и подготовки поверхности стеклянной пластины с применением высокоактивных моющих средств, ультразвукового воздействия, активных детергентов и качественной деионизованной воды, прошедшей дополнительно и бактерицидную очистку. С увеличением площади пла-

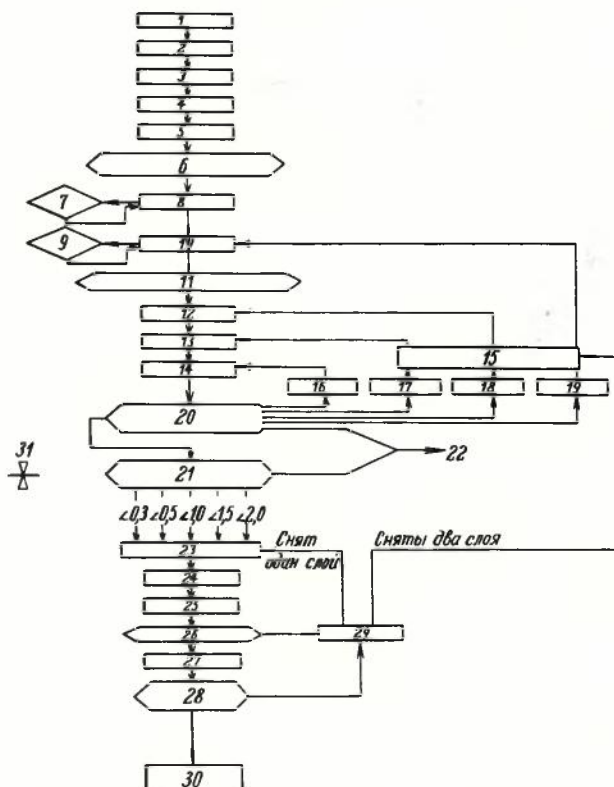


Схема производства маскированных фоторезистивных пластин для фотошаблонов: 1 — резка; 2 — обработка краев; 3 — снятие фаски с краев; 4 — шлифовка уголков; 5 — снятие фаски с уголков; 6 — контроль, отмывка, сортировка; 7 — измерение плоскостности; 8 — грубая шлифовка; 9 — контроль; 10 — тонкая шлифовка; 11 — контроль; 12 — предварительная полировка; 13 — окончательная полировка; 14 — отмывка; 15 — рассортировка по толщине; 16 — отмывка; 17 — тонкие ласины; 18 — ласины; 19 — царапины; 20 — контроль чистоты; 21 — контроль плоскостности; 22 — брак; 23 — отмывка; 24 — маскирование; 25 — отмывка; 26 — контроль; 27 — нанесение фоторезиста; 28 — контроль; 29 — снятие хрома; 30 — склад готовой продукции; 31 — сортировка исходного стекла по плоскостности

Основные параметры стеклянных подложек

Наименование параметра	Тип стекла			
	натрий-кальцево-силикатное	боросиликатное	алюмо-силикатное	плавленый кварц
Температура размягчения, °С	696	720	910	1580
Коэффициент термического расширения, 10^{-6} град ⁻¹	9,2	3,25	4,6	0,56
Плотность, г/см ³	2,47	2,23	2,63	2,20
Коэффициент преломления	1,51	1,47	—	1,458
Объемное удельное сопротивление при 300°С, Ом·см	10^{14-16}	10^{12-14}	10^{11-13}	10^{11-12}
Диэлектрические потери ($\tan \delta$)	0,01	0,0062	0,0013	0,00002
Модуль Юнга, 10^4 кг/см ²	0,7	0,64	0,87	0,74
Количество стравливаемого материала, мг/см ²				
5% HCl, 100°С, 24 ч	0,02	0,005	0,4	0,001
5% NaOH, 99°С, 6 ч	0,5	1,1	0,3	0,7
0,02 H ₂ NaCO ₃ , 100°С, 6 ч	0,1	0,1	0,01	0,03

стин возникает необходимость в разработке многоступенчатых линий отмывки. Завершающими этапами отмывки являются отмывки в изопропиловом спирте с одновременным воздействием ультразвука и сушка в парах фреона или изопропилового спирта. Такие линии включают обычно 10—15 последовательно расположенных ванн. Общее число ванн может достигать 40—45. Только такая тщательная отмывка и специальный контроль чистоты поверхности позволяют сформировать на больших поверхностях практически бездефектные маскирующие слои.

В твердотельной технологии ИС широкое распространение получили маскирующие слои фотошаблонов на основе металлов и их окислов (например, слои хрома, окиси железа, окиси хрома в сочетании с хромом). При незначительной толщине маскирующего слоя ($\sim 0,1$ мкм) в условиях высоковакуумной технологии формируются пленки, обладающие низкой удельной дефектностью ($\sim 0,1$ см²). Такие слои позволяют реализовать высокие требования по разрешающей способности, уходу размеров и другим параметрам при формировании микроизображения на кристаллах с большой площадью.

Технология нанесения на подложку маскирующей пленки также традиционна. Например, пленки хрома и его окислов получают методами термического испарения или ионно-плазменного распыления. Пленки, полученные термическим напылением, характеризуются более высокой надежностью и стабильностью параметров.

Маскирующие пленки на основе окиси кремния и железа успешно формируются осаждением в вакууме. Однако наиболее полно преимущества маскирующих слоев на основе окиси железа были выявлены при разработке и внедрении пиролизического способа их получения [6]. Этот способ основан на разложении паров пентакарбонила железа с одновременным окислением железа до окиси. Дефекты маскирующего слоя в виде сквозных проколов отсутствуют. Слои окиси железа отличаются большой эластичностью, и, являясь диэлектриком, не приводят к нежелательной концентрации напряжений на границах подложка — маскирующий слой — фоторезист. Как показал многолетний опыт работы, свойства окиси железа стабильны во времени и не зависят от состава стеклянной подложки. Немаловажным обстоятельством является также более низкий (15—20%) коэффициент отражения поверхности окси-

си железа по сравнению с хромовыми покрытиями (40—60%), что существенно сказывается на стабильности фотолитографических параметров, особенно при воспроизведении элементов малых размеров.

В качестве светочувствительного слоя наиболее широко используются позитивные фоторезисты, отличающиеся от негативных высокой разрешающей способностью и чувствительностью, низкой дефектностью, стабильностью параметров.

Разработка и внедрение БИС и СБИС выдвинула проблему формирования первичного (единичного) изображения слоя микросхемы — промежуточного фотооригинала (ПФО).

Несмотря на наметившееся в последнее время ускоренное развитие методов электро- и рентгенолитографии с непосредственным формированием изображения на кремниевых пластинах, традиционные методы фотолитографии с применением фотошаблонов не исчерпали себя. Использование жесткого коротковолнового излучения для формирования микроизображения традиционными методами фотолитографии значительно расширяет рамки этого способа в отношении разрешающей способности, стабильности воспроизводимых параметров и ставит его на один уровень с прецизионными методами электронографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология тонких пленок. Т.1. М.; Сов.радио, 1977, с.502.
2. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Л.Н.Демкиной, Л.: Химия, 1976, с.169.
3. Виды дефектов стекла при производстве фотошаблонных заготовок / Л.Н.Шевякова, А.М.Мазин, Д.Л.Федорова и др. — Электронная техника. Сер.Материалы, 1979, вып.4, с.96.
4. Исследование физико-механических свойств стеклянных пластин, используемых для изготовления фотошаблонов / А.М.Мазин, Л.Н.Шевякова, Д.Л.Федорова и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып.4, с.90.
5. Метод двустороннего шлифования и полирования при изготовлении фотошаблонных заготовок / И.А.Логинов, Б.Г.Грибов, А.М.Мазин и др. — Электронная техника. Сер.Материалы, 1977, вып. 3, с.115.
6. А.с.588579 (СССР). Установка для получения покрытий осаждением из газовой фазы. / А.Ю.Малинин, Л.С. Гарба, И.А. Логинов, Б.Г. Грибов. Оpubл. в Б.И., 1978, № 2.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 666.11.056:621.9

Б. Г. Грибов, Е. Ю. Гриненко, Р. А. Родионов, И. В. Соболев, Д. Л. Федорова

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ПЛАСТИН ДЛЯ МАСКИРУЮЩИХ СЛОЕВ

Методика исследования вертикальных изломов стеклянных пластин с помощью растровой электронной микроскопии позволяет диагностировать нарушенные слои фотошаблонных заготовок и определять причины возникновения дефектов на различных стадиях подготовки. Для технологического контроля чистоты поверхности стекла наиболее эффективен метод просматривания подложки в пучке

коллимированного света ртутной лампы большой яркости в сочетании с чувствительным способом определения величины краевого угла смачивания.

Повышение требований к качеству фотошаблонов стимулирует развитие методов исследования поверхности заготовок для фотошаблонов, так как состояние по-

верхностного слоя стеклянной пластины однозначно определяет свойства маскирующего покрытия: оптическую однородность, адгезию, дефектность и т.п. Это особенно важно при напылении металлических пленок (например хромовых, которые менее эластичны, чем окисные на основе Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) или маскирующих стекол. Поэтому

при оптимизации режимов абразивной обработки и очистки заготовки перед нанесением маскирующего слоя необходим тщательный контроль поверхности стекла как после шлифования и первичного полирования заготовок, так и после финишных операций, включающих химико-механическую полировку и отмычку стеклянных заготовок. В последнее время для этих целей широко используются прецизионная профилометрия, электронная микроскопия и различные методы ионного обмена [1].

В соответствии с предлагаемой ниже методикой исследования структуры поверхностного слоя стекла проводятся на фоне гладкой области вертикальных изломов, получаемых с помощью нанесения глубокой риски ($h = 500-700$ мкм) на нерабочую сторону заготовки и последующего ударного раскалывания пластины по направлению, параллельному плоскости излома. На полученный излом напыляют тонкий слой меди ($0,04-0,05$ мкм) и после выдержки в вакууме плоскость излома образца исследуется в растровом электронном микроскопе.

Известно, что нарушенный слой состоит из рельефного и трещиноватого субслоя [2], толщины которых находятся в отношении 1:3 ($h_p/h_T = 0,33$). Однако полученные с помощью предлагаемого метода результаты исследований поверхностного слоя шлифованных пластин из натрийкальцийсиликатного флот-стекла, обработанных по различным технологическим режимам, показали, что величина отношения h_p/h_T колеблется в более широком диапазоне. Как свидетельствует микрофотография вертикального излома стеклянной пластины, шлифованной порошком карбида кремния с $H_\mu = (2,9 \div 3,3) \times 10^4$ МПа и зернистостью 7-10 мкм, полученная в растровом электронном микроскопе (рис. 1, а), толщина трещиноватого подслоя в четыре раза превышает величину рельефного слоя ($h_p/h_T = 0,25$).

Причем в этом подслое наблюдаются выколы высотой 7-10 мкм. Вертикальные микротрещины свидетельствуют о возникновении при обработке значительных температурных градиентов в контактных

зонах между твердым зерном SiC и стеклом [3].

При слушивании стекла гранатовыми зернами с $H_\mu = (1,15 \div 1,4) \times 10^4$ МПа трещиноватый слой практически отсутствует ($h_p/h_T = 4,5 \div 6$), что подтверждает микрофотография поверхности ортогонального излома заготовки (рис. 1, б). В данном случае кажущаяся величина рельефного слоя выше, чем в первом случае, так как растрескивание стекла носит горизонтальный характер, а трещины — чешуевидный.

В условиях интенсивной абразивной обработки зернами электрокорунда $\alpha-Al_2O_3$ ($H_\mu = (2 \div 2,6) \times 10^4$ МПа, когда удельное давление достигает (10-15) кПа, поверхностный слой стекла нагревается до температуры размягчения и практически не содержит выколов и трещин. Тем не менее, растро-

вая электронно-микроскопическая диагностика показала, что в подобных случаях часто происходит внедрение (вплавление) абразивных зерен в размягчившийся слой стекла (рис. 2а, б). На последующей стадии полирования крупные шлифовальные зерна, внедрившиеся в поверхностный слой, вызывают появление грубых царапин на поверхности обрабатываемых заготовок. Эти явления особенно характерны при использовании в качестве порошков соединений, имеющих в своем составе кремнекислородный тетраэдр. В этом случае при наличии высоких поверхностных температур на границах зерен активно протекают перитектоидные процессы (см. рис. 2, б). Кроме того, лауэграммы наиболее крупных гранатовых частиц и зерен электрокорунда, извлеченных из отработанной суспензии (слива), содержат, кроме сдвоенных реф-



Рис. 1. Вертикальные изломы шлифованной стеклянной пластины: а — нарушенный слой при использовании порошка карбида кремния; б — нарушенный слой при использовании гранатовых порошков

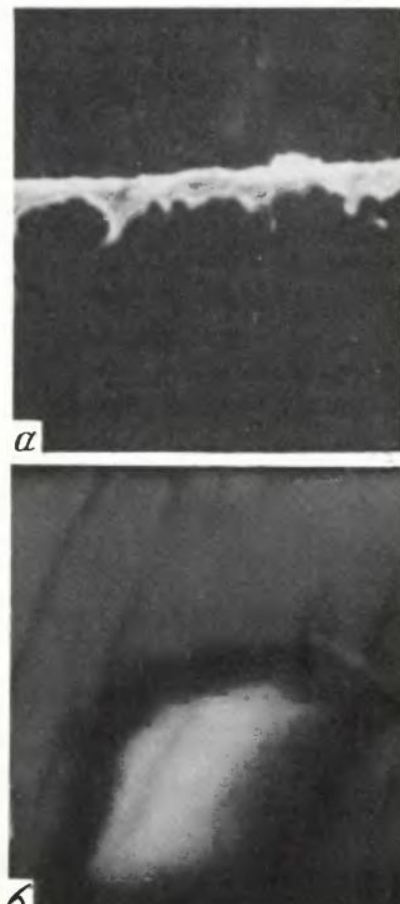


Рис. 2. Вертикальные изломы стеклянной заготовки, шлифованной порошком электрокорунда: а — общий вид нарушенного слоя; б — зерно электрокорунда ($\alpha-Al_2O_3$) внедрившееся в поверхностный слой стекла

лексов, характерных для исходных образцов, слабые концентрические кольца, что свидетельствует о присутствии новой аморфной фазы, образовавшейся в результате перитектоидного процесса.

Исследования изломов шлифованных пластин с применением растрового электронного микроскопа показали, что при определенных режимах обработки, сопровождающихся повышением температуры, происходит текстурное изменение поверхностного слоя стеклянной заготовки. На всех приведенных выше микрофотографиях в той или иной степени наблюдается флуктуация коэффициента преломления и, как следствие, наличие светлой окраски и четкой границы между этой областью и матрицей стекла. При увеличении удельных давлений и плотности суспензий (до ве-

личин соответственно $P_{уд} > 1000 \text{ мН/см}^2$, $\rho > 1,3 \text{ г/см}^3$) глубина этой зоны достигает 50–60 мкм и более. Образование областей с отличной от матрицы текстурой можно объяснить различными условиями стеклования при получении стеклолиста и при охлаждении размягченного (расплавленного) поверхностного слоя пластины после шлифования.

В связи с этим в ходе операции полирования удалялся слой стекла, включающий не только рельефный и трещиноватый субслои, но и подслои с измененной текстурой. В противном случае на поверхности пластин образовывалась густая сетка ортогональных трещин глубиной 2–3 мкм, обнаруживаемая путем электронной микроскопии платиноуглеродных реплик (рис. 3).

На основании диагностики трещиноватых зон в поверхностном слое стеклянных заготовок можно не только контролировать их качество, но и определять причину появления данного дефекта, а также находить способы их устранения. Макро- и микроразрушения стекла возникают вследствие концентрации растягивающих напряжений в той или иной зоне [1]. При макроразрушении концентрация напряжений происходит вблизи надрезов, рисок и царапин, как это имело место при изготовлении вертикальных изломов у исследуемых образцов.

Концентраторами напряжений при микроразрушении могут служить зародыши новой фазы — локальные изменения текстуры стекла, образовавшиеся в результате тепловых ударов в процессе обработки. При неполном удалении нарушенного слоя, оставшегося после шлифования, очаги разрушения, как правило, вырождаются в поверхностные микротрещины на полированных заготовках, в центры адсорбции различного рода загрязнений или способствуют возникновению локальных напряже-

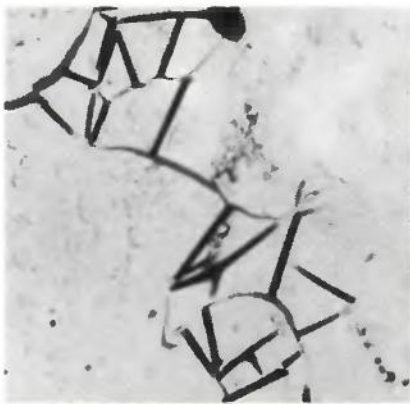


Рис. 3. Сетка ортогональных трещин на поверхности полированной стеклянной заготовки

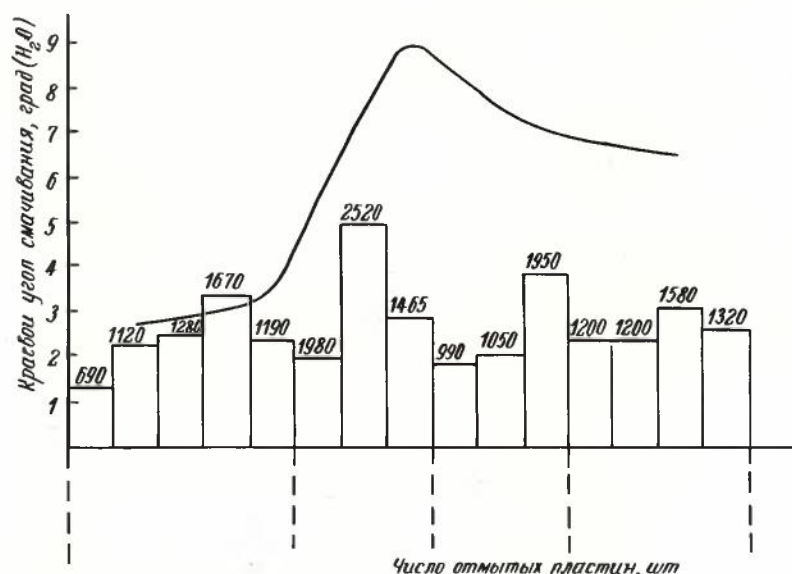


Рис. 4. Зависимость величины краевого угла смачивания от числа стеклянных заготовок, подвергаемых очистке

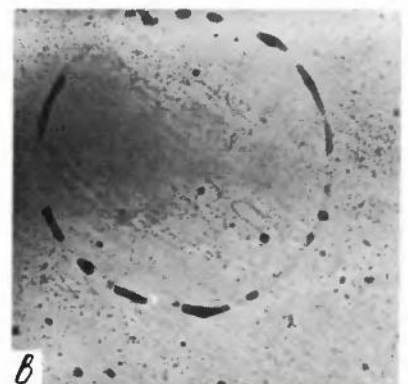
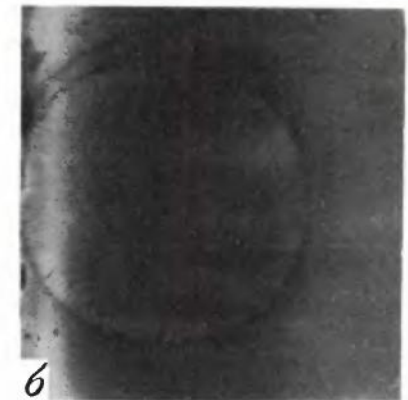
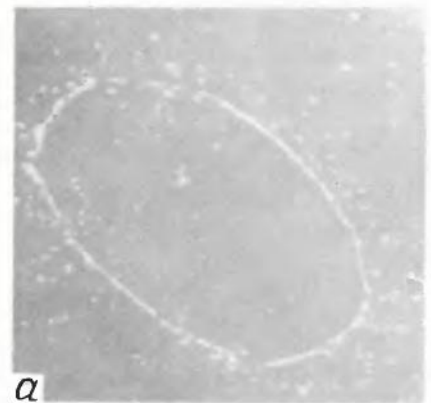


Рис. 5. Виды загрязнений на поверхности полированных стеклянных заготовок: а — скопления абразивных частиц, б — капли поверхностно-активного вещества; в — потеки и разводы

ний в маскирующих слоях. Последнее является причиной дефектности пленок и неравномерной скорости травления при изготовлении фотошаблона.

Наиболее распространенным методом технологического контроля чистоты стеклянных заготовок является метод просматривания подложки в пучке коллимированного света ртутной лампы большой яркости [4]. Он эффективен для визуального обнаружения локальных дефектов: выколов, не вскрытых и вскрытых при механической обработке пузырей, царапин, ласин, прилипших к поверхности пластин абразивных и других микрочастиц. В случае загрязнения поверхности стекла адсорбированными органическими веществами, образующими пленку, визуальный метод неприемлем.

Среди большого числа разнообразных методов контроля микрозагрязнений подобного типа одним из наиболее доступных и чувствительных является метод краевого угла смачивания [5]. Угол смачивания не дает однозначных сведений о природе загрязнений, но он является критерием воспроизводимости технологического процесса и определенным образом характеризует состояние поверхности подложки.

Предпринята попытка с помощью измерения угла смачивания изучить эффективность действия линии ультразвуковой отмывки стеклянных подложек во времени и оценить воспроизводимость результатов отмывки в зависимости от числа отмытых пластин. Углы смачивания деионизованной воды измерялись на модернизированной установке "УКУС". Дозированная (0,014 мл) капля воды на поверхно-

сти стекла размером 102×102 мм формировалась с помощью микрошприца. Температура в точке измерения поддерживалась равной 32°C. Погрешность измерения составляла ±1°. На каждой пластине формировали три капли. Значения углов смачивания усреднялись.

Результаты измерений приведены на рис. 4. После отмывки на линейке крупной партии заготовок пластин краевой угол смачивания увеличивается до 3–4° (водяная капля) с резким подъемом до 8–9° после очистки 10 тыс. заготовок. Колебания значений ϕ зависят от равномерности загрузки ультразвуковых ванн. Наиболее пологие участки кривой ($\phi = (1-2)^\circ$) наблюдаются при равномерной загрузке линии отмывки.

Технология отмывки заготовок предусматривает наличие промежуточных ванн между отдельными стадиями абразивной обработки. При переходе от предварительной полировки к финишной доводке пластин предусмотрена очистка заготовок, проводимая в трехступенчатой линии с применением ультразвука и моющих составов. Если перечисленные операции проводятся недостаточно тщательно, то на пластинах (рис. 5, а) видны светящиеся овалы, представляющие собой скопления абразивных частиц.

В случае загрязнения ультразвуковых ванн наблюдается увеличение диаметра капель поверхностно-активного вещества до 8–30 мкм. По-видимому, следы растворенных поверхностно-активных веществ в этих условиях не полностью удаляются с подложки, а сушка в парах фреона усугубляет этот процесс (рис. 5, б).

В результате на заготовках образуется значительный налет, вызванный загрязнениями фреона изопропиловым спиртом и водой, что приводит к резкому возрастанию значений угла смачивания [6]. Нарушение температурного режима ванн и режима фреоновой сушки пластин приводит также к образованию дефектов в виде колец и налетов (рис. 5, в).

Результаты исследования показали, что структура нарушенного слоя значительно сложнее, чем представлялось ранее, и включает кроме рельефного и трещиноватого слоев подслоя с измененной текстурой.

Таким образом, прецизионные методы электронной микроскопии поверхности пластин в сочетании с усовершенствованной техникой приготовления образцов и статистическим контролем чистоты заготовок позволяют оптимизировать режимы подготовки поверхности пластин для маскирующих слоев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. "Разрушение". Под ред. Г. Либовица, М.: Мир, 1976, том 7, часть 1, с. 46–48.
2. Качалов Н.Н. Технология шлифовки и полировки листового стекла. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Dugdale R.A., Ford S.D. Heat-pouls effects on Glass. — J. of mat. Sci., 1967, v. 2, N 3, p. 260–268.
4. Блинов Г.А. и др. Эффективный метод определения состояния подложки (краткое сообщение). — Электронная техника. Сер. Микроэлектроника, 1974, вып. 3, с. 98.
5. White M.L. Clean surface technology. — Proceedings of the 27-th Annual Symposium on Frequency Control, 1974, p. 79–88.
6. Григорович С.Л. и др. Подготовка поверхности стекла для получения малодефектных хромированных и железистых фотошаблонных заготовок. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, вып. 5, с. 90.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.92:666 11

В. Н. Алексеев, Б. Г. Грибов, Р. А. Родионов, Д. Л. Федорова, В. М. Фирсов

АБРАЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРЕЦИЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛЯННЫХ ПЛАСТИН

При двухстороннем шлифовании стеклянных фотошаблонных заготовок целесообразно использовать порошки цирконовых, ставролитовых или гранатовых руд с добавками прочных плазменных порош-

ков силикатных стекол и поверхностно-активных веществ. В качестве полировальных составов наиболее перспективны сложные композиции, включающие порошки окиси церия, полученный отжигом оксалата и гидроокиси церия с

дополнительным введением в суспензию оксалата церия.

Необходимость получения плоских (полупроводниковых, керамических и стеклянных) бездефектных пластин больших размеров привело к пе-

реходу от одностороннего шлифования и полирования подложек, соединяемых в блок с помощью склеивания, к интенсивной химико-механической обработке на мощных станках, предусматривающих одновременное шлифование или полирование двух сторон. В процессе такой обработки на поверхности заготовок вследствие зна-

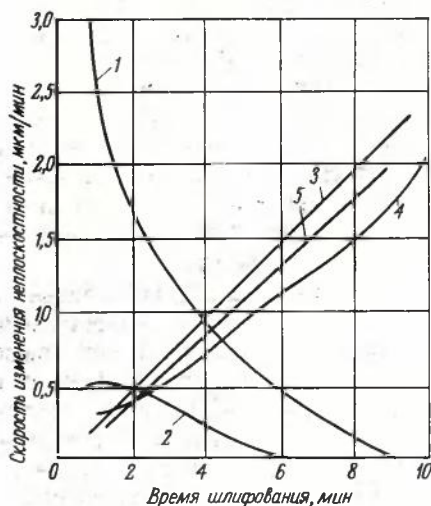


Рис. 1. Зависимость скорости изменения неплоскостности в процессе шлифования стеклянных пластин (натрийкальцийсиликатное стекло толщиной 3 мм и размером 102 × 102 мм) суспензиями на основе порошков: 1—карборунда; 2—электрокорунда; 3—гранатов; 4—циркона; 5—ставролита

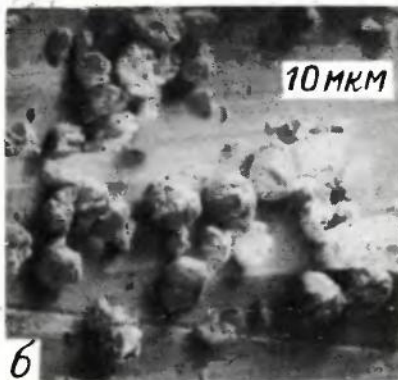
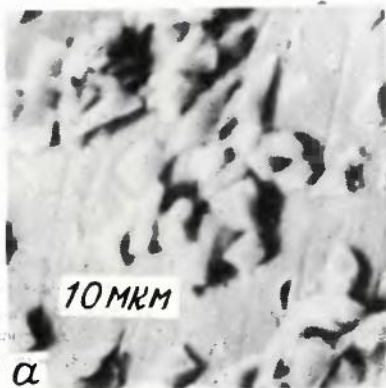


Рис. 2. Микрофотографии частиц электрокорунда в исходной (а) и в отработанной (б) суспензии

чительных удельных давлений и угловых скоростей создаются высокие температуры, что влияет на состояние поверхностного слоя обрабатываемого стекла, рабочего слоя суспензии, который соприкасается с поверхностью подложки, на химические и структурные изменения абразивных частиц. В связи с этим при оптимизации режимов химико-механической обработки пластин основная роль принадлежит вопросам подбора абразива для каждой стадии обработки, плотности и состава суспензий, установления необходимости введения в них поверхностно-активных добавок.

Основной задачей операции шлифования стеклянных заготовок для фотошаблонов является получение совершенной микрогеометрии поверхности, неплоскостность которой не превышала бы 0,04—0,05 мкм/см.

Двухсторонняя обработка заготовок на дисках из белого чугуна, модифицированного добавками редкоземельных окислов, с использованием синтетических и природных абразивных материалов показала прямую зависимость скорости изменения неплоскостности заготовок от времени их шлифования.

При использовании составов на основе порошков карборунда марки КЗМ-28 и электрокорунда марки ЭКН-20 наблюдалось падение скорости и уменьшение неплоскостности (рис. 1, кривые 1, 2), особенно резко проявляющиеся для карбида кремния. Составы на основе электрокорунда для шлифовки стеклянных заготовок оказываются неэффективными, так как значение скорости изменения неплоскостности в начальный период обработки не превышает 0,05 мкм/мин.

При использовании гранатовых порошков (рис. 1, кривая 3) наблюдалось пропорциональное увеличение скорости выравнивания. Конечная неплоскостность пластин в этом случае не превышала 0,020—0,025 мкм/см. Идентичные результаты достигнуты на циркониевых и ставролитовых составах (рис. 1, кривые 4, 5).

Неэффективность составов на основе электрокорунда объясняется прочностью зерен окиси алюминия, которые вызывают эрозию шлифовальни-

ка, сопровождающуюся появлением грубых механических дефектов на поверхности пластин. Кроме того, частицы электрокорунда склонны к «окапыванию» (рис. 2), в результате чего ухудшается распределение таких частиц по поверхности шлифовальника и снижается производительность процесса.

Зерна карборунда отличаются большей твердостью и одновременно большей хрупкостью, что обуслови-

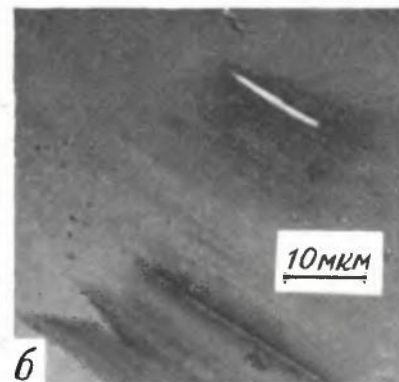
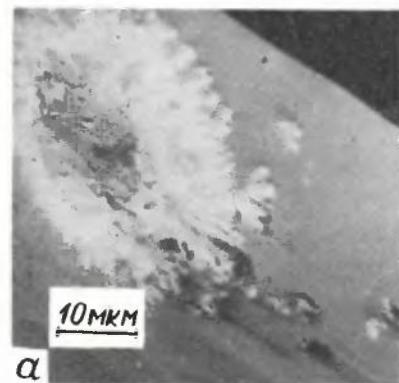


Рис. 4. Характерные дефекты на поверхности стеклянных пластин после полирования порошком SeC_2 с частицами пластинчатой формы (а) и в виде пластинчатых многогранников (б)

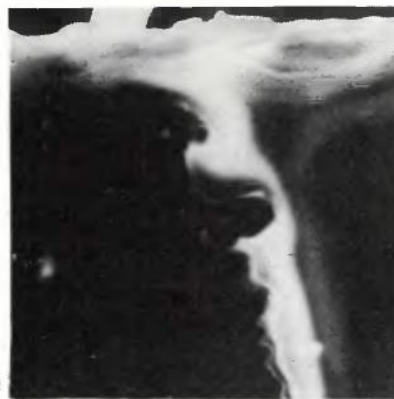


Рис. 3. Поверхностный слой стеклянной пластины после шлифования суспензией на основе гранатовых порошков

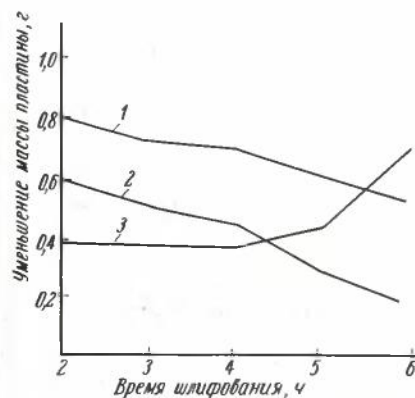


Рис. 5. Изменение абразивной способности полирующих порошков окиси церия, полученной различными способами: 1 — отжиг оксалата церия; 2 — прокалкой гидроксиды церия; 3 — отжиг карбоната церия

авет повышенную производительность состава в начале процесса, когда исходная неровность заготовок превышает или соизмерима с размером зерен. Снижение скорости выравнивания в конце процесса объясняется ухудшением распределения абразива по поверхности диска. При повышении удельной нагрузки на шлифовальный наблюдалось появление длинных вертикальных трещин (достигающих 60–80 мкм) в поверхностном слое стекла в результате возникновения значительных температурных градиентов в контактных зонах.

Таким образом, наиболее перспективными являются составы на основе порошков гранатов, ставролитов и циркона. Их микротвердость составляет 7–7,5 ед. по шкале Мооса, т.е. ниже, чем у корунда или карборунда. Зерна рудных концентратов характеризуются меньшей по сравнению с синтетическими порошками прочностью, разнообразием форм и наличием определенной спайности по различным кристаллографическим плоскостям. Благодаря этому они не склонны к «окатыванию» и воспроизводят свою форму при раскалывании, что способствует получению пластин с хорошей микрогеометрией.

Следует отметить, что составы на основе окислов и рудных порошков характеризуются низкой теплопроводностью, обуславливающей нагрев поверхностного слоя заготовок в процессе шлифования. Так, при использовании составов на основе порошков гранатов поверхностный слой нагревался до температуры размягчения стекла и выше, т.е. становился жидкоподвижным (рис.3). В связи с образованием верхнего подвижного слоя происходило постепенное увеличение скорости выравнивания поверхности по мере разогрева.

В случае использования шлифовальных материалов из других материалов (стекло, ситалл) рекомендуется применять сложные абразивные композиции, содержащие в своем составе порошки карборунда и порошки любого из указанных рудных концентратов. В качестве абразивного компонента в шлифовальные суспензии целесообразно вводить порошки боросиликатных, алюмосиликатных и иттрийборосиликатных стекол, сферондизированные в высокочастотном плазменном разряде. Оптимальное содержание сферондизированных стекол в сложных композициях не превышает 10–15% по массе.

Повышению стабильности шлифовальных составов, улучшению условий распределения абразивных зерен по рабочей плоскости и снижению температурного градиента способствует добавка в композиции глицерина или часового масла в количестве 2,5%. Это позволяет в 1,3 раза увеличить удельную нагрузку при шлифовании, так как указанные вещества дополнительно выполняют роль смазки, что уменьшает трение между зерном и поверхностью стекла. При этом снижается шум при обработке и устраняется эрозия шлифовальника. В результате цикл обработки сокращается

до 25 мин, а неплоскостность заготовок при применении ПАВ не превышает 0,020–0,025 мкм/см.

Наиболее перспективными полировальными материалами для обработки стекла являются порошки окиси церия, так как их абразивная способность более чем в два раза превышает абразивную способность крокуса, порошков окиси титана и кварца [1]. Максимальной абразивной способностью обладают полировальные порошки, содержащие не менее 70% по массе окиси церия.

Качество стеклянных подложек в сильной степени зависит от формы частиц в суспензиях. При использовании суспензий на основе порошков в виде пластин и длинных игл на поверхности подложки после полирования появляются выколы размером до 30 мкм, представляющие собой неглубокие кратеры с шероховатыми стенками (рис.4, а). Частицы в виде призм и пластичных многогранников (рис.4, б) оставляют на пластинах направленные короткоизогнутые риски. Наиболее оптимальной является чешуевидная форма частиц или гранулы, которые не оставляют механических нарушений в процессе обработки.

Абразивная способность порошков окиси церия зависит от способа их получения, который в свою очередь определяет физико-химические свойства порошков, в частности, дисперсность, форму частиц и их химический состав. Наибольшей абразивной способностью в начальной стадии процесса обработки обладают суспензии, полученные отжигом оксалата церия при 400°C, с частицами чешуевидной формы размером не более 0,5 мкм и дисперсностью основной фракции 0,2–0,3 мкм (рис.5, кривая 1). Такая окись церия характеризуется дефектной решеткой и содержит около 10% по массе исходного оксалата церия. Это обуславливает повышенную активность абразивных частиц в процессе полирования. В связи с низкой температурой отжига оксалата церия кристаллики CeO_2 сохраняют форму исходного соединения, что способствует получению бездефектной поверхности стеклянных заготовок. Падение абразивной способности суспензий этого типа в последующие 2,5–3 ч и далее объясняется снижением химической активности порошка в результате полного гидролиза оксалата церия, содержащегося в порошках, и значительного переизмельчения частиц. Абразивная способность суспензий на основе порошка окиси церия, полученной отжигом гидрата окиси церия (рис.5, кривая 2), изменялась во времени аналогично составу, описанному выше, так как она содержит частицы округлой формы, характеризующиеся значительно большей твердостью [1].

При использовании суспензий на основе CeO_2 , полученной отжигом карбоната церия, с частицами пластинчатой формы (рис.5, кривая 3) максимальная абразивная способность достигается после 3–4 ч полирования, когда зерна полирита из-

мельчались от 1,5–2 мкм (первоначальный размер по длине) до 0,3–0,5 мкм, что, естественно, сопровождается повышением их химической активности [2]. Поэтому при двухстороннем полировании, как правило, целесообразно применять порошки на основе окиси церия, полученной низкотемпературным отжигом оксалата церия, или смесь указанного продукта и окиси церия, полученной прокаливанием гидроокиси церия. Следует отметить, что стабильность таких суспензий намного выше, чем у суспензий на основе карбонатной CeO_2 .

Таким образом, при интенсивной двухсторонней обработке стеклянных заготовок целесообразно использовать сложные абразивные композиции. Шлифовальные порошки гранатов, ставролита и циркона позволяют получать пластины с минимальной неплоскостностью без грубых механических повреждений на поверхности. При этом увеличивается ресурс дорогостоящих шлифовальных дисков и не требуется их частое притирание. Положительные результаты получают также при добавлении в качестве абразивного компонента плазменных стеклянных порошков повышенной твердости и введении в суспензии глицерина в качестве поверхностно-активной добавки.

При двухстороннем полировании перспективны сложные абразивные композиции на основе окиси церия, полученные в основном отжигом оксалата церия и его гидроокиси, с добавками оксалата церия, обладающие достаточной твердостью частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гетц Ж. Теория полировки стекла, ее развитие и современное состояние. — Стекло и керамика (ЧССР), 1966, т. 16, № 7, с. 195–200.
2. Санкова Л.И., Иванова Р.В. Электронно-микроскопическое исследование полировальных порошков. — Стекло и керамика, 1964, т. 21, № 1, с. 34–37.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.



НОВАЯ КНИГА

СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ СЕТЯМИ СВЯЗИ

Сборник статей

М., "Наука", 1980, 15 л.

Рассматриваются теоретические и прикладные аспекты адаптивного управления потоками информации на сетях и узлах связи. Обсуждаются методы анализа потерь на узлах и вопросы оптимального обслуживания вызовов в ЭУМ узла коммутации. Предлагаются способы выбора структуры и анализа надежности мультимикропроцессорной системы управления.

Сборник рассчитан на научных и инженерно-технических работников.

УДК 621.3.049.77.002.778

Н. И. Астафурова, Б. Г. Грибов, А. М. Мазин,
Р. А. Родионов, Л. Н. Шевякова

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛЯННЫХ ЗАГОТОВОК ДЛЯ ФОТОШАБЛОНОВ

Разработан режим изготовления подложек для фотошаблонов из термически полированного стекла, позволяющий получать фотошаблонные заготовки размером 102×102 мм $\times$ $(2,2 \pm 0,1)$ мм с неплоскостностью от 1 до 4 мкм.

В настоящее время в производстве крупногабаритных фотошаблонных заготовок широкое применение получило известково-силикатное листовое стекло, получаемое по так называемому "флоат"-процессу. По сравнению с использовавшимся ранее оптическим стеклом марки К-8 это стекло наряду с рядом преимуществ характеризуется наличием закаленного приповерхностного слоя глубиной 100–150 мкм, который в значительной степени влияет на величину неплоскостности крупногабаритной стеклянной заготовки для фотошаблона. При производстве прецизионных (для проекционных целей) фотошаблонных заготовок, отличающихся повышенными требованиями к микрогеометрии поверхности, этот факт приобретает важное значение. Для получения фотошаблонных заготовок с хорошими геометрическими параметрами необходимо частичное или полное удаление указанного приповерхностного слоя и достижение однородной по свойствам массы стекла.

В целях выбора оптимальных с точки зрения производительности и качества поверхности режимов механической обработки проведены исследования динамики изменения неплоскостности стеклянных пластин на всех этапах их обработки при изготовлении прецизионных крупногабаритных заготовок для фотошаблонов. В исследованиях использовались стеклянные пластины размером 102×102 мм с исходной толщиной 2,5–2,9 мм. Измерение неплоскостности осуществлялось с помощью лазерного интерферометра или пневматического измерителя неплоскостности бесконтактным способом.

Анализ интегральных и дифференциальных кривых распределения неплоскостности (рис. 1) показал, что все исходные пластины имеют неплоскостность от 2 до 60 мкм, из них 40% пластин — до 10 мкм, 50% — от 10 до 20 мкм и 10% — свыше 20 мкм. Все они, как правило, выпуклы с одной стороны и

вогнуты с другой, что объясняется, на наш взгляд, отличиями и в температурных режимах обработки обеих поверхностей листового стекла при его формировании. Абсолютные величины неплоскостности обеих сторон, как правило, отличаются не более чем на 1–3 мкм. Микрогеометрия исходных стеклянных пластин может быть классифицирована на четыре основных вида (см. табл. 1 и рис. 2). Практически 86% пластин имеют неплоскостность до 20 мкм.

В производстве прецизионных фотошаблонных заготовок возможны два принципиальных подхода к получению пластин с минимальной величиной неплоскостности: введение жесткого входного контроля качества поверхности с отбором пластин, имеющих минимальную величину неплоскостности и, как следствие, сокращение продолжительности механической обработки; разработка

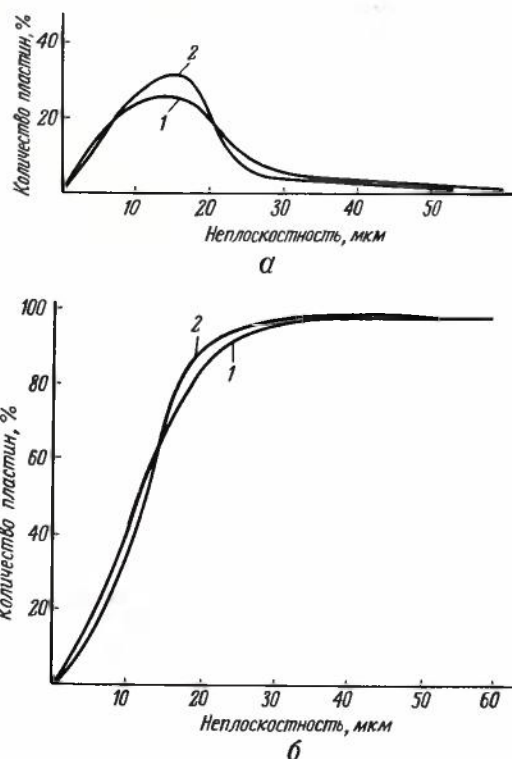


Рис. 1. Дифференциальное (а) и интегральное (б) распределение неплоскостности исходных стеклянных пластин: 1 — первая сторона; 2 — вторая сторона

Таблица 1
Неплоскостность стеклянных пластин после резки

Вид микрогеометрии пластин	Относительное число пластин в партии	Распределение пластин по неплоскостности, %		
		до 10 мкм	от 10 до 20 мкм	свыше 20 мкм
"Выпуклость", или "вогнутость"	42	4,8	81,0	14,2
"Цилиндр"	35	25,5	34,5	40
"Седловина"	20	35	20	45
Другие виды	3	100	—	—

универсального цикла механической обработки, независимо от исходной микрогеометрии пластин. При массовом производстве прецизионных крупногабаритных фотошаблонных заготовок целесообразней второй подход.

Поскольку максимально необходимый съем флюат — стекла при механической обработке составляет 100–150 мкм с каждой стороны, то для обеспечения высокой производительности процесса механическая обработка должна включать стадии, обеспечивающие не только последовательное уменьшение нарушенного слоя, величины неплоскостности, но и улучшение чистоты обработки. На практике это достигнуто разработкой многоступенчатого процесса механической обработки стеклянных заготовок, включающего две стадии шлифовки и две стадии полировки.

Операция *грубой шлифовки* предназначена для частичного удаления дефектного закаленного слоя и предварительного формирования геометрии поверхности заготовок. Опыты показали, что применение на этом этапе исходных пластин с неплоскостностью до 80–90 мкм не оказывает существенного влияния на конечные результаты.

Использование на стадии *грубой шлифовки* абразивного материала с величиной зерен основной фракции 25 мкм обуславливает толщину нарушенного слоя 100 мкм, который должен быть удален на следующем этапе шлифовки.

После операции *грубой шлифовки* величина неплоскостности заготовок не превышает 7 мкм. Распределение по неплоскостности для различных сторон существенно не отличается (рис. 3), а наблюдаемые отклонения обусловлены, по-видимому, различными прочностными характеристиками этих сторон и неравномерной подачей абразивного состава на верхнюю и нижнюю стороны пластины. Для устранения этих различий в процессе обработки необходимо переворачивать пластины.

Для стабилизации последующих процессов *тонкой шлифовки*, предварительной и финишной полировки пластины калибруются по толщине с точностью до ± 20 мкм.

Операция *тонкой шлифовки* предназначена для окончательного формирования микрогеометрии пластины и уменьшения величины нарушенного слоя. Съем материала при этом составляет около 60 мкм с каждой стороны. Использование на стадии *тонкой шлифовки* абразивного материала с

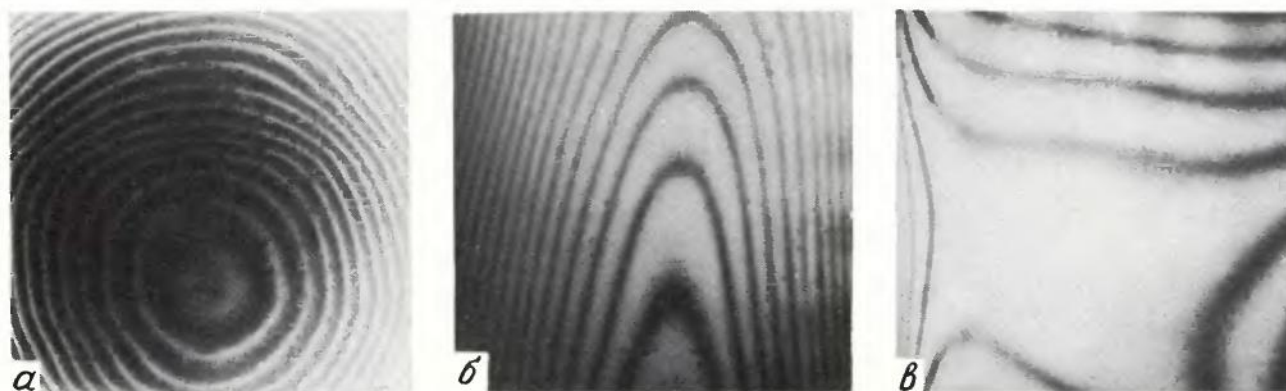


Рис. 2. Основные виды микрогеометрии исходных стеклянных пластин: а — выпуклость или вогнутость (неплоскостность 5,5; 10; 15 мкм); б — "цилиндр" (неплоскостность 3,5; 7,0; 12 мкм); в — "седловина" (неплоскостность 2,5; 3,0; 5,0 мкм)

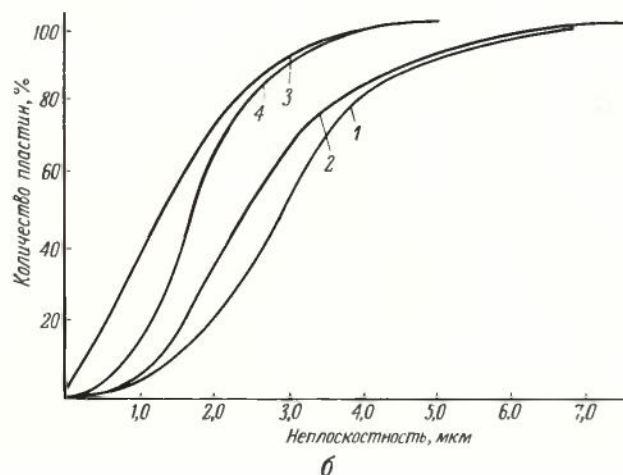
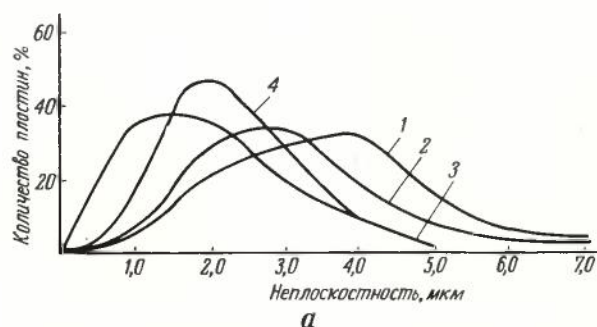


Рис. 3. Дифференциальное (а) и интегральное (б) распределение неплоскостности стеклянных пластин после операций *грубой* и *тонкой шлифовки*: 1 — первая сторона после *грубой шлифовки*; 2 — вторая сторона после *грубой шлифовки*; 3 — первая сторона после *тонкой шлифовки*; 4 — вторая сторона после *тонкой шлифовки*

величиной зерна около 12 мкм обуславливает толщину нарушенного слоя порядка 50 мкм — это минимальный слой стекла, который необходимо удалить на операции полировки. После тонкой шлифовки практически все пластины имели неплоскостность до 4 мкм, а 50–60% пластин — неплоскостность до 2 мкм, при этом клиновидность пластин не превышала 5 мкм.

Операция *предварительной полировки* предназначена для форсированного удаления нарушенного слоя стекла после тонкой шлифовки. Обработка стеклянных пластин проводится на войлочных полировальниках абразивным составом с размером зерен рабочей фракции 1,5–5,0 мкм. В

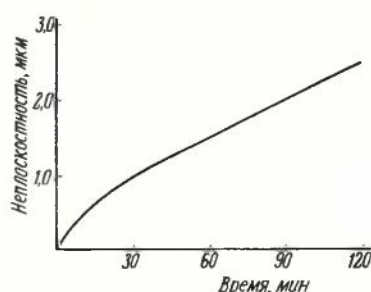


Рис. 4. Изменение неплоскостности в процессе предварительного полирования

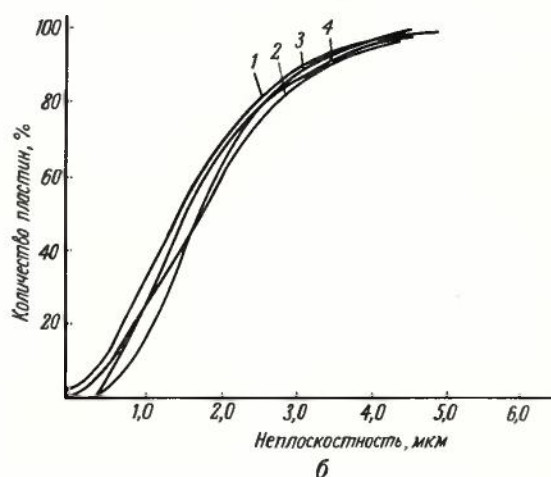
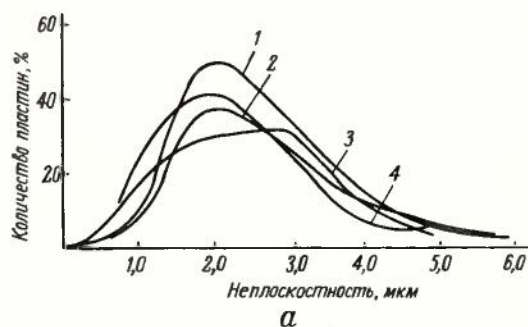


Рис. 5. Дифференциальное (а) и интегральное (б) распределение неплоскостности стеклянных пластин после операций предварительной и финишной полировки: 1 — первая сторона после предварительной полировки; 2 — вторая сторона после предварительной полировки; 3 — первая сторона после финишной полировки; 4 — вторая сторона после финишной полировки

процессе предварительной полировки неплоскостность пластин ухудшается или, в лучшем случае, сохраняется. Ухудшение неплоскостности связано с деформацией войлока. Зависимость изменения неплоскостности от времени обработки (рис. 4) показывает, что длительное полирование на мягких полировальниках не обеспечивает получения хорошей микрогеометрии пластин. Таким образом, при производстве прецизионных крупногабаритных фотошаблонных заготовок операцию тонкой шлифовки необходимо проводить так, чтобы получить минимальный нарушенный слой, а время предварительной полировки было минимальным. На операции предварительной полировки съем стекла составляет не менее 45 мкм с каждой стороны.

Сопоставление кривых распределения неплоскостности (рис. 5) показывает, что предварительная полировка ухудшает неплоскостность на 5–7%.

Операция *финишной полировки* предназначена для удаления грубого фона после предварительной полировки и является определяющей в конечном качестве поверхности пластин. Она практически не ухудшает неплоскостность. Съем стекла на этой операции составляет 5–10 мкм с каждой стороны.

На основании проведенных исследований оптимальным с точки зрения производительности и качества прецизионных крупногабаритных фотошаблонных заготовок является процесс обработки стеклянных пластин, представленный в табл. 2.

Таблица 2
Маршрут обработки стеклянных пластин
размером 102 × 102 мм

Наименование операции	Толщина пластин, мм		Съем стекла с каждой стороны, мкм (не менее)	Разнотолщинность пластин в партии, мкм	
	исходная	конечная		до операции	после операции
Грубая шлифовка	2,55–2,85	2,40–2,45	50	50	20
Тонкая шлифовка	2,40–2,45	2,30–2,32	40	20	10
Предварительная полировка	2,30–2,32	2,21–2,23	45	10	10
Финишная полировка	2,21–2,23	2,20–2,22	5	10	10

Основными видами брака на операции финишной полировки являются натиры, ласины, мелкие царапины. Забракованные по этим параметрам стеклянные пластины могут вновь направляться на операцию финишной полировки, что повышает выход годной продукции на этом участке до 90–95%.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049.77.002:776

Н. И. Астафурова, Ю. И. Кольцов, Д. Д. Мозжухин

ФОТОРЕЗИСТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Позитивные резисты в сравнении с негативными обладают рядом достоинств: большей разрешающей способностью, возможностью многократного экспонирования, возможностью получения меньшего уровня дефектности, что увеличивает выход годных изделий при реализации меньших размеров элементов.

Фоторезисты, используемые в фотолитографии для формирования на поверхности твердого тела локальных защитных областей заданной конфигурации, представляют собой раствор светочувствительного полимера в органическом растворителе либо раствор неполимерного светочувствительного соединения и пленкообразующего полимера (в качестве растворителя на практике чаще используют смесь органических растворителей). Помимо основных составляющих резисты могут содержать различные добавки — адгезивы, пластификаторы, красители, стабилизаторы и др.

В зависимости от характера изменения растворимости различают позитивные и негативные резисты. В качестве позитивных фоторезистов наибольшее распространение получили составы на основе производных о-нафтохинондиазидов. Подвергаясь фотолито, они образуют карбоновые кислоты, растворимые в водно-щелочных растворах, которые и используются в качестве проявителей [1].

Негативные резисты способны подвергаться фотополимеризации и, следовательно, теряют растворимость при экспонировании. Это наблюдается у резистов на основе поливинилциннаматов или ненасыщенных олигомеров с бисарилазидным фотоинициатором. Проявление в этом случае ведется органическими растворителями, растворяющими исходные компоненты, не претерпевшие фотопревращения.

Особенно значима роль фоторезистов в производстве изделий микроэлектроники, где предъявляются высокие требования по реализуемому разрешению, допускам на отклонение от заданных размеров, уровню дефектности слоев и защитным свойствам не только в условиях мокрых, но и сухих процессов травления — ионного распыления и плазмохимической обработки. За период освоения и разработки резистов синтезировано и изучено большое число светочувствительных продуктов, организован промышленный выпуск негативных и позитивных резистов.

Ассортимент выпускаемых и применяемых промышленностью позитивных резистов значительно шире негативных, что обусловлено целым рядом достоинств позитивных резистов.

Во-первых, позитивные резисты обладают потенциально большей разрешающей способностью, поскольку размер молекул, от которого зависит предельное разрешение, меньше у позитивных олигомерных систем. Так, размер молекулы фенолформальдегидной смолы (наиболее крупных компонентов позитивных резистов) составляет 10^{-2} мкм, а вытянутого в длину циклизированного полиизопрена

негативного резиста — 0,5 мкм [2]. Сравнимое разрешение может быть получено на позитивных слоях в два—три раза более толстых, чем негативные [3]. Позитивные резисты также обеспечивают получение меньшего уровня дефектности и, следовательно, более высокий выход годных изделий, что особенно важно с увеличением размеров кристалла в БИС и СБИС. Проявление позитивных резистов осуществляется водными растворами, что обеспечивает лучшее разрешение. Это улучшает воспроизводимость геометрии рисунка, размеров. Негативные резисты проявляют органическими проявителями, в которых происходит набухание и искажение заподимеризованных областей.

Во-вторых, позитивные резисты менее подвержены влиянию окружающей среды, в то время как негативные склонны к окислению на воздухе (особенно при УФ экспонировании), и поэтому при экспонировании они требуют создания специальной инертной атмосферы. Кроме того, позитивные резисты допускают возможность повторных, а при необходимости даже многократных экспозиций, поскольку остающиеся после проявления области остаются светочувствительными (в отличие от негативных). Это позволяет без существенной переделки фотомаски встраивать соответствующие рисунки, вносить поправки.

Остающиеся после проявления области в позитивных слоях могут быть легко удалены в процессе промывки проявляющим раствором после повторного экспонирования при условии, если температура предшествующей травлению термообработки не выше температуры первой термообработки, предшествующей экспонированию. В противном случае происходит терморазложение светочувствительного продукта и термоструктурирование фенолформальдегидной смолы (взаимодействие между продуктами термораспада и смолой), что затрудняет удаление резиста после травления.

Позитивные резисты, проявляемые щелочными растворами, принципиально нестойки в растворах с рН, значительно большим, чем рН проявителя (в отличие от негативных резистов, которые обладают большей химической стойкостью в агрессивных средах). Однако этот недостаток позитивных резистов устраняется дополнительной модификацией проявленного рельефа [4] при термообработке перед процессом травления в парах ацилирующих веществ, в результате чего фенольные гидроксильные группы смолы, ответственные за ее растворение в щелочах, могут быть заменены на алкоксигруппы, не способные к диссоциации в щелочных растворах. В настоящее время в производстве ИС и БИС применяется ряд позитивных фоторезистов, характеристики которых приведены в таблице.

Слой фоторезистов для ИЭТ формируются методом центрифугирования в виде тонких однородных по толщине слоев. Толщина пленки фоторезиста зависит от летучести растворителя [5], содержания растворенного вещества [6, 7] и скорости вращения ротора центрифуги [8]. Выпускается резист чаще всего в виде концентрированного раствора, обеспечивающего максимально допустимую толщину пленки (не более 1,5—2 мкм). Формирование более тонких слоев достигается подбором соответствующей скорости вращения и (или) разбавлением данного резиста. В условиях формирования тонких пленок с возможно меньшим уровнем дефектности важную роль играет степень запыленности атмосферы производственного помещения, где осуществляется фотолитография, а также культура производства и содержание в резисте взвешенных частиц либо ча-

	Фоторезисты				
	ФП-617	ФП-617П	ФП-626	ФП-383	ФП-РН-7
Внешний вид	Прозрачная жидкость темного янтарно-красного цвета				
Вязкость, сСт	23,5 ± 2,5	8–15	23 ± 2,5	6,0–6,5	2,0–2,5
Содержание растворенного вещества, %	30	30	30	20–22	19–22
частиц размером 0,5 мкм электроактивных примесей, %	Отсутствуют				
Толщина фотослоя, формируемого методом центрифугирования, мкм	Не более 1 · 10 ⁻⁴				
при скорости 2500 об/мин	1,2	—	—	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,2
3500 об/мин	1,0	—	—	—	—
4500 об/мин	0,9	—	—	—	—
Тип фотослоя	Позитивный				
Спектральная чувствительность, нм	350–450 нм				
Оптимальная экспозиция при освещенности 20000 лк и времени проявления 30 с	10–35	3–10	при 40000 лк	—	—
Разрешающая способность в условиях контактной печати, мкм	500	500	500	400	400
Удельная микродефектность, см ⁻²	5	0,5	0,5	20	20
Фактор фоторастворимости в проявляющем растворе (не менее)	30	40	30	Стойкость в проявителе 3 мин	40
Устойчивость	К разбавленным кислотным средам				
		В условиях ионно-го травления	В условиях плазменного травления		

стищ, способных к выпадению в осадок при хранении растворителя [9]. В связи с этим в резистах для микроэлектроники должны отсутствовать частицы размером больше 0,5 мкм, что и определяет наименьшую допустимую толщину формируемого слоя. Резисты для прецизионных работ пропускаются через фильтр с размером пор не более 0,5 мкм. На уровень дефектности уже проявленного рельефа в резисте влияет и пористость проявленного рельефа и загрязненность вскрытых участков [10]. Поэтому компоненты резиста подвергаются отбраковке или специальной очистке. Отбраковка светочувствительных компонентов производится путем сортировки их по степени фоторазложения, которая не должна быть более 8% [11]. Превышение этой величины приводит к снижению стойкости пленки в проявителе. Пленкообразующие компоненты — фенолформальдегидные смолы — должны быть очищены от быстрорастворимых форм (фенола и т.п.) и гель-фракции, что обычно достигается путем подбора смол по скорости травления [12]. Уровень дефектности, оцениваемый интегральным критерием плотности проколов, составляет для лучших образцов не более 0,5 см⁻².

Важным требованием в полупроводниковой технологии является допустимое содержание электроактивных примесей. Современные материалы и технологическое оборудование в производстве резистов позволяет обеспечить выпуск резистов с содержа-

нием электроактивных примесей не более $1 \cdot 10^{-4} \%$. При этом имеется также возможность использования проявителей, не содержащих ионов щелочных металлов. Эффективность действия резиста во многом определяется его светочувствительностью и разницей в скоростях растворения полностью засвеченного и неэкспонированного резиста. Последний критерий — фактор фоторастворимости — характеризуется отношением скоростей, от его величины зависит степень утоньшения пленки при проявлении. Для современных резистов он составляет не менее 20. Резисты на основе о-нафтохинондиазидов являются наиболее чувствительными. Необходимая экспозиция при актиничном для них излучении (350–450 нм) составляет 0,03 Дж/см² для пленки толщиной 1 мкм [13].

Отсутствие простых и надежных методов оценки сенситометрических характеристик резиста не позволяет пока паспортизировать их по коэффициенту контрастности и пороговой чувствительности. Эти параметры определяют степень пологости стенок рельефа в условиях градиента освещенности вблизи границы свет—тень (прозрачных и непрозрачных участков), как это имеет место в реальных условиях экспонирования за счет явлений дифракции [14].

Собственная разрешающая способность резиста определяется эффективностью фотопревращения при экспонировании и размером образующихся молекул. Последние в позитивных резистах не превышают 0,02 мкм. На практике методы фотолитографии (контактная и проекционная) дают разрешение 2,0–2,5 мкм, а трудности разрешения меньших элементов особенно во всему полю пластины зависят от градиента освещенности на границе освещенных и неосвещенных участков, что связано с ограничениями, присущими оптическим системам, и от длины волны актиничного излучения.

В проекционном методе заметнее выявляются различия в разрешающей способности резистов. Более пригодными для проекционной печати являются резисты ФП-617 и ФП-626, в которых в отличие от ФП-383 и ФП-РН-7 отсутствует «лучевой разбег».

С точки зрения повышения разрешающей способности перспективно создание резистов с чувствительностью в более коротковолновой области спектра [15], что требует переоснащения установок экспонирования соответствующими осветительными устройствами и фотошаблонами.

В отличие от других фотоматериалов резисты характеризуются стойкостью к травителям, используемым при различных процессах обработки подложки: химическом травлении материала подложки в окнах, не защищенных резистом, электрохимическом травлении, физическом травлении за счет распылительного действия ускоренного потока ионов, плазмохимическом травлении в присутствии фторсодержащих реагентов, а также электрохимическом осаждении металлов и ионной имплантации.

Современные резисты устойчивы к разбавленным кислотам, кратковременно — к крепким кислотам. Негативные резисты устойчивы к щелочным растворам. Устойчивость позитивных резистов к этим растворам может быть придана соответствующей ацилирующей обработкой перед травлением. Резисты нестойки в присутствии окислителей, особенно при высокой концентрации кислот или щелочей и при повышенных температурах. Последние с успехом используются для удаления отработавшего резиста после операций травления. При травлении крепкими агрессивными реагентами, особенно в присутствии

окислителей, в том числе при повышенных температурах, как в мокрых, так и в сухих процессах обработки успешно применяются дополнительные защитные маски на основе неорганических материалов [16].

Одним из свойств фоторезистов, характеризующих качество, является их адгезия к подложкам. В настоящее время в технических условиях на фоторезисты данный параметр не оговаривается из-за отсутствия надежного прямого метода его измерения. От адгезии в заметной степени зависит и реализуемое разрешение и химическая стойкость. Качественно адгезия оценивается в процессе фотолитографии и в неудовлетворительных случаях проявляется как недопустимо большое отклонение в размерах при химическом травлении и как отслаивание фоторезиста на стадиях проявления или травления. В целом адгезия резистов зависит не только от их состава, но и от соответствующей подготовки подложки перед нанесением фотослоя. Так, хорошая адгезия большинства резистов к окисленному кремнию обеспечивается их термообработкой непосредственно перед нанесением фоторезиста [17, 18]. Лучшими по адгезии являются фоторезисты ФП-РН-7 и ФП-626. При ионно-плазменном травлении требования к адгезии менее жестки, но более важным фактором становится устойчивость фоторезистов в условиях ионного или плазменного травления. Одним из методов оценки этого параметра является измерение микропористости пленок, подвергнутых действию ионного пучка в условиях, близких к предельно допустимым. Фоторезист ФП-617 характеризуется наибольшей ионостойкостью [19]. В аналогичных условиях в фоторезисте ФП-РН-7 наблюдается до тысячи микропузырьков на 1 мм^2 , в то время как в фоторезисте ФП-617 на два—три порядка меньше.

Качество фоторезистов следует также характеризовать и воспроизводимостью свойств резистов от партии к партии и во времени. При соблюдении надлежащих условий хранения резистов вклад в воспроизводимость по свойствам вносят светочувствительный и пленкообразующий компоненты. В настоящее время уделяется существенное внимание выработке требований к компонентам резиста для обеспечения высокой воспроизводимости характеристик и оптимизации состава резистов для достижения предельно высоких результатов. Вместе с тем качество получаемого рисунка и, следовательно, воспроизводимость действия резистов в значительной степени зависят от стабильности условий их обработки. В этом отношении соблюдение всех рекомендуемых режимов обработки фоторезистов — залог успешного их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Динабург М.С. Светочувствительные диазосоединения и их применение. — М.-Л.: Химия, 1964.
2. Lounsbury J.B., Klein D.L. Limitations in Photolithographic semiconductor processing. — Electron. Pack. and Prod. 1974, N 3, p. 59.
3. Elliott D.J. Microelectronics. Photoresists processing specifics for IC manufacturing, 1974, v. 5, N 3, p. 3.
4. Мозжухин Д.Д., Глебова О.С. Получение щелочестойких защитных рельефов позитивных фоторезистов. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1975, № 7, с. 113.
5. Никольский В.Г., Кольцов Ю.И. Влияние природы растворителя на толщину и качество слоя фоторезиста. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1975, № 12, с. 60.
6. Исследование процесса пленкообразования позитивных фоторезистов методом математической статистики и планирование эксперимента/Р.А. Родионов, Д.Д. Мозжухин, Е.Н. Кудряцев, Е.Е. Чупрасова. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, № 8, с. 64.
7. Исследование разнотолщинности пленок позитивного фоторезиста, формируемого различными методами/Т.Б. Кириллова, И.И. Манько, Р.А. Родионов, Д.Д. Мозжухин. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, № 10, с. 107.
8. Meyerhofer D. Characteristics of resist films produced by spinning. — J. Appl. Phys., 1978, v. 49, N 7, p. 3993.
9. Исследование дефектности окисных слоев кремния после фотолитографических процессов с некоторыми позитивными резистами/Г.К. Селиванов, Л.П. Николаева, Г.А. Дроздова и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1977, № 2, с. 74.
10. Кольцов Ю.И. О собственной дефектности фоторезистов. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, № 5, с. 62.
11. Кольцов Ю.И., Журавлев Г.И. Определение степени фоторазложения о-нафтохинондиазидов-Заводская лаборатория, 1976, т. 42, № 4, с. 408.
12. Кольцов Ю.И., Бершова Н.В., Мозжухин Д.Д. Кинетика растворения фенолформальдегидных олигомеров в слабощелочных растворах. — Высокомолекулярные соединения, 1978, т. 20Б, № 9, с. 644.
13. Ilten D.F., Sutton R.J. Spectrophotometric determination of photoresist photosensitivity. — J. Electrochem. Soc., 1972, v. 119, N 4, p. 539.
14. Blais P.D. Edge acuity and resolution in positive type photoresist systems. — Solid State Technology, 1977, N 8, p. 600.
15. Mimura J., Ohkubo T., Takeuchi T., Sekikawa K. Deep UV photolithography. — Japan J. of Appl. Phys., 1978, v. 17, N 3, p. 541.
16. Tombs N.C., Sewell F.A. Silicon oxide as an etching mask for silicon nitride. — J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, N 6 p. 101.
17. Исследование адгезионных свойств позитивных фоторезистов/Р.А. Родионов, В.Г. Никольский, Д.Д. Мозжухин и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1975, № 10, с. 73.
18. Mittal K.L. Factors affecting adhesion of lithographic materials. — Solid State Techn., 1979, N 5, p. 89.
19. Белов Н.И., Мозжухин Д.Д., Рубцов И.Н. Позитивный фоторезист ФП-617. — Электронная промышленность, 1975, вып. 8, с. 65.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049.77.002:776

Б. Г. Грибов, Д. Д. Мозжухин,
Г. К. Селиванов, В. А. Федоров

ЭЛЕКТРОРЕЗИСТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ

Разработаны специальные электрочувствительные резисты со свойствами, удовлетворяющими одной из конкретных технологических областей их применения в микроэлектронике. Показано, что физико-химические свойства полимерных материалов накладывают определенные ограничения на стремление одновременного улучшения чувствительности, разрешающей способности и термостойкости.

Метод электролитографии приобрел достаточно широкое распространение в электронной технике, в первую очередь благодаря высокой раз-

решающей способности. Эффекты дифракции, ограничивающие разрешающую способность в оптическом и субоптическом диапазонах и связанные с большой длиной волны экспонирующего излучения ($\lambda = 350\text{--}400$ нм), в электронолитографии пренебрежимо малы. Практические возможности электронолитографии оцениваются размерами элементов микросхем $0,2\text{--}0,3$ мкм. Другим преимуществом электронолитографии является большая глубина резкости передаваемого изображения. Поэтому практически не происходит искажения рисунка микросхемы при увеличении глубины рельефа многослойных структур и неплоскостности поверхности пластин. Применение ЭВМ для непосредственного управления электронным лучом позволяет легко перестраивать и корректировать программу экспонирования.

В настоящее время наметились три основные области применения электронолитографии: в технологии производства эталонных фотошаблонов и промежуточных фотооригиналов (ПФО) с размерами элементов более 2 мкм; в изготовлении БИС с размерами элементов менее 1 мкм путем непосредственной микрогравировки кремния; в производстве высокоточных шаблонов для рентгено- и фотолитографии глубокого ультрафиолета [1].

Несмотря на относительно высокую стоимость оборудования, сканирующая электронолитография оказывается экономически выгодной при изготовлении эталонных фотошаблонов для фотолитографии благодаря высокому уровню надежности получаемых электронолитографических систем. Кроме того, электронолитография уже значительно вытеснила фотошамп при производстве ПФО. Применение сканирующих систем электронолитографии для прямого экспонирования кремниевых пластин в настоящее время несколько сдерживается высокой стоимостью оборудования, но быстрое развитие в этой области приборостроения открывает для электронолитографии широкие перспективы.

Электронолитография в настоящее время является единственным методом изготовления прецизионных шаблонов для литографий рентгеновского и глубокого ультрафиолетового излучений.

Наряду с совершенствованием электронолитографического оборудования и соответствующей технологии важнейшей проблемой современной микроэлектроники является разработка специальных радиационно-чувствительных материалов — электронорезистов. Электронорезисты представляют собой композиции электроночувствительных полимеров в органических растворителях, которые при нанесении на полупроводниковую подложку образуют пленку толщиной $0,3\text{--}1,0$ мкм. После экспонирования пучком электронов и проявления

в слое резиста формируется позитивное или негативное изображение (в зависимости от типа резиста), служащее в дальнейшем маской при травлении.

Все требования к электронорезистам исходят из необходимости получения высококачественного изображения при высокой производительности труда и сводятся к следующему:

- высокая чувствительность к экспонирующим электронам ($1 \div 5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см²);
- высокая разрешающая способность (возможность воспроизведения элементов ИС размером до $0,2\text{--}0,3$ мкм);
- низкая микродефектность пленки резиста (до $0,1$ см⁻²);
- хорошая адгезия к полупроводниковым материалам;
- высокая термическая, плазмохимическая и химическая стойкость в процессах, связанных с микрогравировкой полупроводниковых слоев.

Характеристики электронорезистов и методы их определения. Чувствительность электронорезиста может быть определена по характеристической кривой (рис. 1). За чувствительность позитивного резиста принимается доза D_0 , при которой облученные участки проявляются на полную глубину слоя, а на неэкспонированных сохраняется более 90% исходной толщины пленки. Чувствительность негативного резиста обычно определяется дозой $D_{0,5}$, при которой на экспонированных участках остается около половины исходной толщины пленки.

Важной характеристикой электронорезиста является его контраст (Γ), определяемый как тангенс угла наклона характеристической кривой к оси абсцисс:

$$\Gamma = [1g(D_0/D_i)]^{-1},$$

где D_i — точка, соответствующая началу проявления позитивного резиста или точка, соответствующая началу формирования нерастворимой сшитой пленки для негативного резиста.

Контраст характеризует скорость протекания радиационно-химического превращения полимера (деструкции — для позитивного, и сшивки —

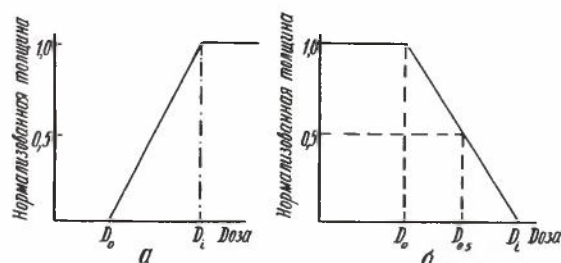


Рис. 1. Характеристические кривые для позитивного (а) и негативного (б) электронорезистов

для негативного); он непосредственно связан с разрешающей способностью резиста. Считается, что резисты с контрастом менее 1 мало технологичны, так как обладают низкой разрешающей способностью.

Разрешающая способность резиста может измеряться двумя способами: по числу пар линий проявленного изображения на единицу длины (лин/мм), как это принято в оптике, и по наименьшей ширине отдельной изолированной линии (мкм). Определение разрешающей способности по первому способу приводит к искажению истинной разрешающей способности резиста из-за эффекта близости соседних линий, что связано с причинами, по большей части не зависящими от резиста (энергия электронов, материал подложки и т.д.). Второй метод в большей степени отражает свойства резиста, хотя и в этом случае существуют эффекты, искажающие этот параметр. Показано, что между диаметром пучка экспонирующих электронов и шириной воспроизводимой в резисте линии существует определенная взаимосвязь. Зависимость чувствительности и разрешающей способности от энергии электронов для некоторых резистов приведена на рис. 2 и 3.

При определении микродефектности для электронорезистов используются те же методики контроля, что и для фоторезистов. Прямой метод определения адгезии в настоящее время нет, и поэтому для оценки этого параметра обычно используется величина ухода размеров воспроизводимого рисунка при травлении.

Плазмостойкость электронорезистов наиболее достоверно может быть оценена по соотношению скоростей травления резиста и подложки в заданном технологическом режиме.

Связь свойств полимеров с характеристиками электронорезистов. Правильный учет взаимосвязи физико-химических свойств полимерной основы и литографических параметров резистов позволяет более успешно подходить к выбору материалов для электронолитографии. Под действием излучений высоких энергий (электронов) полимерная основа позитивного резиста подвергается деструкции, а негативного — межмолекулярной сшивке. Деструктурированные участки позитивного резиста имеют повышенную растворимость в проявителе по сравнению с неэкспонированными, а у негативных резистов — наоборот, на чем и основан процесс проявления.

Основные параметры электронорезистов, в частности, чувствительность, определяются природой полимеров, их строением, характером химических связей.

За чувствительность электронорезиста часто принимают минимальную дозу радиации, необходимую для получения определенной толщины резиста,

оставшейся после проявления [1, 2], которая в свою очередь зависит от соотношения скоростей растворения S_R экспонированных S^* и неэкспонированных S участков:

$$S_R = S/S^* = (\bar{M}_w/\bar{M}_{w*})^{\alpha_s},$$

где $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_{w*}$ — среднемассовые молекулярные массы необлученного и облученного участков полимера, α_s — параметр проявителя.

Для позитивных резистов как правило S_R не более 1:10, для негативных — около 2:1.

Исследование влияния молекулярно-массового распределения (ММР) полимерной основы электронорезистов на их чувствительность и разрешающую способность показало, что эти параметры могут быть улучшены при снижении полидисперсности полимера. Кроме того, широкая полидисперсность исходного материала часто обуславливает рост микродефектности маскирующей пленки резиста, особенно в случае, когда кривые ММР полимера на облученных и необлученных участках значительно перекрываются.

Важной физико-химической характеристикой полимера является температура его стеклования T_g . Резисты с низким значением T_g могут быть подвержены явлению хладотекучести, т.е. искажению контуров проявленного изображения, они не стойки в высокотемпературных процессах и имеют повышенную микродефектность, вызываемую растворением при проявлении низкомолекулярных фракций на участках, не подлежащих растворению.

Позитивные электронорезисты. Основным классом позитивных электронорезистов являются по-



Рис. 2. Зависимость чувствительности некоторых позитивных электронорезистов от ускоряющего напряжения в установке экспонирования

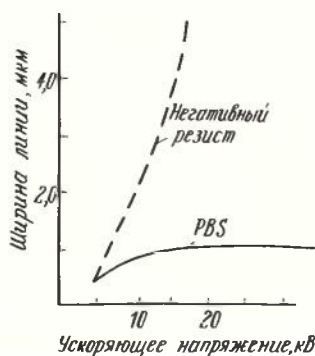
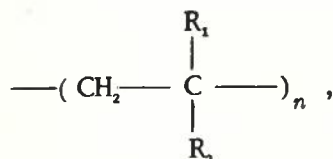


Рис. 3. Зависимость разрешающей способности некоторых электронорезистов от ускоряющего напряжения

лимеры — производные полиметилметакрилата (РММА) общей формулы:



где R_1 и R_2 — алифатические либо ароматические заместители (для РММА: $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{COOCH}_3$).

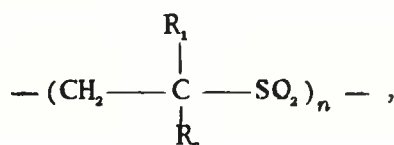
РММА зарекомендовал себя как резист, обладающий высокой разрешающей способностью и

прекрасными пленкообразующими и маскирующими свойствами. Однако чувствительность его недостаточно высока. Причина низкой чувствительности — небольшой радиационно-химический выход деструкции G_s , равный 1,3–1,7.

Путем замещения α -метильной группы R_1 или эфирной группы R_2 можно модифицировать РММА и повысить значение его G_s . При этом в ряде случаев чувствительность электронорезистов возрастет почти на порядок (табл. 1), но ухудшаются другие его параметры — разрешающая способность и термостойкость [2–11]. Повысить чувствительность РММА удалось также благодаря увеличению поглощенной резистом энергии облучения, которое наблюдается при введении в состав полимера атомов тяжелых металлов [11].

Особую группу производных РММА составляют позитивные резисты, имеющие в своем составе структурные единицы, способные к сшивке [12–14], которые при термообработке пленки образуют более или менее прочные межмолекулярные связи, противостоящие действию проявителя [10, 15]. При экспонировании таких резистов происходит деструкция как основной цепи полимера, так и образованных при термообработке связей, и резист на облученных участках снова становится растворимым. Достоинством данных резистов является более высокая устойчивость к высокотемпературным процессам.

К другому хорошо изученному классу позитивных электронорезистов относятся полиолефинсульфоны — сополимеры двуокиси серы с олефинами общей формулы:



где $R_1 = -\text{H}$ или $-\text{CH}_3$, R_2 — алифатический или ароматический заместитель.

Большим преимуществом полимеров данного класса является экстремально высокий для позитивных материалов радиационно-химический выход деструкции, равный 10–12, который в несколько раз выше, чем для производных РММА. По чувствительности алифатические полисульфоны более чем на порядок превосходят РММА (см. табл. 1).

Негативные электронорезисты. Негативные электронорезисты более чувствительны, чем позитивные, хотя обладают меньшей разрешающей способностью (табл. 2). Наиболее важное значение среди негативных электроночувствительных материалов имеют сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) с соединениями винилового и акрилового рядов, радиационно-химический выход G_s которых

Таблица 1
Характеристики позитивных электронорезистов

Название резиста	Чувствительность, Кл/см ²	Ускоряющее напряжение, кВ	Толщина, оставшаяся после проявления пленки, мкм	Разрешающая способность, мкм	Характеристики полимеров			Источники
					$\eta \cdot 10^{-3}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	G_s	
Полиметилметакрилат (РММА)	$5 \cdot 10^{-4}$	10	100	0,2–0,3	—	105	1,3	[2]
Сополимер метилметакрилата (ММА) с изобутиленом	$4 \cdot 10^{-4}$	15	80	1,25	116	47	5,4(18)	[3]
Полиметилизопропенилкетон	$2 \cdot 10^{-4}$	5	80	0,8	—	—	—	[4]
Сополимер ММА с метилизопропенилкетон	$7 \cdot 10^{-4}$	5	85	0,6	—	—	—	[4]
Полигексафторбутилметакрилат (F6BM)	$4 \cdot 10^{-4}$	20	—	—	—	50	—	[5]
Полиметакрилонитрил (РМАН)	$2 \cdot 10^{-4}$	10	100	1,0	1330	117	3,3	[6]
Сополимер ММА с метил- α -цианоакрилатом	$8 \cdot 10^{-4}$	25	65	—	568	—	—	[7]
Сополимер α -цианоэтилакрилата с α -амидоэтилакрилатом (FMR E-101)	$2 \cdot 10^{-4}$	20	75	0,5	150	125	—	[8]
Полиметил- α -хлоракрилат (РМСА)	$5 \cdot 10^{-4}$	10	90	0,5	125	—	5,8	[9]
Сополимер ММА с метакриловой кислотой — сополимер ММА с хлорангидридом метакриловой кислоты	$1 \cdot 10^{-4}$	10	90	—	—	—	—	[10]
Сополимер ММА с метакриловой кислотой	$1 \cdot 10^{-4}$	20	100	0,3	—	140	—	[15]
Сополимер ММА с солью Рв метакриловой кислоты	$3 \cdot 10^{-4}$	20	100	0,5	200	160	—	[11]
Полибутадиенсульфон (PBS)	$8 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	5	100	0,8	1000	—	12	[21]
Полистиролсульфон (PSS)	10^{-4}	5	100	—	—	до 250	—	[21]
ЭРП-1	$5 \cdot 10^{-4}$	10	100	0,5	—	—	—	—
ЭРП-4	$5 \cdot 10^{-4}$	10	100	1,0	—	—	—	—
ЭРП-7	$1 \cdot 10^{-4}$	10	100	1,0	—	—	—	—

в 30–100 раз выше, чем значение G_s у полимеров позитивного типа [16–19].

Для негативных материалов, как и для позитивных, очень важное значение имеет оптимизация характеристик ММР, что позволяет в определенных пределах увеличить как чувствительность, так и разрешающую способность резиста [20].

При введении в полимеры радиационно-стойких сомономеров, таких, как стирол, фенилакрилат и другие [12, 13, 17], удалось повысить термическую и плазмохимическую устойчивость негативных резисторов, но при этом чувствительность резистов снижается.

Другим основным классом негативных электронорезистов являются сополимеры и различные производные бутадиена и изопрена [14]. По чувствительности они не уступают сополимерам ГМА, но по контрасту и разрешающей способности значительно хуже.

Таблица 2

Характеристики негативных электронорезистов

Название резиста	Чувствительность, Кл/см ²	Ускоряющее напряжение, кВ	Толщина, оставшаяся после проявления пленки, %	Контраст, $\Gamma_{\text{конт}}$	Разрешающая способность, мкм	Характеристики полимера		Источник
						$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	
Полиглицидилметакрилат	$4 \cdot 10^{-7}$	15	50	2,0	0,5	125	—	[11]
Сополимер ГМА с этилакрилатом (COP)	$4 \cdot 10^{-7}$	10	50	1,0	1,0	160	34	[17]
Сополимер ГМА со стиролом	$8 \cdot 10^{-8}$	10	50	1,4	—	49	90	[17]
Сополимер глицидилакрилата со стиролом	$5 \cdot 10^{-8}$	10	50	1,1	—	57	53	[17]
Полистирол (PS)	$1 \cdot 10^{-8}$	15	50	—	1,0	1460	—	[12]
Полихлорметилстирол (CMS)	$4 \cdot 10^{-7}$	—	—	1,4	0,2	—	—	[13]
Полибутадиен (PB)	$2 \cdot 10^{-7}$	20	50	0,8	—	—	—	[14]
Эпоксидированный полибутадиен (EPB)	$5 \cdot 10^{-8}$	20	50	0,4	—	—	—	[14]
Сополимер бутадиена со стиролом	$2 \cdot 10^{-8}$	20	50	1,8	—	—	—	[14]
Полиметилциклолуксан (PMCS)	$2 \cdot 10^{-8}$	20	50	1,9	—	—	—	[14]
Поливинилциклолуксан (PVCS)	$7 \cdot 10^{-7}$	20	50	0,5	—	—	—	[14]
Сополимер октадецилинилового эфира с аллиловым эфиром малеиновой кислоты (VL-100)	10^{-7}	9	—	—	—	—	—	[18]
Сополимер метилметакрилата с монометилмалеином (SEL-N)	$8 \cdot 10^{-7}$	—	50	1,8	0,3	—	—	[19]
ЭРН-20	$5 \cdot 10^{-8}$	10	50	—	1,0–1,5	—	—	—
ЭРН-16	$1 \cdot 10^{-7}$	10	50	—	2,0–3,0	—	—	—

Хорошо известны негативные электронорезисты на основе кремнийорганических соединений [14], а также сополимеров сложного строения с разветвленными боковыми цепями, содержащими винильные и эпоксидные группировки [18, 19]. Однако их применение более ограничено, чем резистов двух вышеуказанных классов.

Применение электронорезистов в технологических процессах. В настоящее время в связи с отсутствием универсального электронорезиста разрабатываются резисты со свойствами, удовлетворяющими одной из конкретных технологических областей их применения в микроэлектронике.

В технологии изготовления прецизионных фотомасок методом электролитографии широко используются позитивный электронорезист полибутенсульфон (PBS) и негативный — сополимер этилакрилата с глицидилметакрилатом (COP) [17]. Высокая чувствительность этих резистов делает процесс достаточно производительным и экономически выгодным. Разрешающая способность COP и PBS позволяет воспроизводить на шаблоне элементы с размерами до 1,5–2,0 мкм.

Внедрению PBS в технологию непосредственного изготовления кремниевых ИС препятствует его слабая плазмостойкость [21]. Однако путем тщательного подбора режимов плазмохимического травления (ПХТ) через маску PBS удалось протравить слои Si_3N_4 и поликристаллического кремния [22]. Показано, что стойкость PBS сильно зависит от температуры процесса ПХТ, в то же время такие резисты, как PMMA и COP, менее чувствительны к ней.

На основе резистов COP и PBS и методов жидкостного и сухого травления изготовлены низкочастотные микроволновые биполярные транзисторы и n -канальные МОП-схемы 4-килобитной памяти.

Однако для кремниевой технологии наиболее широко используемыми электронорезистами являются PMMA и его производные, так как они обладают высокой разрешающей способностью. На PMMA получены линии в $2,5 \cdot 10^{-2}$ и даже $8 \cdot 10^{-3}$ мкм. Предложены различные технологические способы повышения чувствительности PMMA. Один из них заключается в том, что при многократном покрытии подложки несколькими слоями PMMA с разными молекулярными массами образуется структура высокочувствительного резиста. Например, двухслойная система, в которой нижний слой PMMA имеет молекулярную массу 82 тыс., а верхний — 750 тыс. (рис. 4). При проявлении такой системы в метилизобутилкетоне происходит довольно сильное уменьшение толщины верхнего слоя, а нижний слой оказывается полностью нетронутым на неэкспонированных участках и служит отличной маской при травлении. Чувствительность такой системы достигает $7 \cdot 10^{-6}$ Кл/см².

В более усовершенствованном способе использовалась система из двух слоев разных резистов. Для каждого подобран проявитель, применение которого исключает проявление другого слоя, что обеспечивает бездефектность маскирующего слоя, при этом достигнута чувствительность $5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см².

Еще один способ повышения чувствительности РММА, содержащего около 1% метакриловой кислоты, основан на различной способности экспонированных и неэкспонированных слоев к набуханию в соответствующем проявителе. Набухшие участки удаляются при разбрызгивании органического не-растворителя на поверхность пленки резиста. Получена чувствительность $5 \cdot 10^{-6}$ Кл/см².

Одной из проблем современной технологии является стойкость резистивных материалов в режимах плазмохимического травления полупроводниковых подложек. Плазмо- и ионно-химические способы травления имеют существенные преимущества перед жидкостными, особенно при воспроизводстве элементов субмикронных размеров. Кроме того, к полимерным материалам предъявляются требования повышенной термоустойчивости в процессах "взрывной металлизации".

При изготовлении ИС методом электронной литографии с использованием ПХТ или "взрывной" металлизации необходимо учитывать следующие особенности свойств электронорезистов:

- негативные электронорезисты обладают более высокой плазмохимической стойкостью, чем позитивные, что может быть объяснено наличием сшитой трехмерной структуры негативных материалов;

- наиболее плазмостойкими материалами являются полимеры, макромолекулы которых содержат в основной или боковой цепи радиационно- и термостойкие группировки (ароматические, циануратные и т.д.). Относительное содержание таких групп определяет плазмо- и термоустойчивость электроночувствительных материалов;

- плазмоустойчивость органических резистов в основном будет определяться наличием или отсутствием следов кислорода при ПХТ, так как скорости удаления полимерных материалов в кислородной плазме в 5–10 раз выше, чем в чистой галогенсодержащей;

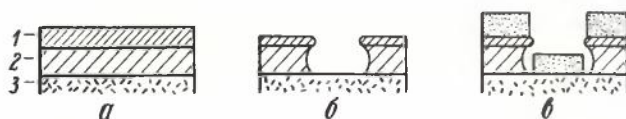


Рис. 4. Схема процесса "взрывной" металлизации с применением двухслойного электронорезиста РММА: а — нанесение резиста; б — профиль резиста после проявления; в — осаждение алюминия; 1 — РММА с $\bar{M}_w = 750\,000$, 2 — РММА с $\bar{M}_w = 82\,000$; 3 — подложка

- стойкость резистов также зависит от температуры травящей плазмы [22].

Интересны возможности использования электронорезистов в процессах сухой литографии (фоторезисты в такой технологии не применяются из-за незначительной разницы в физических свойствах экспонированных и неэкспонированных участков).

Известен вакуумно-термический способ проявления алифатических полисульфонов, но использовать проявленное изображение как маску при последующих ПХТ не удастся из-за слабой плазмостойкости алифатических полиолефинсульфонов. Однако в работе [23] показана возможность вакуумно-термического проявления РММА, так как он более стоек при ПХТ, чем полисульфоны. Хотя нанесение РММА все еще остается традиционным жидкостным, он более перспективен для сухих процессов.

Осуществление полностью замкнутого цикла сухой электронолитографии возможно с помощью олигомерных кремнийорганических соединений, например октавинилсилсесквиоксана [24]. Пленка негативного резиста наносится методом сублимации при температурах 150–220°C, затем экспонируется, после чего проявляется в вакууме при тех же температурах. Оставшиеся на подложке сшитые участки пленки служат маской при последующем травлении, либо могут быть превращены в SiO₂ при высокотемпературной обработке.

Проблема микродефектности электронорезистов — одна из основных в микролитографии, но литературных данных по этому вопросу немного. Усиленное внимание обращается на условия фильтрации и соблюдение особой чистоты при использовании электронорезистов для снижения плотности микропроколов в пленке.

Взаимосвязь характеристик электронорезистов. Многочисленные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что между отдельными характеристиками электронорезистов существует определенная взаимосвязь. Так, увеличение чувствительности позитивных электронорезистов влечет за собой соответствующее снижение разрешающей способности. Для негативных резистов аналогичная корреляция наблюдается между чувствительностью и контрастом электронорезистов. Вероятно, такая взаимосвязь, обусловленная физическими ограничениями радиационно-чувствительных полимеров, будет служить ограничением при стремлении улучшить одновременно и чувствительность и разрешающую способность электронорезистов.

Результаты использования электронорезистов в плазмохимических процессах позволили выявить

еще одну закономерность. Так, введение радиационно-стойких групп для повышения плазмоустойчивости полимеров снизило электронную чувствительность соответствующих резистов и, наоборот, стремление увеличить чувствительность резистов сталкивается с уменьшением их стойкости в процессах ПХТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang T.H.P., Hatzakis M., Wilson A.D., Broers A.N. — Пер. журн. США "Electronics", 1977, N 10, p. 89.
2. Hatzakis M. — J. Electrochem. Soc., 1968, v. 116, N 12, p. 1033.
3. Gipstein E. — J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, N 7, p. 1105.
4. Levin A.W., Kaplan M. — Polym. Eng. and Sci., 1974, v. 14, N 7, p. 518.
5. Kakuchi M., Sugawara S., Murase K. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 124, N 10, p. 1648.
6. Helbert J.N., Cook C.F., Chen C.J. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, N 4, p. 694.
7. Пат. 4011351 (США).
8. Matsuda S., Tsuchiya S. — Internat. Conf. on Microlithography, Paris, 1977, June, p. 277.
9. Helbert J.N., Cook C.F. Poindexter. — J. Electrochem. Soc., 1977, v. 134, N 1, p. 158.
10. Пат. 3981985 (США).
11. Пат. 4156745 (США).
12. Lai J.H., Shepherd L.T. — J. Electrochem. Soc., 1979, v. 126, N 4, p. 696.
13. Денси Дзайре, 1979, т. 18, № 1, с. 17.
14. Atoda N., Kawakatsu H. — J. Electrochem. Soc., 1976, v. 123, N 10, p. 1519.
15. Балашова Н.Г., Селиванов Г.К., Мозжухин Д.Д. и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, № 10, с. 61.
16. Taniguchi J., Hatano J. — Japan J. Appl. Phys., 1979, v. 18, N 16, p. 1143.
17. Thompson L.F., Stillwagon L.E., Doerries E.M., — J. Vac. Sci. Technol., 1978, v. 15, N 3, p. 938.
18. Cole M.S., Skelly D.W. — IEEE Transact. on Elect. Devices, 1975, v. 22, N 7, p. 417.
19. Денси Дзайре, 1979, т. 18, № 10, с. 70.
20. Thompson L.F., Feit E.D., Heidenreich R.D. — Polym. Eng. and Sci., 1974, v. 14, N 7, p. 529.
21. Bowden M.J., Thompson L.F. — J. Electrochem. Soc., 1974, v. 121, N 12, p. 1620.
22. Jinno K. — Japan J. Appl. Phys., 1978, v. 17, N 7, p. 1283.
23. Вилесова Б.А., Иноземцев С.А., Кораблин А.С. — Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы, 1976, вып. 2, с. 42.
24. Мшенская Т.А., Басихин Ю.В., Родионов П.П. и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1979, вып. 7, с. 69.

УДК 621.3.049.77.002:776

Б.Г. Анохин, Л.Г. Бобрикова, Е.Е. Качурина,
А.В. Кошкин, В.И. Мякиненков, Н.А. Старшинина

МАСКИРУЮЩИЕ СЛОИ ДЛЯ ФОТОШАБЛОНОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛЬНОГО МОЛИБДЕНА

Пленки молибдена обладают необходимыми свойствами для использования их в качестве маскирующих покрытий фотошаблонов. Карбонильный метод получения таких пленок перспективен с точки зрения упрощения аппаратного оформления, повышения производительности процесса, а также улучшения качества покрытий и воспроизводимости их параметров.

В производстве изделий микроэлектроники наряду с железистоокисными получили распространение фотошаблоны на основе чистых металлов, в том числе молибдена, которые за счет меньшей толщины маскирующего покрытия и высокой оптической плотности в видимой области спектра в ряде случаев более предпочтительны [1, 2]. Применяемые для их получения методы термического и ионно-плазменного напыления не обеспечивают требуемой технологичности изготовления и воспроизводимости параметров, что является основным препятствием к широкому внедрению молибденовых фотошаблонов.

Более перспективным является метод газовой фазной осаждения с использованием карбонильных соединений. Процесс нанесения пленок молибдена этим методом проводился на высокопроизводительной установке "Время", предназначенной для низкотемпературного пиролиза карбониллов [3]. В качестве подложек использовались пластины из стекла размером 76×76 мм, которые для улучшения адгезии перед процессом нанесения отжигались в течение 5 мин при температуре 350°C. Процесс осаждения пленок проводился в атмосфере водорода и начинался с момента подачи паров карбонила в зону реакции. Температура подложек равнялась 320°C, в испарителе — 60°C. При скорости потока водорода через испаритель 300 л/ч, в реакторе 1500–1900 л/ч скорость роста пленки достигла 0,03 мкм/мин. После выдержки подложек в течение 5 мин при пониженной температуре (для предотвращения ухудшения адгезии) и охлаждения до комнатной температуры, которое проводилось в потоке водорода, плотность проколов в однослойных покрытиях толщиной 0,1 мкм достигала 5–15 см⁻². Наблюдались крупные одиночные проколы размером более 10 мкм и скопления мелких проколов (менее 10 мкм) — до нескольких десятков в группе. С целью уменьшения числа проколов

казалось целесообразным использование двух-ступенчатого осаждения покрытия. Для этого после одного цикла нанесения прекращалась подача карбонила, и пластины охлаждались без разгерметизации реактора. Затем цикл нанесения повторялся в указанном выше режиме. При этом плотность проколов существенно снизилась (до $1-3 \text{ см}^{-2}$) и произошло некоторое перераспределение их по размерам.

Спектральные характеристики покрытий измеряли на денситометре ТД-100А и спектрофотометре СФ-18, снабженном в случае измерения коэффициента отражения специальной приставкой. Результаты измерения оптической плотности D пленок молибдена вблизи $\lambda \approx 490 \text{ нм}$ приведены на рисунке. Для сравнения даны результаты измерений традиционных пленок хрома и окиси железа. Видно, что при одинаковой толщине слои молибдена обладают большей оптической плотностью.

В исследованном диапазоне $\lambda = 0,4 + 0,6 \text{ мкм}$ оптическая плотность слоев молибдена толщиной $0,05 \text{ мкм}$ слабо зависит от длины волны. Коэффициент отражения этих пленок на $8-12\%$ меньше, чем пленок хрома, полученных ионно-плазменным напылением.

Для оценки механической прочности пленок использовали методику процарапывания пленки при фиксированной нагрузке с определением момента разрушения под микроскопом [4], а также метод "истирания" пленки посредством возвратно-поступательного движения резца [5]. Результаты механических испытаний, приведенные ниже, показывают, что карбонильные пленки молибдена противостоят процарапыванию и истиранию не хуже традиционных маскирующих покрытий:

	Fe_2O_3	Mo
Число циклов резца, вызывающее "стирание" слоя при нагрузке 35 г ...	80–120; 100–150	120–150
Минимальная нагрузка на иглу, вызывающая процарапывание слоя, г ...	200	250



Для изготовления фотошаблонов с молибденовым покрытием использовали фоторезисты ФП-617. После контактного экспонирования и проявления в щелочном растворе пластины обрабатывались в травителе следующего состава (в мл): кислота уксусная — 3, кислота ортофосфорная — 15, кислота азотная — 7, вода деионизованная — 25. Время травления пленки молибдена 30–50 с.

В большинстве случаев адгезия фоторезиста к слоям молибдена и качество изображения хорошее, уход размеров даже при трехкратной передержке в травителе не превышает $\pm(0,1-0,2) \text{ мкм}$, дефекты фотошаблонов в виде невытравленных точек и локальных подтравов отсутствуют.

В целом, пленки карбонильного молибдена обеспечивают изготовление пластин для прецизионных фотошаблонов. Для таких пластин характерны высокая оптическая плотность, отсутствие невытравленных точек и локальных подтравов, равномерное травление как для однослойных, так и для двухслойных покрытий.

Качество заготовок и фотошаблонов в значительной мере зависит от подготовки стеклянных пластин, режимов осаждения молибдена, подбора травителя.

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность применения газофазного осаждения для получения маскирующих покрытий фотошаблонов. Как при использовании железистых окисных, так и при использовании молибденовых покрытий метод позволяет не только улучшить качество покрытий и воспроизводимость их параметров, но и существенно упростить аппаратуру и повысить производительность процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- Обзоры по электронной технике: Свойства маскирующих пленок в производстве фотошаблонов/ И.Н. Рубцов, А.Е. Лихтман, Г.И. Сапегин. — М., 1975. Вып. 4(286).
- Получение маскирующих слоев молибдена и фотошаблонов на их основе/ Е.И. Архипов, А.М. Баширов, Г.В. Уженкова, Л.Я. Утешева — Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, 1979, вып. 4 (130), с. 114–117.
- Высокопроизводительная установка "Время" для нанесения тонких пленок тугоплавких металлов/ Б.Г. Анохин, А.П. Бройтман, Е.Е. Качурина, А.М. Кукушкин, И.Г. Москаленко — Электронная промышленность, 1980, вып. 1, с. 51–53.
- Anderholm K.A., Goodman R.E. Making waves measures thin film adhesion. — Circuits Manufacturing, 1972, vol. 12, N 6, p. 27.
- Szupillo R.E. Chromium masks. — Solid state Technology, 1969, vol. 12, N 7, p. 49–53.

Статья поступила 4 апреля 1980 г.

УДК 621.3.049.77.002.2:621.793

В.Е. Бейден, Б.Г. Грибов,
Р.А. Родионов, В.Н. Тихонов

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАСКИРУЮЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ХРОМА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Определение условий формирования и принципов технической реализации методов вакуумного нанесения тонких пленок позволило получить качественные маскирующие покрытия на основе хрома и его соединений. Сравнением химических свойств различных маскирующих покрытий (хрома, механической смеси хрома с его окислами или нитридами, двухслойной тонкопленочной системы хром — окись хрома) установлены технологичность и хорошие эксплуатационные характеристики тонкопленочной системы хром — окись хрома, применяемой в производстве прецизионных фотошаблонов.

В настоящее время фотошаблон остается основным рабочим инструментом в производстве полупроводниковых приборов, интегральных схем и других изделий электронной техники. Возможность реализации микронных и субмикронных размеров элементов микроизображений с применением низкоотражающих ($R < 5\%$) маскирующих покрытий фотошаблонов расширяет их дальнейшее использование [1]. Совмещенная схема производства фотошаблонов методом электронно-лучевого и оптического переноса микроизображений позволяет улучшить экономическую эффективность их изготовления, увеличить выход годных фотошаблонов для БИС [2].

К свойствам маскирующего слоя, определяющим параметры и качество фотошаблонов, относятся: дефектность, коэффициент отражения, удельная оптическая плотность, особенности химического или сухого травления, стойкость к механическим, температурным и химическим воздействиям.

Метод вакуумной металлизации является основным для формирования маскирующих покрытий фотошаблонов на основе хрома. Опыт производства хромированных заготовок для фотошаблонов показал, что применение паромасляных систем откачки ($0,13 \cdot 10^{-3}$ Па) обеспечивает получение качественных маскирующих покрытий. Обязательным условием эксплуатации вакуумных установок является выполнение условий вакуумной гигиены (влажность 40%, загрязненность 2—3 частицы размером менее 0,5 мкм в 1 л воздуха). При этом вакуумная и механическая части установок обычно вынесены за пределы чистой комнаты. Загрузка и выгрузка заготовок для фотошаблонов производится с помощью дополнительных пылезащитных боксов, обеспечивающих практическое отсутствие пылинок указанных размеров. Разгерметизация вакуумной камеры осуществляется путем напуска атмосферного обеспыленного воздуха. Для защиты стенок вакуумной камеры используется алюминиевая фольга. Необходимо также периодически очищать подложкодержатель и проводить профилактическое обеспыливание поверхности стенок камеры и оснастки.

Маскирующие покрытия фотошаблонов на основе хрома формируются преимущественно методами термического испарения и ионного распыления. Эти методы характеризуются интенсивной десорбцией растворенных или адсорбированных газов из навески, мишени и оснастки в результате их разогрева или плазменного воздействия. Остаточная атмосфера вакуумной камеры и десорбированные газы могут явиться причиной образования макрочастиц на поверхности хромовой навески вследствие окисления и карбидизации её локальных участков. Во время процесса испарения часть этих макрочастиц в результате механического разрушения навески переносится потоком пара на подложку. Их внедрение в пленку приводит к росту числа проколов, ухудшению её качества. Часть макрочастиц, оставшаяся на навеске, может экранировать поверхность хрома, тем самым изменяя скорость испарения в течение технологического цикла.

С точки зрения исключения рассмотренных явлений наиболее приемлемыми являются способ резистивного испарения из «оптически плотного» испарителя и способ, приближенный к условиям «взрывного испарения».

В «оптически плотном» испарителе имеется возможность многократного реиспарения на стенках испарителя. Ликвидация непосредственного теплового контакта навески хрома с поверхностью испарителя с помощью теплоизоляционных прокладок и применение объемно-плавленной навески хрома позволяют стабилизировать скорость испарения хрома, снизить десорбцию газов, исключить прямое попадание макрочастиц в пленку.

В способе резистивного испарения, приближенного к условиям «взрывного испарения», поверхностные явления на навеске хрома не являются опасными. Скорость испарения задается подачей гранул мельчайшего порошка хрома на высокотемпературную поверхность испарителя.

При использовании указанных методов испарения достигается среднестатистическая плотность дефектов хромированных фотошаблонных заготовок менее $0,01 \text{ см}^{-2}$.

Метод ионного распыления менее критичен к уровню десорбированных газов и поверхностным явлениям на мишени. Но для достижения наилучших технологических результатов необходимо использование мишеней больших площадей. Так, в конструкции триодного катодного распыления рабочая площадь мишени должна быть около 300 см^2 . При условии равномерной плотности ионного тока по площади мишени и равномерности ее охлаждения удастся устранить нежелательные поверхностные явления. Выполнение этих условий очень важно при использовании метода реактивного катодного распыления.

Описанные технические решения позволили разработать качественные процессы реактивного термического испарения и ионного распыления хрома в атмосфере, содержащей азот и кислород. С помощью реактивного распыления можно формировать пленки с компенсированными внутренними напряжениями, улучшить адгезию пленок. Низкоотражающие маскирующие покрытия на основе хрома и окислов хрома имели коэффициент отражения менее 5%. Дальнейшее совершенствование промышленной технологии низкоотражающих заготовок для фотошаблонов связано с разработкой качественных контрольно-измерительных устройств, позволяющих оперативно управлять процессом формирования маскирующих покрытий.

На рис.1 представлена зависимость оптической

плотности D от толщины пленок хрома. Пленки, полученные методами резистивного испарения, ионного и реактивного распыления, различаются содержанием реактивных примесей в их объеме. На это указывает увеличение удельного сопротивления пленок хрома, которое составляет для пленок, полученных ионным распылением в аргоне — 30 мкОм·см, резистивным испарением — 250 мкОм·см, реактивным распылением — 400 мкОм·см. При этом коэффициенты отражения пленок соответственно составили 60, 45 и 35%.

Другой важной характеристикой являются траивность маскирующих пленок на основе хрома. Кинетические характеристики химического травления (рис.2), полученные при послойном травлении различных пленок хрома в травителе на основе сульфата церия, указывают на однородность скорости химического травления пленок, созданных ионным распылением. Неоднородность скорости травления других пленок при изготовлении фотошаблонов затрудняет визуальную фиксацию окончания процесса химического травления. Оставшаяся пленка окислов хрома на стеклянной поверхности может осложнить дальнейшие технологические операции.

При использовании хромированных заготовок в процессах электронно-лучевого экспонирования предъявляются повышенные требования к термостойкости системы стекло — маскирующий слой. Рис.3 иллюстрирует термическую стойкость маскирующих слоев хрома на поверхности известково-натриевого стекла, полученных методами ионного распыления и термического испарения. Интенсивный прирост числа проколов при увеличении температуры обусловлен рядом причин, в том числе величиной внутренних напряжений пленки. Пленки, полученные ионным распылением, обладают большей величиной внутренних напряжений, что приводит к их механическим нарушениям из-за разницы коэффициентов термического расширения хрома и стек-

ла (см. рис.3, кривая 1). В пленках, полученных термическим испарением, наблюдается аналогичная зависимость, но при более высоких температурах обработки, что объясняется наличием окисной фазы в пленках и компенсации внутренних напряжений.

Стойкость маскирующих слоев к истиранию — основной критерий износостойчивости фотошаблонов. В таблице приведены результаты испытаний хромированных заготовок для фотошаблонов методом истирания. В данной методике подсчитывается число ходов резца до полного разрушения маскирующей пленки.

Износостойчивость маскирующих слоев на основе хрома

Маскирующий слой	Толщина слоя, мкм	Метод получения	Число ходов резца
Металлический хром	$0,1 \pm 0,02$	Термическое испарение	250
	$0,05 \pm 0,005$	Ионное распыление	450
Двухслойное покрытие (хром + окисл хрома)	$0,09 \pm 0,005$	Реактивное ионное распыление	750

Таким образом, сравнение свойств различных маскирующих слоев на основе хрома показывает преимущества комбинированных покрытий на основе хрома и его окислов. Всестороннее исследование свойств этих покрытий и широкое внедрение их в производство фотошаблонов для БИС и СБИС позволит существенно улучшить параметры и повысить выход годных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balzers A.G. Germany chromium mask. — Electronics, 1970, N 22, p. 28.
2. Дермот Д. Значение Е и Х литографий для электроники 1980 годов. — Электроника. Пер. журн. США "Electronics". 1979, № 6, с. 17–21.

Статья поступила 3 апреля 1980 г.

УДК 678.743.22:66.06

О. В. Казакевич, А. К. Кравцов, Е. Г. Кушнарева, Н. Г. Осипова, Э. П. Филиппов

ФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРООЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕД

Отечественные мембранные фильтрующие материалы на основе лавсана, полиамида, регенерированной целлюлозы, поливинилхлорида, ацетата целлюлозы в паре с предфильтром и фильтры на основе стекловолоконистых материалов ФСВ и картона могут быть использованы для микроочистки жидких рабочих растворов в фильтрующих устройствах различной конструкции, применяемых в технологии изготовления ИЭТ.

Практика показывает, что используемые в производстве изделий микроэлектроники химикаты марок о.с.ч. и х.ч. содержат в 1 л до 100 тыс. меха-

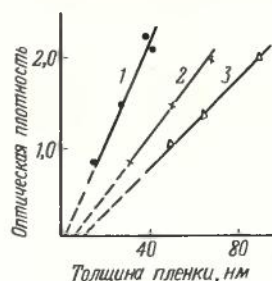


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от толщины пленок хрома, полученных методом ионного распыления (1); термического испарения (2) и реактивного распыления в газовой смеси аргона и азота (3)

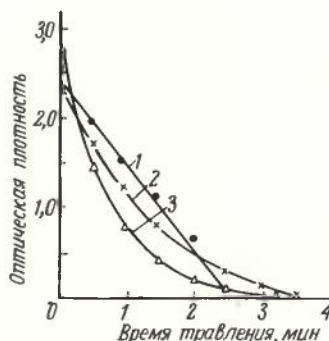


Рис. 2. Кинетические характеристики химического травления пленок хрома, полученных методом ионного распыления (1), термического испарения (2), реактивного распыления в газовой смеси аргона и азота (3)

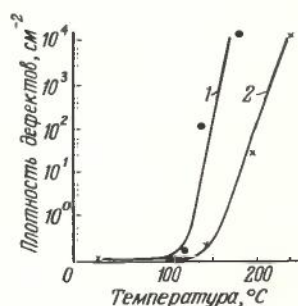


Рис. 3. Термостойкость маскирующих слоев хрома, полученных методом ионного распыления (1) и термического испарения (2)

нических частиц размером 0,5 мкм и более, которые, осаждаясь на поверхности полупроводниковых элементов, могут изменять их электрические параметры, тем самым резко снижая выход годных. Поэтому дополнительная очистка кислот, щелочей, растворителей, резистов и других химикатов может принести большой экономический эффект при изготовлении изделий микроэлектроники.

Для достижения требуемых высоких степеней очистки технологических жидких сред от частиц размером 0,2 мкм при скорости фильтрации до 50 л/ч необходимы специальные высокоэффективные фильтрующие материалы, позволяющие их использовать в фильтрах различной конструкции. Следует отметить, что наиболее сложен процесс микроочистки вязких растворов, содержащих высокий процент растворенных веществ, например, таких как резист.

Тонкая очистка жидкостей и газов проводится с использованием фильтров мембранного типа. Структура таких фильтров, представляющих собой полимерные пленки с многочисленными порами различного сечения, позволяет задержать все частицы, размеры которых больше размера пор. Из отечественных фильтрующих мембранных материалов для процессов микроочистки наиболее оптимальны материалы на основе лавсана — «ядерные фильтры», на основе полиамида, регенерированной целлюлозы, поливинилхлорида и ацетата целлюлозы, обеспечивающие высокие эффективность очистки и производительность. Их характеристики представлены в табл. 1.

Производительность мембранных фильтров зависит от конструкции подложки фильтродержателя, размера и количества отверстий в ней. Особенно это важно при использовании материалов типа «ядерный фильтр». Так, производительность материала «ядерный фильтр» с размером пор 0,3 мкм на стандартной подложке при перепаде давления $1,5 \cdot 10^5$ Па составляет 5 мл/мин·см², а с применением дополнительных сеток из полиэтилена с размером сторон треугольных отверстий 0,8 мм возрастает до 22,5 мл/мин·см² (рис.1).

Недостатком мембранных фильтров является низкая грязеёмкость, вызванная быстрым забиванием пор, а следовательно, малое время работы. Для увеличения срока службы мембранных фильтров необходимо использовать предфильтры, которые,

задерживая основную массу загрязнений, дают возможность проводить микроочистку с помощью мембранных фильтров без значительного снижения их производительности. В качестве предфильтров наиболее оптимальны объемные (глубинные) фильтры, состоящие из микроволокон, сформированных в слой со сложным лабиринтом каналов. Основными характеристиками объемных фильтров являются диаметр волокон, толщина фильтра, пористость, а также эффективность удерживания частиц, определяемая экспериментально для частиц определенных размеров.

Большой практический интерес представляют фильтрующие материалы на основе стекловолокна [1], например, материалы ФСВ и картон стекловолокнистый. Материал ФСВ с размером волокон менее 0,5 мкм без связующих добавок обладает высокой термостойкостью (до 500° С) и стойкостью не только к органическим, но и к сильноокислым

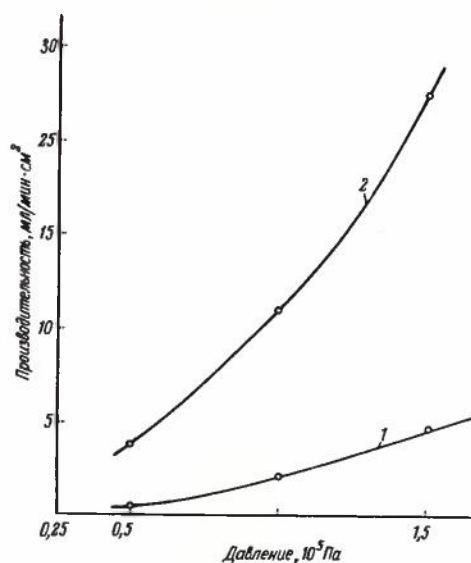


Рис. 1. Влияние подложки на производительность мембранных фильтров типа «Ядерный фильтр» с размером пор 0,3 мкм: 1 — на стандартной подложке фильтродержателя; 2 — на дополнительной полиэтиленовой сетке с размером сторон треугольных ячеек 0,8 мм

Свойства мембранных фильтрующих материалов

Таблица 1

	"Ядерный фильтр" на основе лавсана (ТР/УУ0.029.009ТУ)	Фильтр на основе регенерированной целлюлозы	"Ленфил"		"Владипор" на основе ацетилцеллюлозы (ТУ6-06-221-440-78)
			на основе полиамида (ТУ6-06-9-44-77)	на основе поливинилхлорида (ТУ6-06-45-77)	
Размер пор, мкм	0,5; 0,2	0,7; 0,4	0,5; 0,2	0,5	0,5
Производительность (по воде) при $P = 10^5$ Па, мл/мин·см ²	50; 15	28; 16	23; 9	14	40
Устойчивость к химическим средам	Устойчивы к диметилформамиду, толуолу, диоксану, метилцеллозольвацетату, метилэтилкетону, диэтиловому эфиру, диэтиленгликолю, к слабоокислым и слабощелочным средам	—	Устойчивы к диметилформамиду, кислоте, толуолу, диоксану, диметилцеллозольвацетату, метилцеллозольву, диэтиловому эфиру диэтиленгликоля	Устойчив к кислотам (в т.ч. и к плавиковой) и щелочам	Устойчив к деионизованной воде

растворам (кроме HF). Он может быть использован и в очистке газов [2, 3]. Картон на основе стекловолокна, содержащий до 20% целлюлозы, устойчив к любым органическим растворителям, резистам, слабым кислотам и щелочам.

К сожалению, фильтры на основе стекловолокна нельзя использовать в качестве последней ступени очистки, так как возможна миграция волокон материала в раствор в процессе фильтрации.

Исследование миграции волокон материала в фильтрат, проведенное с помощью ультрамикроскопического метода, показало, что в начальной стадии фильтрации оба типа материалов сильно загрязняют фильтрат, но после пропускания через них раствора в количестве до 100 мл/см², загрязнение фильтрата практически прекращается.

По производительности отечественные стекловолокнистые материалы превышают зарубежные (по-видимому, за счет менее плотной упаковки волокон), но обладают более низкой эффективностью удерживания частиц (табл. 2).

Таблица 2

Свойства фильтрующих материалов объемного типа

	ФСВ (ТУ81-ОП-1-77)	Картон стекло- волоконный (ТУОП-81-04-20-78)
Производительность (по воде) при $P = 10^5$ Па, мл/мин · см ²	150	200
Эффективность удерживания частиц, %:		
размером 0,2 мкм	47	—
" 0,5 мкм	85	75
" 0,79 мкм	95	85
" 1,0 мкм	99,5	90

Эффективность удерживания частиц размером 0,79 и 1,0 мкм определяли методом электронной микрокопии. В качестве модельной жидкости использовали разбавленный раствор полистирольного латекса, приготовленный на предварительно очищенной деионизованной воде. Раствор латекса, прошедший через исследуемый фильтр, дополнительно пропускали через мембранный «Ядерный фильтр» с размером пор 0,3 мкм. Количество прошедших частиц подсчитывали на фотографиях его поверхности, снятой с помощью сканирующего микроскопа. Латексные частицы сферической формы хорошо видны на фотографиях среди частиц неправильной формы (рис. 2).

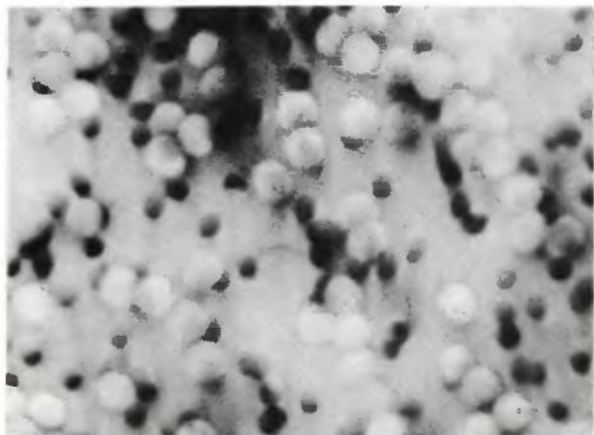


Рис. 2. Микрофотография частиц латекса размером 0,79 мкм на поверхности мембранного «Ядерного фильтра»

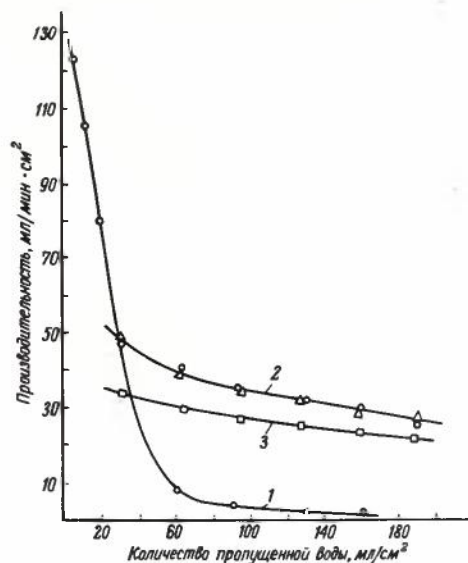


Рис. 3. Зависимость производительности «Ядерного фильтра» от количества пропущенной через единицу площади фильтра деионизованной воды: 1 — без предфильтра; 2 — с двумя слоями ФСВ; 3 — с одним слоем ФСВ

Эффективность удерживания частиц размером 0,2 и 0,5 мкм определяли ультрамикроскопическим методом. В этом случае растворы латекса, прошедшие через исследуемый фильтр, собрали в оптические кюветы, в которых частицы высвечивались с помощью He—Ne лазера, и фиксировали на пленке.

Указанные стекловолокнистые материалы, несмотря на более низкую эффективность удерживания частиц размером 0,2 и 0,5 мкм, могут быть успешно использованы в качестве предфильтра. Так, при фильтрации дистиллированной воды, содержащей большое количество частиц, предфильтр из материала ФСВ (в два слоя) увеличивает срок работы мембранного фильтра (рис. 3). Аналогичные результаты получены при микроочистке фоторезистов марок AZ-1350 и ФП-617 на мембранных фильтрах типа «Ядерный фильтр» с размером пор 0,5 мкм. Мембранные фильтры без предфильтра после фильтрации 100—200 мл фоторезиста имели как правило нулевую производительность. Использование же их вместе с предфильтром на основе ФСВ позволяет провести микроочистку до 10 л фоторезиста при средней производительности 15 мл/мин · см² (при давлении 10^5 — $2 \cdot 10^5$ Па), причем первый литр фоторезиста фильтруется за 4 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры по электронной технике: Применение фильтров для очистки технологических жидкостей/ М.И. Березин — М.: ЦНИИ «Электроника», 1974.
2. Кирш А.А., Гурьянов В.Е. Свойства фильтров, состоящих из ультратонких стеклянных волокон. — В сб: Промышленная санитарная очистка газов, 1976, № 5, с. 29.
3. Кирш А.А., Жуланов Ю.В. Измерение проскока аэрозолей через высокоэффективные фильтры. — Коллоидный журнал, 1977, № 39, с. 288.

Статья поступила 6 декабря 1979 г.

Х ПЛЕНУМ ЦК ПРОФСОЮЗА РАБОЧИХ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

17 июля 1980 г. состоялся Х Пленум ЦК профсоюза рабочих радиоэлектронной промышленности. На пленуме обсуждались вопросы:

- итоги июньского (1980 г.) Пленума ЦК КПСС и задачи отраслевых профсоюзных организаций по выполнению его решений, указаний товарища Л. И. Брежнева, содержащихся в его докладе на Пленуме, и по достойной встрече XXVI съезда КПСС;

- о дальнейшем повышении роли постоянно действующих производственных совещаний на предприятиях и в организациях отраслей.

Выступивший с докладом по первому вопросу председатель ЦК профсоюза тов. В. И. Иванов отметил, что трудящиеся отраслей промышленности, объединяемые профсоюзом, как и весь советский народ, с огромным воодушевлением восприняли решение июньского (1980 г.) Пленума ЦК КПСС о созыве 23 февраля 1981 г. XXVI съезда КПСС и с энтузиазмом включились в борьбу за его достойную встречу.

Развернувшееся соревнование способствовало успешному выполнению отраслями государственного плана первого полугодия 1980 г. по основным технико-экономическим показателям. На многих предприятиях возросли производительность труда и объем производства, результатом чего явилось досрочное выполнение ими пятилетнего задания.

Вместе с тем в докладе и в выступлениях внимание участников Пленума было обращено на то, что в организации соревнования еще не все резервы исчерпаны полностью. Наблюдаются случаи недостаточно глубокого изучения причин отставания отдельных предприятий, не всегда вовремя им оказывается помощь в вопросах планирования и материально-технического обеспечения. Иногда итоги социалистического соревнования подводятся несвоевременно. Отмечалось, что некоторым комитетам профсоюза недостает целеустремленности и деловитости, критического подхода к оценке результатов своей деятельности.

В принятом по первому вопросу постановлении Пленум ЦК профсоюза определил как важнейшую задачу профсоюзных комитетов и хозяйственных руководителей вовлечение всех трудящихся отраслей в социалистическое соревнование за достойную встречу XXVI съезда КПСС, за успешное выполнение заданий завершающего года X пятилетки, призвал сосредоточить усилия участников предсъездовского соревнования на всемерном повышении производительности труда и эффективности производства, улучшении качества работы.

Республиканским, краевому, областным, городским комитетам профсоюза, профсоюзным комитетам объеди-

нений, предприятий и организаций предложено принять активное участие в составлении Комплексных планов улучшения условий, охраны труда и санитарно-оздоровительных мероприятий на 1981—1985 гг., совместно с хозяйственными руководителями наметить конкретные меры по выполнению планов непромышленного строительства, рассмотреть вопрос о возможности организации в XI пятилетке на каждом предприятии подсобных сельских хозяйств.

Профсоюзным комитетам совместно с руководителями объединений, предприятий и организаций рекомендуется установить строгий контроль за выполнением заданий на 1980—1985 гг. по переводу рабочих на бригадные формы организации и оплаты труда, обратив особое внимание на вопросы усиления материальной и моральной заинтересованности членов бригады в конечных результатах труда.

Постановление обязало комитеты профсоюза разработать планы практических мероприятий по достойной встрече XXVI съезда КПСС.

С докладом по вопросам дальнейшего совершенствования деятельности постоянно действующих производственных совещаний на предприятиях и в организациях отраслей выступил секретарь ЦК профсоюза тов. В. Н. Тузов.

Выполняя решения XXV съезда КПСС, XVI съезда профсоюзов СССР, сказал докладчик, ПДПС в трудовых коллективах отраслей активно вовлекают рабочих и служащих в планирование производства и социального развития, в решении вопросов управления, улучшения условий труда и быта, использования фондов экономического стимулирования. Количество ПДПС и их участников постоянно возрастает. Только за март—июнь 1980 г. было проведено 3463 заседания ПДПС. В планы реализации включено более 20 тыс. наиболее ценных предложений со значительным экономическим эффектом.

Наряду с этим на Пленуме отмечалось, что профсоюзные комитеты и хозяйственные руководители отдельных предприятий недостаточно направляют деятельность ПДПС на изыскание внутренних резервов производства, не проявляют должной настойчивости в реализации предложений производственных совещаний, не всегда соблюдают сроки проведения отчетов и выборов ПДПС.

В постановлении по данному вопросу Пленум обязал профсоюзные комитеты совместно с хозяйственными руководителями устранить отмеченные недостатки в руководстве деятельностью ПДПС, разработать и осуществить дополнительные меры, направленные на повышение роли ПДПС в решении вопросов, определенных постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР "Об улучшении планирования и усилении воздействия хозяйственного механизма на повышение эффективности производства и качества работы", постановлениями ноябрьского (1979 г.) и июньского (1980 г.) Пленумов ЦК КПСС.

Республиканским, краевому, областным и городским комитетам профсоюза предложено систематически проводить инструктивные совещания актива ПДПС, организовать через учебно-методические центры изучение, обобщение и распространение опыта работы лучших производственных совещаний.

Х Пленум ЦК профсоюза заверил ЦК КПСС и ВЦСПС в том, что трудящиеся отраслей не пожалели сил, практического опыта и знаний в борьбе за успешное выполнение заданий завершающего года X пятилетки и новыми трудовыми достижениями ознаменуют подготовку к XXVI съезду КПСС.

Материал выпуска подготовлен при участии В. Ф. Афанасовича

Ответственные за выпуск С. И. Баранова, Л. И. Васильева

Художник В. А. Чернецов Технический редактор Г. М. Корнеева

Корректоры Л. П. Данченко, Е. В. Емельяникова Н. С. Русецкая



Подписано в печать 23.10.1980 г.

T-18722 Формат 60х90/8 Объем 15,5 п.л.

Уч.—изд. л. 20 Индекс 3833 42 статьи, 6 реф.

Заказ 1040 Тираж 3960 Цена 5 руб. 80 коп.

Производственно-издательский отдел ЦНИИ "Электроника"

Москва, 117415, проспект Вернадского, 39

Индекс 3833

ПРОМЫШЛЕННАЯ УСТАНОВКА

ИЖДАР

ДЛЯ ВЫРАЩИВА-
НИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ (ДИАМЕТРОМ ДО 150 ММ, ДЛИ-
НОЙ ДО 200 ММ) МОНОКРИСТАЛЛОВ САПФИРА РАСПЛА-
ВНЫМ МЕТОДОМ

РАБОЧАЯ ТЕМПЕРАТУРА —

2200°C

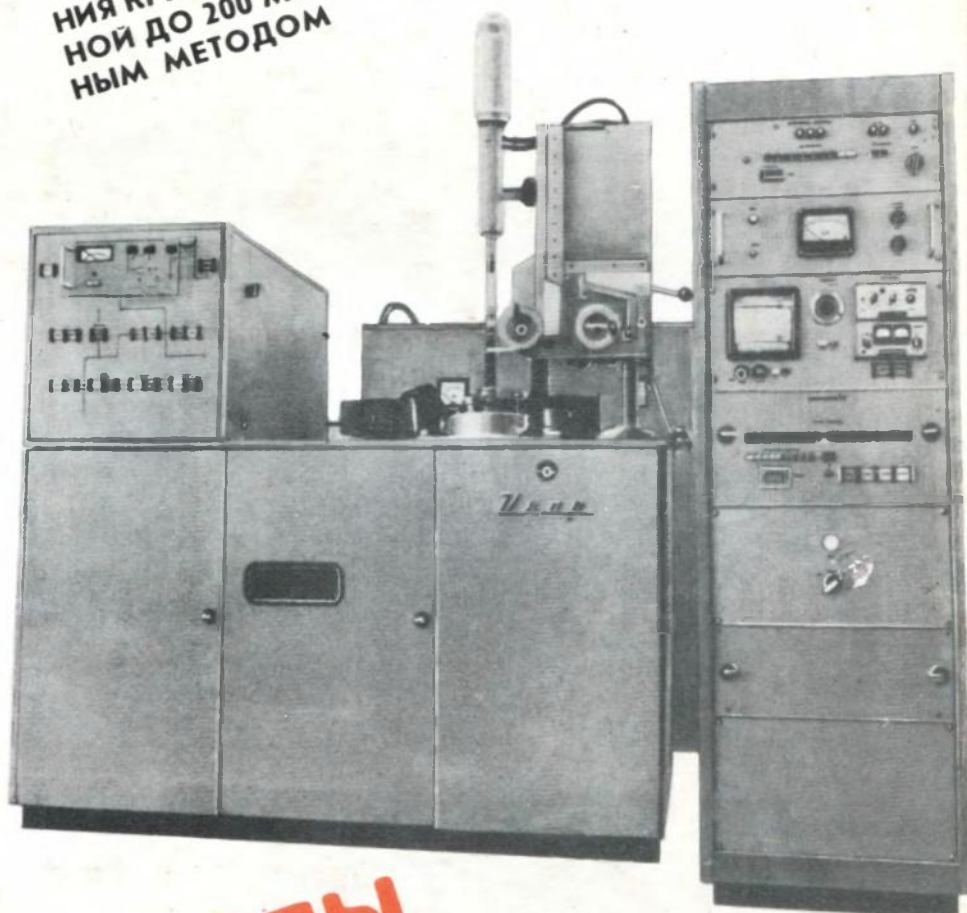
ОБЪЕМ РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ —

20 л

РАБОЧИЙ ВАКУУМ —

$5 \cdot 10^{-4}$ Па

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ
АВТОМАТИЧЕСКОЕ
ПО ЗАДАННОЙ ПРОГРАММЕ



Монокристаллы сапфира

Безблочные

Плотность дислокаций

10^3 см²

Уровень напряжений

10^6 Па

