

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Южно-Уральский государственный университет  
Кафедра «Технология приборостроения»

539.2 (07)  
Б484

В.М. Березин, Н.С. Забейворота

**МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ СТРУКТУР**

Учебное пособие

Челябинск  
Издательский центр ЮУрГУ  
2010

УДК 539.2 (07)  
Б484

*Одобрено учебно-методической комиссией  
физического факультета*

*Рецензенты:  
А.В. Толчев, И.В. Бычков*

Б484 **Березин, В.М.**

Методы формирования тонкоплёночных структур: учебное пособие / В.М. Березин, Н.С. Забейворота. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – 96 с.

Рассмотрены методы формирования тонких плёнок. Описаны особенности формирования тонких плёнок термовакuumным, ионным, молекулярно-лучевой эпитаксией, химическими и электрохимическими методами.

Учебное пособие предназначено для студентов физического и приборостроительного факультетов, а также может быть полезно аспирантам и специалистам, занимающимся тонкоплёночными технологиями.

УДК 539.2 (07)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ТЕРМОВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ	
1.1. Физические основы термического вакуумного распыления .....	5
1.1.1. Испарение вещества .....	5
1.1.2. Требования к условиям в пролётном пространстве при создании направленного потока .....	10
1.1.3. Конденсация вещества на подложке .....	14
1.2. Схема реализации метода термического испарения в вакууме.....	15
1.2.1. Реализация метода на современном оборудовании .....	27
1.2.2. Достоинства и недостатки метода .....	30
2. ИОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ	
2.1. Катодное распыление.....	31
2.1.1. Основы теории метода .....	32
2.1.2. Схема реализации метода .....	35
2.1.3. Реализация на современном оборудовании.....	38
2.1.4. Достоинства и недостатки метода .....	40
2.2. Ионно-плазменное распыление .....	41
2.2.1. Особенности процесса .....	42
2.2.2. Реализация метода на современном оборудовании.....	46
2.2.3. Достоинства и недостатки метода .....	48
2.3. Магнетронное распыление .....	49
2.4. Высокочастотное распыление.....	67
2.5. Синтез плёнок сложного состава .....	68
2.5.1. Ионно-плазменные реакции .....	69
2.5.2. Ионное перемешивание .....	71
3. МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ	
3.1. Основы метода.....	73
3.2. Реализация метода МЛЭ на современном оборудовании.....	80
3.3. Преимущества и недостатки метода .....	80

4. ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК	
4.1. Химические методы .....	82
4.1.1. Физические основы процесса.....	84
4.1.2. Химические основы процесса получения эпитаксиальных плёнок кремния .....	85
4.1.3. Автоэпитаксия кремния .....	85
4.1.4. Гетероэпитаксия кремния.....	89
4.1.5. Реализация на современном оборудовании.....	91
4.2. Электрохимические методы .....	92
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	97

## 1. ТЕРМОВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ

Одним из наиболее универсальных методов получения плёночных структур самого различного назначения является метод термовакuumного напыления [1–4]. Этот метод давно и успешно используется в различных областях техники, в том числе для создания дискретных радиокомпонентов и элементов плёночных интегральных микросхем с хорошо воспроизводимыми электрическими параметрами.

Широкое использование этого метода основывается на возможности проведения большинства необходимых технологических операций в контролируемых и «чистых» условиях, что позволяет использовать ряд известных соотношений геометрической оптики, кинетической теории газов, статистической физики, термодинамики и физики твёрдого тела для объяснения эффектов роста и структурных преобразований изготавливаемых тонкоплёночных структур.

### 1.1. Физические основы термического вакуумного распыления

Для осуществления процесса вакуумного напыления необходимо создать следующие основные условия:

- 1) обеспечить испарение вещества;
- 2) создать направленный поток паров;
- 3) обеспечить конденсацию вещества на подложке.

#### 1.1.1. Испарение вещества

Известно, что средняя кинетическая энергия атомов твёрдого вещества определяется выражением:

$$W = \frac{3}{2}kT, \quad (1.1)$$

где  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

При повышении температуры твёрдого тела до  $T = T_{\text{исп}}$  энергия атомов становится такой, что происходит разрыв связей между атомами испаряемого вещества, и они все покидают поверхность. Вероятность этого процесса может быть описана выражением вида:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (1.2)$$

где  $E$  – энергия, необходимая для перевода атомов в парообразное состояние;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Одновременно с испарением происходит и обратный процесс. Некоторые атомы в результате столкновения с атомами пара возвращаются в вещество (конденсируются). При равенстве количества испаряющихся и конденсирующихся атомов в единицу времени наступает термодинамическое равнове-

сие (состояние насыщения), которое характеризуется равновесным давлением  $P_s$ . Связь давлений насыщенного пара с температурой выражается следующей эмпирической зависимостью:

$$\lg P_s = A - \frac{B}{T}, \quad (1.3)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные, характеризующие вещество. Температуру вещества, при которой давление насыщенного пара  $P_s = 10^{-2}$  мм рт. ст., называют условной температурой испарения.

По Ленгмюру при давлениях, не превышающих 1 мм рт. ст., истинная скорость испарения не зависит от давления. Если это условие выполняется, то, согласно кинетической теории газов, скорость испарения, выражаемая числом молекул  $n$ , покидающих единичную поверхность испарителя в одну секунду, можно записать в виде:

$$n = \frac{1}{4} c \bar{v}, \quad (1.4)$$

где  $c$  – число молекул пара в единице объёма;  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул пара.

Если учесть, что:

$$c = \frac{P}{kT}, \quad (1.5)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (1.6)$$

где  $P$  – давление пара;

$T$  – абсолютная температура;

$k$  – постоянная Больцмана;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$M$  – молекулярная масса пара,

то после подстановки значений  $v$  и  $c$  в формулу для вычисления  $n$  выражение для изменения массы  $\Delta G$  испаряемого с единицы поверхности вещества в секунду может быть записано так:

$$\Delta G = \frac{nM}{N} = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}, \quad (1.7)$$

где  $N$  – число Авогадро.

Использованное в последнем выражении значение давления пара испаряемого вещества может быть подсчитано из уравнения Клайперона для теплоты испарения:

$$L = \frac{VT}{I} \cdot \frac{dP}{dT}, \quad (1.8)$$

где  $I$  – механический эквивалент калории (1 кал = 4,18 Дж);  $V$  – объём, занимаемый паром массой 1 г.

Теплота испарения  $L$  для температур до  $(1,3-1,5)T_{\text{плав}}$  аппроксимируется выражением:

$$L = L_0 - AT, \quad (1.9)$$

где  $L_0$  – скрытая теплота испарения при  $T = 0$ .

Решая уравнение, определяющее  $\Delta G$ , в предположении, что пар ведёт себя как идеальный газ, то есть:

$$PV = \frac{mRT}{M}, \quad (1.10)$$

после разделения переменных и интегрирования получим выражение:

$$\lg P = \alpha - \beta \lg T - \frac{L_0}{T}, \quad (1.11)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L_0$  – постоянные для данного вещества.

Аналогичное выражение получено С. Дэшманом и Л. Колером. Согласно проведённому ими анализу, скорость испарения с единицы поверхности может быть определена из выражения:

$$\lg W = C - 0,5 \lg T - \frac{B}{T}, \quad (1.12)$$

где  $C = A + 0,5 \lg M + 5,766$ .

В табл. 1.1 приведены значения коэффициентов  $A$ ,  $B$  и  $C$  для материалов, наиболее часто используемых в плёночной микроэлектронике.

Для некоторых веществ условная температура испарения ниже температуры плавления, то есть эти вещества испаряются из твёрдого состояния минуя жидкое состояние (возгонка или сублимация).

Количество вещества в граммах, покидающее 1 см<sup>2</sup> свободной поверхности вещества за 1 секунду, называют скоростью испарения. Она может быть определена формулой:

$$W = \frac{P_s - P}{P_0}, \quad (1.13)$$

где  $P$  – давление вещества над поверхностью;  $P_S$  – давление насыщенного пара;  $P_0$  – давление окружающего пара;  $C$  – постоянная, зависящая от природы вещества.

Таблица 1.1

Значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  для различных материалов

Материал	$A$	$B \cdot 10^{-3}$	$C$	Материал	$A$	$B \cdot 10^{-3}$	$C$
Cu	11,96	16,98	8,63	Ta	13,04	40,21	9,93
Ag	11,85	14,27	8,63	Cr	12,94	20	9,56
Au	11,89	17,58	8,8	Mo	11,64	30,85	8,4
Al	11,79	15,94	8,27	W	12,4	40,68	9,3
Si	12,72	21,3	9,21	Mn	13,74	13,74	8,77
Ti	12,5	23,23	9,11	Ni	20,96	20,96	9,4
V	13,07	25,72	9,69				

Из выражения видно, что процесс вакуумного напыления плёнок возможен при  $P_S > P$ . В том случае, если давление окружающего газа  $P_0$  будет высокое, то скорость испарения будет малой.

Достаточно благоприятные условия для испарения материала возникают при давлении насыщенного пара  $P_S$  не более 1 мм и давлении окружающего газа  $P_0$  не более  $10^{-3}$  мм рт. ст., когда пар имеет возможность свободно и равномерно распределиться по объёму замкнутого пространства. В этом случае скорость испарения может быть подсчитана по уравнению:

$$V = 0,05833 \cdot P_S \cdot \sqrt{\frac{M}{T}}, \left[ \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right], \quad (1.14)$$

где  $M$  – молекулярный вес, г/моль;  $T$  – абсолютная температура, К. Для большинства веществ при температуре испарения,  $P_S = 1$  мм рт. ст., и  $P_0 = 10^{-3}$  мм рт. ст.  $V = 0,1$  мг/см<sup>2</sup>·с.

На каждые 10–15 % превышения температуры вещества сверх его температуры испарения давление паров возрастает примерно на порядок. Таким образом, форсирование режима перегревом вещества на 30 % приводит к стократному возрастанию давления его паров и такому же увеличению скорости испарения (табл. 1.2).



Таблица 1.2

Температура испарения и плавления некоторых веществ,  
применяемых в технологии микроэлектроники

Вещество	Температура испарения, °С		Плавление	
	$P_S = 10^{-2}$ мм рт. ст.	$P_S = 1$ мм рт. ст.	$T_{пл}$ , °С	$P_S$ , мм рт. ст.
Se	230	350	220	$0,3 \cdot 10^{-2}$
Cd	270	400	321	$10 \cdot 10^{-2}$
As	280	370	—	—
In	940	1250	—	—
Ga	1050	1360	30	—
Al	1200	1540	660	—
Au	1350	1700	1063	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Cr	1400	1750	1900	6,0
Fe	1450	1820	1550	$3 \cdot 10^{-2}$
Ni	1500	1900	1453	$0,6 \cdot 10^{-2}$
Ti	1550	2200	1540	$0,6 \cdot 10^{-2}$
Ta	3100	4000	3000	$0,7 \cdot 10^{-2}$

При нанесении тонких плёнок для микросхем почти всегда применяют форсированный режим, что значительно снижает вредное влияние остаточных газов в рабочем объёме вакуумной установки.

Температура плавления соответствует той температуре, для которой кинетическая энергия движения атомов становится сравнимой с энергией связи между атомами. В этом случае атомы уже не могут удерживаться вблизи среднего неподвижного центра (как в твёрдом теле), но остаются связанными между собой, образуя жидкость (кроме тех, которые при этом испаряются).

Нет простой связи между значением давления паров вещества и его температурой плавления. Например, галлий, который плавится в руке ( $T_{пл} \approx 30$  °С), имеет при всех температурах давление паров намного меньше, чем цинк, который плавится при 419 °С.

Некоторые вещества, например хром, имеют температуру испарения ниже температуры плавления, т. е. интенсивно испаряются из твёрдого состояния. Это явление называют сублимацией. Сублимация позволяет производить испарение без тигля, пропуская ток через проволоку из испаряемого металла (резистивное безтигельное испарение).

При сублимации сплава, состоящего из компонентов с большим различием давления паров (например, нихром) можно ожидать большого искажения состава, если испарение происходит из жидкой фазы. Действительно, диффузия в жидкости протекает быстро, наружные слои сплава все время пополняются более легколетучим компонентом и сплав в целом обедняется. При

сублимации, когда сплав находится в твёрдом состоянии и диффузия очень мала, такого обеднения не происходит.

### 1.1.2. Требования к условиям в пролётном пространстве при создании направленного потока

Требования к условиям в пролётном пространстве обычно формулируются, исходя из допустимого числа соударений атомов потока распыляемого вещества с молекулами остаточной атмосферы, поскольку вероятность изменения направления их движения и образования соединений в пролётном пространстве определяется исключительно вероятностью соударений. Известно выражение для длины свободного пробега атомов, подсчитанное в предположении отсутствия преимущественного направления движения атомов [4, с. 31]:

$$\lambda = \frac{kT}{p\pi\sigma^2\sqrt{2}}, \quad (1.15)$$

где  $\sigma$  – эффективный для рассматриваемого типа взаимодействия диаметр атома или молекулы;  $p$  – давление газа.

Используя это выражение, представляется возможным определить, какая часть направленного молекулярного потока пара испаряемого вещества  $I_0$  при прохождении пролётного пространства  $\lambda'$  не претерпит столкновений:

$$I = I_0 e^{-\frac{\lambda'}{\lambda}}. \quad (1.16)$$

Последнее выражение при малых значениях отношения  $\frac{\lambda'}{\lambda}$  хорошо аппроксимируется соотношением:

$$I = I_0 \left(1 - \frac{\lambda'}{e}\right). \quad (1.17)$$

Необходимо также заметить, что длина свободного пробега молекул в атмосфере остаточных газов при прочих равных условиях зависит от состава остаточной атмосферы, который, в свою очередь, в значительной степени определяется типом используемых насосов, скорость откачки которых по различным газам различна. Кроме того, длина свободного пробега зависит от геттерирующего действия испаряемых материалов и десорбции газов с разогретых поверхностей откачиваемого объёма.

Атмосфера остаточных газов в пролетном пространстве в значительной степени влияет и на процессы конденсации плёнок. Не все попавшие на подложку молекулы остаточных газов остаются на её поверхности. Значительная часть молекул покидает приемную поверхность в результате теплового движения и соударения с атомами испаряемого вещества. Однако при диссоциа-

ции молекул газа могут образовываться достаточно устойчивые соединения как с материалом подложки, так и с наносимыми слоями, что приводит к нестабильности и невоспроизводимости физико-химических и электрических свойств плёнок.

Для уменьшения степени загрязнения наносимых слоев остаточными газами необходимо проводить напыление в высоком вакууме при больших скоростях. Хорошие результаты получаются также при использовании геттерирующих свойств самих распыляемых материалов. Для этого при закрытой заслонке, экранирующей подложку от напыления, проводят длительное испарение с тем, чтобы газы, активно поглощаемые этим материалом, сорбировались плёнками, осажденными на элементах конструкции подколпачного устройства напылительной установки, и лишь после этого производят напыление на подложку.

Особенности зарождения, рост и старение тонких металлических и диэлектрических плёнок, получаемых вакуумным напылением на аморфных подложках, определяют особенности структуры и электрофизических свойств тонких слоев.

Атомы испаренного вещества, попадая в поле действия поверхностных атомов подложки, обмениваются с ними энергией в зависимости от рассматриваемых ниже энергетических соотношений, либо адсорбируются приемной поверхностью, либо отражаются от нее, или, наконец, спустя некоторое время, называемое временем жизни атома на подложке, претерпевают повторное испарение с вероятностью:

$$P = \nu \exp\left(\frac{Q}{kT}\right), \quad (1.18)$$

где  $\nu$  – частота собственных колебаний адсорбированного атома;  $Q$  – энергия его связи с поверхностью;  $T$  – эквивалентная температура атомов, которая в общем случае лежит внутри интервала температур подложки и испарителя. Среднее время жизни атома на поверхности подложки при этом составляет:

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right). \quad (1.19)$$

Для того, чтобы адсорбированный атом пришел в термическое равновесие с подложкой, необходимо весьма ограниченное число его колебаний с частотой  $\nu$ . Так, в случае равенства масс атомов пара и материала подложки для потери 90 % избыточной энергии достаточно трех периодов колебаний.

Мигрируя по поверхности, адсорбированный атом либо хемосорбируется активными центрами подложки, образуя устойчивые соединения, либо с некоторой вероятностью, определяемой при прочих равных условиях плотностью потока пара, встречается с другими атомами испаренного вещества, либо, наконец, в случае малой плотности потока пара, испаряется с подложки.

Вероятность испарения образовавшихся в результате столкновения группировок атомов меньше, чем у отдельных атомов, на величину, определяемую энергией их конденсации. Тем не менее, если размер этих группировок, называемых также кластерами, меньше некоторой величины, называемой критическим радиусом зародыша, то вероятностью испарения пренебрегать нельзя.

Величина критического радиуса рассчитывается исходя из термодинамической и атомарно-статистической теории зародышеобразования.

Общий вывод этих теорий заключается в том, что более высоким температурам подложки и меньшим температурам плавления напыляемых материалов (т. е. меньшим  $Q$ ) соответствует большее значение величины критического радиуса и, при прочих равных условиях, более высокое значение критической скорости нанесения. Одновременно это означает, что плёнки тугоплавких металлов, характеризующиеся малыми значениями критического радиуса зародыша, образуют «электрически сплошную» проводящую структуру в более тонких слоях, поскольку характерная для них высокая плотность зародышей на поверхности подложки при равном количестве конденсированного вещества создаёт необходимые условия для туннельной и термоэмиссионной проводимости.

Концентрация зародышей за критического размера в процессе конденсации увеличивается до тех пор, пока расстояние между отдельными зародышами не становится соизмеримым с величиной среднего диффузионного пробега атомов, определяемого по формуле Эйнштейна:

$$\bar{x} = \sqrt{2D_s \tau_s}, \quad (1.20)$$

где  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии.

Коэффициент поверхностной диффузии с энергией активации поверхностной диффузии  $Q_{диф}$  связан выражением:

$$D_s = a^2 v \exp\left(-\frac{Q_{диф}}{kT}\right). \quad (1.21)$$

Начиная с этого момента, рост плёнки происходит в основном за счёт присоединения атомов конденсата, диффундирующих по поверхности к зародышам, размер которых увеличивается до тех пор, пока не наступит момент, когда границы отдельных монокристаллитов сливаются. Если до этого отдельные зародыши не оказывали друг на друга сколько-нибудь заметного влияния и при произвольной ориентации микрокристаллитов на аморфной подложке число дефектов их структуры было относительно невелико, то при образовании общих границ островков плёнки происходит укрупнение зерна, изменение ориентации, захват и оттеснение на границы зерен примесей, что сопровождается увеличением общего числа дефектов структуры.

Последующие стадии роста плёнки характеризуются относительно медленным заполнением окон в образовавшейся сетке в основном за счёт роста перемычек между отдельными микрокристаллитами и увеличением фазовой, структурной и субструктурной неравновесности.

Формирование тонких плёнок в условиях значительного переохлаждения приводит к образованию ненаблюдаемых в массивных образцах аномальных кристаллических и аморфных модификаций структур, что определяет, с одной стороны, резкое отличие их электрофизических и химических свойств и значительно искажает и без того сложную картину процессов старения тонких плёнок. Процессы старения тонких плёнок в основном сводятся к фазовым физико-химическим и полиморфным превращениям, в результате чего может меняться тип кристаллической решётки плёнки, агрегатное состояние неравновесных и метастабильных фаз, и к внутрифазовым макро- и субструктурным изменениям, сопровождающимся изменением дисперсности структуры, взаимной ориентации микрокристаллитов, перераспределением точечных, линейных, поверхностных и объёмных дефектов структурными и пр. Все эти процессы в большей или меньшей степени приводят к изменению электрофизических и химических свойств тонкоплёночных структур в направлении сближения их со свойствами массивных образцов и к их стабилизации.

Для получения необходимых скоростей роста плёнки, а также для экономного расходования материала, необходимо создать условия движения молекул вещества преимущественно к подложке.

Направление движения молекул зависит от количества соударений с молекулами остаточного газа, поэтому для характеристики условий существования молекулярного пучка используют среднюю длину свободного пробега (см. формулы (1.16), (1.17)).

Для воздуха ( $\delta = 3,7 \cdot 10^{-8}$  см) при комнатной температуре ( $T \approx 300$  К), с учётом (1.16):

$$\lambda = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P_0}. \quad (1.22)$$

Из этого выражения следует, что при давлении  $P_0 = 10^{-4}$  Па средняя длина свободного пробега составляет 50 см, что обычно превышает реальное расстояние от испарителя до подложки.

Другая задача заключается в создании молекулярного пучка такой формы, которая обеспечила бы максимальную направленность движения молекул вещества к подложке. Для образования на подложке равномерного по толщине слоя необходимо обеспечить одинаковую плотность падающего пучка. Для молекулярных пучков Ламбертом и Кнудсенем были сформулированы законы, перечисленные ниже.

1. Интенсивность излучения молекул (атомов) с поверхности испарителя пропорциональна косинусу угла между направлением излучения и нормалью к поверхности.

2. Число испарённых с точечного испарителя молекул, достигающих единицы поверхности подложки в секунду, обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до подложки.

Эти законы позволяют рационально выбрать расстояние между испарителем и подложкой, размеры подложки и форму излучающей поверхности испарителя. Если излучающая поверхность плоская и соизмерима по площади с подложкой последнюю следует расположить ближе к испарителю. Это обеспечивает большую плотность потока и равномерность конденсации. Если подложка по площади заметно превышает излучающую поверхность, её следует расположить возможно дальше от испарителя. При этом плотность потока падает, а равномерность конденсата возрастает.

### **1.1.3. Конденсация вещества на подложке**

Молекула вещества, двигаясь от испарителя к подложке со скоростью  $\sim 500$  м/с, при столкновении с подложкой отдаёт ей часть своей энергии. Доля энергии, передаваемая подложке тем меньше, чем выше температура подложки. Сохранив при этом некоторый остаток энергии, молекула способна перемещаться по поверхности подложки, при этом теряя свой избыток энергии и стремясь к тепловому равновесию с подложкой. Наступает состояние физической адсорбции, то есть преобладают силы Ван-дер-Ваальса.

В процессе миграции возможны следующие варианты:

- встретив на пути потенциальную яму, молекула теряет избыток энергии и фиксируется на подложке, становясь центром кристаллизации;
- встретив на пути потенциальный барьер и обладая достаточным избытком энергии, молекула покидает подложку (вторичное испарение, реиспарение);
- встретив на пути движения другую мигрирующую молекулу (или группу), молекула вступает с ней в сильную связь. При достаточно крупном объединении молекул такая группа полностью теряет способность мигрировать на подложке, становясь центром кристаллизации.

Вокруг отдельных центров кристаллизации происходит рост кристаллов, которые впоследствии срастаются и образуют сплошную плёнку. С этого момента подложка уже не имеет решающего значения.

Повышение температуры подложки при прочих неизменных условиях увеличивает энергию адсорбированных молекул. В результате повышается вероятность десорбции отдельных молекул. При достаточно высокой температуре подложки (называемой критической) вероятность реиспарения становится равной единице и конденсации не происходит.

В процессе напыления температуру подложки устанавливают обычно не выше  $300\text{--}350$  °С. Ограничением для повышения температуры могут являть-

ся термостойкость материала подложки, заметная разность температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) подложки и плёнки.

Для получения плёнки, обладающей хорошей адгезией к подложке необходимо провести:

- тщательную очистку поверхности;
- нагрев подложки с целью испарения адсорбированных газов.

Заметное повышение адгезии наблюдается при образовании осадка на поверхности раздела плёнка–подложка. Наличие химических связей с подложкой создаёт своеобразный краевой слой. Это явление широко используют в практике производства микросхем.

## 1.2. Схема реализации метода термического испарения в вакууме

На рис. 1.1 приведена типичная схема установки термовакuumного напыления.

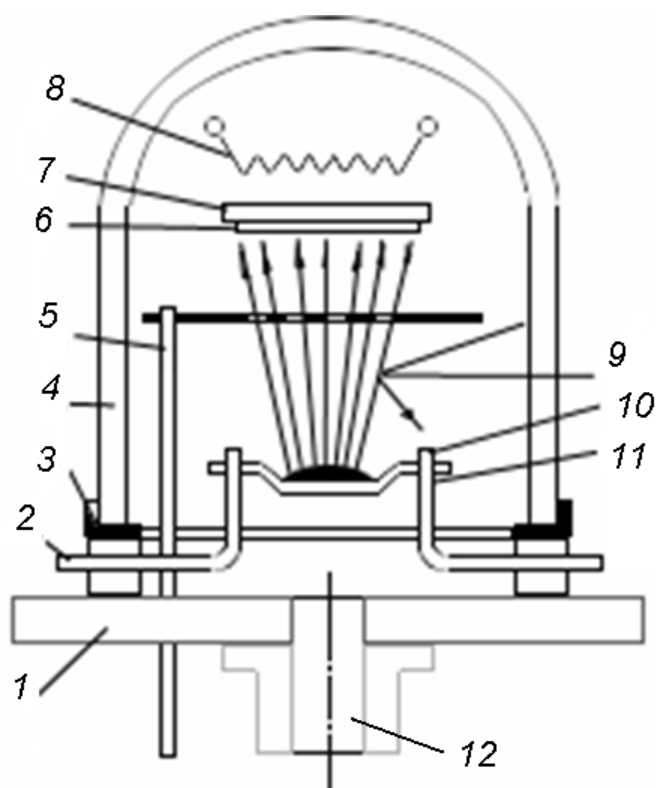


Рис. 1.1. Схема установки термовакuumного напыления:

1 – базовая плита; 2 – токопровод; 3 – герметизация колпака; 4 – колпак; 5 – подвижный экран; 6 – подложка; 7 – держатель подложки; 8 – подогреватель; 9 – соударение с молекулой остаточного газа; 10 – испаряемое вещество; 11 – испаритель (тигель, лодочка); 12 – присоединение к вакуумному насосу

Сущность процесса состоит в переводе осаждаемого материала с помощью нагрева в парогазовую фазу. Образующийся при этом парогазовый поток в высоком вакууме распространяется прямолинейно, так как отсутствует соударение с молекулами остаточного газа – длина свободного пробега молекул в остаточном газе на порядок превышает расстояние от источника до подложки; газ попадает на подложку, поверхность которой холоднее источ-

ника пара, При этом происходит конденсация и образование плёнки. Давление остаточных газов составляет  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  Па.

Адгезионную прочность и структурную стабильность обеспечивают чистота и подогрев подложки до 300–600 °С. Адгезионную прочность увеличивают путём нанесения промежуточного слоя с хорошей адгезией к материалу подложки и плёнки. Так, для нанесения плёнки золота на стекло адгезионным подслоем является хром.

Этот метод имеет разновидности, которые различают главным образом по способу нагрева испаренного вещества (резистивное, высокочастотное, электронно-лучевое).

Процесс испарения и качество получаемых плёнок в значительной мере определяются типом и конструкцией испарителей. Существующие испарители можно разбить на две группы: с прямым и косвенным подогревом.

Испарители с прямым нагревом, в которых ток пропускается непосредственно через испаряемый материал. Такой метод испарения имеет основное достоинство – получение особо чистых плёнок, отсутствие загрязнения примесями нагревателя. К недостаткам таких испарителей следует отнести:

- использование только ленточных или проволочных материалов;
- проволочные испарители – в основном одноразового действия; с остальных испарителей можно производить до 10–15 напылений.

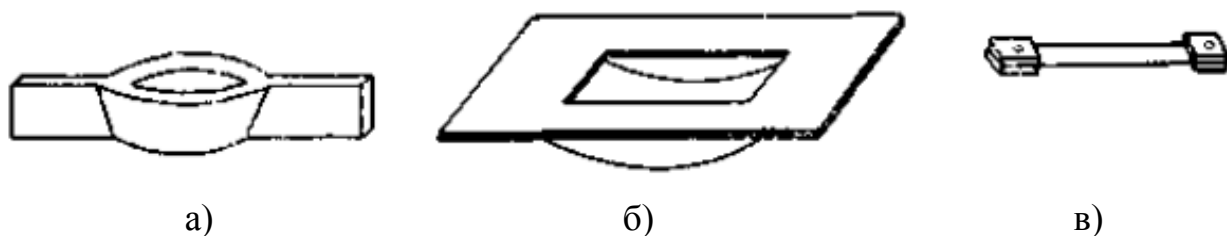
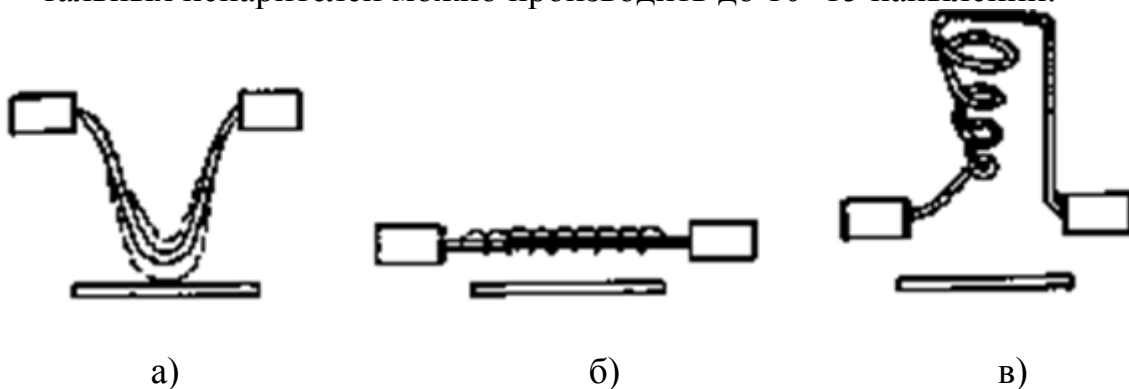


Рис. 1.3. Схемы ленточных испарителей:  
а – лодочка; б – лента с вдавненным желобом; в – отрезок ленты



Сечение должно быть строго одинаковым на всём протяжении, так как в противном случае возникает местный перегрев и испаритель перегорает. Испарители с непосредственным нагревом применяются в настоящее время в лабораторной практике.

Испарители с косвенным подогревом подразделяются на:

- резистивные, в которых тепло выделяется при пропускании тока через нагреватель;
- индукционные, в которых испаряемый материал нагревается вихревыми токами;
- электронно-лучевые, в которых для испарения материала используется энергия электронного луча;
- дуговые, в которых для испарения вещества используется дуговой разряд.

Резистивные испарители косвенного подогрева более универсальны, так как позволяют испарять проводящие и непроводящие материалы в различном виде (гранулы, ленты, проволоки). Однако при этом получают менее чистые плёнки из-за испарения материала нагревателя.

Для того чтобы это загрязнение плёнки свести к минимуму, необходимо соблюсти следующие условия:

- давление пара материала нагревателя должно быть пренебрежительно малым при рабочих температурах;
- испаряемый материал не должен химически взаимодействовать с материалом испарителя и не образовывать с ним сплавы.

В качестве материалов нагревателей применяются тугоплавкие металлы: W, Mo, Ta. В зависимости от вида испаряемого материала испарителям придают форму лодочек или неглубоких тиглей. Для испарения порошкообразных материалов применяют испарители в виде лодочек с сетчатой крышкой, которая предотвращает разбрасывание материала вследствие образования повышенного давления пара в месте контакта испаряемого материала и нагревателя. Для нанесения плёнок Ti, Ni, Fe такие испарители малопригодны, так как эти металлы вступают в химическое взаимодействие с материалом испарителя.

При индукционном нагреве испаряемый материал помещают в тигель, изготовленный из тугоплавких материалов: графита, оксидов алюминия или циркония, нитридов алюминия или бора. Недостаток этого испарителя – нестабильность скорости испарения, так как эффективность нагрева металла высокочастотным полем понижается по мере уменьшения его объёма в процессе испарения.

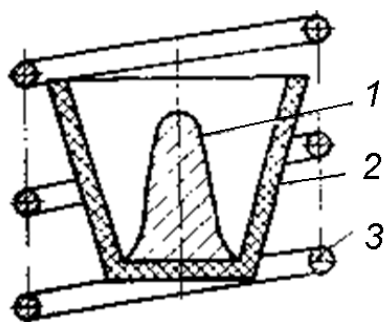


Рис. 1.4. Индукционный испаритель  
1 – индуктор, 2 – тигель, 3 – испаряемый материал

Электронно-лучевые испарители осуществляют нагрев испаряемого вещества электронной бомбардировкой. Этот способ весьма эффективен при условии попадания электронов непосредственно на вещество, подлежащее испарению. Наиболее высокая температура создаётся в ближайших к поверхности слоях испаряемого материала. Этот метод применяется для испарения тугоплавких материалов. При этом испаряемый материал можно использовать в любом виде (порошок, проволока, фольга).

Термическим испарением в вакууме удаётся получить наиболее чистые плёнки. Достоинством этого метода является его простота, высокая скорость осаждения плёнок, возможность напылять многие вещества: проводящие плёнки, резистивные и диэлектрические. Однако этим методом трудно получать плёнки из материалов сложного состава, имеющих различные скорости испарения различных компонент. Для поддержания стехиометрического состава смесей или соединений в процессе испарения разработаны специальные способы нагрева и напыления. Например, одновременное напыление компонентов плёнки из разных испарителей или взрывное испарение.

Взрывные методы (методы взрывающейся проволоочки и вибродозирования) представляют разновидность термовакуумной технологии с прямонакальными и подогревными испарителями. Методы, при которых испарение происходит настолько интенсивно, что напоминает взрыв, представляют большой практический интерес. Они позволяют получить значительное превышение полезного потока осаждаемого вещества над уровнем фоновой атмосферы и существенно ослабить вредную роль паразитных химических реакций и диффузии, которые требуют времени для своего протекания.

Взрывные методы обеспечивают особо малую продолжительность интенсивного испарения, составляющую доли секунды.

Метод взрывающейся проволоочки (разновидность прямонакального испарения) основан на взрыве проволоочки или тонкой ленты в вакууме при пропускании через нее больших импульсов тока (выше  $10^6$  А/см<sup>2</sup>). Выделяемая энергия значительно превосходит необходимую для испарения всего металла проволоочки. Большой ток, протекая по проволоочке, вызывает появление магнитного поля, которое по мере расплавления металла приводит к вытягива-

нию расплава в капли вдоль оси проволоочки. Эти капли испаряются, температура образуемых паров вследствие их теплопроводности растёт за время взрыва. Например, при взрыве медной или золотой проволоочки диаметром 0,25 мм и длиной 50 мм выделяется тепловая энергия до 1000 Дж. Средняя энергия частиц в металлической плазме, образованной при взрыве, составляет сотни электронвольт.

Взрыв проволоочки осуществляется с помощью разряда конденсатора (например, 15 мкФ) через игнитронное реле. Зарядка конденсатора происходит, например, до 10 кВ, что создаёт указанный выше запас энергии.

Получаемая при таком методе металлическая плёнка неоднородна, в центре площадки наблюдается участок вожжённого слоя. Это происходит в том месте, где с подложкой при взрыве соприкасается облако пара, обладающее высокой теплопроводностью. Расстояние между подложкой и проволоочкой, при котором начинает наблюдаться это явление, прямо пропорционально величине вакуума, энергии разряда и количеству испаряемого во время взрыва металла.

При низком вакууме (до  $10^{-3}$  мм рт. ст.) происходит шунтирование проволоочки дуговым разрядом и она может не расплавиться.

При осаждении относительно легкоплавких металлов (например, алюминия) получают более однородные плёнки, чем при осаждении более тугоплавких (например, золота).

При взрыве большая часть металла не испаряется, а разбрызгивается в виде тонко диспергированных капель тумана (а не пара). В результате образование плёнок происходит при потоке довольно крупных агломерированных частиц с высокими энергиями. Эти частицы тем мельче, чем выше энергия, то есть, чем выше напряжение на обкладках разрядного конденсатора. По мере увеличения расстояния до подложки и энергии разряда плёнка становится все более однородной.

Метод взрывающейся проволоочки в технологии микросхем можно применять для получения контактных площадок и верхних обкладок конденсаторов, где не требуется высокая однородность плёнки по составу и толщине. Применяемый взрыв ленты фольги даёт более равномерную плёнку, что используется в полуавтомате МЭВ-1 для осаждения плёнок.

При выборе испарителя следует учитывать следующее:

- при рабочей температуре испарителя давление паров материала, из которого он изготовлен, должно быть пренебрежимо малым;
- испаряемый материал должен хорошо смачивать поверхность испарителя и иметь с ним хороший тепловой контакт;
- между испаряемым материалом и материалом испарителя не должно быть химического взаимодействия.

Краткая характеристика материалов приведена в табл. 1.3.

Следует, однако, помнить, что некоторые металлы (например, Al) образуют с материалом испарителя сплавы с низкой температурой испарения. В связи с этим для испарителей таких металлов следует подбирать определён-

ное соотношение сечений материала испарителя и испаряемого вещества. Например, для Al непригодны испарители в виде тонкой вольфрамовой ленты (алюминий, образуя эвтектический сплав, «растворяет» ленту). Для Al применяются испарители в виде множества вольфрамовых проволочек, обладающие значительно большей смачивающей поверхностью.

Таблица 1.3

Температуры и материалы испарителей, используемые для испарения простых веществ

Испаряемое вещество и молекулярный состав паров	Температура, °С		Материал испарителя		Примечания
	плавления	при $p = 10^{-2}$ мм рт. ст.	провода, фольга	тигель	
1	2	3	4	5	6
Алюминий (Al)	659	1220	W	C, BN, TiB <sub>2</sub> – BN	Легко смачивает все материалы и имеет тенденцию передвигаться по испарителю. Образует сплавы с WC и реагирует с C. Предпочтительно использовать тигли из нитридов
Сурьма (Sb)	630	530	Mo, Ta, Ni	Оксиды, BN, металлы, C	Пар содержит молекулы из нескольких атомов. $\alpha v = 0,2$ . Требуется температура выше точки плавления. Токсична
Мышьяк (As <sub>4</sub> , As <sub>2</sub> )	820	~300	–	Оксиды, C	Пар содержит молекулы из нескольких атомов. $\alpha v = 5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-2}$ . Сублимируется, но требует температур выше 100° С. Токсичен.
Барий (Ba)	710	610	W, Mo, Ta, Ni, Fe	Металлы	Смачивает тугоплавкие металлы без образования сплавов. Вступает в реакцию с большинством оксидов при повышенных температурах
Бериллий (Be)	1283	1230	W, Mo, Ta	C, оксиды	Смачивает тугоплавкие металлы. Токсичен

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
Висмут (Bi, Bi <sub>2</sub> )	271	670	W, Mo, Ta, Ni	Окислы, С, металлы	Пары токсичны
Медь (Cu)	1084	1260	W, Mo, Ta	Mo, C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Практически не взаимодействует с тугоплавкими материалами. Предпочтительным материалом для тиглей является Mo, так как он может обрабатываться механически и хорошо проводит тепло
Галлий (Ga)	30	1130	–	BeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Образует сплавы с тугоплавкими металлами. Окислы подвергаются воздействию при температуре выше 1000° С
Германий (Ge)	940	1400	W, Mo, Ta	W, C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смачивает тугоплавкие металлы, но растворимость в W плохая. Наиболее чистые плёнки получают при электронно-лучевом испарении
Золото (Au)	1063	1400	W, Mo	Mo, C	Реагирует с Ta, смачивает W и Mo. Тигли из Mo выдерживают несколько процессов испарения
Индий (In)	156	950	W, Mo	Mo, C	Предпочтительны лодочки из Mo
Железо (Fe)	1536	1480	W	BeO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Образует сплавы со всеми тугоплавкими металлами. Загрузка по весу не должна быть более 30% веса нити испарителя для уменьшения разрушения. Возможна сублимация с малой скоростью

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
Свинец (Pb)	328	715	W, Mo, Ni, Fe	Металлы	Не смачивает тугоплавкие металлы. Токсичен
Магний (Mg)	650	440	W, Mo, Ta, Ni	Fe, C	Сублимирует
Марганец (Mn)	1244	940	W, Mo, Ta	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смачивает тугоплавкие металлы
Молибден (Mo)	2620	2530	–	–	Малые скорости сублимации из Mo фольги. Предпочтительным является электронно-лучевое испарение
Никель (Ni)	1450	1530	W, W-фольга покрытая Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тугоплавкие окислы	Образует сплавы с тугоплавкими металлами, следовательно нагрузка должна быть ограничена. Малые скорости сублимации из Ni фольги или проволоки. Предпочтительным является электронно-лучевое испарение
Палладий (Pd)	1550	1460	W, W фольга, покрытая Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Образует сплавы с тугоплавкими металлами. Возможна сублимация с малой скоростью
Платина (Pt)	1770	2100	W	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Образует сплавы с тугоплавкими металлами. Использование многонитевой проволоки сокращает время испарения. Предпочтительно электроннолучевое испарение
Родий	1966	2040	W	ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	Малые скорости сублимации из Rh фольги. Предпочтительно электроннолучевое испарение

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
Селен (Se <sub>2</sub> , Se <sub>n</sub> : n=1– 8)	217	240	Mo, Ta, нержа- вующая сталь 304	Mo, Ta, C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смачивает все мате- риалы испарителей. Осаждение на стенки приводит в негодность вакуумную систему. Токсичен. αv= 1
Кремний (Si)	1410	1350	—	BeO, ZrO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , C	Тигли из тугоплавких окислов разрушаются расплавленным Si и плёнки загрязняются SiO. Малые скорости сублимации с Si нитей. Наиболее чистые плён- ки получаются при электронно-лучевом испарении
Серебро (Ag)	961	1130	Mo, Ta	Mo, C	Не смачивает W. Тигли из Mo наиболее долго- вечны
Стронций (Sr)	770	540	W, Mo, Ta	Mo, Ta, C	Смачивает все туго- плавкие металлы, не образуя сплавов
Тантал (Ta)	3000	3060	—	—	Напыление путём джоу-лева нагрева со- прикасающихся Ta ни- тей, или посредством пропускания дуги меж- ду Ta стержнями. Предпочтительно элек- тронно-лучевое испа- рение
Теллур (Te <sub>2</sub> )	450	375	M, Mo Ta	Mo, Ta, C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смачивает все туго- плавкие металлы, не образуя сплавов. За- грязняет вакуумную систему. Токсичен. αv=0,4
Олово (Sn)	232	1250	W, Ta	C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Смачивает и разрушает Mo

Окончание таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
Титан (Ti)	1700	1750	W, Ta	C, ThO <sub>2</sub>	Вступает в реакцию с тугоплавкими металлами. Скорости сублимации небольшие при джоулевым нагреве стержней или проволок. Предпочтительно электронно-лучевое испарение
Вольфрам (W)	3380	3230	—	—	Напыление путём джоулевым нагрева скрученных проволок или пропусканием дуги между стержнями. Предпочтительно электронно-лучевое испарение
Ванадий (V)	1920	1850	Mo, W	Mo	Смачивает Mo, не образуя сплава. Слабо реагирует с W, образуя сплав. Возможна сублимация с малой скоростью
Цинк (Zn)	420	345	W, Ta, Ni	Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C, Mo	Высокие скорости сублимации. Смачивает тугоплавкие металлы, не образуя сплавов. Осаждение на стенки приводит в негодность вакуумную систему
Цирконий (Zr)	1850	2400	W	—	Смачивает и слабо реагирует с W, образуя сплав. Предпочтительно электроннолучевое испарение

Технология напыления алюминия несколько сложнее технологии напыления остальных проводниковых материалов из-за того, что алюминий растворяет большинство материалов, из которых изготовлены испарители, включая вольфрам. Вольфрамовый испаритель не разрушается только в том случае, когда выбрано определённое соотношение между поверхностью испарителя (как уже отмечалось, это полоска, изготовленная из плотно прилегающих



вольфрамовых проводников,  $\varnothing 0,8-1$  мм) и количеством испаряемого алюминия. Алюминий плавится при температуре  $660^\circ\text{C}$  и легко растекается по поверхности испарителя.

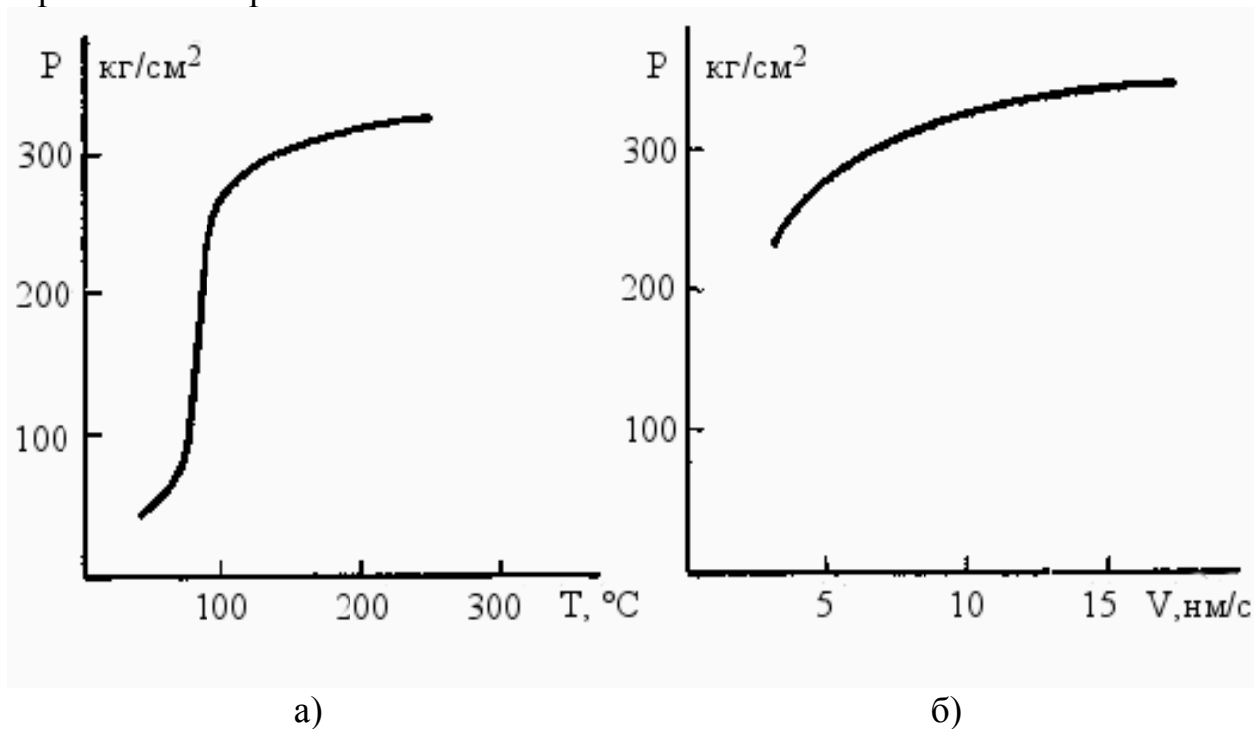


Рис. 1.5. Зависимость адгезии алюминиевых плёнок:  
а – от температуры подложки; б – от скорости напыления

Повышать температуру при расплавлении следует медленно, так как окисная плёнка на поверхности алюминия разрушается внезапно и металл с большой скоростью испаряется (при температуре примерно  $1000^\circ\text{C}$ ); при этом может происходить быстрое разбрызгивание металла, который не успевает испариться.

Оптимальные режимы напыления алюминия: температура подложки  $T_{\text{П}} = 120^\circ\text{C}$  и скорость напыления  $V = 15$   $\text{nm/s}$ . Зависимости адгезии алюминиевых плёнок от  $T_{\text{П}}$  и  $V$  представлены на рис. 1.5.

Наряду с возможностями увеличения адгезии за счёт выбора материала подслоя и оптимизации режимов напыления используются также и другие методы, например воздействие на подложку в процессе напыления ультразвуковых колебаний. Увеличение адгезии в этом случае можно объяснить интенсификацией ультразвуковыми колебаниями процесса роста окисной плёнки на границе раздела плёнка–подложка и получением критической толщины окисной плёнки уже в процессе напыления. Это один из выходов в решении противоречия между требованиями высокой электропроводности, хорошей адгезии и свариваемости.

Перспективно также использование фракционирующих сплавов (например, композиции 1,5–2 %  $\text{Mn}$ ; 4,5–5 %  $\text{Ni}$ ; 0,05–0,1 %  $\text{Ti}$ ; остальное –  $\text{Cu}$ ). Проводимость плёнок на основе фракционирующих сплавов лишь незначи-

тельно уступает электропроводности алюминия. При напылении зона, прилегающая к подложке, обогащается компонентом с наиболее высокой упругостью пара (марганцем), что способствует улучшению адгезионных свойств.

Обогащение приповерхностной зоны плёнки компонентами с наиболее низкой упругостью пара (никелем и титаном) способствует повышению коррозионной стойкости при сохранении хорошей свариваемости.

Обеднение внутренних слоев плёнок легирующими элементами способствует формированию крупнозернистого конденсата, имеющего повышенную электропроводность.

Если металлические плёнки легко образуют мелкокристаллическую структуру, то диэлектрические плёнки в основном состоят из аморфной фазы. Большинство диэлектрических соединений при термическом вакуумном напылении или диссоциирует или имеет слишком высокую температуру испарения. У монооксида кремния SiO температура испарения сравнительно невелика: 1250–1400 °С. Однако при нагревании возможно попадание на подложку мелких частиц, что приводит к дефектам на подложке. Поэтому SiO испаряют из испарителей диффузионного типа. Большое влияние на параметры плёнки SiO оказывают скорость напыления и давление остаточных газов.

При напылении SiO состав плёнок изменяется в пределах от SiO до SiO<sub>2</sub> в зависимости от степени адсорбции кислорода из остаточных газов в камере. Напыление при низких скоростях (до 0,5 нм/с) при давлении  $1 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. приводит к появлению в составе плёнок фазы SiO<sub>2</sub> с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 3,5$ .

При высоких скоростях напыления (более 3 нм/с) в плёнке обнаруживается твёрдый раствор кремния в SiO<sub>2</sub>.

Оптимальные режимы напыления SiO :  $V = 1,5-2,0$  нм/с;  $T_{II} = 300^\circ$  С. При этом получают плёнки с  $\epsilon = 5,0-6,0$ .

Для испарения тугоплавких материалов применяются в основном испарители с электронным нагревом, которые подразделяются на испарители с горячим катодом и анодной мишенью и испарители с «электронной пушкой».

На рис. 1.6 изображен электронный испаритель первого типа.

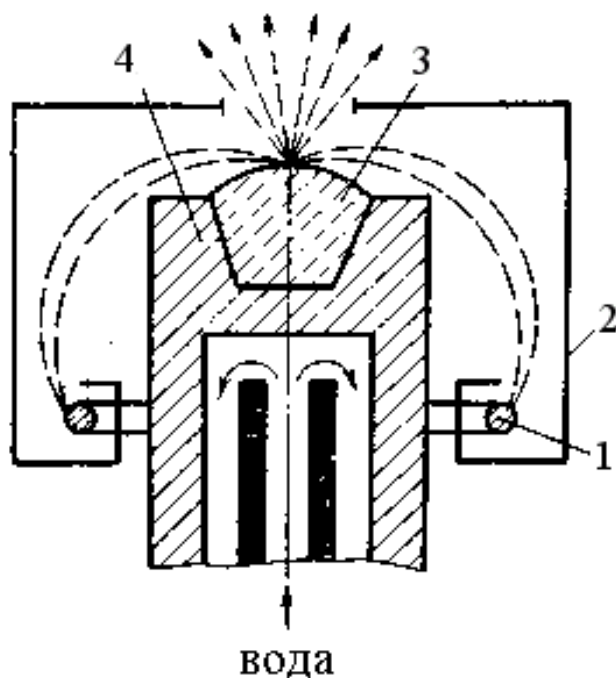


Рис. 1.6. Электронный испаритель типа «кольцевой катод»

Эмитируемые накалившимся катодом 1 электроны ускоряются в поле анода 4 – медного водоохлаждаемого тигля – и в результате бомбардировки разогревают его вместе с находящимся в нём материалом 3 до высоких температур. Образующиеся при ионизации молекул остаточного газа ионы стекают на специальный электрод 2, находящийся под отрицательным потенциалом. Этот же электрод фокусирует электронный поток на испаряемый материал.

Лучшими фокусирующими свойствами обладают автономные электронные испарители, в которых в качестве источника электронов используется «электронная пушка», а фокусировка осуществляется постоянными магнитами или электромагнитами.

В испарителях ИЭЛ-2ЭМ и ИЭЛ-2ПМ, серийно выпускаемых отечественной промышленностью, напряжение на аноде 6–10 кВ, максимальный ток эмиссии мА, напряжение на управляющем электроде 20–500 В, ток накала катода 11 А, размер сфокусированного луча 10–60 мкм (в ИЭЛ-2ЭМ) и 3–15 мкм (в ИЭЛ-2ПМ).

### 1.2.1. Реализация метода на современном оборудовании

К вакуумному оборудованию для нанесения тонких плёнок предъявляется ряд общих требований, в соответствии с которыми оно должно обеспечивать:

- предельный вакуум в рабочей камере не хуже  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм рт. ст.;
- рабочий вакуум  $5 \cdot 10^{-6}$ – $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. в течение всего процесса нанесения тонких плёнок;
- безотказность работы в течение всего вакуумного цикла;
- скорость откачки не менее 5–10 л/с на 1 л рабочего объёма;
- прогрев подложки до 400–500 °С с высокой точностью поддержания температуры (в большинстве установок не хуже  $\pm 5^\circ$  С).

Все установки для термовакuumного напыления состоят из вакуумной системы с насосами предварительного и окончательного вакуума, камеры напыления с подколпачным устройством и электрической части (блоки питания, контрольно-измерительные приборы, устройства и элементы автоматики).

Установки термического вакуумного напыления подразделяются на однопозиционные и многопозиционные.

В однопозиционных установках операции выполняются последовательно одна за другой, в то время как в многопозиционных они могут быть совмещены по времени. Большинство установок, используемых в настоящее время в отечественной и зарубежной практике, однопозиционные. По числу операций осаждения тонкоплёночных слоев, производимых на установке за один вакуумный цикл, однопозиционные установки термического вакуумного напыления делятся на однооперационные и многооперационные.

Однооперационные установки осуществляют однослойное напыление как сплошных слоев, так и плёнок с рисунком заданной конфигурации в случае применения масок. Напыление на этих установках называется напылением с разрывным циклом. После операции напыления одного материала необходима разгерметизация установки и смена маски в случае масочного напыления. Преимущества разрывного цикла состоят в возможности визуального контроля точности совмещения слоев и стабилизации состава остаточных газов в вакуумной камере.

Таблица 1.4

Основные характеристики отечественных установок для термо-вакуумного напыления

Установка	Метод нанесения	Кол-во подложек	Предельный вакуум, мм рт. ст.	Кол-во испарителей или мишеней	Особые характеристики
УВР-2	тк	2	$5 \cdot 10^{-5}$	1	Многослойные плёнки металлов
УВР-3	тк	10	$5 \cdot 10^{-5}$	2	То же
УВР-4	т	6	$1 \cdot 10^{-6}$	1	Мелкие серии тонкоплёночных элементов
УВН-1	т	1	$5 \cdot 10^{-5}$	2	Для исследовательских работ
УВН-2	т	6	$2 \cdot 10^{-6}$	6	Базовая

Окончание таблицы 1.4

Установка	Метод нанесения	Кол-во подложек	Предельный вакуум, мм рт. ст.	Кол-во испарителей или мишеней	Особые характеристики
УВН-2У-1	т	6	$2 \cdot 10^{-6}$	5	Раздельное нанесение материалов
УВН-2У	т	6	$2 \cdot 10^{-6}$	5	То же
УВН-1М	тк	1	$5 \cdot 10^{-6}$	2	Для исследовательских работ
УВН-2М	т	6	$5 \cdot 10^{-7}$	5	Базовая модель
УВН-2М-1	т	6	$5 \cdot 10^{-7}$	6	Многослойные схемы за один вакуумный цикл
УВН-2М-2	т	8	$5 \cdot 10^{-7}$	5	Раздельное нанесение слоёв
УВН-2М-3	э	8	$5 \cdot 10^{-7}$	2	То же
УВН-71Р-2	т	8	$5 \cdot 10^{-7}$	5	Раздельное нанесение слоёв
УВН-71П-3	т	12	$5 \cdot 10^{-7}$	3	Установки для серийного производства
УВН-73П-2	э	60 (на цикл)	$6 \cdot 10^{-7}$	2	Металлические плёнки
УВН-74П-1	эт	12	$1 \cdot 10^{-7}$	1,2	Полуавтоматическая установка
УВН-74П-2	эт	12	$1 \cdot 10^{-7}$	1,2	Оптическое измерение толщины
УВН-74П-3	эт	160 (на цикл) 40 (на цикл)	$5 \cdot 10^{-7}$	1,2	Для серийного производства
УРМЗ.279.0.23	т	12	$5 \cdot 10^{-7}$	4	Плёнки металлов для фотошаблонов
УРМЗ.279.017	т	12	$5 \cdot 10^{-7}$	3	Раздельное нанесение слоёв

### 1.2.2. Достоинства и недостатки метода

К основным достоинствам метода следует отнести:

- возможность получения плёночных структур на подложках и ранее нанесенных слоях, изготовленных из самых различных металлов, диэлектриков и полупроводников;
- хорошую адгезию напыляемых плёнок;
- разнообразие методов контроля толщины и скорости нанесения плёнок;
- наличие соответствующей контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры;
- малый уровень загрязнений при проведении технологического процесса;
- наличие достаточно простых методов получения рисунка плёночных структур.

К основным недостаткам термовакuumного метода испарения следует отнести:

- недостаточную однородность и равномерность осаждаемых плёнок;
- малую адгезию плёнки к подложке.

## 2. ИОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ

### 2.1. Катодное распыление

Катодное распыление – еще один универсальный метод получения тонкоплёночных структур различного назначения. В отличие от метода вакуумного напыления при катодном распылении перенос материала мишени на подложку осуществляется за счёт энергии положительных ионов, образующихся в тлеющем разряде и бомбардирующих катод из распыляемого материала.

Метод катодного распыления позволяет получать плёнки тугоплавких материалов, осуществлять перенос сложных по составу сплавов и смесей без нарушения процентного соотношения входящих в них компонентов. Адгезия плёнок, полученных методом катодного распыления, обычно выше, чем при термовакуумном напылении.

Совершенствование технологии катодного распыления способствовало появлению в последнее время различных модификаций этого процесса.

Так, для изготовления диэлектрических плёнок в 1962 году была предложена система высокочастотного распыления, особенностью которой является попеременная бомбардировка мишени ионами и электронами. При ионной бомбардировке осуществляется распыление диэлектрической мишени, а накапливающийся на ней положительный заряд нейтрализуется электронами во второй полупериод приложенного напряжения.

Ионная бомбардировка в системах с постоянным смещением и при распылении на переменном токе используется для уменьшения степени загрязнения подложки остаточными газами, атомы и молекулы которых в результате взаимодействия с высокоэнергетическими ионами рабочего газа приобретают энергию, достаточную для десорбции с подложки. С этой же целью были разработаны системы катодного распыления с несамостоятельно поддерживаемым разрядом.

Известно, что эффективность диодных систем катодного распыления резко падает при рабочих давлениях ниже  $10^{-2}$  мм рт. ст. из-за уменьшения концентрации ионов рабочего газа. Для стимуляции процесса в более высоком вакууме прибегают к различным методам искусственного поддержания разряда, плазма в которых индуцируется или термоэмиссионным катодом или высокочастотным полем. Кроме того, используются системы, в которых ионизация плазмы осуществляется либо за счёт увеличения энергии электронов в многоэлектродных системах, либо за счёт увеличения длины пробега электронов в магнитном поле.

Необходимо отметить еще одно преимущество метода катодного распыления, заключающееся в том, что при его использовании относительно просто решается проблема источников наносимого материала в высокопроизводительном оборудовании. Трудности решения именно этого вопроса не позволили до настоящего времени реализовать практически ни одной надёжно действующей установки термовакуумного напыления непрерывного дейст-

вия, тогда как установки катодного распыления такого типа успешно эксплуатируются в течение ряда лет.

### 2.1.1. Основы теории метода

Теория и практические аспекты катодного распыления в настоящее время разработаны достаточно подробно [3–6] и позволяют объяснить и прогнозировать многие эффекты этого процесса, обнаруженные в экспериментах последних лет.

- Для каждой комбинации распыляемого вещества и рабочего газа существует некоторая пороговая энергия, ниже которой распыление не происходит;
- коэффициент распыления при больших энергиях уменьшается вследствие проникновения ионов в глубь материала;
- при наклонном падении ионов рабочего газа на мишень диаграмма направленности распыления отличается от распределения по закону косинуса;
- при распылении монокристаллической мишени диаграмма направленности распыления асимметрична, главная её ось ориентирована вдоль направления плотнейшей упаковки кристалла из-за эффекта самофокусировки;
- повышение температуры мишени при распылении практически не влияет на величину коэффициента распыления, если процесс не сопровождается физическим испарением легкоплавкого материала.
- Коэффициент распыления, равный отношению числа выбитых из мишени атомов к числу бомбардирующих подложку ионов, определяется массой иона и его энергией (рис. 2.1).

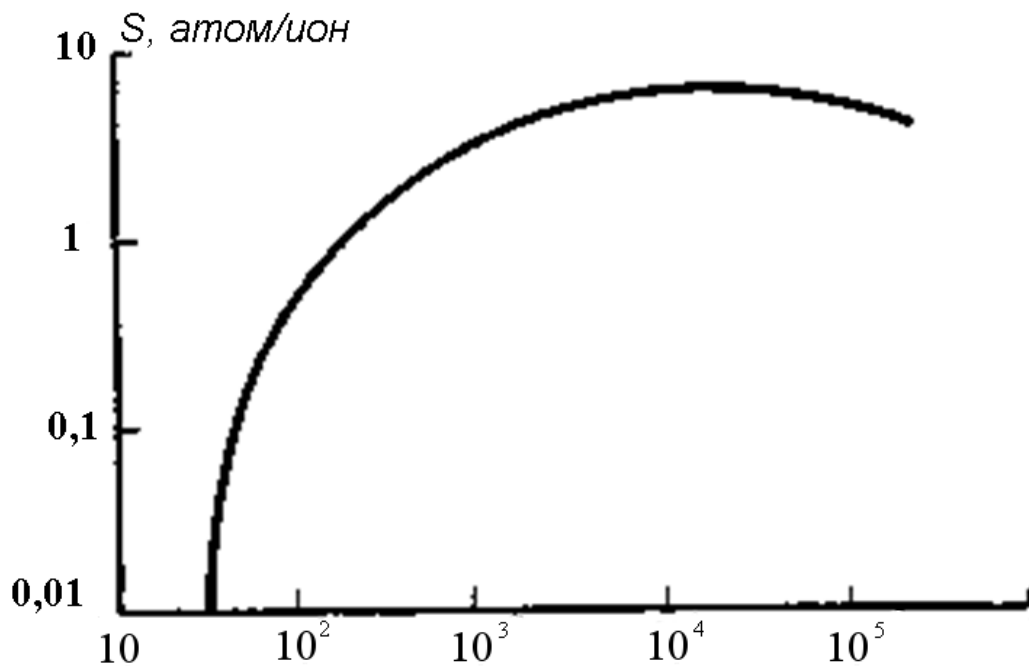


Рис. 2.1. Зависимость коэффициента распыления поликристаллической меди от энергии бомбардирующих ионов



Можно условно выделить три уровня взаимодействия при столкновении ионов рабочего газа с атомами мишени, приводящие к её распылению. При больших энергиях ионов это взаимодействие происходит на уровне ядер и сопровождается их смещением. Область взаимодействия при этом определяется радиусами ядер по Бору  $a_0$  и составляет:

$$\sigma_p = \frac{4\pi a_0^2 m_1 z_1^2 z_2^2 E_r \left(1 - \frac{E_d}{E_{\max}}\right)}{m_2 E_d E}, \quad (2.1)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы взаимодействующих атомов;

$z_1$  и  $z_2$  – атомные номера иона и атома мишени;

$E_r$  – ридберговская энергия для водорода (13,68 эВ);

$E_d$  – энергия смещения атома в решётке;

$E$  – энергия иона.

Если эта энергия превышает  $E_d$ , то существует некоторая вероятность смещения атома в решётке и, следовательно, возможно распыление материала мишени.

При малых энергиях ионы взаимодействуют не с ядрами атомов мишени, а с экранирующим электронным блоком. В этом случае обычно анализируется модель взаимодействия твёрдых сфер, причём:

$$\sigma_p = \sigma_T \left(1 - \frac{E_d}{E_{\max}}\right), \quad (2.2)$$

где  $\sigma_T$  – полное поперечное сечение взаимодействия при столкновении твёрдых шаров:

$$\sigma_T = \frac{\pi a^2 E_A}{2,72 E}, \quad (2.3)$$

где  $E_A$  – минимальная энергия, при которой применима модель слабо экранированного взаимодействия.

В области промежуточных значений энергии взаимодействия ионов рабочего газа с атомами кристаллической решётки справедлива модель слабо экранированных кулоновских столкновений в сечении взаимодействия:

$$\sigma_T = \pi a^2. \quad (2.4)$$

Энергия, приобретаемая смещаемым атомом, при таком взаимодействии определяется выражением:

$$\bar{E} = E_d \frac{E_B}{E} \ln \left( 1 + \frac{4E^2}{E_A^2} \right), \quad (2.5)$$

где  $E_B$  – максимальная энергия, при которой справедлива принятая модель.

Приповерхностный атом, смещённый в результате соударения, передаёт свою энергию ниже расположенным атомам кристаллической решётки, и, если межатомное расстояние меньше двух атомных радиусов, имеет место фокусировка, аналогичная фокусировке, наблюдаемой при столкновении близко расположенных бильярдных шаров. Таким образом, энергия смещенного атома передаётся в весьма узком канале. Общее число возбужденных атомов приблизительно равно  $\frac{E}{2E_d}$ , причём половина из них, диффундируя к поверхности, может покинуть её. Коэффициент распыления:

$$S = \sigma_p n^{\frac{2}{3}} \frac{E}{4E_d} \left( 1 + N^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2.6)$$

где  $n$  – число атомов в единице объёма;

$N$  – число столкновений, вызванных одним первично возбужденным атомом.

Степень загрязнения плёнки, полученной катодным распылением, согласно работе, оценивается выражением:

$$g = \frac{\alpha N_g}{\alpha N_g + V_n}, \quad (2.7)$$

где  $N_g$  – количество атомов активных фоновых газов, ударяющихся о единичную поверхность плёнки в единицу времени;

$\alpha$  – коэффициент аккомодации газовых атомов;

$V_n$  – скорость осаждения плёнки

Как отмечалось выше, при приложении к подложке отрицательного смещения степень загрязнения плёнки снижается за счёт преимущественного выбивания газовых молекул при бомбардировке положительными ионами и составляет:

$$q_b = \frac{\alpha N_g - \frac{j}{q}(S' - \beta)}{\alpha N_g - \frac{j}{q}(S' - \beta) + V_n}, \quad (2.8)$$

где  $\beta$  – часть тока в цепи смещения, обусловленная ионами примеси;

$j$  – полная плотность тока в цепи смещения;

$q$  – заряд электрона;

$S'$  – эффективный коэффициент распыления.

Для уменьшения степени загрязнения плёнки при катодном распылении используют откачные системы, позволяющие в режиме подготовки получать высокий вакуум (порядка  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм рт. ст.), и рабочие газы с малым содержанием активных примесей. Кроме того, как и при термовакуумном напылении, используется геттерирующее действие свеженанесенной плёнки, полученной распылением мишени при закрытой заслонке.

Для сплавов, состоящих из материалов, нерастворимых в твёрдом состоянии, характерно независимое распыление входящих в них компонентов; сплавы, образующие соединения, распыляются как единое целое.

На поверхности образца первоначально происходит преимущественное распыление компонентов с большим коэффициентом распыления, в результате чего первые слои наносимой плёнки обогащаются этим компонентом. При этом в поверхностном слое мишени соотношение компонентов сплава уже не соответствует составу первоначально подготовленного образца.

### 2.1.2. Схема реализации метода

Схема установки катодного распыления показана на рис. 2.2.

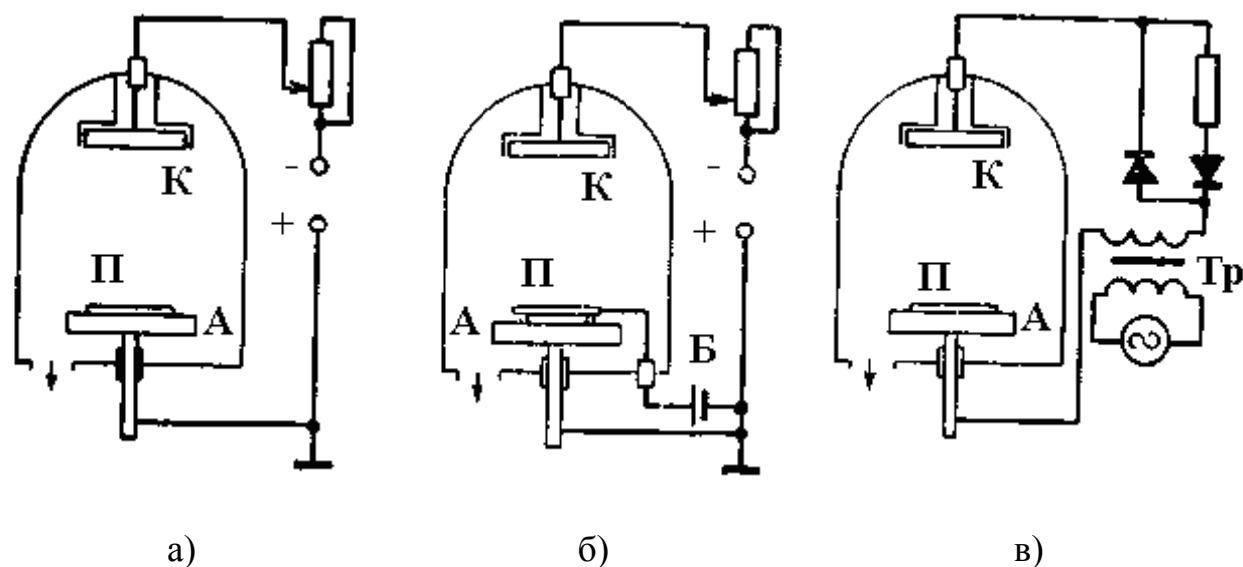


Рис. 2.2. Схемы установок катодного распыления:

диодная схема распыления постоянным током (а); диодная схема распыления постоянным током с постоянным смещением (б); диодная схема распыления переменным током (в); К – катод; А – анод; П – подложка; М – мишень; Тр – трансформатор; Э – электроды; Б – блок питания

В вакуумной камере сначала производится откачка воздуха, после чего через натекаль 7 вводится инертный газ (аргон) до давления  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мм рт. ст. Затем между анодом с подложкой и катодом подаётся напряжение порядка нескольких киловольт, которое вызывает пробой газового пространства между анодом и катодом. При небольших плотностях тока устанавливается режим тлеющего разряда. При давлении ниже  $10^{-2}$  мм рт. ст.

тлеющий разряд гаснет, а при повышении давления более  $10^{-1}$  мм рт. ст. уменьшается длина свободного пробега выбитых с катода атомов и лишь небольшая их часть достигает подложки.

Простейшая из приведённых схем (рис. 2.2а) – двухэлектродная система с использованием тлеющего разряда, образующегося при подводе высокого напряжения к аноду (подложке) и катоду (мишени) при низком (от  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  мм рт. ст.) давлении. Рабочим газом, вводимым в систему, чаще всего является аргон. Расстояние между электродами составляет обычно от 10 до 120 мм при диаметре электродов от 50 до 500 мм. Рабочее напряжение – несколько киловольт.

Скорость осаждения  $Q$  материала на подложке в такой системе пропорциональна скорости распыления катода и может быть выражена формулой:

$$Q = cjS, \quad (2.9)$$

где  $c$  – постоянная данной установки;

$j$  – ионный ток;

$S$  – коэффициент распыления.

Коэффициент распыления, в свою очередь, как уже отмечалось, зависит от напряжения разряда и от природы используемых ионов. Для повышения скорости распыления следует выбирать давление газа по возможности высоким; при этом коэффициент распыления  $S$  должен быть близок к максимальному.

Положение подложек относительно катода выбирается эмпирически таким образом, чтобы скорость распыления была достаточной, а однородность напыляемой плёнки по толщине – оптимальной.

При катодном распылении потенциал, приложенный к подложке – аноду, создаёт у её поверхности лэнгмюровское тёмное пространство, в котором ионы, бомбардирующие подложку, ускоряются. Энергия ионов изменяется при изменении потенциала. С помощью потенциала, приложенного к подложке вместо её заземления, можно регулировать интенсивность ионной бомбардировки и управлять такими параметрами тонких плёнок, как структура, чистота, ТКС и удельное сопротивление. Такой метод, использующий катодное распыление с управляемой интенсивностью, носит название распыления со смещением. Схема распыления по этому методу показана на рис. 2.2б.

Плёнки, осаждаемые с помощью распыления со смещением, характеризуются высокой степенью чистоты, так как большинство примесей (особенно ионов газа) селективно удаляется из плёнки за счёт повторного распыления, возникающего в результате ионной бомбардировки.

На рис. 2.2в показана схема диодного распыления на переменном токе низкой частоты (50 Гц). Когда напряжение на мишени отрицательно, распыление происходит в направлении подложки; во второй полупериод происходит вторичное распыление. Для предотвращения вторичного испарения материала с подложки в схему выпрямляющего диода включают сопротивление, ограничивающее потенциал коллектора.

Эта система менее эффективна из-за общего снижения скорости осаждения.

Рассмотренные выше диодные системы пригодны лишь для распыления проводящих материалов. Это объясняется тем, что положительный заряд накапливается на катоде из-за дипольных свойств диэлектрика. Этот заряд нейтрализует ионную бомбардировку, распыление практически не происходит и тлеющий разряд гасится.

Для распыления диэлектриков применяется так называемое высокочастотное распыление, при котором потенциал прикладывается к проводящему электроду, находящемуся за непроводящей мишенью.

В этом случае положительный заряд, образующийся на поверхности во время отрицательного полупериода, нейтрализуется электронами при положительном полупериоде. Для такого процесса обычно пользуются частотами около 10 МГц. Поскольку единственной частотой этого диапазона, разрешенной для промышленного применения, является частота 13,56 МГц, она и нашла наибольшее распространение. Скорости осаждения диэлектриков при этом методе достигают 3,0 нм/с. Для поддержания высокочастотного разряда и стабилизации тлеющего разряда часто используют магнитное поле. Магнитное поле предотвращает также попадание вторичных электронов на подложку, так как они разогревают подложку, что приводит к уменьшению скорости напыления.

При катодном распылении состав материала плёнки почти совсем не отличается от состава мишени. Если же в камеру подать реактивный газ, то становится возможным напыление соединений. Такое распыление называют реактивным и используют для осаждения различных плёнок, главным образом окисных и нитридных. Механизм реактивного распыления с образованием соединений до сих пор не имеет строгого теоретического обоснования.

В зависимости от парциального давления реактивного газа реакция образования соединения может протекать либо на катоде (и тогда на подложку распыляется готовое соединение), либо на подложке в процессе образования плёнки.

При низких давлениях более вероятен второй механизм, при высоких – первый. Возможна также реакция в паровой фазе. При реактивном распылении составом плёнки можно управлять непрерывно, так как газовый компонент входит в металлическую плёнку, не образуя соединения до тех пор, пока не достигается высокая концентрация газа в металле. Реактивное распыление – один из важнейших методов в тонкоплёночной технологии, поскольку можно получать широкий диапазон свойств тонких плёнок за счёт изменения концентрации реактивного газа. Катодное распыление имеет ряд преимуществ перед методом термического испарения особенно для осаждения плёнок сплавов.

Например, у нихромовых плёнок, полученных катодным распылением, состав остается постоянным в широком диапазоне поверхностного сопротивления (рис. 2.3), а ТКС меняется гораздо меньше, чем у плёнок, полученных

испарением. Даже при разных коэффициентах распыления химический состав напыленных плёнок соответствует составу катода – мишени.

Другой метод получения плёнок сплавов состоит в том, что их формируют из отдельных компонентов, при распылении нескольких катодов с одним и тем же потенциалом разряда. Определённый состав плёнок получается подбором относительных площадей катодов.

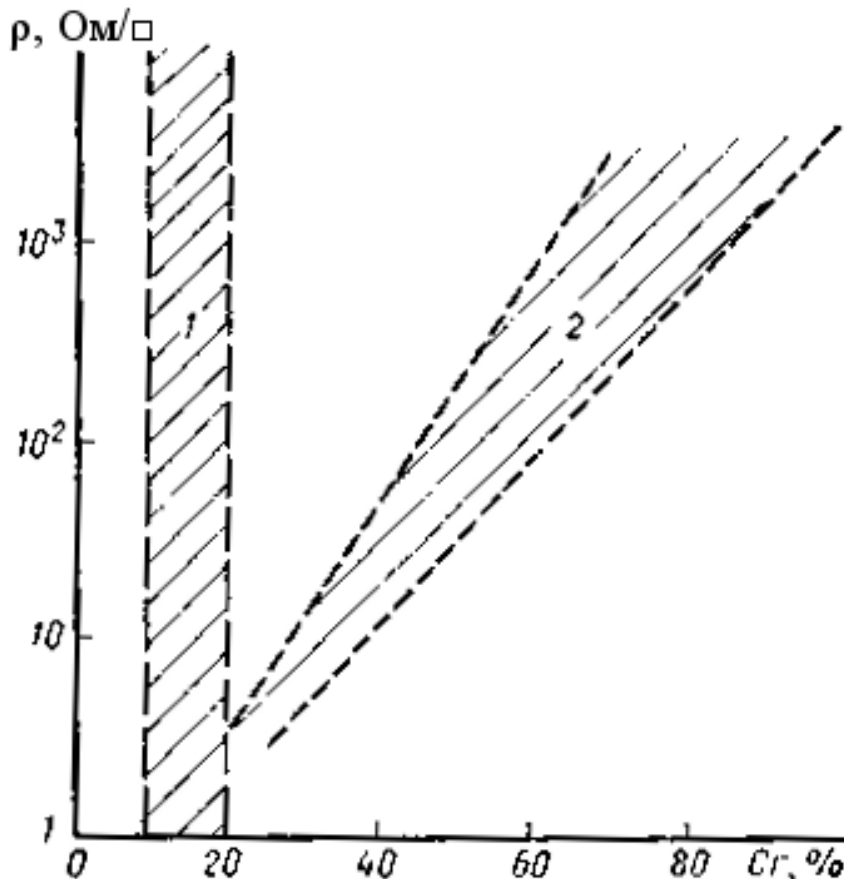


Рис. 2.3. Влияние содержания хрома в нихромовых плёнках на поверхностное сопротивление  $\rho$ :

1 – при катодном распылении; 2 – при термовакuumном напылении

Возможно также независимое распыление катодов равной площади с дифференцированной подачей напряжения на каждый из них.

Главным недостатком всех рассмотренных выше диодных методов распыления является необходимость относительно высокого давления инертного газа для поддержания разряда, что повышает вероятность загрязнения плёнки.

### 2.1.3. Реализация на современном оборудовании.

В табл. 2.1 представлены основные характеристики отечественных установок для катодного распыления тонких плёнок.

Таблица 2.1

Характеристики отечественных установок  
для катодного распыления тонких плёнок

Установка	Метод нанесения	Количество подложек	Предельный вакуум, мм рт. ст	Количество испарителей	Особые характеристики
УВН-Р	И	6	$1 \cdot 10^{-6}$	1	Металлы
ИПУ-6	И	6	$1 \cdot 10^{-6}$	6	Многослойное напыление
УВН-60А-1					Базовая модель
УВН-62П-1	К	200	$5 \cdot 10^{-6}$	1	Тантал
УВН-62П-2	К	108	$5 \cdot 10^{-6}$	1	Групповое нанесение золота и других металлов
УВН-72Р-1	И	96	$5 \cdot 10^{-7}$	–	Массовый выпуск изделий
УВН-75Р-1	иэ	96	$7 \cdot 10^{-7}$	1;1	Металлы, диэлектрики, сплавы
УВН-75Р-2	к, э	85	$5 \cdot 10^{-7}$	1;1	Тантал в среде аргона
УВН-75Р-3	иэ	110	$7 \cdot 10^{-7}$	1;1	Металлы, сплавы, диэлектрики
УРМЗ. 279 013	и	7	$1 \cdot 10^{-6}$	1	Металлы
УРМЗ. 279 014		2	$1 \cdot 10^{-6}$	1	Металлы
УДПМ-1	и	30	$1 \cdot 10^{-6}$	1	Двустороннее напыление
УПН-1 (модернизация УВН-2М-2)	и	8	$5 \cdot 10^{-6}$	1	Металлы
УНУ-3МА	и, э		$5 \cdot 10^{-7}$	1;1	Модуль технологической линии
ИОН-1В	и	6	$5 \cdot 10^{-5}$	6	Многослойное напыление

На рис. 2.4 представлена высоковакуумная напылительная установка Z-400 ("Leybold AG", Германия) предназначена для осаждения тонких плёнок металлов (Nb, Al, Pb) и изоляторов с использованием методик катодного распыления, электронно-лучевого распыления и термоиспарения;

Установка Z-400 модифицирована под задачи эпитаксиального роста оксидных плёнок при высокой температуре осаждения:

- тонких плёнок сложных оксидов ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ );
- простых диэлектрических оксидных плёнок типа оксида церия.

Установленный нагреватель позволяет получать температуры до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода.



Рис. 2.4. Высоковакуумная напылительная установка Z-400 ("Leybold AG", Германия)

#### 2.1.4. Достоинства и недостатки метода

Достоинства метода катодного распыления:

- безынерционность процесса;
- низкие температуры процесса;
- возможность получения плёнок тугоплавких металлов и сплавов (в том числе и многокомпонентных);



- сохранение стехиометрического исходного материала при напылении;
- возможность получения равномерных по толщине плёнок.

Недостатки метода:

- низкая скорость осаждения (0,3–1 нм/с);
- загрязнение плёнок рабочим газом вследствие проведения процесса при высоких давлениях;
- низкая степень ионизации осаждаемого вещества.

## 2.2. Ионно-плазменное распыление

В отличие от катодного, при ионно-плазменном распылении используется бомбардировка не катода возбужденными потоками тлеющего разряда, а специальной мишени потоками плазмы газового разряда низкого давления. Поэтому система распыления имеет три и более электродов и иногда называется триодной или тетродной. На рис. 2.5а,б приведена триодная система распыления.

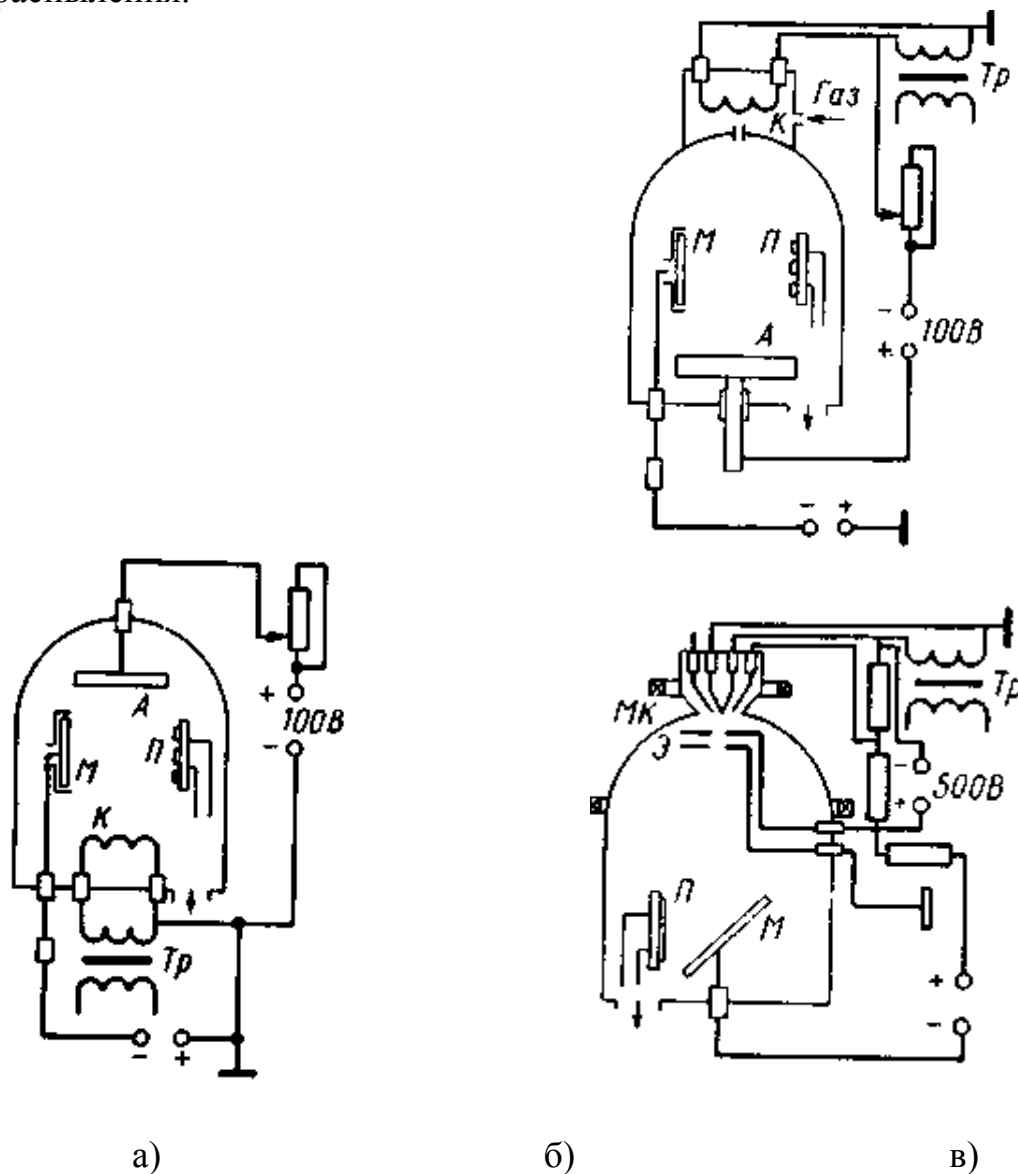


Рис. 2.5. Схемы ионно-плазменного распыления: триодная схема распыления с постоянным потенциалом на мишени (а); триодная схема с разделением камеры формирования разряда и камеры распыления (б); система с пушкой для ионного распыления (в); К – катод; А – анод; П – подложка; М – мишень; Тр – трансформатор; Э – электроды; Б – блок питания

При ионно-плазменном распылении бомбардировку специальной мишени осуществляют ионами плазмы газового разряда низкого давления. Дуговой газовый разряд зажигается между раскаленным катодом, являющимся источником электронов и анодом при напряжении 150–260 В. Разрядный ток в этом случае достигает нескольких ампер.

Электроны, излучаемые катодом, ионизируют молекулы инертного газа. При подаче отрицательного потенциала от 200 до 1000 В на мишень ионы будут бомбардировать её поверхность, материал мишени будет распыляться и конденсироваться на подложке.

Концентрацией ионов в плазме можно управлять, меняя либо ток электронной эмиссии, либо ускоряющее электроны напряжение; энергией распыляющих ионов управляют, меняя напряжение на мишени. Распыление по этому методу производится при давлениях от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Характерной особенностью ионно-плазменного напыления является безынерционность процесса. Достаточно снять отрицательный потенциал с мишени, как распыление прекращается.

Распыление диэлектриков в случае трёхэлектродной системы производится высокочастотным плазменным распылением, при котором на мишень вместо отрицательного потенциала подаётся высокочастотный потенциал 1–3 кВ.

### 2.2.1. Особенности процесса

Ионно-плазменное и ионно-лучевое нанесение включает в себя процессы создания покрытий – плёнок в вакууме на подложках, в которых необходимый для получения покрытий материал переводится из твёрдой в газовую фазу распылением мишени энергетическими ионами. Распыленные частицы, осаждаясь на поверхности подложки, формируют плёнку материала.

Эти процессы являются комплексными. Комплексность и характерные особенности обоих видов процесса нанесения делают целесообразным при рассмотрении разделить его на три основных этапа: распыление материала мишени, перенос распыленного материала в пространстве мишень – подложка, осаждение материала на подложке.

Формирование плёнок в процессе ионно-плазменного нанесения из-за высокого рабочего давления, неопределённости энергии ионов и распыленных частиц происходит, в более сложных условиях. Поэтому целесообразно проанализировать именно этот процесс, а ионно-лучевое нанесение рассматривать как некую идеализацию ионно-плазменного нанесения.

Разновидности процесса ионно-плазменного нанесения определяются видом устройства для распыления материала мишени. В их число входят устройства ВЧ-распыления, устройства катодного распыления на постоянном токе, триодные устройства ионно-плазменного нанесения, магнетроны.

Комплексность процесса ионно-плазменного нанесения определяет появление таких его разновидностей, как геттерное, реактивное ионно-плазменное и ионно-лучевое нанесение, ионное осаждение. В этих разновидностях процесса основными различиями становятся вид используемого рабочего газа и условия осаждения плёнок на подложках.

Ионно-плазменное нанесение как метод получения тонких плёнок в ряде областей применения равноценен или превосходит традиционный метод вакуумного напыления, в котором необходимый для получения плёнки материал переводится в газовую фазу испарением его с резистивного нагревателя или электронно-лучевым испарением.

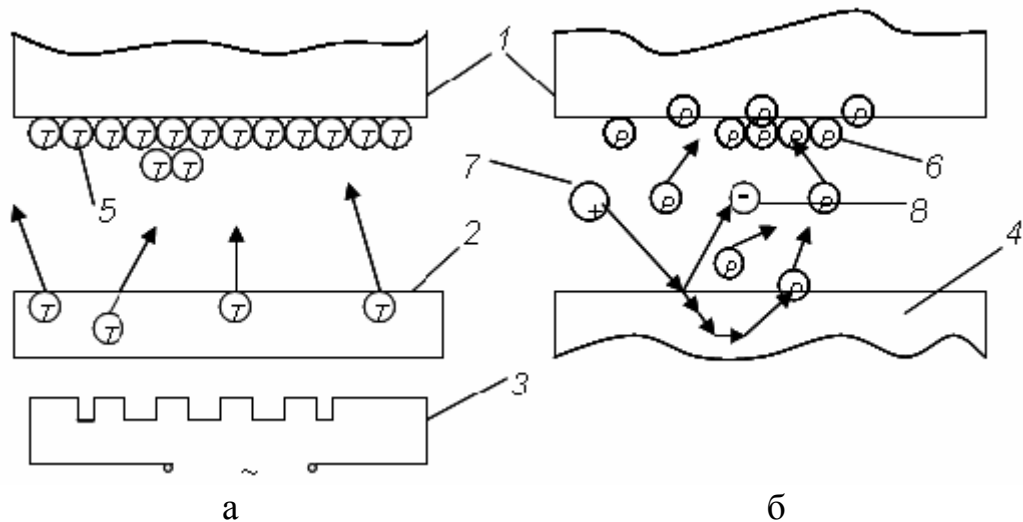


Рис. 2.6. Схемы вакуумного напыления (а) и ионно-плазменного нанесения (б): 1 – подложка, 2 – испаритель, 3 – нагреватель, 4 – мишень, 5 – напылённые частицы, 6 – распылённые частицы, 7 – бомбардирующие ионы, 8 – вторичные электроны

На рис. 2.6 представлены схемы процессов вакуумного напыления и ионно-плазменного нанесения. Одним из важнейших обстоятельств, обеспечивающих перспективность применения ионно-плазменного нанесения в технологии, является высокая энергия распыленных частиц, по сравнению с испарёнными. Их средняя энергия составляет  $(4,8-8) \cdot 10^{-19}$  Дж (3–5 эВ), что на один–два порядка выше, чем у испарённых:  $0,24 \cdot 10^{-19}$  Дж (0,15 эВ), при температуре испарения порядка 2000 К. Это позволяет осаждающимся частицам частично внедряться в подложку, что обеспечивает высокую прочность сцепления – адгезию плёнки к подложке.

Другая важная особенность процесса – возможность обеспечения тождественности стехиометрического состава получаемых плёнок композиционных материалов, сплавов и соединений с большим числом элементов в их со-

ставе. Такими сложными соединениями являются, например, керметы Au-SiO<sub>2</sub>, Ag-SiO<sub>2</sub>, коррозионностойкие сплавы типа Fe<sub>3</sub>Ni<sub>30</sub>Cr<sub>16</sub>V<sub>2</sub>P<sub>16</sub>B<sub>6</sub>, феррогранаты, Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>2</sub> и т.п. Формирование плёнок с заданным стехиометрическим составом обеспечивается самим механизмом процесса распыления, хотя при этом должен быть соблюден ряд условий. Получение сложных по составу плёнок вакуумным напылением при испарении композиционных материалов и сплавов, так же как и при одновременном испарении набора компонентов материала, затруднительно или невозможно из-за различия давления паров компонентов. Ионно-плазменное нанесение позволяет достаточно легко получать плёнки тугоплавких материалов, таких как SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тугоплавких металлов.

Скорости ионно-плазменного нанесения материалов, в общем, ниже, чем скорости вакуумного напыления. В этом состоял основной недостаток метода. Этот недостаток постепенно преодолевается. При магнетронном распылении достигнуты сравнимые скорости нанесения. Из-за необходимости поддержания более высоких давлений газа количество загрязнений в плёнках, полученных ионно-плазменным нанесением, больше, чем в плёнках, полученных вакуумным напылением. Эти загрязнения, прежде всего, представляют собой включения атомов или молекул рабочего газа. При ионно-лучевом нанесении загрязнения сводятся к минимуму, но не исключаются полностью.

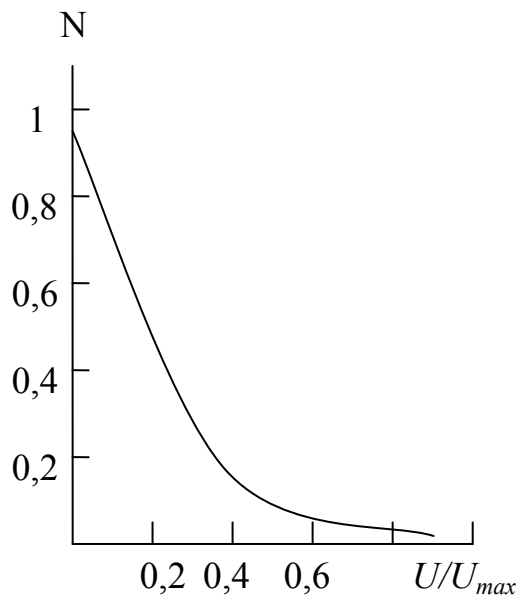


Рис. 2.7. Зависимость числа ионов  $N$  в тлеющем разряде от их относительной энергии

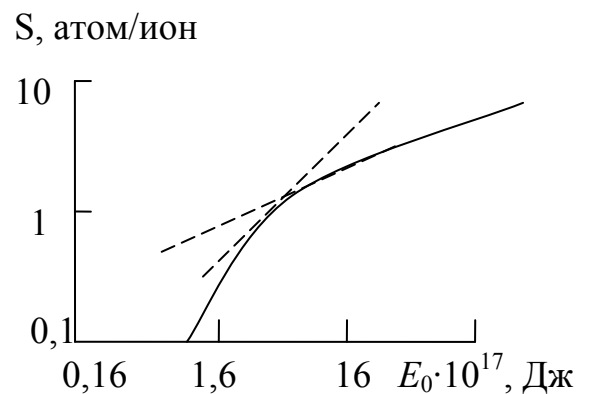


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента распыления кварца от энергии ионов аргона

Реактивное ионно-плазменное нанесение, как разновидность процесса ионно-плазменного нанесения, предусматривает использование для формирования плёнок реактивных газов, способных вступать в химическое взаимодействие с материалом распыляемой мишени. При использовании кислорода и азота возможно окисление или нитрование поверхности мишени. При этом

снижаются скорости нанесения материала, изменяются вид распыленных частиц и состав плёнок, осаждающихся на подложках.

На этапе распыления необходимо учитывать воздействие на мишень высокоэнергетических электронов и теплового излучения плазмы. В присутствии паров масла может происходить формирование полимерного покрытия на поверхности мишени в результате электронной бомбардировки, что приводит к снижению скорости нанесения и изменению состава распыленных частиц.

Процесс ионно-лучевого распыления осуществляется в значительно более «чистых» вакуумных условиях. На этапе распыления среда в меньшей степени влияет на энергию бомбардирующих ионов и состояние поверхности мишени.

Необходимо подчеркнуть, что этап распыления мишени определяет вид и исходное количество материала, который в дальнейшем может быть осаждён на подложке, исходную энергию распыленных частиц и их пространственное распределение. Последнее определяет площадь подложки, на которой осаждается плёнка материала с необходимой равномерностью по толщине.

Процессы переноса определяют эффективность доставки распыленного материала на подложку и энергию осаждающихся частиц. Перенос частиц материала происходит по прямой, если давление газа в пространстве переноса не настолько велико, чтобы происходило рассеяние распылённых атомов.

В процессах ионно-плазменного нанесения при высоких давлениях исчезает направленность движения распыленных частиц и процесс переноса принимает характер «ускоренной» диффузии. Понятие «ускоренная» определяет высокую кинетическую энергию, а следовательно, скорость движения исходных, эмитируемых из мишени частиц материала. В большинстве систем ионно-плазменного нанесения с тлеющим разрядом частицы распыленного материала уменьшают свою энергию до тепловой энергии прежде, чем достигнут подложки. Процесс переноса в этом случае следует рассматривать как диффузионный процесс. На рис. 2.9 представлены зависимости длины свободного пробега от массы атомов распыленного материала при различных давлениях аргона.

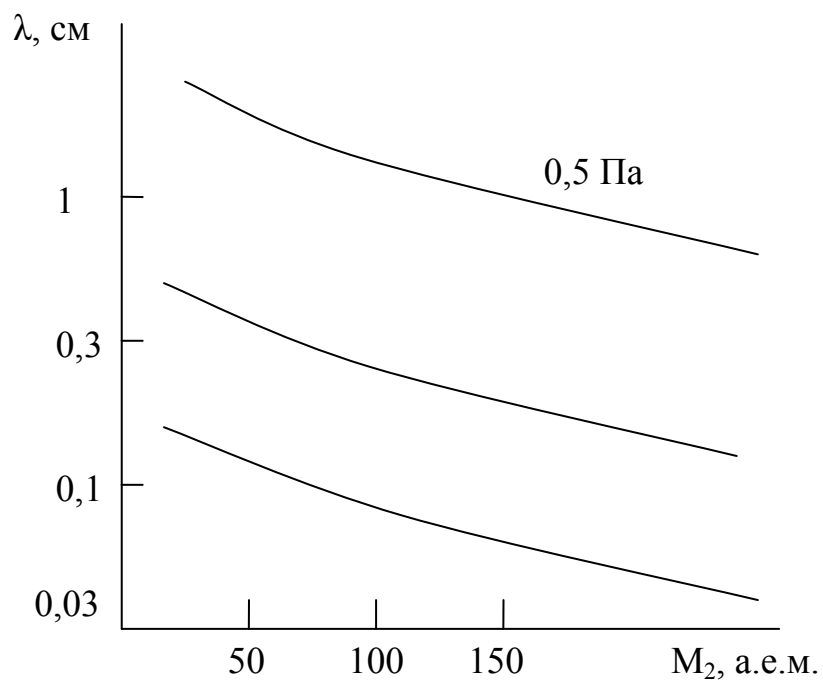


Рис. 2.9. Зависимость длины свободного пробега атомов распылённого материала от их массы

### 2.2.2. Реализация метода на современном оборудовании

На рис. 2.10 представлена вакуумная установка ионно-плазменного напыления ННВ 6,6И1 с технологическим ионным имплантером «Диана-2».



Рис. 2.10. Вакуумная установка ионно-плазменного напыления ННВ 6,6И1 с технологическим ионным имплантером «Диана-2»

Процесс ионно-плазменного напыления осуществляется на модифицированных серийных установках ионно-плазменного напыления с максимальным размером обрабатываемых деталей  $400 \times 400 \times 400$  мм<sup>3</sup>. Толщина наносимого покрытия – до 40 мкм.

Нанесение ионно-плазменных покрытий позволяет повысить ресурс работы инструмента и изделий в 2–5 раз.

Комплектация серийной установки источником высокоэнергетичных ионов позволяет осуществлять ионную имплантацию – облучение ионами металлов и газов поверхности материалов с целью повышения поверхностной твёрдости, износо- и коррозионной стойкости. При ионной имплантации не изменяются геометрические размеры и чистота поверхности обрабатываемых деталей. Разработанные установки позволяют имплантировать любые химические элементы и их соединения. При ионной имплантации температура обрабатываемого изделия не превышает 373 К.

Ионная имплантация повышает износостойкость изделий и инструмента в 2–6 раз, коррозионную стойкость – в 10–1000 раз.

Используемое технологическое оборудование позволяет совместить в одном технологическом цикле ионно-плазменное напыление и имплантацию для дополнительного повышения износостойкости покрытий.

Ионно-лучевые технологии используются для повышения ресурса работы режущего инструмента (резцы, фрезы, метчики, сверла из инструментальных сталей и твёрдых сплавов), штамповой оснастки, деталей машин и механизмов, работающих в условиях повышенного износа и агрессивных сред. Могут быть использованы в металлообрабатывающей, нефтегазодобывающей, текстильной, деревообрабатывающей промышленности, на предприятиях агропромышленного комплекса и бытового обслуживания, в медицине.

### 2.2.3. Достоинства и недостатки метода

Достоинства метода перечислены ниже.

- ионно-плазменная технология позволяет получить проводящие, резистивные, диэлектрические, полупроводниковые и магнитные плёнки, обладает по сравнению с термовакuumной технологией преимуществами, многие из которых особенно важны при промышленном производстве;
- большая площадь распыляемой пластины материала – мишени, выполняющей функции источника атомов осаждаемого вещества, позволяет получить равномерные по толщине плёнки на подложках больших размеров, что обеспечивает эффективную реализацию группового метода обработки;
- мишень представляет собой длительно незаменяемый источник материала (при толщине пластины 2 мм замена производится 1 раз в два месяца), что облегчает автоматизацию, повышает однородность процесса;
- обеспечивается высокая адгезия плёнки к подложке благодаря большой энергии конденсирующихся атомов;
- получение плёнок из тугоплавких металлов протекает без чрезмерного перегрева вакуумной камеры;
- возможно получение окисных, нитридных и других плёнок в результате химических реакций атомов распыляемого металла с вводимыми в камеру газами;
- можно проводить оксидирование плазменным анодированием;
- можно получать органические плёнки.

Главный недостаток метода ионного распыления заключается в том, что оно более чувствительно к остаточным газовым молекулам в вакуумной камере, чем термовакuumное испарение. Там можно в выгодную сторону сместить соотношение между атомами вещества и газа, поступающими на подложку, форсированием режима испарения. Здесь плотность потока вещества на порядок слабее, а ионизация молекул фоновых газов и аргона приводит к усилению газового потока в направлении подложки. В результате при одинаковом парциальном давлении остаточных газов конденсация плёнок из ионно-распыленного вещества протекает в более неблагоприятных условиях с точки зрения конкуренции с атомами фоновых газов, чем при термовакuum-



ном испарении. Так выглядит обстановка при конденсации по соотношению количеств полезных и мешающих частиц.

Однако по энергетическому соотношению картина иная. Распылённые атомы вещества имеют энергию на 1–2 порядка выше, чем испарённые, и это вызывает самоочистку конденсирующейся плёнки от лёгких газовых атомов. Остается опасность реакций при адсорбции на подложке в тот период, когда высокоэнергетические атомы вещества соприкасаются с атомами активных фоновых газов.

На этом основании требования к вакууму по фоновым газам при ионном распылении выше, чем при термовакуумном испарении. При горении разряда происходит десорбция газов с поверхности арматуры, находящейся в зоне разряда, что обуславливается ионной и электронной бомбардировкой поверхности. Такая десорбция интенсивнее термодесорбции. Обычная термодесорбция с нагретых частей арматуры и стенок колпака также имеет место. Вследствие совместного действия обоих механизмов общий уровень фона реактивных газов может возрасти на три порядка (от  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$  мм рт. ст.).

### 2.3. Магнетронное распыление

Необходимость увеличения скорости распыления материалов и, соответственно, скорости осаждения покрытий, уменьшения рабочего давления газа в технологическом объёме, что позволило бы уменьшить концентрацию загрязнений в растущей плёнке, вызвала разработку систем магнетронного распыления [5, 6].

Основные особенности магнетронных распылительных систем (МРС):

- наличие скрещенных электрического и магнитного полей;
- локализация электронов в области катода (обусловлено максимальной напряженностью магнитного и электрического полей в области катода);
- увеличение степени ионизации за счёт увеличения длины траектории электронов;
- уменьшение величины рабочего напряжения, позволяющее уменьшить дефектность плёнки при её бомбардировке ускоренными электронами и отрицательно заряженными ионами;
- возможность уменьшения рабочего давления, позволяющая уменьшить эффекты рассеяния распыленных атомов и перекрестного запыления мишеней;
- уменьшение величины дополнительного неконтролируемого нагрева подложек за счёт электронной бомбардировки.

Магнетронные распылительные системы получили свое название от СВЧ приборов М-типа (магнетронных устройств), хотя, кроме наличия скрещенных электрического и магнитного полей ничего общего с ними не имеют. Магнетронные системы относятся к системам распыления диодного типа, в которых распыление материала происходит за счёт бомбардировки поверх-

ности мишени ионами рабочего газа, образующимся в газе аномально тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счёт локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

Принцип действия магнетронной распылительной системы показан на рис. 2.11. Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

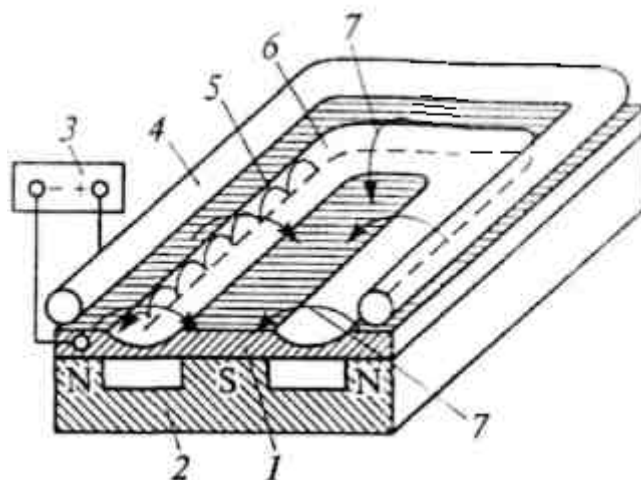


Рис. 2.11. Схема установки магнетронного распыления:

1 – катод-мишень; 2 – постоянный магнит; 3 – источник питания; 4 – анод; 5 – траектории движения электронов; 6 – зона (дорожка) распыления; 7 – силовые линии напряженности магнитного поля

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или отрицательный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждает аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем, им сообщается сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращаемым электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны циклически движутся в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на иониза-

цию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности катода. Что в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и значительный рост скорости распыления, а следовательно, и скорости осаждения плёнки. Средние скорости осаждения различных материалов с помощью магнетронной распылительной системы, имеющей плоскую дисковую мишень диаметром 150 мм, при мощности источника 4 кВт и расположении подложки на расстоянии 60 мм от источника приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Скорости осаждения различных материалов

Материал	Si	Ti	Ta	W	Nb	Mo	Al	Cr	Pt	Cu	Au	Ag
Скорость осаждения, нм/с	7	8	8	8	8,5	12	13	17	21	30	37	44

Следует отметить, что плазма разряда существует только в области магнитной ловушки в непосредственной близости от мишени и её форма определяется геометрией и величиной магнитного поля.

Одним из преимуществ магнетронных распылительных систем является также то обстоятельство, что захват вторичных электронов магнитной ловушкой у поверхности мишени препятствует интенсивному перегреву подложки. Что в свою очередь позволяет увеличить скорость распыления материалов, а следовательно, и их осаждения. Источниками нагрева подложки в этих системах служат энергия конденсации распыленных атомов, кинетическая энергия осаждаемых атомов, энергия отраженных от мишени нейтрализованных ионов, а также излучение плазмы. Энергия конденсации составляет 3–9 эВ/атом, кинетическая энергия в зависимости от распыляемого материала – от 5 (для алюминия) до 20 эВ/атом (для вольфрама), а излучение плазмы 2–10 эВ/атом. Суммарная тепловая энергия, рассеиваемая на подложке, и температура подложки для различных материалов, осаждаемых в цилиндрической МРС, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Значения тепловой энергии и температуры подложки для различных материалов

Материал	Al	Cu	Ta	Cr	Au	Mo	W
Тепловая энергия, эВ/атом	13	17	20	20	23	47	73
Температура подложки, °С	79	110	97	118	106	163	202

Во многих случаях нагрев подложки в магнетронных системах сравним, а при испарении тугоплавких материалов даже ниже, чем при методе термического испарения. Это даёт возможность использовать магнетронные распылительные системы для нанесения плёнок на подложки из материала с низкой термостойкостью.

Основные рабочие характеристики магнетронных распылительных систем – напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени, удельная мощность, величина индукции магнитного поля и рабочее давление. От величины и стабильности перечисленных параметров, которые взаимно связаны между собой, зависят стабильность разряда и воспроизводимость процесса нанесения тонких плёнок. Магнетронные системы относятся к низковольтным системам распыления. Напряжение питания не превышает 1000 В постоянного тока. Рабочее напряжение составляет 200–700 В, на мишень обычно подаётся отрицательный потенциал, а на анод – нулевой потенциал. Однако в магнетронных системах с плоским катодом для более полного улавливания вторичных электронов рекомендуется на анод подавать небольшое положительное смещение (40–50 В). В некоторых системах предусматривается подача отрицательного смещения на подложку (100 В) для реализации распыления со смещением.

Ток разряда зависит от многих факторов, например от рабочего напряжения, давления и рабочего газа, индукции магнитного поля, конфигурации магнетронной системы, распыляемого материала, и определяется мощностью источника питания. Плотность тока на мишень очень велика и для системы с полым цилиндрическим катодом составляет в среднем  $80 \text{ мА/см}^2$ , с коническим катодом –  $160 \text{ мА/см}^2$ , а с плоским катодом –  $200 \text{ мА/см}^2$ , причём максимальные плотности тока в центральной части распыления могут быть значительно выше. Значения удельной мощности в магнетронных системах с полым цилиндрическим катодом достигают  $40 \text{ Вт/см}^2$ , а с плоским катодом –  $100 \text{ Вт/см}^2$ . Предельная допустимая мощность определяется условиями охлаждения мишени теплопроводностью распыляемого материала.

Магнетронная распылительная система может работать в диапазоне давлений от  $10^{-2}$  до 1 Па и выше. Важнейшими параметрами, во многом определяющими характер разряда в ней, являются геометрия и величина магнитного поля, индукция которого у поверхности мишени 0,03–0,1 Тл.

Одной из основных характеристик разряда является вольтамперная характеристика (ВАХ). Существенное влияние на нее оказывают рабочее давление ( $P$ ) и индукция магнитного поля ( $B$ ).

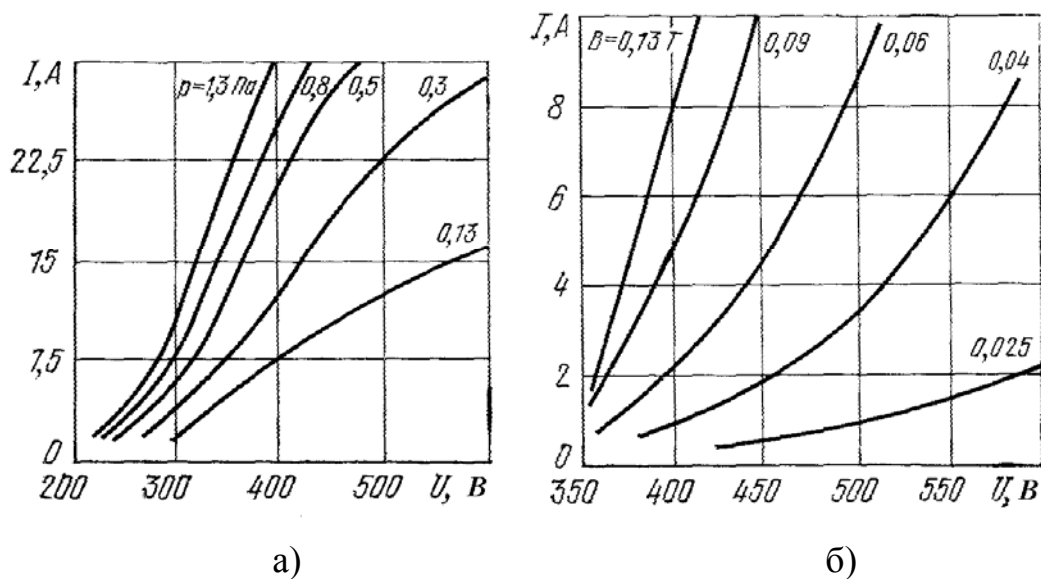


Рис. 2.12. Вольтамперные характеристики магнетронных систем распыления:

с алюминиевой мишенью размером  $40 \times 60$  см при постоянном магнитном поле  $0,03$  Тл и различном давлении аргона (а); с алюминиевой мишенью диаметром  $160$  мм при постоянном давлении аргона  $0,3$  Па и различной индукции магнитного поля (б)

С уменьшением  $P$  ВАХ сдвигаются в область больших рабочих напряжений и приближаются к линейной зависимости (см. рис. 2.12а). Аналогичным образом влияет и индукция магнитного поля (см. рис. 2.12б). Близкие к линейной зависимости наблюдаются при больших значениях  $B$ . На ВАХ разряда влияют также материал мишени (см. рис. 2.13а) и её форма, которая изменяется по мере распыления материала. Образование выемки в плоской мишени приводит к сдвигу ВАХ в область меньших рабочих напряжений из-за улучшения условий локализации плазмы, причём этот сдвиг растёт с увеличением  $P$  (см. рис. 2.13б). В этом случае определяющим является не только геометрический фактор, но и переход зоны разряда в область более сильного магнитного поля по мере распыления мишени.

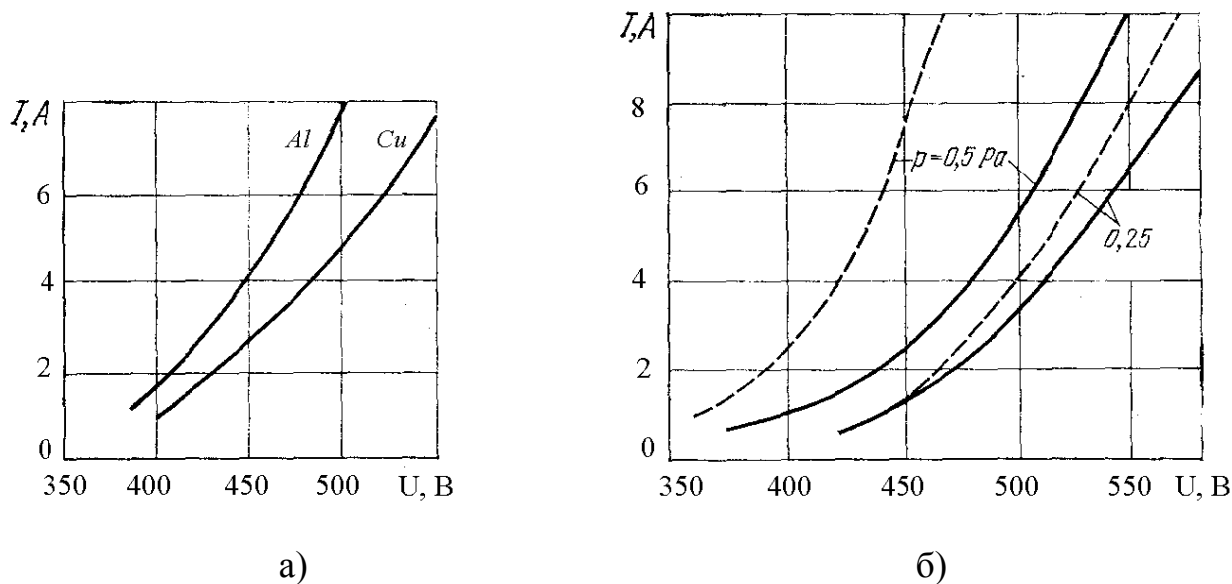


Рис. 2.13. Вольтамперные характеристики магнетронной системы распыления:

с плоской мишенью из различных металлов при постоянном давлении 0,5 Па и индукции магнитного поля 0,08 Тл (а); с конической новой (сплошные линии) и эродированной (штриховые линии) мишенями при индукции магнитного поля 0,06 Тл и различном давлении (б)

Важным параметром разряда, определяющим скорость распыления, является электрическая мощность, причём скорость осаждения плёнки почти линейно зависит от приложенной мощности. (см. рис. 2.14а). В свою очередь мощность разряда при постоянной мощности источника зависит от  $P$  и  $B$ . В достаточно слабых магнитных полях существует такое значение  $P$ , при котором на разряде выделяется максимальная мощность (см. рис. 2.14б).

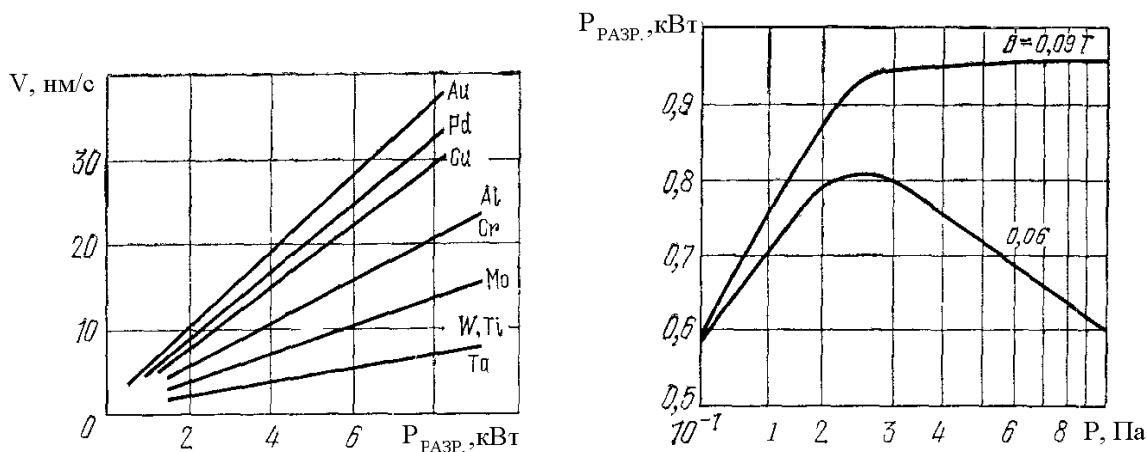


Рис. 2.14. Зависимости скорости осаждения различных материалов от мощности разряда (а) и мощности разряда от рабочего давления при различной индукции магнитного поля (б)

С ростом  $B$  (до 0,04 Тл) при низких значениях  $P$  мощность разряда сначала резко возрастает, затем замедляется и при  $B = 0,08-0,1$  Тл становится максимальной. При достаточно высоком  $P$  максимальная мощность достигается уже при  $B = 0,04-0,06$  Тл (см. рис. 2.15а).

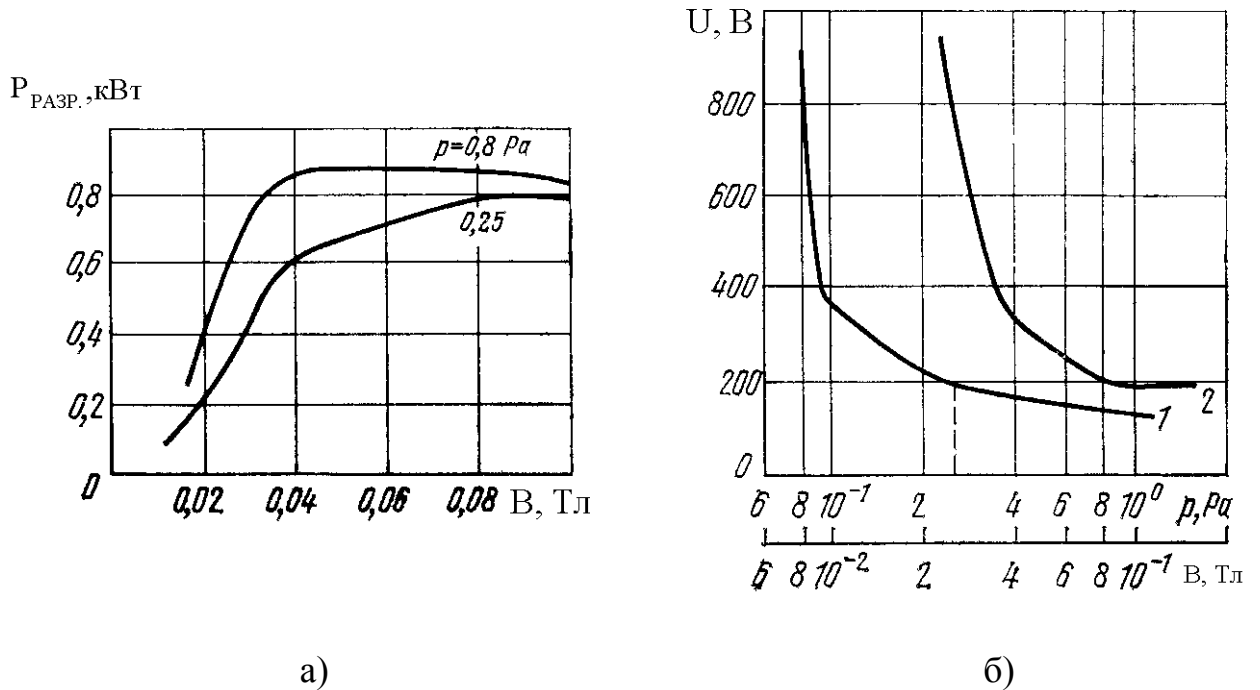


Рис. 2.15. Зависимости мощности разряда от индукции магнитного поля при различном давлении аргона (а); и напряжения зажигания от давления при постоянной индукции магнитного поля 0,06 Тл (кривая 1) и индукции магнитного поля при постоянном давлении (кривая 2) (б)

Напряжение зажигания в магнетронной системе значительно ниже, чем в обычных диодных системах. Это объясняется тем, что еще до наложения электрического поля электроны, всегда присутствующие в рабочей камере и обеспечивающие первые акты ионизации в развитии лавинного пробоя газового промежутка, захватываются магнитной ловушкой, вследствие чего их концентрация в этой области оказывается выше, чем в объёме камеры, что и способствует возникновению разряда при более низких напряжениях. Исследования показали, что зависимости напряжения зажигания от давления рабочего газа и индукций магнитного поля аналогичны (см. рис. 2.15б). Сходство приведенных зависимостей указывает на тот факт, что магнитное поле и рабочее давление оказывают одинаковое влияние на возникновение и развитие разряда в МРС. Как видно из приведенных выше зависимостей, эффективность работы магнетронной распылительной системы зависит от правильного выбора рабочих параметров, а стабильность этих параметров определяет постоянство скорости осаждения плёнки и воспроизводимость свойств получаемых плёнок. Необходимая скорость осаждения плёнки в магнетронной системе с достаточной точностью можно поддерживать за счёт постоянства

таких параметров процесса, как ток разряда или подводимая мощность. Эти функции может выполнять источник питания, благодаря чему управление конечной толщиной плёнки достигается, если задаётся время осаждения. Однако можно управлять ростом плёнки с помощью прямых методов контроля, например с помощью кварцевого датчика, поскольку плазма в магнетронной системе локализована и не воздействует на датчик. Как показывает практика, для обеспечения воспроизводимости и стабильности процесса напыления плёнки ток разряда необходимо поддерживать с точностью  $\pm 2\%$ , а при стабилизации процесса по мощности разряда точность её поддержания составляет  $\pm 20$  Вт в диапазоне регулирования от 0 до 10 кВт. При этом рабочее давление должно быть постоянным (отклонение не должно превышать  $\pm 5\%$ ).

Конструкции современных магнетронных распылительных систем весьма разнообразны. Прообразом их является устройство, изображенное на рис. 2.16а. Катод представляет собой цилиндрический стержень, расположенный в центре камеры, а подложки располагаются по цилиндрической поверхности анода вокруг катода. Коаксиальные конструкции электродов, имея в основном аналогичные с планарными конструкциями рабочие характеристики, позволяют значительно увеличить (в 3–5 раз) производительность за счёт увеличения площади одновременно обрабатываемых подложек. Кроме того, в этих системах на порядок меньше интенсивность бомбардировки подложек вторичными электронами, что достигается наличием аксиального магнитного поля и заземленных экранов по торцам цилиндрического катода. Еще более снижает бомбардировку подложек вторичными электронами наличие между катодом и держателем подложек цилиндрического сетчатого анода. При длительной работе температура подложек в такой системе не превышает 320 К. Но в то же время из-за сетчатого анода (улавливающего электрода) уменьшается скорость осаждения плёнки.

Усовершенствование коаксиальных систем в целях увеличения скорости осаждения привело к созданию катода в виде катода с дисками по торцам (см. рис. 2.16б). Такая конструкция позволяет значительно увеличить интенсивность разряда благодаря осцилляции электронов вдоль поверхности катода между его торцевыми дисками, достичь плотностей тока  $300 \text{ А/м}^2$  и скоростей осаждения до 17 нм/с. Однако существенным недостатком этой системы является низкая равномерность распределения плёнки по толщине, связанная с неравномерным распылением мишени: более сильным в центральной части и слабым у торцевых дисков, что обуславливается неравномерным распределением плотности ионного тока вдоль поверхности мишени. Исследования характеристик такой системы и их зависимости от геометрии катода приведены в литературе.

Наиболее эффективными магнетронными системами коаксиального типа являются конструкции, приведенные на рис. 2.16в, г. Катод из распыляемого материала выполняется в виде трубы (при этом распыляется внешняя поверхность катода, см. рис. 2.16в), либо вокруг неё (распылению подвергается



внутренняя поверхность катода, см. рис. 2.16г). Плазма локализуется у распыляемой поверхности с помощью кольцевого арочного магнитного поля.

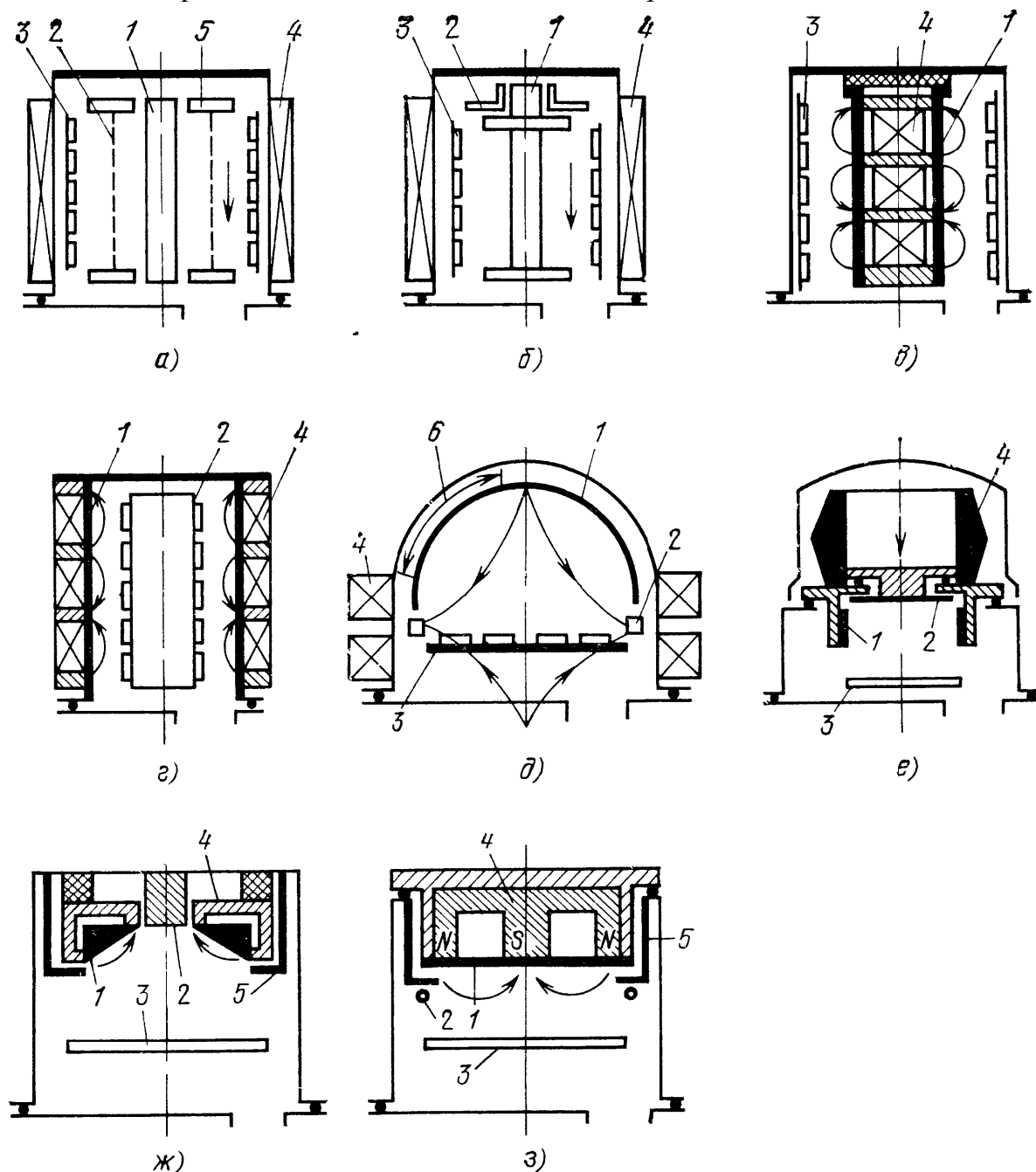


Рис. 2.16. Схемы магнетронных систем распыления:

(стрелками показано направление силовых линий магнитного поля):

1 – катод-мишень; 2 – анод; 3 – подложкодержатель; 4 – магнитная система; 5 – экран; 6 – зона распыления

Подложки располагаются вокруг катода (при внешнем распылении) или внутри вдоль его оси (при внутреннем распылении), причём в последнем случае достигается более высокий коэффициент использования материала мишени. Для приведенных систем характерны плотности тока  $600 \text{ A/cm}^2$  и достаточно высокая равномерность наносимых покрытий.

На рис. 2.16д показана магнетронная система, состоящая из полусферического вогнутого катода, дискового подложкодержателя под ним, кольцевого анода, а также двух электромагнитных катушек, создающих квадрупольное магнитное поле в области разряда. При зажигании разряда перед катодом образуется кольцеобразная область, в которой магнитное и электрическое поля пересекаются под прямым углом. В этой области наиболее высокая степень ионизации атомов рабочего газа, вследствие чего катод на кольцевом участке между экватором и полюсом интенсивно распыляется. Таким образом, описанная МРС имитирует кольцевой источник распыляемого материала. При использовании медного катода параметры разряда критичны к колебаниям давления, величине и геометрии магнитного поля и меняются и меняются при увеличении температуры катода во время распыления.

Поэтому, не смотря на хорошую адгезию медных плёнок к стеклянным подложкам, большую скорость осаждения (до 17 нм/с) и довольно высокую равномерность распределения плёнки по толщине (96–97 %), применение этой МРС ограничено из-за невысокой стабильности и воспроизводимости параметров разряда, а также сложности выполнения полусферического катода.

На рис. 2.16е приведена конструкция с цилиндрическим полым катодом. Магнетронная система распыления выполнена в виде автономного источника распыляемого материала, который может быть пристыкован к любой вакуумной камере, причём в вакууме находятся только катодный и анодный блоки, а вся остальная часть источника, в том числе и магнитная система, располагается вне камеры. Исследования показали, что данная конструкция системы имеет ряд недостатков: значительная часть распыляемого материала перераспределяется внутри источника и не попадает на подложки; высокая неравномерность распределения конденсата по толщине не позволяет осаждать плёнки на большие площади без использования планетарных механизмов вращения подложек; недостаточна эффективна магнитная система, которая не обеспечивает в полной мере защиту подложек от бомбардировки заряженными частицами.

Система с коническим катодом обеспечивает более полное использование распыляемого материала (см. рис. 2.16ж). Кроме того, магнитная система даёт возможность сконцентрировать магнитное поле у распыляемой поверхности мишени, что позволяет вдвое увеличить плотность тока на катоде и достигнуть более высоких скоростей осаждения. Однако размещение магнитной системы внутри вакуумной камеры вносит дополнительные загрязнения в рабочий объём установки. Хотя в системе с коническим катодом достигается более равномерное нанесение плёнок, для увеличения площади одновременно обрабатываемых подложек с высокой равномерностью распределения конденсата по толщине также необходимо использовать планетарные внутрикамерные устройства.

Дальнейшее развитие магнетронных распылителей привело к созданию планетарных систем (см. рис. 2.16з), в которых эффект экранирования потока

распыленных атомов полностью устранен. Магнитная система монтируется в водоохлаждаемом держателе и не вносит загрязнений в рабочую камеру. Планетарные магнетронные системы позволяют создать еще более высокие плотности тока и достичь скоростей осаждения, сравнимых со скоростями, характерных для метода термического испарения в высоком вакууме. В то же время недостатком такой системы является то, что распылению подвергается узкая кольцеобразная область мишени и коэффициент использования составляет 26 % объёма мишени.

В настоящее время известно множество конструктивных вариантов магнетронных распылительных систем, но наибольшее распространение в промышленности получили системы с мишенями конической и плоской форм. Конструкции магнетронных систем должны обеспечивать высокую скорость распыления, минимальное отрицательное воздействие на обрабатываемые структуры, высокий коэффициент использования материала мишени, возможность распыления разнообразных материалов, нанесение пленочных покрытий на большие площади с минимальной неравномерностью по толщине, высокую надежность работы, большой срок службы и другие. Большинство из этих требований удовлетворяется правильным выбором конструкции магнетронной и формы мишени.

Магнитная система, являющаяся одним из конструктивных элементов магнетронной системы, должна формировать у поверхности мишени поле заданной конфигурации и величины с минимальным рассеянием для создания эффективной магнитной ловушки для электронов. Исследования по макетированию магнитных полей позволили выявить наиболее целесообразные варианты конструкции магнитной системы с точки зрения простоты и возможности получения магнитного поля требуемой геометрии и величины. Конструкции магнитных систем представлены на рис. 2.17.

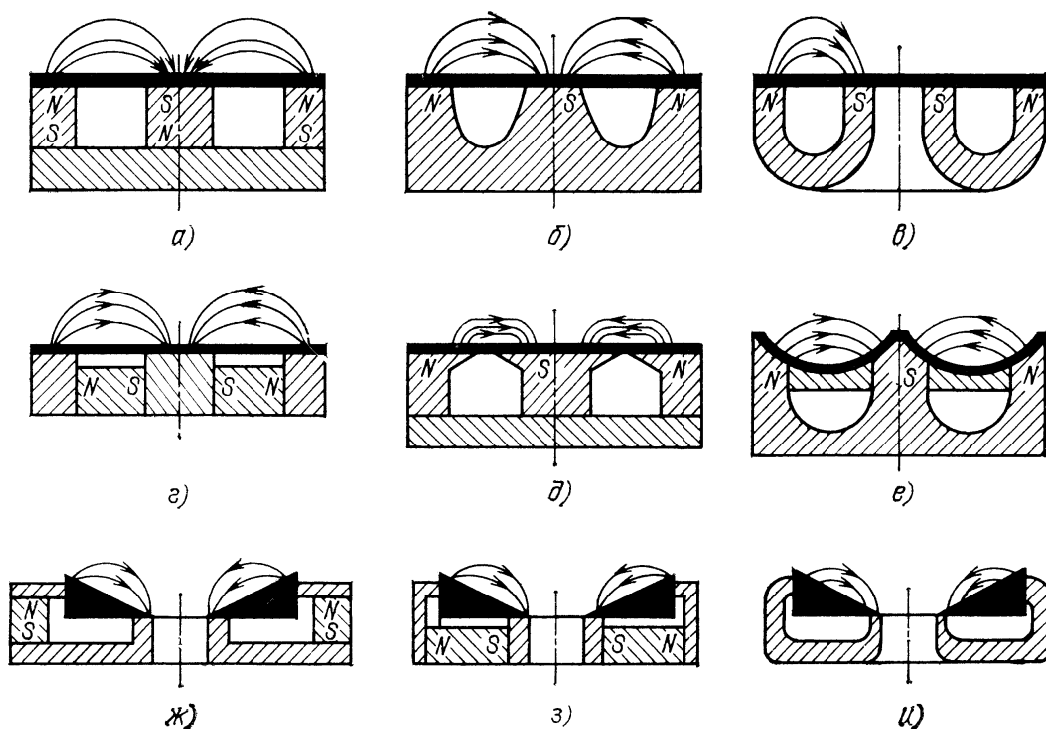


Рис. 2.17. Конструкции магнитных систем магнетронных распылителей

Магнитная система, изображенная на рис. 2.17а, является достаточно простой и обеспечивает эффективную локализацию плазмы. В этой конструкции можно использовать наборные магнитные блоки, перекрывая их сверху общим полюсным наконечником. Более эффективно сконцентрировать поле в рабочем зазоре с минимальными потерями позволяет магнитная система, приведенная на рис. 2.17б. Однако она представляет собой магнит специфической формы и требует специального изготовления. Аналогичный эффект достигается при использовании магнитов подковообразной формы (рис. 2.17в). Магнитную систему можно сделать более компактной, если использовать кольцевые магниты с радиальным намагничиванием (рис. 2.17г), но изготовление таких магнитов достаточно сложно. Кроме того, приведённая конструкция характеризуется значительным рассеянием магнитного поля снизу катодного блока. Форму магнитного поля можно изменять, используя полюсные наконечники определённой геометрии. Для создания в прикатодной области сильного магнитного поля, силовые линии которого почти параллельны распыляемой поверхности (что необходимо для более равномерного распыления поверхности мишени), можно использовать магнитную систему, показанную на рис. 2.17д. Однако в такой конструкции при сильно развитых наконечниках индукция магнитного поля резко уменьшается с увеличением расстояния от мишени, поэтому эффективное распыление достигается только для достаточно тонких мишеней. В случае толстых мишеней не следует сильно увеличивать площадь полюсных наконечников. Максимальная степень локализации плазмы характеризует магнитную систему, изображенную на рис. 2.17е. Несмотря на некоторую сложность изготовления, она

является одной из самых эффективных. Для магнетронных распылительных систем с конической мишенью обычно используется магнитная система, приведенная на рис. 2.17ж. Она хотя и недостаточно эффективна, поскольку поле рассеивается по периметру системы, но проста в изготовлении. На рис. 2.17з показана аналогичная система с использованием радиальных магнитов. Наибольшая эффективность достигается в системе, в которой рассеяние поля отсутствует (см. рис. 2.17и), однако она требует изготовления магнита специальной формы.

Форма мишени обуславливается видом распыляемого материала и геометрией магнитной системы. Мишень должна обеспечивать высокий коэффициент использования её материала (что особенно важно, поскольку распыление мишени не равномерно, стоимость мишени высока), хороший электрический и тепловой контакты с водоохлаждаемым держателем, удобство замены, минимальное экранирование магнитного поля. На рис. 2.18 показаны некоторые конструктивные варианты конических мишеней.

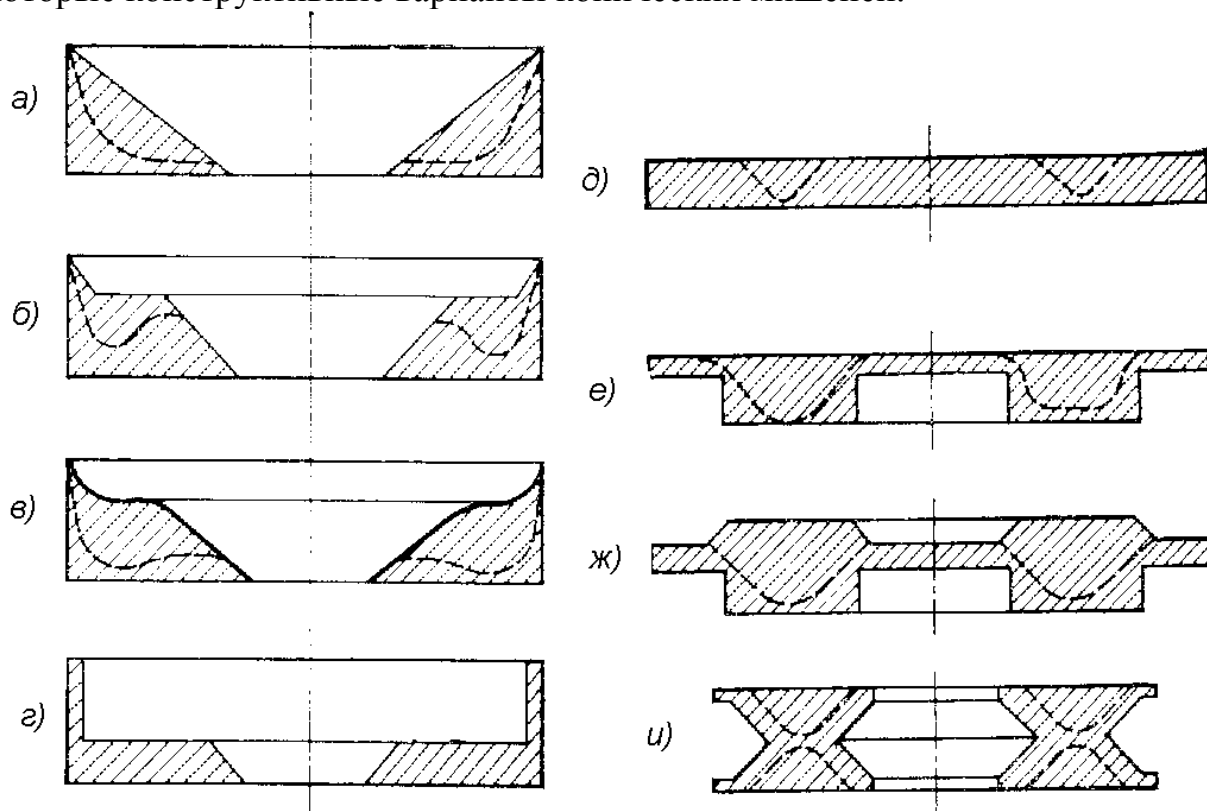


Рис. 2.18. Формы конических мишеней (а–г) и плоских мишеней (д–и)

Обычная коническая мишень (см. рис. 2.18а) проста в изготовлении, её форма удобна для нанесения на нее слоя толщиной до 2,5 мм при исследовании процесса распыления дорогостоящих материалов, она равномерно прогревается, что исключает расплавление поверхности при распылении легкоплавких материалов. Однако рабочее давление при такой мишени достаточно высокое (1 Па), а главное, по мере её распыления сильно меняются электрические характеристики разряда, что не обеспечивает воспроизводимости па-

раметров процесса осаждения плёнки. При использовании мишени, показанной на рис. 2.18б, эти недостатки устраняются. Однако, образующаяся по мере распыления глубокая и достаточно узкая выемка, уменьшает срок службы мишени и коэффициент полезного использования распыляемого материала. Мишень на рис. 2.18в наиболее пригодна для промышленного применения и обеспечивает максимальное использование распыляемого материала, причём за весь срок службы мишени характеристики процесса остаются неизменными, что позволяет его полностью автоматизировать. Правда, эта мишень сложна в изготовлении. На рис. 2.18г показана мишень для распыления магнитных материалов. Боковая стенка мишени тонкая (до 1,5 мм), и магнитное поле проникает через нее, окружая нижнюю распыляемую часть мишени, толщина которой во избежание экранирования не должна превышать 5 мм. Такую мишень можно сделать составной из тонкостенного кольца и диска. Рабочее давление 0,5 Па, напряжение 500 В, ток 8 А.

Следует отметить, что конические мишени не требуют специального крепления, поскольку они самоуплотняются в водоохлаждаемом держателе вследствие их расширения при нагревании, обеспечивая в дальнейшем надёжный тепловой и электрический контакты, что особенно важно при распылении легкоплавких материалов. При разработке магнетронных систем с плоскими мишенями наиболее остро встает проблема их охлаждения. Значительные плотности тока на распыляемой поверхности приводят к неравномерному разогреву мишени, что приводит к её короблению, а в местах плохого контакта с держателем – к её расплавлению. При этом традиционный метод крепления винтами не эффективен.

Большой эффект даёт приклеивание мишени к держателю с помощью специальных поводящих клеев, однако наличие локальных областей перегрева при недостаточном охлаждении может вызвать сильное газовыделение и разрушение клеевого слоя. Надёжным и эффективным способом крепления мишеней является пайка с помощью припоев на основе олова, индия или их сплавов. В то же время крепление мишеней с помощью клеев и припоев затрудняет замену мишеней, а сами клеи и припои могут влиять на состав газовой среды вакуумного рабочего объёма. Поэтому чаще предпочтение отдаётся тем формам мишени, которые обеспечивают надёжный тепловой контакт с водоохлаждаемым держателем и легко снимаются.

В последнее время эта проблема решена и для плоских мишеней, конструктивные варианты которых приведены на рисунках 2.18д–з. В отличие от традиционной плоской формы (рис. 2.18д), мишень выполняется с утолщением в области зоны эрозии (рис. 2.18е) а в держателе делается канавка аналогичной формы. Такая мишень в процессе распыления обеспечивает хороший тепловой контакт за счёт её термического расширения. Помимо хорошего охлаждения при этом достигается и более высокий коэффициент использования распыляемого материала по сравнению с равнотолщинной мишенью. Ещё выше этот эффект для мишеней, показанных на рисунках 2.18ж,з (до 70 % и 90 % соответственно).

Типичные конструкции магнетронных распылительных систем с плоскими мишенями приведены на рис. 2.19.

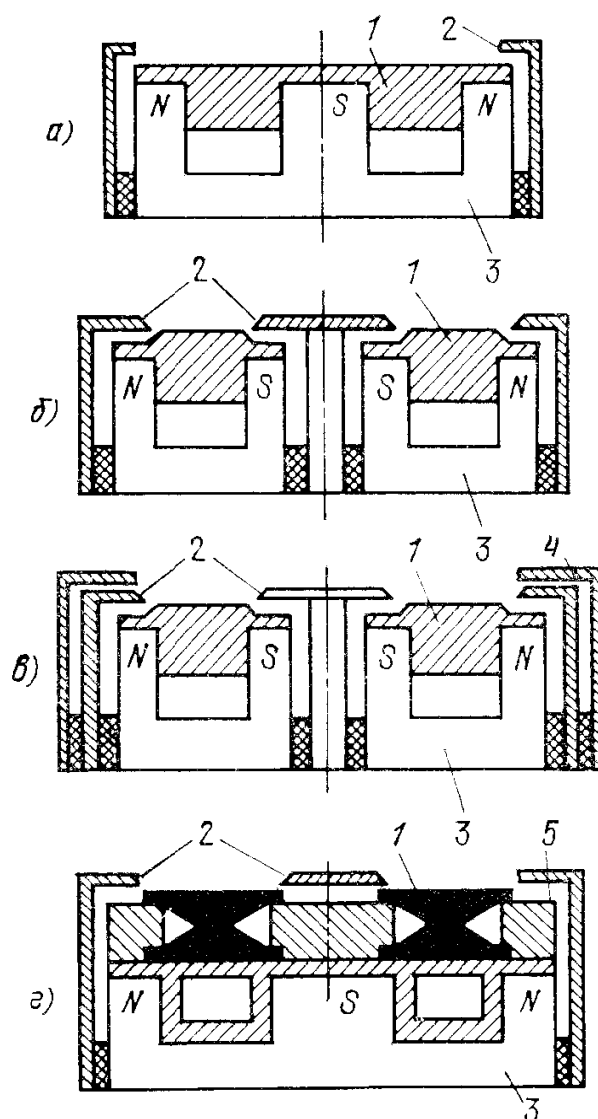


Рис. 2.19. Конструкции магнетронных распылительных систем с плоскими мишенями:

1 – мишень; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – дополнительный электрод; 5 – полюсные наконечники

В простейшем случае (рис. 2.19а) система включает в себя магнитный блок, вмонтированный в водоохлаждаемый корпус, являющийся одновременно и держателем мишени. Вокруг корпуса располагается анод в виде цилиндра или медной трубки с проточной водой, установленный по периметру мишени вблизи её. Анод обычно заземляется. Для более полного устранения бомбардировки подложек вторичными электронами катодный блок окружается заземленным экраном, а по периметру мишени и в центре устанавливаются изолированные аноды, имеющие небольшой положительный потенциал (50 В) относительно земли. Аноды перекрывают места входа и выхода силовых линий магнитного поля и улавливают рассеиваемые вдоль силовых

линий вторичные электроны, оставляя открытой только ту область мишени, где силовые линии параллельны распыляемой поверхности и скорость распыления максимальна (рис. 2.19б). Экранирование слабо распыляемых участков мишени улучшает свойства получаемых плёнок. При изготовлении чувствительных к радиационным воздействиям приборов целесообразно дополнительно улавливать летящие в сторону подложки ионы, которые, например, могут образоваться в результате ионизации распыленных атомов мишени. В этом случае над поверхностью положительного анода устанавливается дополнительный отрицательный электрод (рис. 2.19в).

На рис. 2.19г представлена конструкция магнетронной распылительной системы, использующей мишень специальной формы – четыре составные части из стержней с заданным профилем сечения, расположенных вдоль прямоугольной зоны распыления. Каждая часть крепится к центру и по периметру брусками из магнитного материала, которые являются в данном случае полюсными наконечниками, выводящими силовые линии магнитного поля от полюсов магнитной системы на поверхность мишени. Это позволяет распылять достаточно толстые мишени. После распыления половины материала мишени она переворачивается и производится распыление остальной части, что обеспечивает повышение коэффициента использования материала мишени до 90 %.

Типичная конструкция магнетронной распылительной системы с конической мишенью показана на рис. 2.20а. Магнитная система с держателем и мишенью помещается в заземленный корпус, который играет роль дополнительного анода. Основной анод располагается в центре, и на него может быть подано положительное смещение. Недостатком такой магнетронной системы является сложность изготовления магнитной системы, обеспечивающей фокусировку силовых линий магнитного поля между полюсными наконечниками. Обычно наблюдаются искажение и рассеяние силовых линий у верхнего внешнего полюсного наконечника, что затрудняет локализацию плазмы в центральной наиболее толстой части мишени.

Положительного результата можно достигнуть, используя дополнительную магнитную систему, расположенную над верхним полюсным наконечником непосредственно под дополнительным анодом (рис. 2.20б).



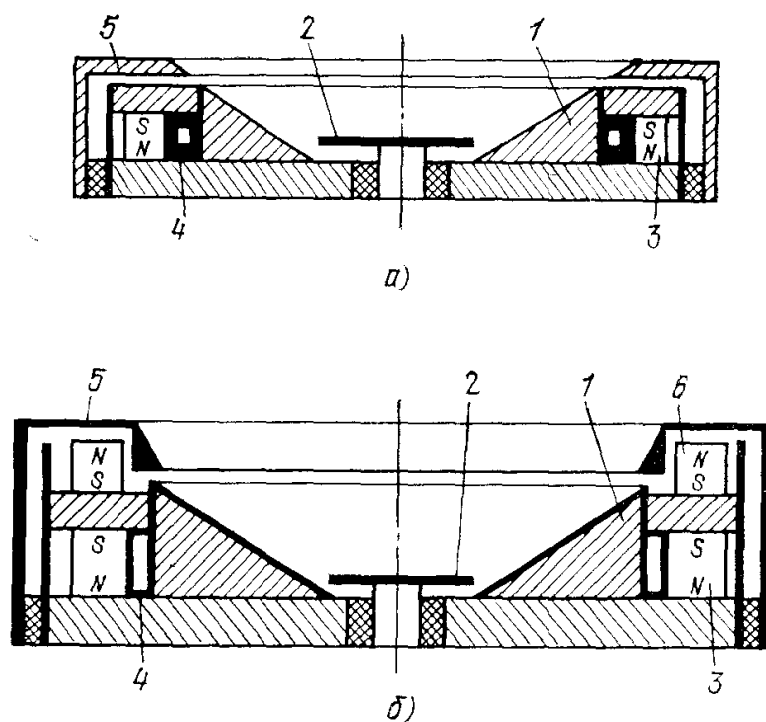


Рис. 2.20. Конструкции магнетронных распылительных систем с конической мишенью:

1 – мишень; 2 – анод; 3 – магнитная система; 4 – водоохлаждаемый держатель; 5 – экран; 6 – дополнительный магнит

Для магнитной системы могут быть использованы электромагниты, однако это влечет за собой увеличение габаритов, необходимость стабилизированного электропитания постоянным током и электрической изоляции в условиях интенсивного водяного охлаждения. Поэтому в промышленных условиях целесообразно применять постоянные магниты, а электромагниты – при экспериментальных исследованиях для выбора оптимальной величины магнитного поля применительно к конкретным условиям и конструкции магнетронной распылительной системы.

С коэффициентом использования распыляемого материала тесно связана проблема равномерности распыления мишени. Выше были показаны пути повышения коэффициента использования распыляемого материала выбором мишени определённой геометрии. Однако существует еще один путь – применение сканирующего магнитного поля. Существуют два способа перемещения магнитного поля по поверхности мишени: электромагнитный и механический. Реализация этих способов представлена на рис. 2.21.

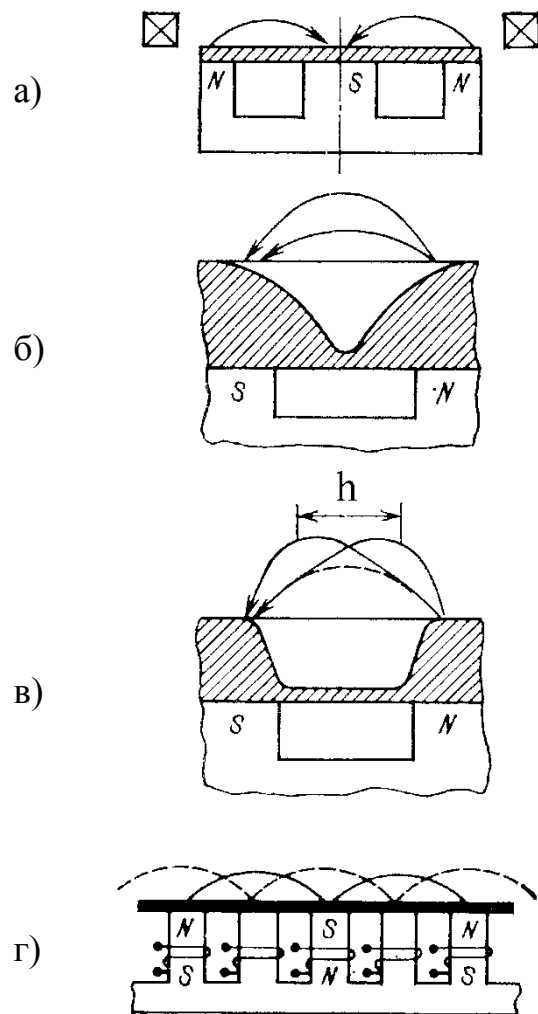


Рис. 2.21. Конструкции магнетронных распылительных систем с переменным магнитным полем

В первом случае вокруг мишени устанавливают электромагнит, который создаёт дополнительное переменное магнитное поле, перпендикулярное поверхности мишени (рис. 2.21а). При неподвижном постоянном поле арочной конфигурации профиль зоны распыления имеет вид, показанный на рис. 2.21б. Использование дополнительного переменного поля производит деформацию основного поля: вершина арки начинает смещаться от средней линии, в результате чего происходит симметричное смещение зоны максимальной эрозии, и профиль распыления становится почти прямоугольным (рис. 2.21в). Равномерность распыления мишени можно значительно увеличить, используя многоячеистую электромагнитную систему, питающуюся от сети переменного тока (рис. 2.21г).

Форма и размеры магнетронных систем могут быть самыми разнообразными. Имеются сведения о конструкциях с мишенями длиной 2 м и шириной до 20 см. При использовании мишеней большой площади с целью более равномерного их распыления создаётся несколько зон распыления. Например, известны системы с дисковыми мишенями диаметром более 60 см, в которых

создавалось до шести зон распыления в виде концентрических колец, при этом коэффициент использования материала мишени достигал 80%. Для повышения производительности в установках непрерывного действия можно применять прямоугольные магнетронные системы с несколькими зонами распыления, каждая из которых будет представлять собой линейные источники распыляемого материала, поперёк которых перемещается подложка. Естественно, что увеличение распыляемой площади требует приложения больших мощностей, и на упомянутую выше мишень размером 200×20 см, используемую при производстве зеркал и в автомобильной промышленности, нужно подавать мощность до 100 кВт.

В заключение отметим, что потенциальные возможности применения магнетронных распылительных систем в настоящее время еще далеко не полностью выяснены и реализованы. Но уже сейчас применение магнетронных установок весьма широко. Они заняли прочные позиции в технологиях изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В частности, применяются для формирования контактов к различным полупроводниковым и пассивным элементам схем. Это изготовление резистивных плёнок гибридных микросхем, магнитных плёнок, низкоомных контактов и многое другое.

Несмотря на всю широту использования магнетронных систем распыления, нельзя утверждать то, что к настоящему моменту они являются достаточно хорошо изученными. Все большее практическое применение МРС значительно опередило разработку теории и методику их расчёта.

#### **2.4. Высокочастотное распыление**

Разряд на постоянном токе нельзя использовать для распыления диэлектрических материалов, так как электроны должны непрерывно уходить с мишени во внешнюю цепь. Поэтому мишень должна быть проводящей. Это ограничение снимается при проведении разряда на переменном токе достаточно высокой частоты, именно такой, при которой за половину периода высокочастотного напряжения, приложенного к электродам Э1 и Э2 (рис. 2.22) электроны не успевают пройти расстояние между анодом и катодом (обычно это частота 10–50 МГц). В этом случае электроны попеременно движутся то к электроду Э1, то к электроду Э2, производя на своем пути ионизацию газа. Для поддержания стационарного характера разряда необходимо, чтобы за время своей жизни каждый электрон произвел в среднем одну ионизацию. Роль электродов Э1 и Э2 сводится теперь лишь к созданию поля в газоразрядном промежутке, их можно в принципе вынести за пределы газоразрядной камеры. В установках высокочастотного распыления электроды покрываются мишенями М1 и М2 из распыляемого диэлектрика.

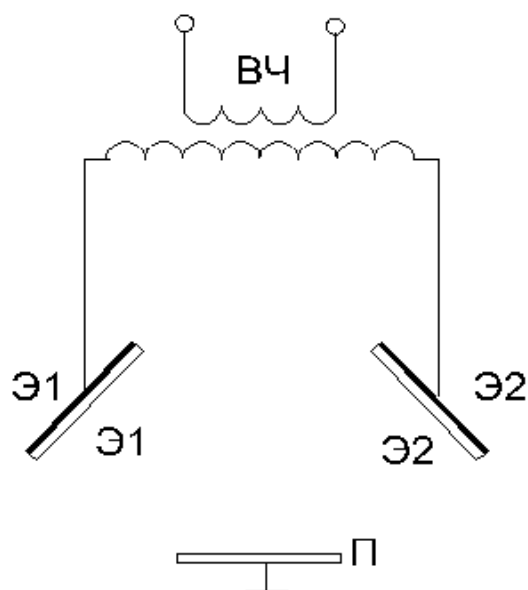


Рис. 2.22. Принципиальная схема высокочастотного ионного распыления

Так как электроны плазмы имеют намного большие скорости теплового движения, чем ионы, то поверхности мишеней, соприкасающиеся с плазмой, заряжаются отрицательно. Величина этого разряда растет при подаче на электроды ВЧ напряжения. Действительно, когда положительный заряд на каком-либо электроде, например на Э1, оказывается больше отрицательного заряда на мишени М1, поле будет направлено от мишени к газу и на мишень пойдет дополнительный поток электронов. Остальную часть периода к мишени будут дрейфовать ионы. Однако так как их подвижность значительно ниже чем у электронов, то они практически почти не будут изменять величину отрицательного заряда мишени. При достаточно большом ВЧ напряжении мишени будут весьма энергично бомбардироваться ионами и распыляться. Попадая на подложку П и, конденсируясь, распыленные частицы мишени будут создавать на ней плёнку.

## 2.5. Синтез плёнок сложного состава

Основным отличием ионно-плазменных методов синтеза тонких плёнок сложного состава от других методов является использование налетающих частиц с повышенной кинетической энергией. Поэтому все известные ионно-плазменные методы целесообразно классифицировать по величине кинетической энергии используемых частиц. Исходя из этого, основные ионно-плазменные методы формирования тонких плёнок можно отнести к одному из следующих видов: 1) гетерогенные ионно-плазменные реакции, 2) ионно-реактивное распыление, 3) ионно-активируемое реактивное осаждение, 4) реактивная ионная имплантация, 5) ионное перемещение. Схематическое пояснение перечисленных методов синтеза химических соединений дано на рис. 2.23.

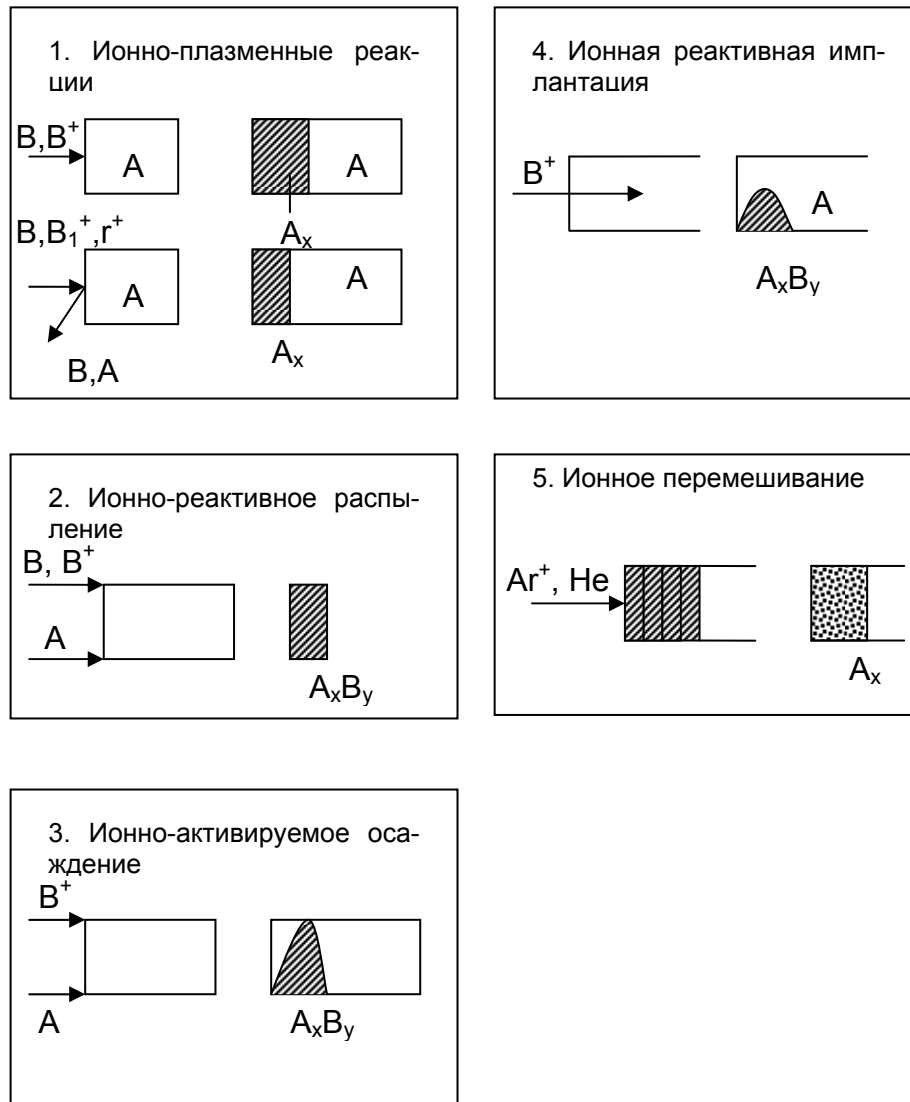


Рис. 2.23. Схематическая классификация ионно-плазменных методов синтеза сложных химических соединений

В свою очередь, методы каждого из приведённых типов можно подразделить по другим признакам (например, по способу осуществления процесса, по зарядовому состоянию налетающих частиц, по размерам налетающих частиц и т.д.).

### 2.5.1. Ионно-плазменные реакции

Метод гетерогенных ионно-плазменных реакций получения плёнок соединения целесообразно разделить на два типа: реакция на поверхности, контактирующей с плазмой, содержащей химически активные элементы и активируемых облучением ионами химически активных элементов низких энергий.

Реакция синтеза на поверхности твёрдых тел, контактирующих с плазмой, происходят при выдержке образцов в реактивной плазме тлеющего разряда. Процесс имеет некоторые общие черты с методом анодирования в газовом

разряде. Основное различие между анодированием и реакцией в плазме состоит в отсутствие управляемого потенциала на образце во время реакции при выдержке образцов в плазме. Процесс, главным образом, используется для получения тонких слоёв окисла или нитрида на металлах или полупроводниках. Реакции в плазме обычно проводятся при температурах образца 100–8000 °С. Ионно-стимулированная диффузия адсорбированных атомов кислорода или азота к границе раздела, которая является зоной реакции, позволяет получить плёнки химических соединений толщиной до 1 мкм. Метод химических реакций выдержкой в плазме успешно применяется для гидрогенизации атмосферного кремния, получения нитридов, окислов.

Более универсальным методом получения тонких плёнок сложного химического соединения является облучение мишеней (образцов) реактивными ионами низких энергий. Схематическое изображение типичной установки этого метода представлена на рис. 2.24.

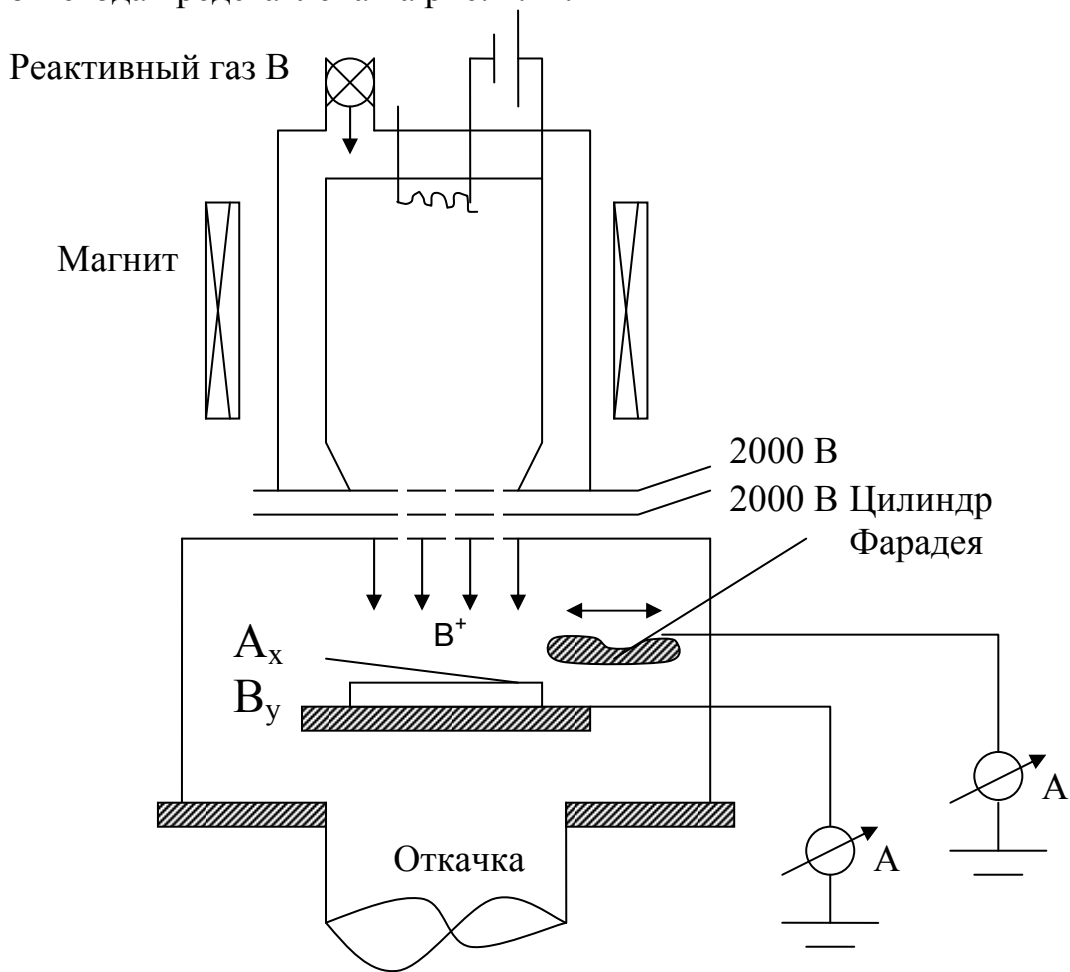


Рис. 2.24. Схема установки, реализующей метод ионно-плазменного синтеза

Ориентировочные параметры процесса: вакуум –  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па, ионный ток –  $0,1$ – $1$  мА/см<sup>2</sup>, что соответствует потоку ионов примерно равному  $10^{15}$ – $10^{16}$  ион/(см<sup>2</sup>·с); энергия ионов –  $100$ – $3000$  эВ.

### 2.5.2. Ионное перемешивание

Синтез химических соединений методом ионной имплантации находит ограниченное практическое применение в основном из-за трудностей, связанных с получением больших доз внедрённых атомов в поверхностном слое. Это связано с большими затратами времени и энергии.

Альтернативным решением этой проблемы является применение метода ионного перемешивания. В настоящее время метод ионного перемешивания находит применение при формировании силицидов, метастабильных сплавов и других химических соединений. Полученная система облучается ионами инертных газов (Ar, Xe, Kr и др.) с энергией  $50$ – $200$  кэВ и флюенсом  $10^{15}$ – $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. В результате имплантации атомами отдачи, перемешивания атомов в каскадах и радиационно-стимулированной диффузии формируется слой, состоящий из атомов подложки и плёнки. Химическая реакция синтеза для некоторых систем происходит в процессе ионного облучения, для других – требуется дополнительная термическая обработка.

Наиболее подробно экспериментально изучен процесс образования тугоплавких силицидов Pt<sub>2</sub>Si, MoSi<sub>2</sub>, NbSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>Si и др.

Обычно для получения стабильных силицидов после ионного перемешивания осуществляют термический отжиг. Для термического отжига используют часто лазерное или электронное облучение. В работе [1] описана технология получения и практическое применение силицидов в интегральных схемах.

В последнее время интенсивно исследуются процессы ионного перемешивания на границе раздела металл–GaAs. Исследования показали, что ионное перемешивание позволяет формировать качественные омические контакты к полупроводникам.

Определённый интерес представляет метод динамического ионного перемешивания. Принцип этого метода следует из рис. 2.25.

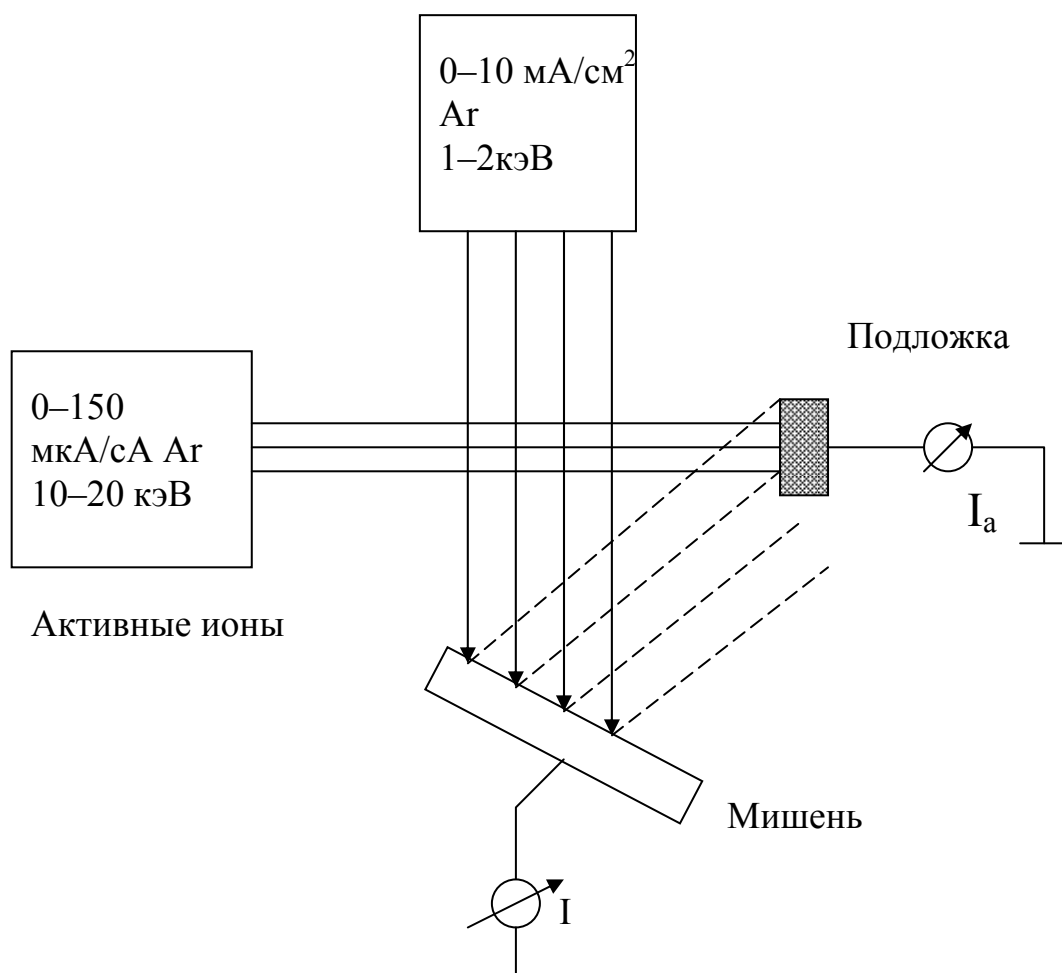


Рис. 2.25. Схема метода динамического перемешивания

Осаждаемая плёнка ионным распылением на поверхности образца облучается ионами больших энергий. При этом происходит перемешивание атомов осаждаемой плёнки с атомами подложки. Экспериментально установлено, что таким образом удаётся значительно повысить микротвёрдость поверхностного слоя железа.

Ионно-плазменные методы занимают важное место в получении тонких плёнок и покрытий сложного химического состава. Уникальность этих методов заключается в том, что ионный пучок, кроме того, что сам является поставщиком реагента в зону реакции, осуществляет управления активирующего действия на кинетику физико-химических процессов, происходящих на поверхности и в поверхностных слоях твёрдого тела.

Универсальность ионно-плазменных методов определяется широким диапазоном варьируемых атомов. Задачей технологов является выбор из всей совокупности перечисленных ионно-плазменных методов формирования тонких плёнок сложного химического состава оптимального с точки зрения их характеристик и экономических соображений. Выбор следует проводить в каждом конкретном случае на основе анализа физики и химии процессов, инициируемых на поверхности и в приповерхностных слоях твёрдых тел, ионными пучками с учётом свойств среды, контактирующей с поверхностью.



### 3. МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ

#### 3.1. Основы метода

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) по существу является развитием до совершенства технологии вакуумного напыления тонких плёнок. её отличие от классической технологии вакуумного напыления связано с более высоким уровнем контроля технологического процесса. В методе МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются на нагретой до 400–800 °С в сверхвысоком вакууме при давлении  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  Па монокристаллической подложке за счёт реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Высокая температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определённые положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла формируемой плёнки на монокристаллической подложке. Успех процесса эпитаксии зависит от соотношения между параметрами решётки плёнки и подложки, правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки. Когда монокристаллическая плёнка растёт на подложке, отличающейся от материала плёнки, и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется гетероэпитаксией. Когда подложка и плёнка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется гомоэпитаксией или автоэпитаксией.

Ориентированное наращивание слоев плёнки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют хемоэпитаксией. Граница раздела между плёнкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу как от материала плёнки, так и материала подложки.

По сравнению с другими технологиями, используемых для выращивания тонких плёнок и многослойных структур МЛЭ характеризуется, прежде всего малой скоростью роста и относительно низкой температурой роста. К достоинствам этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями.

Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Упрощённая схема ростовой камеры МЛЭ показана на рис. 3.1.

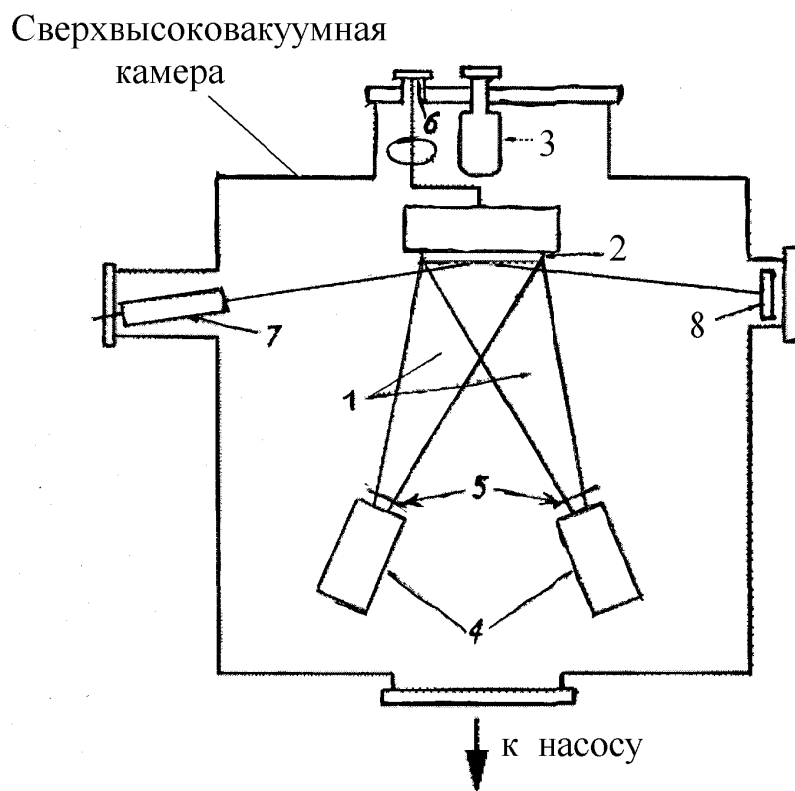


Рис. 3.1. Схема простейшей установки молекулярно-лучевой эпитаксии:  
 1 – держатель образца с нагревателем; 2 – образец; 3 – масс-спектрометр;  
 4 – эффузионные ячейки; 5 – заслонки; 6 – манипулятор; 7 – электронная пушка ДОБЭ; 8 – люминесцентный экран

Испарение материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек (эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия). Схема эффузионной ячейки приведена на рис. 3.2.

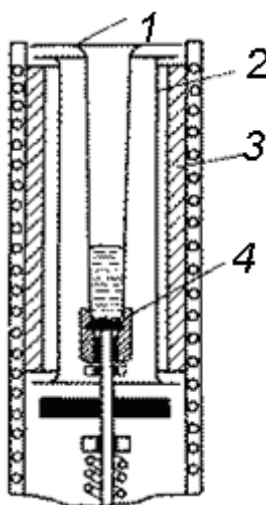


Рис. 3.2. Схема эффузионной ячейки:  
 1 – тигель; 2 – нагреватель; 3 – радиационный экран; 4 – термопара

Эффузионная ячейка представляет цилиндрический стакан, выполненный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Поверх тигля располагаются нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги.

Эффузионные ячейки могут работать в области температур до 1400 °С и выдерживать кратковременный нагрев до 1600 °С. Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии магнитных тонких плёнок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены основные компоненты плёнок и материалы легирующих примесей.

Ростовые камеры современных технологических комплексов МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов. Дифрактометр состоит из электронной пушки, которая формирует хорошо сфокусированный электронный пучок с энергиями 10–40 кэВ. Электронный луч падает на подложку под очень небольшим углом к её плоскости, рассеянные электронные волны дают дифракционную картину на люминесцентном экране. Часто ростовые камеры или в многокамерных комплексах МЛЭ в камере для подготовки и анализа подложек и эпитаксиальных структур располагаются электронная пушка с энергоанализатором вторичных электронов и ионная пушка для очистки подложек ионным травлением и послойного анализа состава эпитаксиальных структур.

Наиболее важная для технологического процесса область ростовой камеры находится между эффузионными ячейками и подложкой (рис. 3.1). Эту область можно разделить на три зоны, которые обозначены на рис. 3.1 цифрами I, II и III. Зона I – зона генерации молекулярных пучков, в этой зоне молекулярные пучки, формируемые каждой из эффузионных ячеек, не пересекаются и не влияют друг на друга. Во второй зоне (зона II – зона смешения испаряемых элементов) молекулярные пучки пересекаются, и происходит перемешивание различных компонент.

О физических процессах, происходящих в этой зоне, известно в настоящее время очень мало. В непосредственной близости от поверхности подложки располагается зона III – зона кристаллизации. В этой зоне происходит эпитаксиальный рост в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии.

Различают гомоэпитаксию (материалы плёнок и подложки идентичны) и гетероэпитаксию, когда сочетаются разнородные вещества. Рост плёнок при конденсации из паровой фазы включает несколько элементарных процессов:

адсорбцию, поверхностную диффузию, флуктуационное образование зародышей и их рост. Различают три механизма роста.

Механизм по Фольмеру–Веберу предполагает зарождение изолированных трехмерных островков, их рост и коалесценцию с образованием сплошной плёнки. По механизму Франка–Ван дер Мерве рост плёнки начинается с образования двухмерных зародышей и происходит за счёт последовательного наращивания моноатомных слоев. Наконец, согласно механизму Крастанова–Странского предполагается на начальной стадии двухмерное образование зародыша, а затем возникновение трехмерных островков.

Реализация этих механизмов зависит от многих факторов: сопряжения периодов кристаллических решёток плёнки и подложки, уровня диффузионных процессов и взаимной растворимости в этой паре, условий эксперимента и т.д. Для гетероэпитаксиальных систем, согласованных по периодам решётки, оценить в первом приближении предпочтительность того или иного механизма можно из термодинамических соображений. Слоевое зарождение плёнки (то есть осуществление второго механизма) происходит, если выполняется соотношение:

$$\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}, \quad (3.1)$$

где  $\sigma_1$  – поверхностная энергия подложки;

$\sigma_2$  – поверхностная энергия плёнки;

$\sigma_{12}$  – межфазная энергия границы раздела.

Если имеет место обратное соотношение:

$$\sigma_1 < \sigma_2 + \sigma_{12}, \quad (3.2)$$

то предпочтительнее трёхмерное (островковое) зародышеобразование (то есть реализуется первый механизм).

Третий механизм роста может иметь место в системах, где выполняется соотношение (3.1), но имеется рассогласование по периодам решётки и возникает энергия упругой деформации, зависящая от толщины плёнки. Таким образом, в начале процесса реализуется слоевое зарождение плёнки, но для компенсации возрастающей упругой энергии в дальнейшем островковый рост оказывается более предпочтительным. В островках происходит релаксация упругих напряжений и снижение уровня упругой энергии.

Представления о механизмах кристаллизации плёнок оказались важными при разработке гетероструктур с квантовыми точками. Последние представляют собой нульмерные квантово-размерные образования, в пределах которых движение носителей заряда ограничено в трех направлениях. Ранее демонстрировались квантовые точки InGaAs на поверхности эпитаксиальных слоев арсенида галлия. Процесс формирования таких структур основан на кристаллизации по механизму Крастанова–Странского, когда в процессе роста плёнки на подложке сначала происходит рост слоев, но по достижении

критической толщины такая ситуация оказывается энергетически невыгодной и минимуму свободной энергии системы будет отвечать формирование на поверхности роста трехмерных островков - квантовых точек.

На рис. 3.3 показана типичная схема установки для выращивания гетероструктур (сверхрешёток) на основе соединений AIII BV методом молекулярно-лучевой (или пучковой) эпитаксии. Испаряемые из эффузионных ячеек соединения и легирующие примеси программированно конденсируются на специально подготовленной и обогреваемой подложке. Вакуумный шлюз позволяет менять подложки, сохраняя сверхвысокий вакуум. Вращением подложки обеспечивается однородность состава и структуры напыляемых слоев, индивидуальная толщина которых может составлять от нескольких нанометров до долей микрона.

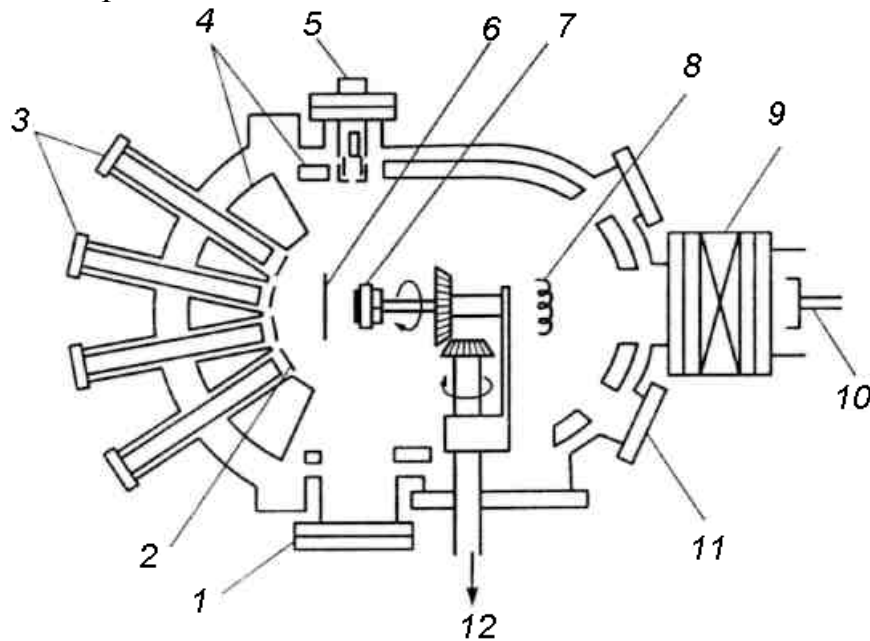


Рис. 3.3. Схема установки

для молекулярно-лучевой эпитаксии (вид сверху):

1 – экран; 2, 3 – соответственно, заслонки и фланцы эффузионных ячеек; 4 – экраны; 5 – дифрактометр; 6 – заслонка; 7 – подложка на вращающемся держателе; 8 – ионизационный индикатор; 9 – шлюзовой клапан; 10 – вакуумный шлюз для смены образцов; 11 – смотровое окно; 12 – двигатель для вращения подложки

В промышленности и научно-исследовательских лабораториях широкое распространение в настоящее время получили автоматизированные многомодульные комплексы для молекулярно-лучевой эпитаксии [6–8]. Модуль – это часть установки, выделенная по функциональным и конструктивным признакам. Модули подразделяются на технологические и вспомогательные. Каждый технологический модуль предназначен для проведения определённого технологического процесса (очистка подложек и анализ состояния их поверхности, эпитаксия полупроводниковых плёнок, осаждение металлов и диэлектриков и т.д.). Вспомогательными модулями являются, например, мо-

дуль загрузки-выгрузки подложек, модуль предварительной откачки и обезгаживания вакуумных камер и др. Комплекс для МЛЭ в зависимости от технологических задач может быть укомплектован различным количеством специализированных модулей, соединенных между собой шлюзовыми устройствами и системой перемещения подложек и образцов из одного модуля в другой без нарушения вакуума.

Тенденции развития разработок в направлении создания установок для МЛЭ связаны с все более широким применением встроенного аналитического оборудования и автоматизацией технологического процесса, что позволяет улучшить воспроизводимость свойств выращиваемых эпитаксиальных структур и создавать сложные многослойные структуры.

Рассмотрим конкретный пример реализации модульного принципа построения комплекса МЛЭ, разработанного в Институте физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск). На рис. 3.4. представлена упрощенная схема вакуумно-механической системы этого комплекса. Комплекс состоит из трёх технологических модулей – модуль анализа и подготовки подложек (ПАП), эпитаксии полупроводниковых соединений (ЭПС) и эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков (ЭПМ). Вакуумно-механическая система комплекса включает также модуль загрузки и выгрузки подложек (ЗВП), систему транспорта подложек, систему предварительной откачки и получения сверхвысокого вакуума.

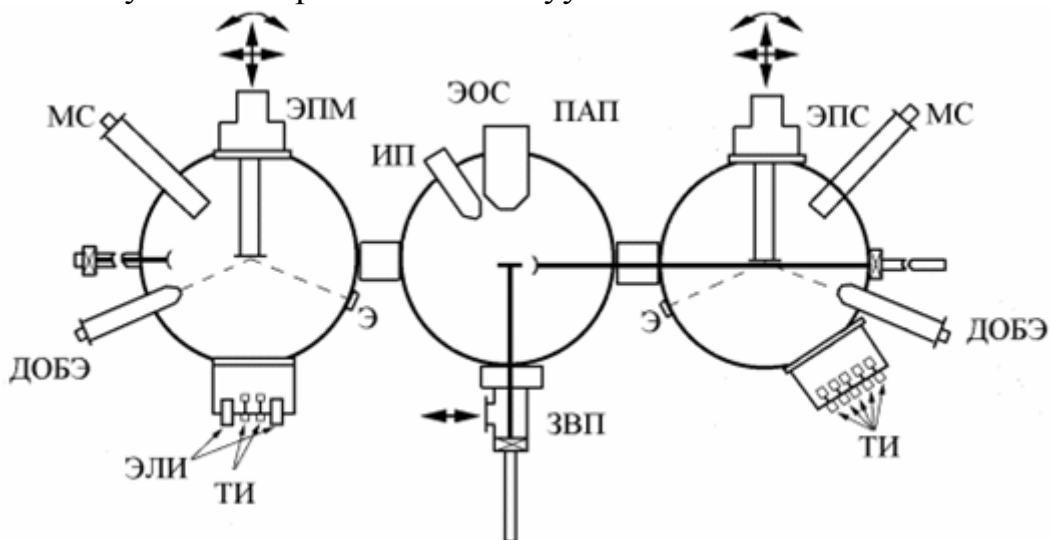


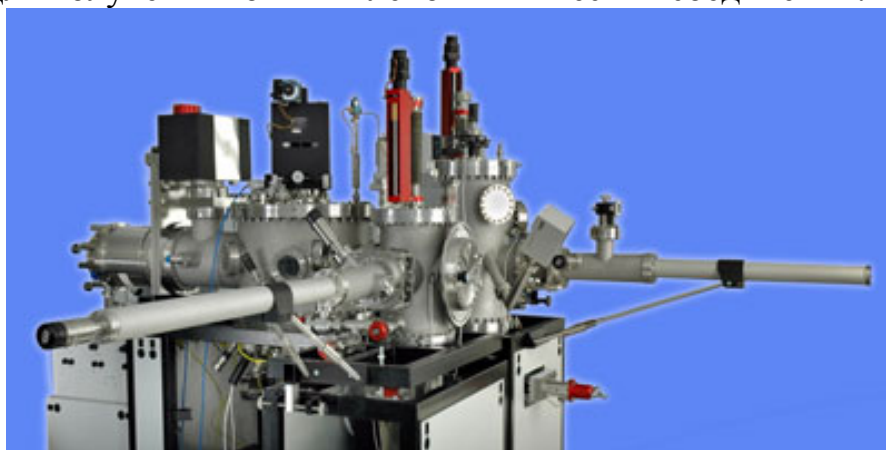
Рис. 3.4. Схема многомодульной установки для МЛЭ:

ПАП – модуль подготовки и анализа подложек; ЭПМ – модуль эпитаксии элементарных проводников, металлов и диэлектриков; ЭПС – модуль эпитаксии полупроводниковых соединений; ЗВП – модуль загрузки и выгрузки подложек; МС – масс-спектрометры; ЭОС – электронный Оже-спектрометр; ДОБЭ-дефрактметры отражённых быстрых электронов; Э – люминесцентные экраны; ИП – ионная пушка; ТИ – тигельные испарители; ЭЛИ – электроннолучевые испарители

Аналитическое оборудование комплекса представлено в модуле ПАП встроенным оже-спектрометром и ионной пушкой для очистки подложек и оже-профилирования. Каждый из блоков ЭПС и ЭПМ содержит масс-спектрометр для контроля остаточных газов и молекулярных пучков и дифрактометр отраженных быстрых электронов для контроля структуры и морфологии эпитаксиальных слоев в процессе роста. Помимо вакуумно-механической системы в комплекс входит автоматизированная система управления технологическим процессом, позволяющая независимо и одновременно управлять технологическими процессами как под контролем оператора, так и в автоматическом режиме.

### 3.2. Реализация метода МЛЭ на современном оборудовании.

На рисунке 3.5а,б,в представлены установки типов STE3N3, STE3N2 и STE 3532 для получения тонких плёнок химических соединений.



а



б



в

Рис. 3.5. Установки МЛЭ для получения плёнок химических соединений: нитридов металлов III группы (а, б), соединений типа  $A_3B_5$  и  $A_2B_6$  (в)

### 3.3. Преимущества и недостатки метода



Основное преимущество метода – возможность создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование. Это позволяет получать качественные тонкие слои. Высокая точность управления уровнем легирования. Легирование при использовании метода МЛЭ является безинерционным (в отличие эпитаксии из газовой фазы), что позволяет получать сложные профили легирования.

К недостаткам метода можно отнести высокую цену оборудования и исходных материалов, малую скорость роста, сложность поддержания высокого вакуума.

С другой стороны, МЛЭ присущи и некоторые недостатки, такие как низкая скорость роста, небольшая площадь загрузки, сложность поддержания высокого вакуума и высокая стоимость оборудования, что в конечном итоге приводит к малой производительности и высокой себестоимости гетерогенных структур с множественными квантовыми ямами (ГС–МКЯ). Поэтому при переходе к полупромышленному и промышленному производствам закономерной является попытка изготовления ГС–МКЯ на основе системы InGaAs/AlGaAs методом МОС-гидридной эпитаксии при пониженном давлении (МОСГЭ). С помощью МОСГЭ возможно при достаточно высоком структурном совершенстве и хорошей однородности ускорить процесс роста и одновременно обрабатывать большое количество подложек значительной площади, что позволит понизить себестоимость получаемых ГС–МКЯ.

## 4. ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК

### 4.1. Химические методы

Известные химические методы получения плёнок можно разделить на три группы [9, 10]:

- осаждение из газовой фазы;
- осаждение из жидких растворов;
- образование плёнок в результате химического взаимодействия поверхности с реагентом.

Механизм процесса получения плёнок сложный и включает в себя ряд стадий:

- перенос исходных компонентов к поверхности подложки;
- адсорбция и диффузия реагентов на поверхности подложки;
- химическая реакция;
- удаление избыточных продуктов реакции.

Все стадии процесса протекают последовательно, и самая медленная из них определяет общую скорость процесса, являясь лимитирующей.

В современной технологии широко используются процессы эпитаксии. Благодаря применению эпитаксиальной технологии за последние 10 лет выход годных микросхем увеличился в 4–5 раз и составил 97–98 %. Эпитаксиальные слои в настоящее время могут быть получены в структурном отношении более совершенными, чем объёмные монокристаллы. Они обладают практически идеальной однородностью распределения легирующих примесей и отличаются существенно меньшим содержанием неконтролируемых загрязнений.

В настоящее время разработаны три основных метода получения полупроводниковых эпитаксиальных плёнок:

- конденсация из паровой фазы в вакууме;
- кристаллизация из газовой фазы с помощью химического взаимодействия;
- рекристаллизация из жидкой фазы.

В случае конденсации из паровой фазы в вакууме атомы вещества переносятся непосредственно из кристалла-источника к подложке без промежуточного взаимодействия.

Рост эпитаксиального слоя происходит вдоль поверхности исходной полупроводниковой пластины. Если подложка и растущий эпитаксиальный слой состоят из одного материала, то процесс называют автоэпитаксиальным, если из разных материалов – гетероэпитаксиальным.

При кристаллизации из газовой фазы с помощью химического взаимодействия атомы полупроводника переносятся в составе химического соединения, которое диссоциирует на подложке.

Скорость всего процесса эпитаксии для этого метода будет определяться диффузией и конвенцией атомов полупроводника в газовой фазе.

Для обеспечения роста совершенных плёнок и получения достаточно толстых монокристаллических слоев необходимо одновременное частичное испарение вещества с подложки, которое способствует удалению образующихся дефектов роста. Это явление рассматривают как саморегулируемый процесс эпитаксиального роста.

Метод эпитаксии из жидкой фазы заключается в наращивании монокристаллического слоя из металлического расплава полупроводника. Этот метод получил наибольшее распространение для выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ .

В эпитаксиально-планарной структуре эпитаксиальная плёнка достигает толщины 2–25 мкм. Эпитаксия позволяет получать слои с широким диапазоном удельных сопротивлений, не зависящих от сопротивления основания.

Условия, обеспечивающие наиболее выгодное положение атома в кристаллической решётке соответствующее минимуму свободной энергии, сводятся к следующему. Подложка должна иметь максимально возможную температуру, способствующую высокой подвижности (миграции) атомов на поверхности. Процесс должен исключать возможность охлаждения образующихся агломератов (объединений атомов), а потому выделение атомарного полупроводника должно происходить непосредственно на поверхности подложки. Поверхность монокристаллической подложки должна быть бездефектной.

С помощью прямого процесса – конденсации из паровой фазы в вакууме – практически невозможно обеспечить первые два условия, а также осуществить точное дозирование примеси в плёнке, поэтому чаще всего используют второй метод – кристаллизация из газовой фазы с помощью химического взаимодействия. При этом используют различные реакции газообразных веществ, происходящие на поверхности подложки. В производстве полупроводниковых интегральных схем наибольший объём эпитаксиальных процессов приходится на эпитаксию кремния.

Тонкие плёнки можно осаждать из газовой фазы, реализуя тот или иной химический процесс. Так плёнки тугоплавких металлов (Mo, W, Cr) можно осаждать из карбониллов  $[W(CO)_6, Mo(CO)_6]$  и т.п.] при низких температурах 150–250 °С или других металлоорганических соединений при более высоких температурах.

Химическое осаждение применяют главным образом для нанесения никелевых и золотых контактов.

Эти методы позволяют получить плёнки практически любого состава и не требуют сложного оборудования.

В случае конденсации из паровой фазы в вакууме атомы полупроводника переносятся непосредственно из кристалла-источника к подложке без промежуточного взаимодействия.

Рост эпитаксиального слоя происходит вдоль поверхности исходной полупроводниковой пластины. Если подложка и растущий эпитаксиальный слой состоят из одного материала, то процесс называют автоэпитаксиальным, если из разных материалов – гетероэпитаксиальным.

При кристаллизации из газовой фазы с помощью химического взаимодействия атомы полупроводника переносятся в составе химического соединения, которое диссоциирует на подложке.

Механизм процесса эпитаксиального наращивания состоит из следующих стадий:

- перенос реагентов к поверхности кристаллической подложки;
- адсорбция реагентов на поверхности подложки;
- реакции на поверхности подложки;
- десорбция продуктов реакции;
- перенос продуктов реакции от кристалла к основному потоку;
- кристаллизация вещества.

Скорость всего процесса эпитаксии для этого метода будет определяться скоростью наиболее медленной стадии и при оптимальных условиях скорость процесса определяется диффузией и конвекцией атомов полупроводника в газовой фазе.

Для обеспечения роста совершенных плёнок и получения достаточно толстых монокристаллических слоев необходимо одновременное частичное реиспарение вещества с подложки, которое способствует удалению образующихся дефектов роста. Это явление рассматривают как саморегулируемый процесс эпитаксиального роста.

Метод эпитаксии из жидкой фазы заключается в наращивание монокристаллического слоя из металлического расплава полупроводника. Этот метод получил наибольшее распространение для выращивания эпитаксиальных слоев полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ .

#### 4.1.1. Физические основы процесса

В эпитаксиально-планарной структуре эпитаксиальная плёнка толщиной 2–25 мкм содержит элементы интегральной микросхемы, а основание толщиной около 200–300 мкм играет чисто конструктивную роль. Эпитаксия позволяет получать слои с широким диапазоном удельных сопротивлений, не зависящих от сопротивления основания.

Условия, обеспечивающие наиболее выгодное положение атома в кристаллической решётке соответствующее минимуму свободной энергии, сводятся к следующему:

- подложка должна иметь максимально возможную температуру, способствующую высокой подвижности (миграции) атомов на поверхности;
- процесс должен исключать возможность охлаждения образующихся агломератов (объединений атомов), а потому выделение атомарного полупроводника должно происходить непосредственно на поверхности подложки;
- поверхность монокристаллической подложки должна быть бездефектной.

С помощью прямого процесса – конденсации из паровой фазы в вакууме – практически невозможно обеспечить первые два условия, а также осущест-

вить точное дозирование примеси в плёнке, поэтому чаще всего используют второй метод – кристаллизация из газовой фазы с помощью химического взаимодействия. При этом используют различные реакции газообразных веществ, происходящие на поверхности подложки. В производстве полупроводниковых интегральных схем наибольший объём эпитаксиальных процессов приходится на эпитаксию кремния.

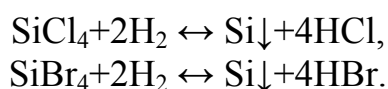
#### 4.1.2. Химические основы процесса получения эпитаксиальных плёнок кремния

Для получения кремния из его соединений используют следующие типы реакций:

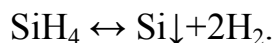
- восстановление в токе высокочистого водорода;
- пиролитическое разложение;
- обратимые химические реакции переноса.

Для восстановления применяют различные соединения: тетрахлорид кремния  $\text{SiCl}_4$ , тетрабромид кремния  $\text{SiBr}_4$ , трихлорсилан  $\text{SiHCl}_3$  и другие.

Например, реакция восстановления тетрахлорида кремния идет при температуре 1473–1573К, а реакция восстановления тетрабромид кремния – при температуре 1323К:



Для пиролитического разложения применяют силан  $\text{SiH}_4$ , при этом температуру в реакторе поддерживают 1273 К:



Одновременно с осаждением кремния осуществляют осаждение примеси, для чего восстанавливают  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  в токе водорода, либо пиролитически разлагают  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ .

Легирование растущей плёнки достигается за счёт подачи в реактор газовой смеси вещества, содержащего кремний и легирующую примесь. Соотношение компонентов смеси должно обеспечивать заданную концентрацию примеси в эпитаксиальном слое.

#### 4.1.3. Автоэпитаксия кремния

В настоящее время ИМС создают на базе автоэпитаксиальных слоев кремния или автоэпитаксиальных слоев кремния на сапфире. Для кремния наибольшее распространение получили процессы в газовой фазе, которые позволяют выращивать однородные слои кремния на большой площади с заданной концентрацией примесей. Эти процессы хорошо поддаются автоматизации. Разработаны также способы локализации эпитаксиального роста на различных подложках. Хлоридным методом получают автоэпитаксиальные слои кремния с параметрами, полностью удовлетворяющими требованиям

микроэлектроники при производстве ИМС. Этот метод прост в конструктивном оформлении. Установки для эпитаксиального наращивания имеют горизонтальный или вертикальный реактор. Парогазовая смесь образуется при пропускании высокочистого водорода через испаритель с тетрахлоридом кремния, который термостатируется при температуре, обеспечивающей необходимое парциальное давление пара  $\text{SiCl}_4$  в смеси.

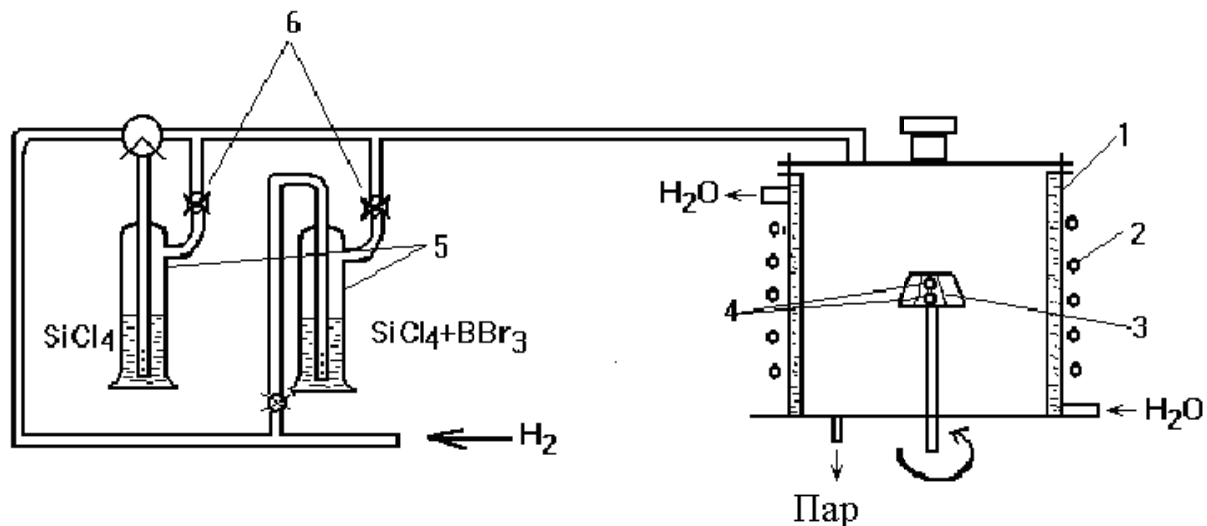


Рис. 4.1. Схема установки для выращивания эпитаксиальных плёнок кремния с вертикальным реактором:

1 – реактор; 2 – индуктор ВЧ; 3 – подставка для подложек; 4 – пластины; 5 – сосуды; 6 – краны

Пластины кремния 4 помещают на графитовые или стеклографитовые подложки 3 нагреваемые с помощью индуктора 2. Перед осаждением кремния пластины обрабатываются в токе хлористого водорода при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления остаточной плёнки  $\text{SiO}_2$ . Затем в реактор подаётся водород, насыщенный парами тетрахлорида, и на пластине происходит восстановление  $\text{SiCl}_4$  до атомарного кремния:

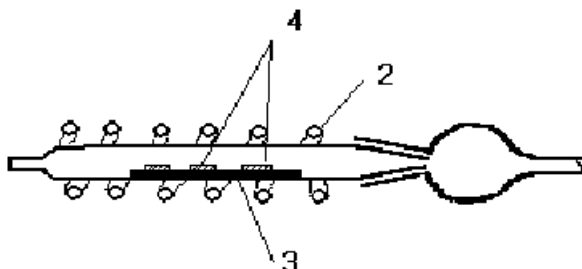
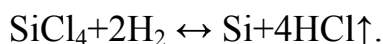


Рис. 4.2. Схема горизонтального реактора

По мере движения потока над пластиной происходит постепенное обогащение смеси примесью и, следовательно, уменьшение удельного сопротивления плёнок от входа к выходу. Для ослабления указанного эффекта пла-

стины размещают под наклоном около 100 К направлению потока, сократив тем самым его направленность.

Энергия активации составляет 105 кДж. На рис. 4.3 изображены зависимости скорости роста плёнки кремния от температуры подложки для вертикального и горизонтального реакторов.

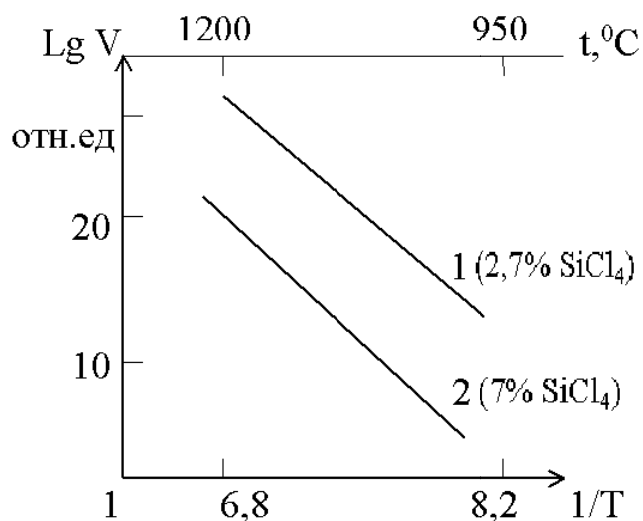
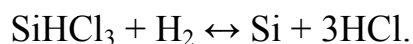


Рис. 4.3. Температурная зависимость скорости роста плёнки кремния: 1 – в вертикальном реакторе, 2 – в горизонтальном реакторе

При невысоких температурах и больших содержаниях  $SiCl_4$  образуются рыхлые аморфные плёнки. Увеличение температуры и уменьшение содержания  $SiCl_4$  обуславливают уплотнение плёнок. Оптимальным для выращивания плёнок являются: температура подложки 1200–1300 °C и молярное содержание  $SiCl_4$  1–3%.

Вместо  $SiCl_4$  иногда используют  $SiHCl_3$ , восстановление которого происходит в соответствии с реакцией:



Энергия активации процесса составляет 92 кДж. При избытке хлористого водорода реакция может идти обратно, что обуславливает удаление поверхностного слоя кремния и присутствующих на нем плёнок.

Необходимо отметить, что скорость роста плёнки в хлоридном процессе зависит от ориентации подложки. Она минимальна для ориентации «111». При небольших отклонениях от этой плоскости в направлении «110» скорость роста линейно увеличивается при возрастании угла отклонения. Это обусловлено образованием микрорельефа растущего слоя при разориентации и облегчению кристаллизации в случаях ступенек рельефа.

Легирование эпитаксиальных слоев кремния в хлористом методе производят из галоидных соединений легирующих примесей. Для легирования чаще всего используют внешние источники газа носителя лигатуры или смеси ли-

гатуры с тетрахлоридом кремния. Для легирования используют соединения  $\text{VBr}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  и  $\text{PCl}_3$ . Преимущество этих лигатур в том, что для них упругость пара в широком интервале температур близка к упругости пара тетрахлорида кремния. Это упрощает расчёт уровня легирования и контроль в процессе эпитаксиального роста. Следует отметить, что из-за большого коэффициента превращения этих соединений для получения высокоомных слоев используют раствор  $\text{SiCl}_3$ , для которого коэффициент превращения равен 0,002. Коэффициент превращения вычисляют как отношение концентрации примеси в растущем слое к концентрации примеси в растворе.

Для легирования полупроводникового слоя примесью используют электроискровое (газоразрядное) легирование, сущность которого состоит в том, что в реактор или в отдельную камеру на входе в реактор на небольшом расстоянии друг от друга вводят платиновые электроды, на одном из которых помещают распыляемое вещество (лигатуру). Для легирования фосфором, мышьяком, сурьмой используют соответственно фосфорит галлия  $\text{GaP}$ , арсенид галлия  $\text{GaAs}$  или антимонит галлия  $\text{GaSb}$ . Для легирования бором часто используют гексабарид лантана. Электроды подключают к выходу квантового генератора и с его помощью возбуждают разряд. В разряде под действием температуры происходит разложение соединений и одновременное взаимодействие с атмосферой реактора.

Таким образом, образуются гидриды:  $\text{PH}_3$  (фосфин),  $\text{AsH}_3$  (арсин),  $\text{SbH}_3$  (стибин) либо  $\text{B}_2\text{H}_6$  (диборан). Галлий и лантан не образуют гидридов, и поэтому они уносятся с потоком воздуха из реактора.

Гидриды примесей переносятся в зону роста и через промежуточную стадию гетерогенной реакции захватываются растущим эпитаксиальным слоем.

Концентрация примеси в растущем слое при искровом способе линейно связана с частотой разряда.

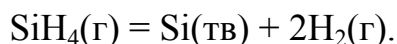
Газоразрядный метод применим в основном в области малых концентраций легирующих примесей.

При эпитаксиальном росте кремния хлоридным методом свойства слоев в значительной степени определяются параметрами газового потока. Неоднородность в распределение легирующей примеси в газовом потоке может привести к неоднородности легирования растущего слоя.

Силановый метод основан на пиролизе моносилана. Он позволяет получить высокоомные однородные слои кремния и в настоящее время приобретает ведущую роль среди методов эпитаксии кремния.

Отличительной особенностью силанового процесса эпитаксии кремния является независимость скорости роста плёнки от ориентации подложки, что связано с необратимостью процесса пиролиза моносилана.

Пиролиз моносилана:



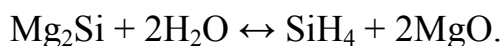


Реакция протекает при сравнительно низких температурах  $\sim 1273$  К, что обеспечивает получение слоев высокой чистоты за счёт уменьшения диффузии примеси из подложки в растущий слой. Так снижение температуры от 1373 до 1273 К уменьшает коэффициент диффузии бора и фосфора в 10 раз. При пиролизе силана не образуются галоидных соединений, способных переносить примеси из различных областей реакционной зоны к растущему слою.

В силановом процессе реактор для эпитаксиального роста кремния обычно совмещают с установкой синтеза моносилана. Его получают различными методами, например, при взаимодействии пара тетрахлорида с литий-алюминиевым гидридом:



Иногда используют реакцию гидролиза силицида магния:



Автоэпитаксию кремния производят в ходе гетерогенной реакции пиролиза силана при температуре 1123–1273 К. Скорость роста экспоненциально зависит от температуры.

Легирование слоев в силановом процессе проводят путём введения в поток газовой смеси газообразных соединений  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , разбавленных аргоном или водородом.

#### 4.1.4. Гетероэпитаксия кремния

Гетероэпитаксия кремния на изолирующих подложках является одним из перспективных направлений в технологии ИМС, так как в этом случае естественным путём решается проблема изоляции элементов схемы на подложке.

Так при использовании подложек лейкосапфира можно почти на два порядка увеличить быстродействие микросхемы, за счёт исключения паразитных емкостей и утечек изолирующих р–n-переходов. При этом плотность элементов и радиационная стойкость микросхемы также увеличивается.

Материал изолирующей подложки должен быть химически и термически устойчив в условиях эпитаксии, иметь структурно и морфологически совершенную поверхность, высокие изоляционные и термофизические характеристики. Параметры решётки и коэффициент термического расширения, соответствующие аналогичным параметрам кремния.

Наиболее часто в качестве подложек используют монокристаллические пластины лейкосапфира.

В настоящее время отечественной промышленностью освоено производство крупных монокристаллов лейкосапфира (диаметром 60–70 мм).

Из других материалов интерес представляет шпинель и оксид бериллия. В настоящее время кристаллы шпинели получают в диаметре до 30 мм. Производство монокристаллов оксида бериллия необходимых размеров пока еще не освоено.

Во всех случаях гетероэпитаксии основную роль играют процессы, происходящие на начальном этапе зарождения слоя и его роста, так как после формирования переходного слоя последующие слои осаждают в режиме автоэпитаксии.

Для гетероэпитаксии кремния на сапфире лучшие результаты даёт силовый метод. Только этим методом удаётся получить большие по площади однородные слои как р-, так и n-типа.

Хлоридный метод менее пригоден, так как при высоких температурах химические реагенты взаимодействуют с сапфиром. Хлоридной эпитаксией удаётся получать лишь высокоомные, частично компенсированные слои р-типа.

Качество гетероэпитаксиальных слоев кремния, которые можно осадить на сапфире зависит от качества подготовки поверхности. Поэтому сапфировые подложки вначале подвергают механической полировке до получения 14 класса поверхности. После этого для удаления нарушенного слоя и активации поверхности их отжигают при высоких температурах 1779–1873 К в вакууме и травят в газе (фреон или водород) при этом снимают слой толщиной 8–10 мкм. Непосредственно перед эпитаксией в реакторе проводят дополнительное травление в смеси хлористого водорода с водородом.

Согласно модели рост кремния на сапфире объясняется тем, что кремний замещает алюминий в структуре сапфира и образует связь с кислородом.

Таким образом формируется твёрдый слой, а остальные слои наращиваются в режиме автоэпитаксии.

Следует отметить, что вследствие различия коэффициентов термического расширения кремния и сапфира в эпитаксиальных слоях возникают значительные напряжения сжатия, но они несколько ниже предела текучести кремния.

Другой особенностью процесса эпитаксии является возможность загрязнения слоя кремния алюминием и кислородом за счёт диффузии их из подложки через границу раздела или через газовую фазу.

Одним из основных показателей качества гетероэпитаксиальных слоев кремния на сапфире является значение подвижности носителей, зависящее от степени совершенства структуры слоя. Обычно подвижность в эпитаксиальных слоях составляет 70–88 % и 45–55 % от подвижности в кристаллах для образцов с р- и n- типами проводимости, соответственно.

Чаще всего гетероэпитаксиальные слои кремния на сапфире имеют неоднородные свойства по толщине. Это обусловлено влиянием разупорядоченного переходного слоя. Высокие структурные и электрофизические характеристики достигают при толщине слоя 8–10 мкм.

#### 4.1.5. Реализация на современном оборудовании.

На рис. 4.4 приведена фотография установки "BERNEX VPX" серии CVD фирмы "IONBOND" (Швеция) для нанесения различных покрытий по технологии химического осаждения из газовой (парообразной) фазы. Основная область применения: производство инструментов, технологической оснастки.



Рис. 4.4. Установка "BERNEX VPX" серии CVD

Технические характеристики установок приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

Технические характеристики установок "Bernex VPX"

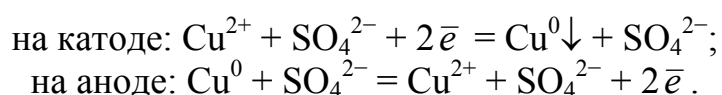
Модель	325 S	325 L	530 S	530 L	750S	750L
Внешний диаметр реактора, мм	325	325	530	530	750	750
Длина реактора, мм	1250	1600	1250	1600	1250	1600
Максимальная загрузка, кг	200	200	400	400	600	600
Количество тиглей (worktrays)	29	41	29	41	По требованию заказчика	
Полезный объём реактора, л	40	58	76	110	210	300
Вместимость (подложек*)	5000	8000	12000	16000	Для крупногабаритных деталей	
* – приблизительное количество подложек 12,7x12,7 мм.						

## 4.2. Электрохимические методы

В тонкоплёночной технологии микроэлектроники электроосаждение применяют для изготовления многослойных металлических масок, повышения проводимости внутрисхемных соединений, создания жестких и балочных выводов ИМС, золочения корпусов. Метод электроосаждения широко применяется также для получения тонких магнитных плёнок, используемых в качестве элементов памяти [11]. В основу метода положены реакции, протекающие в водных растворах солей металлов в условиях приложенного электрического поля. В результате взаимодействия продуктов реакции с подложкой образуется плёнка.

Электролитическое осаждение – осаждение плёнок из водных растворов солей металлов (электролитов) под действием электрического тока, которое осуществляется в специальных электролитических ваннах, заполненных электролитом и содержащих два электрода: анод и катод.

При электроосаждении меди из раствора медного купороса в качестве анода используется медная пластина. С приложением к электродам разности потенциалов происходит разложение электролита на ионы. Под действием электрического тока, протекающего через раствор, находящиеся в растворе ионы металла, двигаясь к аноду, захватывают на нем электроны и, осаждаясь, превращаются в нейтральные атомы. Под действием тока ионы меди, достигая катода, отбирают два электрона, образуя нейтральные атомы, а на аноде атом меди отдаёт два электрона и переходит в раствор в виде положительно го иона. Процесс описывается следующими уравнениями:



Осаждение атомов металла начинается на дефектах структуры подложки, после этого они перемещаются вдоль поверхности к изломам, образуя плёнку. Таким образом, плёнка развивается островками, которые разрастаются во всех направлениях, пока не сольются. Если вблизи зародыша концентрация электролита понижена (что имеет место в большинстве случаев), то условия благоприятны для роста плёнки по нормали к поверхности.

Свойства осажденных плёнок зависят от состава электролита, плотности тока, температуры, интенсивности перемешивания электролита, скорости дрейфа ионов металла, формы и состояния поверхности подложки.

Толщина плёнки контролируется по значению тока и времени осаждения:

$$d = \frac{\eta g I t}{\gamma S_{II}}, \quad (4.1)$$

где  $\eta$  – выход металла по току,  $g$  – электрохимический эквивалент,  $I$  – ток, протекающий через электролит,  $t$  – время, в течение которого осаждается металл,  $\gamma$  – плотность плёнки,  $S_{II}$  – площадь подложки.

Практически значение тока постоянно, а время осаждения – контролируемый параметр.

Методом электроосаждения получают плёнки различных металлов: меди, никеля, золота, серебра и др.

Анодное окисление – взаимодействие химически активных металлов с ионами кислорода, выделяющимися у анода при электролизе с образованием оксидной плёнки. Процесс анодного окисления, или анодирование, имеет много общего с электролитическим осаждением. Аппаратурное оформление этих методов практически одинаково, однако в данном случае плёнки образуются на аноде, которым является подложка.

В процессе анодирования происходит электролитическая реакция соединения кислорода с металлом в приповерхностных слоях подложки. При этом металл анода не растворяется, как в случае электроосаждения, а при взаимодействии с кислородом образует плотно сцепленную с подложкой оксидную плёнку. Механизм роста плёнки заключается в переносе ионов кислорода через растущий оксидный слой под воздействием электрического поля, возникающего в плёнке в случае приложения к электродам напряжения от внешнего источника. Скорость роста оксидной плёнки зависит от природы электролита, условий проведения процесса – электрического режима и температуры. Толщина оксидной плёнки при анодировании пропорциональна количеству электричества, прошедшего через ванну.

В технологии микроэлектроники путём анодирования получают оксидные плёнки из тантала и алюминия. При этом сначала на подложку вакуумным методом наносится плёнка исходного металла, которая впоследствии подвергается локальному анодированию. Процесс получения оксидных плёнок анодированием состоит из первоначальной формовки при постоянной плотности тока и окончательной формовки при постоянном напряжении. Такое ведение процесса обусловлено тем, что с ростом толщины плёнки её возрастающее сопротивление приводит к снижению силы тока.

Особенностью получения анодированных плёнок является их рост в условиях приложенного электрического поля, напряженность которого достигает  $10^7$  В/см. Такие плёнки характеризуются высокой электрической прочностью, поэтому их используют в качестве изолирующих и диэлектрических слоев.

Вакуумное нанесение плёнок тантала и алюминия с последующим анодированием позволяет создавать высококачественные пленочные конденсаторы и изолирующие слои при многослойной разводке. Основным преимуществом при этом является получение различных пленочных структур из одинаковых исходных материалов.

В технологии микроэлектроники анодирование используют также для получения необходимого значения сопротивления пленочных танталовых резисторов путём превращения верхнего проводящего слоя тантала в непроводящий оксид тантала.

Покрyтия, получаеmые электрохимически и химически из водных растворов, имеют особенности, несвойственные пирометаллургическим металлам. Такие свойства покрyтий, как электропроводность, твёрдость, внутренние напряжения, магнитные и другие свойства не совпадают со свойствами металлов, получаеmых кристаллизацией из расплавов.

Особенности структуры покрyтий объясняются процессом электрохимической кристаллизации. Осаждение покрyтий связано с проникновением в них посторонних элементов, металлов и неметаллов (в том числе и водорода) оксидов, гидридов, коллоидных соединений, воды и поверхностно-активных веществ.

По современным представлениям формирование покрyтия при разряде металлических ионов из водного раствора начинается с образования зародышей кристаллов на активных центрах поверхности катода. Далее образуется двухмерный кристалл, к граням которого диффундируют другие электрохимически восстановленные частицы, распространяющиеся вдоль поверхности катода и формирующие весьма тонкий, менее одного микрометра, осадок, воспроизводящий структуру основного металла или близкую к ней. На первом слое осадка (новой металлической фазе) образуется второй слой и т. д. По мере увеличения толщины покрyтия сходство структуры этих слоев с основным металлом постепенно исчезает и электрокристаллизация происходит в форме, свойственной решётке осаждаемого металла.

Обычно структура слоев бывает волокнистой, нитевидной, столбчатой; структурные составляющие слоев располагаются перпендикулярно поверхности катода по линиям тока. Структуру покрyтия характеризуют размер, форма и ориентация кристаллов. Определённая ориентация кристаллов называется текстурой. Текстурированные осадки имеют определённый размер зерна. Осадки с субмикроскопическими кристаллами текстуры не имеют. Если осадки состоят из кристаллов, более или менее ориентированных по какой-либо грани, то образуется текстура разной степени совершенства, что оказывает влияние на некоторые особенности покрyтия.

Во время электролиза при получении металлических покрyтий одновременно действует множество факторов и выяснить влияние каждого из них на особенности формирующихся покрyтий затруднительно. При определённых условиях одни факторы могут значительно изменить какую-либо характеристику покрyтия, действие других может остаться малозаметным.

Наряду с однометаллическими покрyтиями из растворов можно осаждавать покрyтия-сплавы, которые имеют некоторые особенности структуры, по сравнению с пирометаллургическими сплавами. В гальванически получаеmых сплавах отмечаются значительные искажения кристаллической решётки. В таких сплавах могут отсутствовать некоторые фазы металлургических сплавов и присутствовать фазы, появляющиеся в металлургических сплавах только при повышенных температурах.

При кристаллизации растворов из нескольких металлов могут образовываться сплавы, смеси, частично или полностью твёрдые растворы, химиче-

ские соединения. Известны сплавы, которые можно получить только электрохимическим способом, например сплав олово-никель. Сплавы осаждаются в метастабильном, термодинамически неустойчивом состоянии, и равновесного состояния удаётся достичь лишь после прогрева при определённой температуре.

Электроосаждённые сплавы часто имеют слоистое строение, которое исчезает после термообработки. Как показывают исследования, электроосаждением можно получить более 1000 двойных и тройных сплавов, однако в промышленности применяются около 15 видов сплавов.

Это связано со сложностью воспроизведения покрытий с одинаковым составом и идентичными свойствами.

Помимо покрытий металлами и сплавами можно осаждать покрытия, состоящие из оксидов и солей. Оксидные покрытия обычно получают на алюминии, титане, магнии, сталях, меди. Механизм образования оксидных покрытий мало изучен. Более других изучено осаждение оксидных покрытий на алюминии.

Оксидные покрытия на алюминии по структуре многослойны; к металлу примыкает внутренний барьерный слой  $Al_2O_3$  толщиной 0,01–0,1 мкм; верхний слой содержит гидроксид алюминия и адсорбированные компоненты электролита. Оксидные покрытия пористы с внешней стороны из-за растворяющего действия электролита.

Оксидные покрытия на магнии имеют сложный химический состав и включают нерастворимые неорганические соединения магния, хрома, фосфора.

Примером солевого покрытия может служить фосфатное покрытие на сталях, состоящее из двух- и трёхзамещенных фосфатов железа. Фосфатные покрытия имеют размер кристаллов от 2–4 до 35–40 мкм.

Размеры кристаллов, их форма и ориентация определяют разнообразные свойства покрытий – твёрдость, блеск, электрическое сопротивление, каталитическую активность и отношение к различным неорганическим и органическим материалам, пластичность, сопротивление механическому износу и т. д.

Структура покрытий металлами, сплавами, оксидами, солями зависит от состава и концентрации электролитов, режима электролиза (плотность тока, температура, перемешивание), структуры и состава материала покрываемого изделия. Размеры кристаллов и их ориентация в структурных слоях неодинаковы – у поверхности катода кристаллы более мелкие, с ростом толщины покрытия кристаллы увеличиваются. Это необходимо учитывать при выборе толщины покрытия.

Структуру покрытий можно изменить дополнительной обработкой, например нагревом, при котором происходит изменение размеров их кристаллов и фазового состава; или наполнением пор оксидных и фосфатных покрытий различными материалами, что вызывает снижение пористости.

Варьированием условий электролиза можно формировать покрытия с разной структурой, а следовательно, и свойствами. Так, снижение концентрации ионов металла в электролите группированием их в слабо диссоциированный комплексный анион даёт возможность получить покрытия с очень малым размером кристаллов порядка  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  см, характеризующиеся повышенной твёрдостью.

Уменьшение кристаллов достигается добавлением к электролиту «нейтральных» солей или кислот, ионы которых дегидратируют разряжающиеся катионы металла, изменяя тем самым скорость электродного процесса. Примером может служить введение сульфата натрия в сернокислый электролит никелирования. Осаждение кристаллов размером меньше самых коротких волн видимого спектра даёт возможность получать блестящие покрытия.

Уменьшению размеров кристаллов в покрытиях способствует повышение плотности тока, снижение температуры и перемешивание, причём действие последнего фактора неоднозначно – снижая концентрационную поляризацию, перемешивание компенсирует убыль ионов металла в прикатодном слое, позволяя вести процесс при более высокой плотности тока.

Подготовка покрываемой поверхности удалением всякого рода плёнок и приданием определённого микрорельефа, управление процессом электролиза посредством поддержания состава электролита, плотности тока, температуры, интенсивности перемешивания электролита и применение дополнительных факторов (приспособления, оборудование, размещение деталей в ванне для оптимального распределения силовых линий тока и т. д.) позволяют получать покрытия определённой структуры. Это означает, что гальванотехника располагает инструментом для управления свойствами получаемых покрытий. Для решения задачи по обеспечению функциональных свойств покрытий необходимо уметь пользоваться этим сложным инструментом.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Панфилов, Ю. Нанесение тонких плёнок в вакууме / Ю. Панфилов // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – № 3. – С. 76–80.
2. Парфёнов, О.Д. Технология микросхем: учебное пособие / О.Д. Парфёнов – М.: Высшая школа, 1986. – 320 с.
3. Гипельсон, В.Д. Тонкоплёночные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники / В.Д. Гипельсон, Ю.А. Родионов. – М.: Машиностроение, 1976. – 328 с.
4. Технология тонких плёнок: справочник: В 2 т. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.
5. Плазменные ускорители / под ред. Л.А. Арцимовича. – М.: Машиностроение, 1973. – 312 с.
6. Данилин, Б.С. Магнетронные распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь, 1982. – 73 с.
7. Белявский, В.Е. Физические основы полупроводниковой технологии // Соросовский Образовательный Журнал. – 1998. – № 10 – С. 92–98.
8. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы: учебное пособие для вузов по направлению 651800 «Физ. материаловедение» / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 178 с.
9. Патрушева, Т.Н. Современные технологии микроэлектроники. Нано- и сегнетоэлектроника: учебное пособие / Т.Н. Патрушева. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2005. – 171 с.
10. Щука А.А. Электроника: учебное пособие для вузов по направлению 654100 «Электроника и микроэлектроника» / А.А. Щука; под ред. А.С. Сигова. – СПб.: БХВ-Петербург, 2006. – 799 с.
11. Груев, И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева. – М.: Радио связь, 1988 – 304 с.

Издательский центр Южно-Уральского государственного  
университета

---

Подписано в печать 18.01.2011. Формат 60x84 1/16.  
Усл. печ. л. 5,58. Заказ 666.

---