

ББК 31.233
Т38
УДК 546.28

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Пирс К., Адамс А., Кац Л., Цай Дж., Сейдел Т., Макгил-
лис Д.

Т38 **Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ./Под ред.**
С. Зи. — М.: Мир, 1986. — 404 с., ил.

В книге ведущих американских специалистов освещены вопросы технологии изготовления кремниевых ИС.

В книге 1 рассмотрены вопросы получения монокристаллов кремния, подготовки подложек, выращивания эпитаксиальных слоев, осаждения пленок различных материалов, термического окисления, диффузии, ионной имплантации, а также литографические методы формирования топологических рисунков с субмикронными размерами элементов.

Для студентов старших курсов вузов соответствующего профиля, аспирантов и специалистов в области проектирования, технологии изготовления и применения ИС.

Т 2403000000—339
041(01)—86 167—86, ч. 1

ББК 31.233

Редакция литературы по новой технике

Интегральная электроника — одна из наиболее бурно развивающихся отраслей современной промышленности. Ее составная часть — схмотехническая микроэлектроника — за 25—30 лет своего развития прошла несколько значительных этапов. С каждым новым поколением интегральных схем (ИС) создаются принципиально новые подходы к технологии изготовления и новые технологические методы, отражающие последние достижения науки. Текущий этап развития микроэлектроники связан со сверхбольшими интегральными схемами (СБИС). Переход к созданию СБИС сопряжен с резким увеличением числа отдельных элементов в одном кристалле (до сотен тысяч и даже миллионов) и уменьшением размеров этих элементов. В настоящее время осуществляется переход к изготовлению СБИС с размером элементов порядка 1 мкм. Ждут своего решения новые задачи — переход к нанoeлектронике с размером отдельных элементов ИС, исчисляемым уже не в микрометрах, а в сотнях нанометров. Это не просто качественный этап развития, а переход на новые методы формирования активных областей в полупроводниковой подложке, отход от традиционных технологических схем и поиск новых, более совершенных технологических процессов. Лицам, занятым в сфере разработки и изготовления СБИС, важно не только понимать физико-химические процессы, происходящие при формировании ИС на каком-то определенном этапе их изготовления, но и иметь четкое представление об их взаимосвязи на протяжении всех этапов создания ИС. Предлагаемая советскому читателю книга, написанная рядом ведущих специалистов фирм Bell Laboratories и Western Electric (США) под редакцией известного ученого в области физики полупроводниковых приборов С. М. Зи, способствует созданию именно такого кругозора. Советские читатели ознакомились и по достоинству оценили изданные ранее в нашей стране книги С. М. Зи¹⁾.

Авторский коллектив данной книги поставил перед собой следующую задачу: показать в доступной форме, но на достаточно высоком уровне путь создания ИС — от исходного кремния-сырца до получения полностью сформированных, упакованных в герметичные корпуса и испытанных на надежность ИС. Авторы успешно справились с поставленной задачей. Они не только отобрали уровень современных представлений о физико-химических процессах, происходящих на каждом этапе изготовления ИС, достоинства и недостатки каждого технологического приема или метода, но и оценили перспективность тех или иных процессов, показали их роль в совершенствовании технологии микроэлектроники и наметили пути дальнейшего развития технологических процессов. Достоинством настоящей книги является и то, что в нее вошли такие нетрадиционные для аналогичных изданий главы, как «Моделирование технологических процессов» (гл. 10), «Методы контроля и диа-

Copyright © 1983 by Bell Telephone
Laboratories, Incorporated.
© перевод на русский язык,
«Мир», 1986

¹⁾ См., например, Зи С., Физика полупроводниковых приборов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.

гностики» (гл. 12) и «Выход годных ИС и их надежность» (гл. 14). Включение этих глав способствует формированию у специалиста такого подхода к изготовлению ИС, при котором он будет рассматривать процесс исходя из конечного продукта, управлять конкретными процессами для достижения оптимальных выходных параметров ИС, определять взаимосвязь между внешними параметрами процесса и изменениями во внутренней структуре элементов ИС, в том числе и на атомном уровне.

Книга написана на уровне современных достижений микроэлектроники, снабжена большим количеством иллюстративного и графического материала, подтверждающего излагаемые результаты, содержит необходимый объем справочных и экспериментальных данных.

Она задумана прежде всего как учебное пособие. В конце каждой главы содержатся задачи, позволяющие читателю усвоить и закрепить рассмотренный материал. Поэтому в первую очередь настоящее пособие следует рекомендовать студентам и аспирантам, изучающим курс по технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем, а также по технологии электронных материалов. Книга представляет несомненный интерес и для специалистов, работающих в области технологии изготовления ИС, а также в области конструирования и применения ИС.

Следует отметить, что в списки литературы, помещенные после каждой главы, не вошли работы советских и ряда зарубежных исследователей. Этот пробел мы попытались отчасти восполнить; список дополнительной литературы приведен ниже.

Перевод книги выполнен канд. техн. наук Б. Л. Эйдельманом (предисловие, гл. 1, 3—5, 10, 11, приложения), В. М. Звероловцевым (гл. 2), В. Б. Петровым (гл. 6, 7, 9, 13, 14) и канд. физ.-мат. наук В. Н. Лейкиным (введение, гл. 8, 12).

Ю. Д. Чистяков

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Полуизолирующие соединения A^3B^5 . /Под ред. Дж. У. Риса. — М.: Металлургия, 1984.
2. Чистяков Ю. Д., Райнова Ю. П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. — М.: Металлургия, 1979.
3. Дорфман В. Ф. Микрометаллургия в микроэлектронике. — М.: Металлургия, 1978.
4. Колешко В. М., Ковалевский А. Л. Поликристаллические пленки полупроводников в микроэлектронике. — Минск: Наука и техника, 1978.
5. Корзо В. Ф., Черняев В. Н. Диэлектрические пленки в микроэлектронике. — М.: Энергия, 1977.
6. Вертопрахов В. Н., Кучумов В. М., Сальмян Е. Т. Строение и свойства структур $Si-SiO_2$. — Новосибирск: Наука, 1981.
7. Атомная диффузия в полупроводниках. /Под ред. Д. Шоу. — М.: Мир, 1975.
8. Рассел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983.
9. Зорин Е. И., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И. Ионное легирование полупроводников. — М.: Энергия, 1975.
10. Броудай И., Мерей Дж., Физические основы микротехнологии. — М.: Мир, 1985.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей книге освещены теоретические и практические аспекты наиболее современной технологии создания электронных приборов — технологии сверхбольших интегральных схем. Читатель ознакомится со всеми основными этапами производства СБИС: от выращивания кристаллов до испытания готовых схем. Кроме того, в книге детально рассмотрены и такие вопросы, как моделирование технологических процессов и методы исследования структуры. Каждая глава отведена одному из технологических процессов формирования СБИС. В введении к каждой главе проводится общее обсуждение темы, а в последующих разделах даются основные научные положения, лежащие в основе отдельных этапов технологического процесса, обосновывается необходимость проведения отдельных операций для получения требуемых параметров и показываются направления оптимизации характеристик формируемых приборов и технологических условий. Задачи, приведенные в конце каждой главы, являются неотъемлемой частью рассматриваемой темы.

Книга представляет собой учебное пособие для студентов старших курсов и молодых специалистов по электронной технике, прикладной физике и материаловедению. Предполагается, что читатель знаком с основами физики и технологии изготовления полупроводниковых приборов. Поскольку в книге достаточно подробно и в сжатой форме рассматривается технология СБИС, она может служить в качестве справочного пособия для тех, кто по роду своей деятельности связан с процессами изготовления интегральных схем и разработки технологических процессов.

В основу настоящей книги положен курс лекций под названием «Технология создания кремниевых интегральных схем», подготовленный авторами в 1979 г. Этот курс был прочитан техническим и научным работникам фирмы Bell Laboratories, специализирующимся в исследовании, разработке, изготовлении и применении ИС. Исходный курс значительно расширен и дополнен. Это позволило включить в него современные достижения и все наиболее важные темы, связанные с технологией изготовления СБИС.

В процессе написания книги многие оказали нам помощь и поддержку. Прежде всего мы хотели бы выразить нашу глубокую благодарность руководству фирм Bell Laboratories и Western Electric за создание тех условий, в которых мы работали над книгой. Без его поддержки книга вряд ли увидела бы свет. Мы очень признательны за предложения, которые сделали рецензенты: д-ра Л. Адда, К. Бейли, К. Бенсон, Дж. Бертолд, Дж. Бинделл, Дж. Бранинг, Р. Кэффри, Ч. Ченг, Д. Флэм, Г. Херб, Р. Ховард, Э. Кинсброн,

П. Лэнджер, М. Лепсельтер, Дж. Лидженза, П. Лин, У. Лин, К. Мельяр Смит, Д. Манро, Ш. Мьюрарка, Э. Николлиаи, Р. Пенюмелли, Дж. Поут, М. Робинсон, Д. Роуз, Г. Розгоньи, Г. Смит, Дж. Стэффорд, К. Стринг, Р. Уаттс и Д. Яни.

Мы благодарны Э. Лэбейту и Б. Стивенсу за стилистическую правку, Д. Мак-Грю, Дж. Чи, Э. Дюерис, Н. Эрдос, Р. Ричтон, Н. Тимм и помогавшей им Дж. Килян за техническое редактирование рукописи, а также А. Тэлкотту за предоставление нам более 3000 технических статей, находящихся в библиотеке фирмы Bell Laboratories. И, наконец, мы признательны Дж. Мэй и работникам машинописного центра, которые печатали первый и окончательный варианты рукописи, Р. Андерсону и другим сотрудникам графического отдела за выполненные ими многочисленные иллюстрации, вошедшие в книгу, а также Т. Зи за подготовку приложений и предметного указателя.

ВВЕДЕНИЕ

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В результате бурного развития электронной промышленности США объем продажи электронных приборов возрос за последние годы в 10 раз по сравнению с началом 1960-х гг. (кривая *a* на рис. 1) [1, 2]. Прогнозируется увеличение годового объема сбыта изделий электроники, составившего в 1981 г. 114 млрд. долл., на 15% с достижением к 1990 г. уровня сбыта 400 млрд. долл. Объем продажи интегральных схем (ИС) возрастал еще большими темпами (кривая *b* на рис. 1). В 1981 г. он составил 6,6 млрд. долл. Ожидается, что при 25%-ном ежегодном приросте уровень сбыта ИС достигнет к 1990 г. 50 млрд. долл. Главными факторами, обеспечивающими такое расширение сбыта, являются увеличение объема использования электронных приборов в США и прогресс технологии ИС. Объем продажи изделий электронной промышленности на мировом рынке будет возрастать с такой же скоростью [3] и в течение 10 лет должен превысить объем продажи изделий автомобильной, химической и сталелитейной промышленности.

На рис. 2 отображена динамика изменения уровня сбыта основных видов ИС за последние годы [1]. В 60-х годах наибольшее распространение получили ИС на основе биполярных транзисторов. Начиная с 1975 г. преобладают цифровые ИС на основе МОП-структур (металл — окисел — полупроводник). В настоящее время полевые МОП-транзисторы превосходят биполярные даже по быстродействию — параметру, долгое время обеспечивавшему главное преимущество биполярных приборов. Обладая существенными преимуществами над другими видами ИС по возможности миниатюризации, низкому потреблению мощности и высокому проценту выхода, цифровые МОП ИС к 1990 г. должны стать доминирующим видом ИС, продаваемых на мировом рынке. Поэтому в настоящей книге основное внимание уделено технологии МОП-схем сверхбольшого уровня интеграции.

МИНИАТЮРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Рис. 3 (кривая *a*) иллюстрирует экспоненциальную временную зависимость числа элементов в кристалле ИС [4]. Заметим, что сложность ИС непрерывно возрастала от схем малого (МИС) и среднего (СИС) уровней интеграции до схем большого (БИС) и сверхбольшого (СБИС) уровней интеграции, насчитывающих 10^5 и более элементов в кристалле. Несмотря на не-

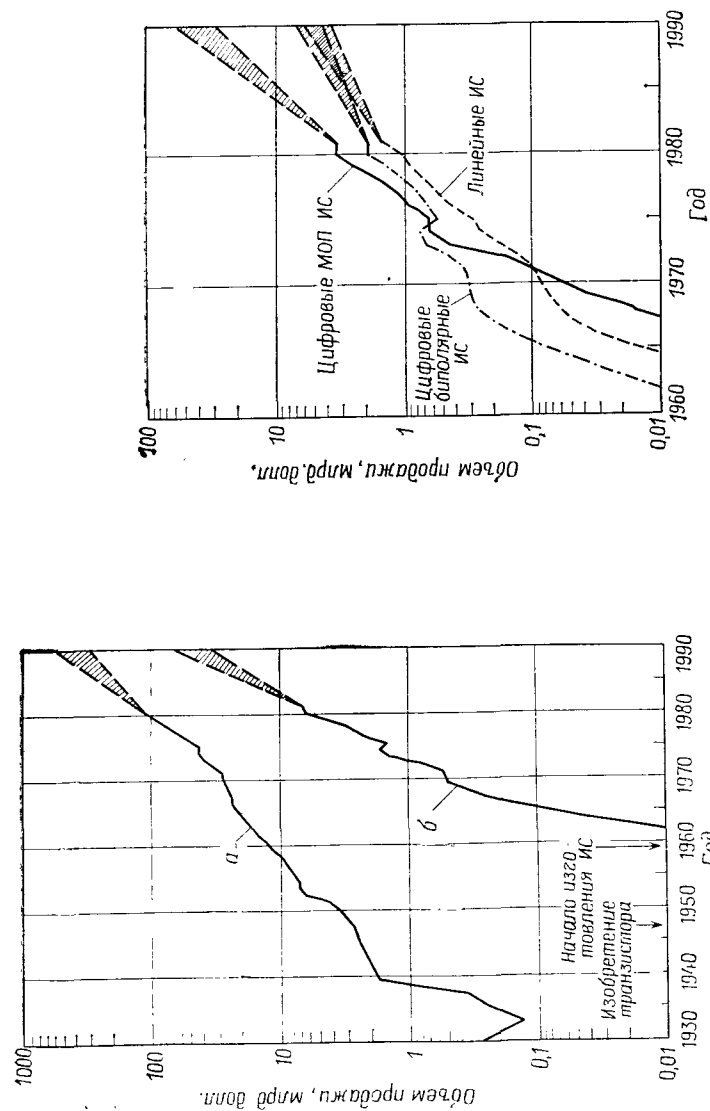


Рис. 1. Объем продажи электронных приборов в США за период с 1930 по 1981 гг. и прогноз на 1990 г. (*a*) и объем продажи ИС в США за период с 1962 по 1981 гг. и прогноз на 1990 г. (*b*) [1, 2].

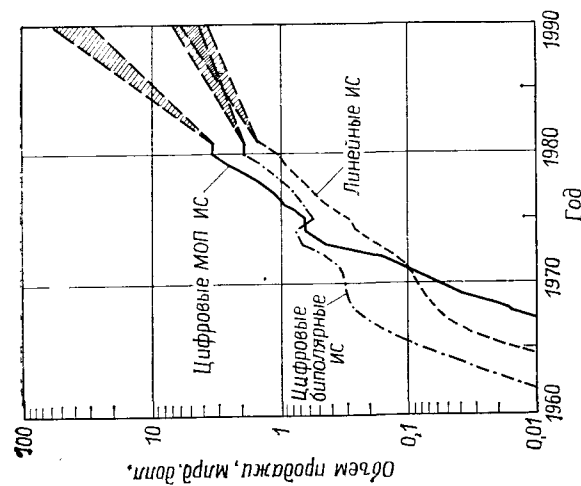


Рис. 2. Динамика сбыта основных видов ИС в США [1].

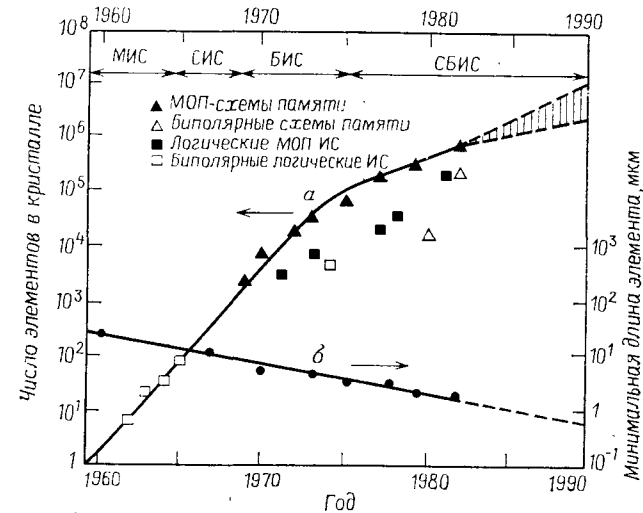


Рис. 3. Рост числа элементов в кристалле ИС (*a*) [4] и уменьшение минимальных размеров элементов ИС (*b*).

которое замедление роста степени интеграции вследствие сложности разработки и изготовления кристаллов СБИС, ожидается, что к 1990 г. уровень интеграции промышленно выпускаемых СБИС достигнет 1 млн. элементов в кристалле.

Наиболее важный фактор обеспечения такой плотности интеграции — непрерывное уменьшение минимальных размеров элементов ИС (кривая *b* на рис. 3). Начиная с 1960 г. средняя скорость уменьшения размеров элемента составляет 13% в год. При сохранении этой тенденции минимальный размер элементов, равный 2 мкм в 1982 г., достигнет через десять лет 0,5 мкм.

Результаты миниатюризации приборов проявляются в уменьшении стоимости схем в расчете на логический элемент и улучшении их рабочих характеристик, что иллюстрирует рис. 4. Стоимость кристаллов памяти в расчете на 1 бит информации уменьшалась вдвое каждые два года (кривая *a* на рис. 4) для последовательных поколений схем оперативных запоминающих уст-

ройств (ОЗУ) [5] и должна к 1990 г. достичь $\sim 10^{-3}$ цент/бит для кристаллов ОЗУ с емкостью памяти 1 Мбит. Аналогичное уменьшение стоимости прогнозируется и для логических ИС.

С уменьшением размеров элементов пропорционально уменьшается время переключения полевых МОП-транзисторов (задержка переключения пропорциональна частному от деления длины канала транзистора на скорость движения носителей заряда). Начиная с 1960 г. быстродействие приборов возросло на два порядка. Повышение быстродействия ведет к расширению функциональных возможностей ИС. В будущем цифровые ИС смогут осуществлять обработку поступающей информации, численные расчеты и генерацию выходных сигналов со скоростью 1 Гбит/с. Другим преимуществом миниатюризации является уменьшение потребления мощности, что приводит к уменьшению энергетических затрат на каждую операцию переключения. Как видно из

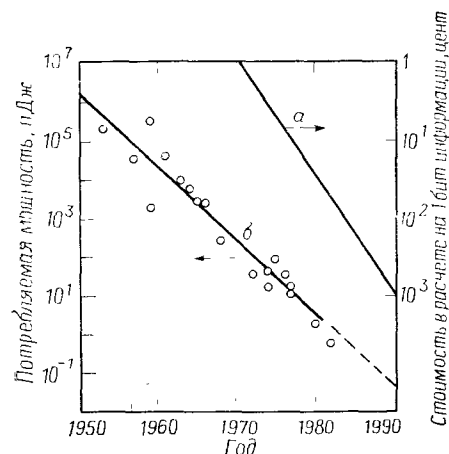


Рис. 4. Уменьшение стоимости кристаллов ОЗУ в расчете на 1 бит информации (а) [5] и снижение потребления мощности в расчете на затвор полевого транзистора логической схемы (б) [6].

рис. 4 (кривая б) [6], начиная с 1960 г. мощность, рассеиваемая на затворах транзисторов логических схем, уменьшилась на четыре порядка.

ЭРА ИНФОРМАЦИИ

На рис. 5 представлены четыре этапа развития электронной промышленности США. Для каждого этапа характерен нормальный «жизненный цикл» [7], включающий зарождение, быстрый рост, насыщение и, наконец, спад. Разработка в 1906 г. вакуумной лампы и в 1947 г. транзистора [8] послужила основой для начала работ по созданию электронных приборов. Начало изготовления ИС в 1959 г. [9] привело к появлению новых поколений логических схем. Начиная с 1975 г. (разработка СБИС) ведутся работы по системному применению ИС и соответствующего программного обеспечения.

Многие виды кристаллов СБИС, предназначенные для системного применения, например анализаторы речи и запоминаю-

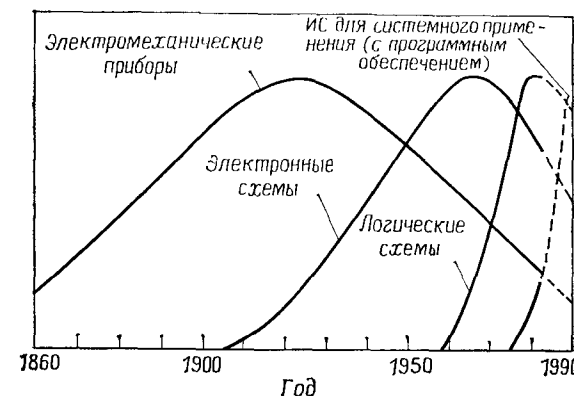


Рис. 5. Преобладающие направления развития технологии для четырех этапов развития электронной промышленности США [7].

щие устройства, смогут удовлетворить требованиям по обработке больших объемов данных, свойственных эре информации [10, 11]. Эта эра характеризуется тем, что большая часть людских ресурсов может быть отнесена к «информационным работникам», занимающимся сбором, накоплением, обработкой, рас-

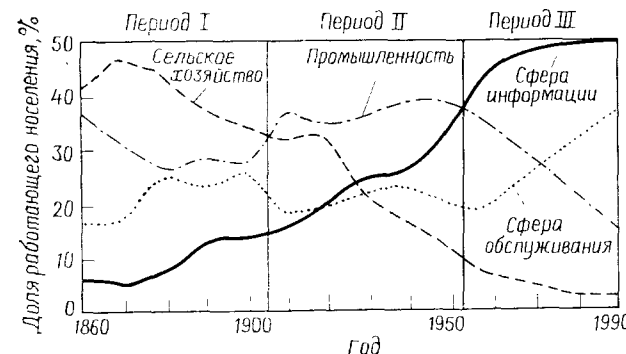


Рис. 6. Состав работающего населения США [10].

пределением и использованием информации. На рис. 6 показана динамика изменения структуры работающего населения США. До 1906 г. наибольшее количество работников было занято в сфере сельского хозяйства. В следующий период, вплоть до середины 50-х годов, главную долю работающего населения представляли работники промышленности. В настоящее время $\sim 50\%$ всего работающего населения США занято в сфере ин-

формации. В Западной Европе и Японии доля «информационных работников» составляет 35—40%. Ожидается, что к концу столетия она также достигнет 50% [12]. Успехи в развитии технологии СБИС оказывают глубокое влияние на мировую экономику, так как эта технология является ключевой для эры информации.

СОДЕРЖАНИЕ КНИГИ

На рис. 7 представлена структура организации 14 глав настоящей книги. В гл. 1 рассмотрены рост кристаллов и подготовка полупроводниковых подложек. Термины «технология СБИС» и «технология кремниевых СБИС» являются синонимами. Уникальное сочетание подходящей для изготовления полу-

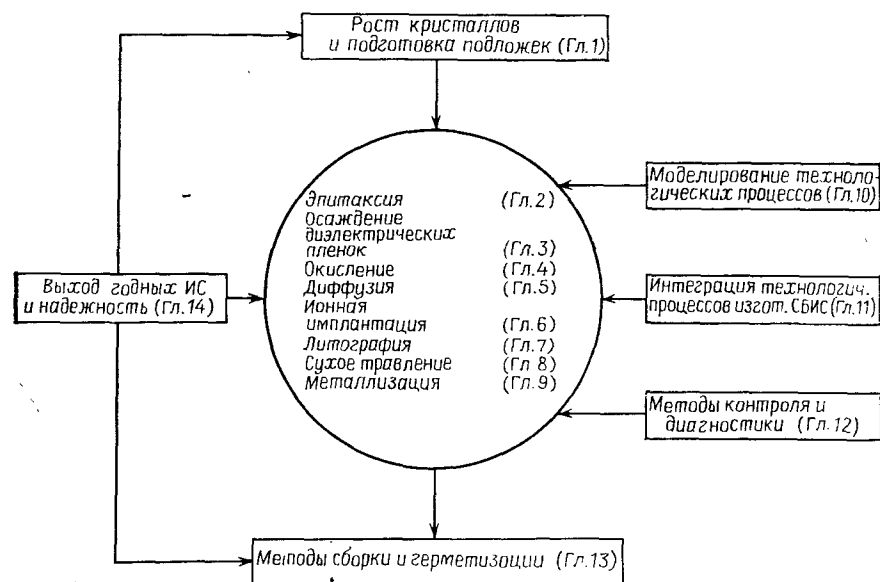


Рис. 7. Структура книги.

проводниковых приборов ширины запрещенной зоны кремния, стабильности его окисла и больших природных запасов этого материала гарантирует, что в обозримом будущем ни один другой полупроводниковый материал не сможет претендовать на замену кремния при изготовлении СБИС. (Некоторые основные характеристики кремния представлены в приложении А.) После подготовки кремниевых подложек начинается непосредственно

процесс изготовления полупроводниковых структур, описанный в гл. 2—9. Каждая из упомянутых глав посвящена одной из основных операций технологического цикла изготовления кремниевых полупроводниковых структур. Разумеется, многие из этих операций неоднократно повторяются в технологическом цикле, например, фотолитография и сухое травление могут проводиться 5—10 раз.

В гл. 10 рассмотрено моделирование технологических операций, описанных в гл. 2—9. Моделирование процесса — эффективный инструмент его оптимизации, характеризуемый по сравнению с экспериментальным подходом быстротой и дешевизной получения результатов. Моделирование технологических операций в сочетании с моделированием ИС — перспективный подход к проектированию новых ИС и созданию топологии, а также к прогнозированию функциональных и надежных параметров схем.

В гл. 11 представлены комбинации операций, описанных в гл. 2—9, в технологических процессах изготовления трех наиболее важных видов ИС: биполярных ИС, *n*-МОП ИС (на основе *n*-канальных полевых МОП-транзисторов) и КМОП ИС (на основе комплементарных полевых МОП-транзисторов). По мере уменьшения размеров элементов и повышения сложности ИС для контроля технологических процессов требуются все более тонкие методы контроля. Многие из этих методов представлены в гл. 12, например растровая и просвечивающая электронная микроскопия для анализа морфологии, электронная оже-спектроскопия для химического анализа и рентгенодифракционные методы анализа структуры.

После контроля подложек с готовыми структурами кристаллы с годными структурами помещаются в корпуса. Процессы разделения подложек на кристаллы и помещения их в корпуса посвящена гл. 13. В гл. 14 дано представление о выходе годных ИС на каждой операции технологического процесса и надежности корпусных ИС. По мере приближения минимальных размеров элементов к 1 мкм возрастает степень автоматизации технологических процессов производства СБИС, что позволяет обеспечивать более строгий контроль всех параметров процессов. На каждой операции процесса — от выращивания монокристаллического слитка до помещения годных кристаллов в корпусы — вводятся различные усовершенствования, направленные на повышение процента годных изделий и надежности последних.

Для упрощения записей в некоторых случаях одно и то же обозначение используется для отображения различных понятий. Например, в гл. 1 *S* означает расстояние между зондами четырехзондового измерителя, в гл. 7 — чувствительность резиста,

а в гл. 14 — наклон графической характеристики отказов. Внутри каждой главы символу приписывается только одно значение, которое раскрывается при первом появлении символа в тексте. Многие обозначения имеют один и тот же смысл на протяжении всей книги — они сведены в приложении Б.

В настоящее время технология СБИС быстро прогрессирует. Число публикаций на эту тему (статей, в заглавии или резюме которых содержится аббревиатура VLSI, т. е. СБИС) возросло от 0 в 1975 г. до 1000 в 1981 г. Среднегодовые темпы роста числа публикаций составляют более 300%. Многие операции технологии, например литография и моделирование процессов, находятся в стадии интенсивных исследований, их возможности еще не раскрыты до конца. Материал, представленный в книге, послужит основой для более углубленного знакомства с проблемами современной технологии микроэлектроники. Более подробная информация содержится в литературе, списки которой приводятся в конце каждой главы.

1. Electronic Market Data Book 1982, Electronic Industries Association, Washington, D.C., 1982.
2. World Markets Forecast for 1982, *Electronics*, 55, No. 1, 121 (1982).
3. Ten-Year Worldwide Forecast for Electronic Equipment and Components, *Electronic Business*, p. 92 (February 1981).
4. Moore G., VLSI, What Does the Future Hold, *Electron. Aust.*, 42, 14 (1980).
5. Noyce R. N., Microelectronics, T. Forester, ed., The Microelectronics Revolution, MIT Press, Cambridge, Mass., 1981, p. 29.
6. Keyes R. W., Limitations of Small Devices and Large Systems, N. G. Einspruch, ed., VLSI Electronics, Academic, New York, 1981, vol. 1, p. 186.
7. Connell J. M., Forecasting a New Generation of Electronic Components, *Digest IEEE Spring Comcon.*, 81, 14 (1981).
8. Shockley W., The Path to the Conception of the Junction Transistor, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 597 (1976).
9. Kilby J. S. Invention of the Integrated Circuits, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 648 (1976).
10. Robinson A. L., Electronics and Employment: Displacement Effects, T. Forester, ed., The Microelectronics Revolution, MIT Press, Cambridge, Mass., 1981, p. 318.
11. Mayo J. S. Technology Requirements of the Information Age, *Bell Lab. Rec.*, 60, 55 (1982).
12. Kimbel D., Microelectronics, Productivity and Employment, Organization for Economic Cooperation Development, Paris, 1981, p. 15.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ПОДГОТОВКА ПОДЛОЖЕК

ПИРС. К. 1)

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Кремний, встречающийся в природе в виде кремнезема или силикатов, — наиболее важный полупроводниковый материал для электронной промышленности. В настоящее время приборы на основе кремния составляют ~98% всех производимых в мире полупроводниковых приборов. Кремний — один из наиболее хорошо изученных элементов периодической таблицы Менделеева. Анализ литературы показывает, что кремний упоминается в более чем 25 000 литературных источниках; основные справочные данные по кремнию приведены в приложении А (см. также работы [1, 2]). Кремний широко используется и в таких отраслях промышленности, как стекольная и ювелирная. Потребительское значение этого элемента в основном связано с использованием его минеральных форм, в виде которых он существует в природе, а также с его изобилием. Кремнезем входит в состав сырья при производстве стекла, а некоторые виды силикатов (гранат, силицид циркония и нефрит) высоко ценятся как полудрагоценные камни. Составляя по весу 25% земной коры, кремний по степени распространения в природе находится на втором месте, уступая только кислороду.

Хотя вследствие образования термина «кремниевый кристалл» понятие «кремний» как бы отождествляет эру твердотельной электроники, минеральные формы этого элемента использовались довольно давно — еще в ламповой электронике. Так, кремнезем применялся при изготовлении корпусов электронных ламп, слюда — разновидность силиката — служила в качестве изолятора и диэлектрической прокладки в конденсаторах. Кварц и другие силикаты до сих пор продолжают использоваться в качестве частотных резонаторов и в пассивных фильтрах.

Истоки твердотельной электроники восходят к моменту изобретения Бардиным, Бреттейном и Шокли биполярного транзистора [3]. Развитие технологии в начале 50-х годов было

1) Pearce C. W., Western Electric, Allentown, Pennsylvania.

связано с использованием германия в качестве полупроводникового элемента. Однако в некоторых случаях приборы на основе германия оказались нестабильными из-за высоких токов утечки p — n -переходов, что является следствием относительно узкой ширины запрещенной зоны (0,66 эВ). Кремний, ширина запрещенной зоны которого равна 1,1 эВ, заменил германий и позволил почти полностью исключить его как материал для производства твердотельных приборов. Кремниевые приборы могут работать в диапазоне температур до 150 °C, тогда как приборы на основе германия — в интервале температур до 100 °C.

При ретроспективном рассмотрении проблемы можно обнаружить и другие причины, которые привели бы к происшедшей замене материала. Успешное развитие планарной технологии связано с высоким качеством термически выращенной окиси кремния, в то время как окись германия растворима в воде и потому непригодна для производства приборов. Небольшая величина собственного удельного сопротивления германия (47 Ом·см) препятствует созданию выпрямительных приборов с высоким пробивным напряжением. Собственное удельное сопротивление кремния составляет величину $\sim 230\,000$ Ом·см, в связи с чем этот элемент стал основой не только высоковольтных выпрямительных приборов, но и некоторых видов приборов, работающих в качестве датчиков, чувствительных к инфракрасной области спектра. И наконец, в экономическом отношении применение кремния в электронике более выгодно, чем использование германия, так как стоимость кремния высокого уровня чистоты в десять раз ниже стоимости германия.

Возникновение проблем подобного рода препятствует широкому применению и полупроводниковых соединений. Например, очень сложно вырастить высококачественный окисел на поверхности GaAs, так как один элемент окисляется легче другого, оставляя на поверхности металлическую фазу. Такой материал сложно легировать и трудно получать слитки большого диаметра и совершенной кристаллической структуры. Развитие технологии соединений A^3B^5 связано, в частности, с достижениями в области кремниевой технологии¹⁾.

¹⁾ Следует отметить, что в настоящее время происходит стремительное развитие технологии полупроводниковых приборов и ИС на основе соединений A^3B^5 . Это обусловлено высокой подвижностью носителей заряда, характерной для GaAs и некоторых других соединений A^3B^5 , большей шириной запрещенной зоны указанных соединений по сравнению с кремнием (ширина запрещенной зоны GaAs составляет 1,45 эВ) и возможностью получать гетероэпитаксиальные структуры с квантовой щелью на основе сплавов некоторых соединений A^3B^5 , которые обеспечивают образование двумерного электронного газа высокой плотности. Подробнее со способами выращивания слитков соединений A^3B^5 и применением их для создания приборов СВЧ и ИС можно ознакомиться, обратившись к работе [1] из списка дополнительной литературы к предисловию редактора перевода. — *Прим. ред.*

1.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ КРЕМНИЙ

Электронный кремний¹⁾ представляет собой поликристаллический материал высокого уровня чистоты и является основой для производства монокристаллического кремния. Электронный кремний, несомненно, один из наиболее чистых материалов, используемых человеком. Основные примеси, представляющие интерес, — бор, углерод и остаточные доноры. Легирующие элемен-

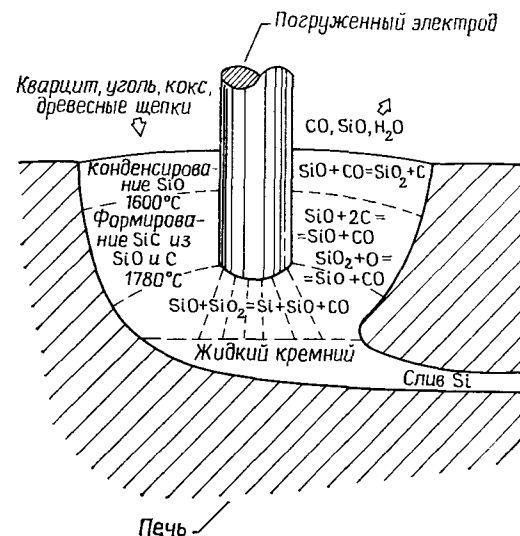


Рис. 1.1. Схема дуговой печи с погружаемым электродом для получения металлургического кремния [4].

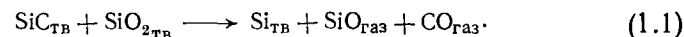
ты в чистом кремнии не должны превышать уровня 10^{-7} ат. %, а углерод — $2 \cdot 10^{-4}$ ат. % [4]. Соответствующие измерения обычно выполняют на тестовых слитках, а не на поликристаллическом материале [5]. Большинство лабораторных методов не позволяет определить содержание легирующих элементов с уровнем ниже 10^{-7} ат. %, поэтому значение уровня легирования получают, исходя из измерений удельного сопротивления тестовых слитков.

Получение электронного кремния осуществляется в несколько этапов [4]²⁾. Сначала в дуговой печи с погружаемым электродом получают металлургический кремний (рис. 1.1). Печь

¹⁾ Имеется в виду исходный поликристаллический кремний, производимый специально для электронной промышленности. — *Прим. ред.*

²⁾ Более подробно этот вопрос освещен в работе [2], см. список дополнительной литературы к предисловию редактора перевода. — *Прим. ред.*

загружается кварцитом (относительно чистой формой SiO_2) и углеродом в виде угля, кокса и древесных щепок. В печи происходит ряд реакций, которые можно записать в виде результирующей реакции следующим образом:



(Здесь тв — сокращенное обозначение твердой фазы.)

Процесс энергоемок и потребляет 13 кВт·ч/кг металлургического кремния со степенью чистоты 98%. В табл. 1.1 представ-

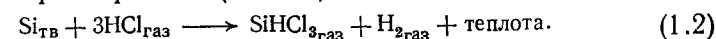
Таблица 1.1. Сравнительное содержание основных примесей в различных материалах, используемых при выращивании кремния и монокристаллических слитков ($\times 10^{-4}$ ат. %)

Примесь	Кварцит	Графит	Металлургический кремний	Электронный кремний	Кварц (для изготовления тиглей)
Al	620	5500	1570
B	8	40	44	$< 1 \cdot 10^{-3}$...
Cu	< 5	14	...	0,4	0,23
Au	$7 \cdot 10^{-5}$...
Fe	75	1700	2070	4	5,9
P	10	140	28	$< 2 \cdot 10^{-3}$...
Ca
Cr	137	1	0,02
Co	0,2	0,01
Mn	70	0,7	...
Sb	$1 \cdot 10^{-3}$	0,003
Ni	4	6	0,9
As	0,01	0,005
Ti	163
La	$1 \cdot 10^{-3}$...
V	100
Mo	1,0	5,1
C	80	0,6	...
W	0,02	0,048
O
Na	0,2	3,7

лены различные примеси, входящие в материалы, используемые в дуговой печи. Металлургический кремний, применяющийся для создания металлических сплавов, не является достаточно чистым, чтобы служить основой для производства твердотельных приборов.

На следующем этапе кремний измельчают в порошок. Вступая в реакцию с безводным хлористым водородом, кремний

переходит в трихлорсилан (SiHCl_3):



Данная реакция происходит в гидрометаллургической установке при температуре 300 °С с применением катализаторов. Одновременно образуются тетрахлорид кремния и хлориды примесей. На этом же этапе проводится процесс очистки кремния. Трихлорсилан, как и многие хлориды нежелательных примесей,

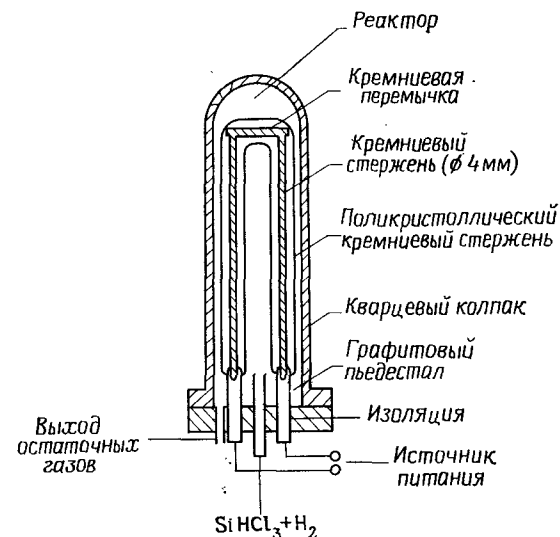
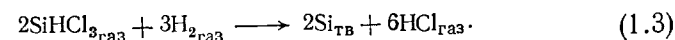


Рис. 1.2. Схема установки для получения электронного кремния методом осаждения из парогазовой смеси [4].

при комнатной температуре представляет собой жидкость (температура кипения 32 °С). Поэтому очистка проводится путем фракционной дистилляции.

Электронный кремний получают из очищенного трихлорсилана путем осаждения из парогазовой смеси (ПГС) аналогично процессу эпитаксиального выращивания из парогазовой смеси, который рассматривается в гл. 2. Химическая реакция представляет собой реакцию водородного восстановления кремния из трихлорсилана:



Реакция проводится в установке, схематически показанной на рис. 1.2. Резистивно нагреваемый кремниевый стержень служит центром зарождения для осаждаемого кремния. Полный



Рис. 1.3. Чистый поликристаллический кремний, загруженный в виде кусков в кварцевый тигель.

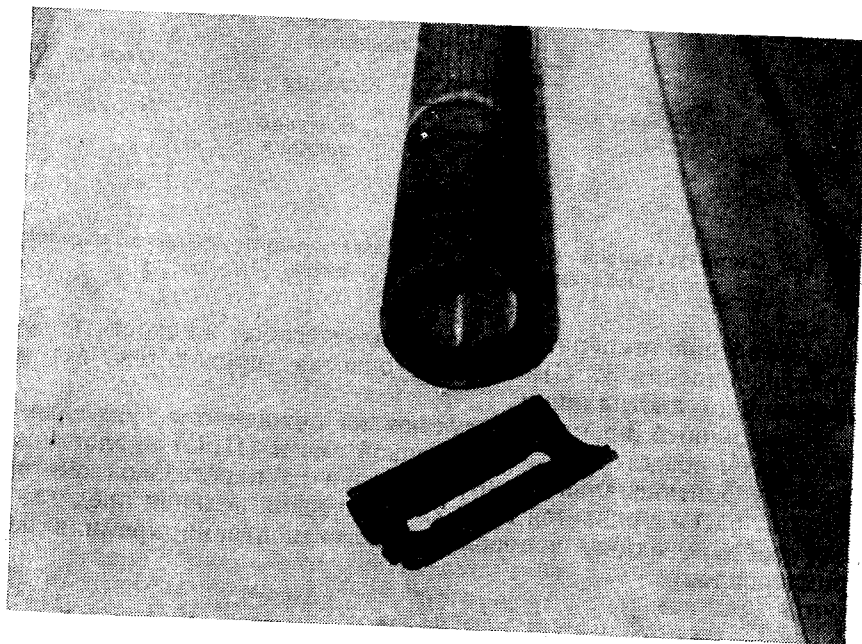


Рис. 1.4. Труба для высокотемпературного отжига и лодочка для установки подложек из поликристаллического кремния.

цикл осаждения длится много часов. В результате получается стержень поликристаллического по структуре электронного кремния диаметром до 20 см и длиной несколько метров. Кремний может быть отрезан от стержня в виде отдельных кусков или разделен произвольным образом (рис. 1.3). В 1982 г. потребление поликристаллического кремния для электронной промышленности составило $3 \cdot 10^6$ кг.

Процесс осаждения из ПГС также используется для выращивания труб из поликристаллического кремния на углеродных оправках. Вследствие высокой чистоты и прочности эти трубы применяют вместо кварцевых в печах при высокотемпературных процессах (свыше 1200°C). Эти трубы также могут быть нарезаны и обработаны для получения подставок и подложек-держателей, используемых в тех же высокотемпературных процессах (рис. 1.4). В этом случае кремний конкурирует с кварцем и карбидом кремния. Выбор кремния в качестве материала для печных труб обусловлен его высокой чистотой и прочностью. Кремниевые трубы не подвержены просаживанию или другой аналогичной деформации в течение нескольких лет эксплуатации, несмотря на постоянное температурное циклирование между 900 и 1250°C , тогда как кварцевые трубы имеют ограниченный срок службы при тех же процессах.

1.3. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

Основной объем монокристаллического кремния (80—90%), потребляемого электронной промышленностью, выращивается по методу Чохральского [7]. Фактически весь кремний, используемый для производства интегральных схем, производится этим методом.

1.3.1. Кристаллическая структура

Кремний обладает алмазоподобной кубической кристаллической решеткой (рис. 1.5), которая может быть представлена в виде двух взаимопроникающих гранецентрированных решеток. Каждый атом кремния имеет четыре ближайших соседних атома, с которыми он связан ковалентно. Параметр решетки кремния составляет $0,357$ нм, а расстояние между двумя ближайшими соседними атомами, как видно из простого геометрического рассмотрения, равно $0,235$ нм. *Легирующие атомы* (в основном атомы 3-й и 5-й групп) замещают атомы кремния, занимая их место в кристаллической решетке. Являясь донором замещения, фосфор четырьмя из пяти своих валентных электронов кова-

лентно связан с четырьмя ближайшими соседними атомами кремния, оставляя пятый свободным для поддержания электрической проводимости. Аналогично бор представляет собой акцептор замещения. Три его валентных электрона также ковалентно связаны с ближайшими соседними атомами кремния. Недостаток электронов для заполнения связей служит основой для дырочной проводимости. Примеси или легирующие атомы, которые занимают места, не определяемые структурой решетки, называются *межузельными* или *примесями внедрения*.

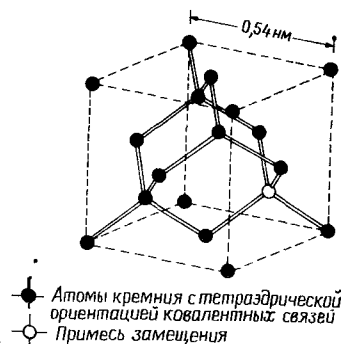


Рис. 1.5. Схематическое представление кристаллической решетки кремния.

Плоскости {100} связаны с определенной плоскостью решетки, а {100} определяет все плоскости, кристаллографически эквивалентные плоскости (100).

Особенности технологии и некоторые свойства кремниевых подложек зависят от их ориентации. Плоскости {111} обладают максимальной плотностью упаковки атомов, поэтому кристаллы наиболее легко растут именно в этом направлении. Механические свойства, например предел прочности, достигают максимальных значений для направлений <111>. Модуль упругости также проявляет зависимость от ориентации (приложение А). Характеристики таких процессов, как окисление, также зависят от ориентации подложки. Например, плоскости {111} окисляются быстрее, чем {100}, вследствие большей поверхностной плотности упаковки атомов, способных вступать в реакцию окисления. И хотя, казалось бы, выбор ориентации кристаллического роста предопределен особенностями строения решетки кремния, необходимо принимать во внимание и требования, обусловленные особенностями полупроводниковых приборов. Традиционно биполярные схемы формируют на подложках с ориентацией {111}, а МОП-приборы — на подложках с ориентацией {100}. Су-

ществуют, конечно, и исключения. Например, уже выращены кристаллы с ориентацией <110>, однако в обычных условиях достичь такого роста довольно затруднительно [9].

Реальные кристаллы, которыми являются кремниевые подложки, отличаются от математически идеальных кристаллов следующими свойствами. Во-первых, они не бесконечны, и поэтому поверхностные атомы обладают свободными связями. Во-вторых, атомы в решетке смещены относительно идеального положения вследствие термических колебаний. И, в-третьих, что представляется наиболее важным, реальные кристаллы содержат дефекты [10, 11]. Эти дефекты можно классифицировать

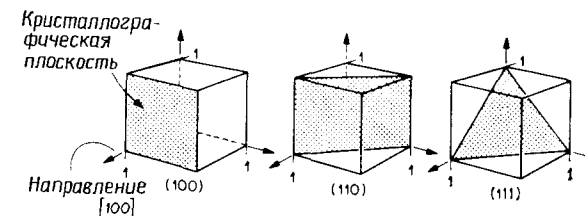


Рис. 1.6. Схематическое представление плоскостей с различными индексами Миллера в кубической решетке.

как точечные, линейные, поверхностные (или двумерные) и объемные. Дефекты оказывают влияние на оптические, электрические и механические свойства кремния.

Точечные дефекты. Как показано на рис. 1.7, существует несколько видов точечных дефектов. Любой инородный атом, оказавшийся в решетке кремния, рассматривается как точечный дефект вне зависимости от того, является ли он атомом замещения или атомом внедрения. Это определение справедливо как для легирующих, так и для остаточных примесей. Недостающий в решетке атом создает *вакансию*, называемую *дефектом Шоттки*, которая также рассматривается как точечный дефект. Атом кремния в межузельном положении и оставленную им вакансию называют *дефектом Френкеля*. Вакансии и межузельные атомы кремния находятся в равновесных концентрациях, которые определяются температурой кристалла. Исходя из принципов термодинамики, эти концентрации могут быть записаны как функция температуры в следующем виде:

$$N_d = A \exp(-E_a/kT), \quad (1.4)$$

где N_d — концентрация точечных дефектов, A — постоянная, E_a — энергия активации, равная 2,6 эВ для вакансий и 4,5 эВ для межузельных атомов, T — абсолютная температура и k — постоянная Больцмана.

Точечные дефекты играют важную роль в кинетике процессов диффузии и окисления. Диффузия большинства примесей и скорость окисления кремния зависят от концентрации вакансий. Вакансии и межузельные атомы участвуют в формировании дефектов при технологической обработке кремния [10].

Для того чтобы стать электрически активными, атомы обычно должны располагаться в узлах кристаллической решетки. При этом они создают энергетические уровни в запрещенной зоне. Мелкие уровни характерны для эффективных донорных

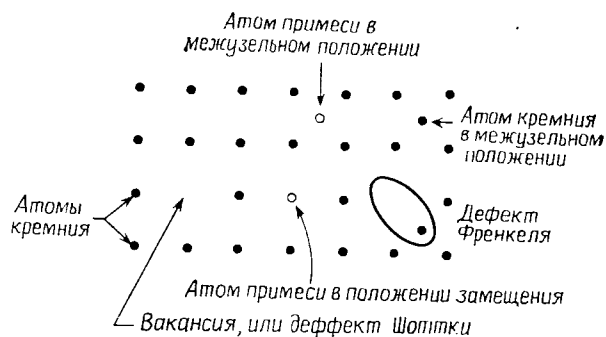


Рис. 1.7. Расположение и типы точечных дефектов в простой кубической решетке.

или акцепторных примесей. Глубокие уровни, находясь в середине запрещенной зоны, действуют как центры рекомбинации и генерации носителей заряда между валентной зоной и зоной проводимости. Некоторые примеси располагаются только в узлах или в межузельных положениях, но другие могут существовать в решетке в любом положении.

Дислокации. Дислокации составляют второй класс дефектов. Основные виды этих дефектов — краевая и винтовая дислокация, название которых отражает их форму в кристаллической решетке. На рис. 1.8 схематически показана краевая дислокация в кубической решетке. Как можно видеть, она представляет собой атомную полуплоскость AB , вставленную в решетку. Ось дислокации направлена перпендикулярно плоскости страницы. Дислокации — динамические дефекты решетки: они могут двигаться при наличии упругих напряжений, расщепляться на две или более дислокации или объединяться друг с другом. Векторное обозначение дислокаций, предложенное Бюргерсом, — *вектор Бюргерса* [13] — определяет характеристики этого вида дефектов в кристалле и используется для описания взаимодействия дислокаций.

Кристаллы, выращиваемые для производства ИС, обычно не содержат краевых дислокаций [10], но могут включать небольшие дислокационные петли, образующиеся при конденсации избыточных точечных дефектов [14]. Эти дефекты действуют как зародыши для преципитации (выделения) таких примесей, как кислород, и являются причиной возникновения свирлевых картин, наблюдаемых на поверхности подложки [10]. Дислокации краевого типа образуются в подложке при возникновении термических напряжений в ходе технологических процессов производства ИС [15, 16] или при введении очень большой концентрации примесных атомов. Примеси замещения с ковалентным радиусом, большим или меньшим радиуса атома кремния соответственно, сжимают или растягивают решетку. Вводимая деформация S зависит от размера атома примеси и ее концентрации [10]:

$$S = BCE/(1 - \nu), \quad (1.5)$$

где B — постоянная сжатия решетки, отражающая степень искажения решетки из-за введения примеси ($B = 8 \cdot 10^{-24}$ см³/атом для бора), C — концентрация примеси, E — модуль Юнга и ν — коэффициент Пуассона. Появление дислокаций в приборах — нежелательное явление, потому что они действуют как сток для металлических примесей и изменяют диффузионный профиль. Дислокации могут быть выявлены селективным травлением (см. разд. 1.3.5).

Поверхностные, или двумерные, дефекты. К поверхностным дефектам относятся двойниковые границы и границы зерен. **Двойникование** представляет собой изменение ориентации кристалла вдоль плоскости двойникования таким образом, что вдоль этой плоскости наблюдается зеркальная симметрия. В кремнии плоскостями двойникования являются плоскости {111}. Границы зерен — это переход между кристаллами, не связанными какими-либо конкретными ориентационными соотношениями друг с другом. **Границы зерен** разделяют отдельные зерна монокристаллов в поликристаллическом кремнии и являются нарушениями более высокого порядка по сравнению с двойниковыми границами. Поверхностные дефекты, такие, как

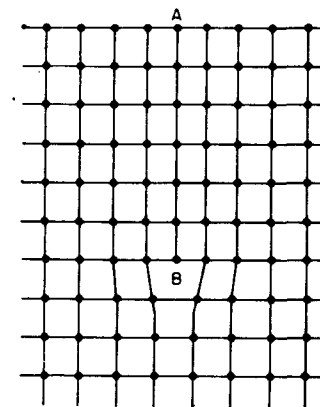


Рис. 1.8. Краевая дислокация в простой решетке, образованная лишней атомной полуплоскостью. Ось дислокации расположена перпендикулярно плоскости страницы.

двойниковые или межзеренные границы, представляют собой большие двумерные неоднородности в кристаллической решетке. При этом кристалл с любой стороны от дефекта может быть во всех отношениях совершенным. Рассматриваемые дефекты возникают в процессе роста кристаллов. Кристаллы с такими дефектами не используются для производства ИС и подлежат отбраковке.

Объемные дефекты. Преципитаты примесей или легирующих элементов составляют четвертый класс дефектов кристаллической структуры. Каждая примесь, введенная в решетку, имеет предельную растворимость в ней, т. е. концентрацию, до которой решетка может принять в свой твердый раствор эту примесь. На рис. 1.9 показана зависимость растворимости различных элементов в кремнии от температуры. Для большинства примесей при понижении температуры растворимость уменьшается. Поэтому, если примесь вводится при температуре T_2 с максимальной концентрацией, определяемой пределом растворимости этой примеси при данной температуре, то при охлаждении до более низкой температуры T_1 в решетке возникает состояние пересыщения (см. также рис. 1.19). Степень пересыщения определяется как

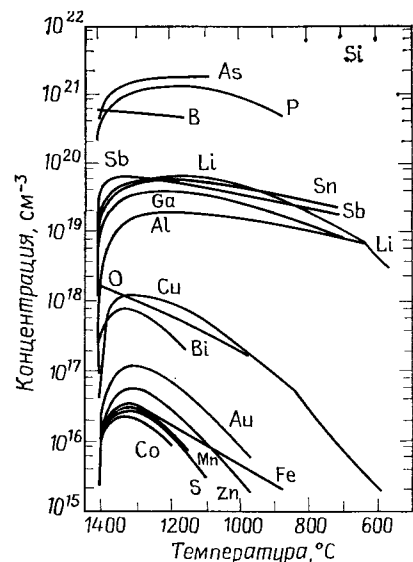


Рис. 1.9. Предельная растворимость примесных элементов в кремнии [12].

отношение концентрации примеси, введенной при T_2 , к пределу растворимости при T_1 . Кристалл возвращается в равновесное состояние путем выделения примесных атомов, превышающих уровень растворимости, во вторую фазу (преципитат). Кинетика преципитации зависит от степени пересыщения, времени и наличия центров зародышеобразования, где и происходит преципитация.

В общем случае преципитаты нежелательны, так как являются источниками дислокаций. Возникновение дислокаций обусловлено несоответствием объема преципитата и вытесняемого им объема решетки. Это приводит к деформации решетки, которая снимается за счет образования дислокаций. При различных технологических методах обработки кремния были обнаружены преципитаты легирующих элементов бора и кислорода, а также преципитаты металлических примесей [17, 18, 19].

1.3.2. Теория роста кристалла

В более общем смысле слова кристаллический рост заключается в фазовом переходе из твердого, жидкого или газообразного состояния в кристаллическую твердую фазу. Большинство кремниевых кристаллов, используемых для изготовления подложек, выращивается по методу Чохральского. Применительно к кремнию этот процесс может быть охарактеризован

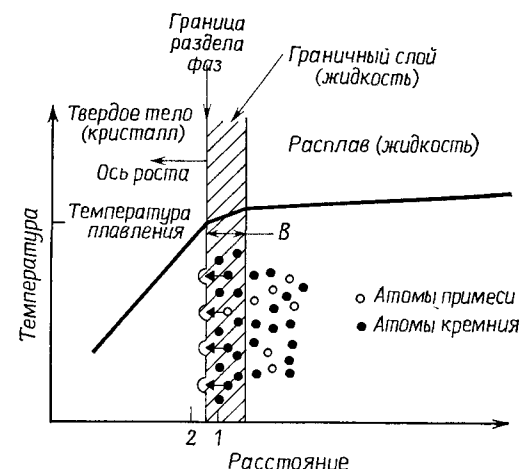


Рис. 1.10. Градиент температуры, кристаллизация и явления переноса, происходящие в процессе выращивания кристаллов по методу Чохральского.

Точки 1 и 2 соответствуют положению изотерм, приведенных с этими же индексами в уравнении (1.6), в процессе кристаллизации на границе раздела фаз. Примесные атомы пересекают граничный слой и встраиваются в поверхностный слой растущего кристалла.

как однокомпонентная ростовая система жидкость — твердое тело. В настоящем разделе обсуждаются некоторые детали этого процесса, способствующие лучшему пониманию свойств выращенного кристалла. Для более глубокого изучения данного предмета следует обратиться к соответствующей литературе [9, 20, 21].

Рост кристаллов по методу Чохральского заключается в затвердевании атомов жидкой фазы на границе раздела. Скорость роста определяется числом мест на поверхности растущего кристалла для присоединения атомов, поступающих из жидкой фазы, и особенностями теплопереноса на границе раздела фаз. На рис. 1.10 схематически представлены процесс массопереноса и градиент температуры в системе жидкость — кристалл. Макроскопически условия теплопереноса на границе раздела

фаз можно записать в виде следующего уравнения [21]:

$$L \frac{dm}{dt} + k_l \frac{dT}{dx_1} A_1 = k_s \frac{dT}{dx_2} A_2, \quad (1.6)$$

где L — удельная теплота плавления, dm/dt — скорость перехода вещества в твердое состояние, T — температура, k_l и k_s — коэффициенты теплопроводности жидкости и кристалла соответственно, dT/dx_1 и dT/dx_2 — градиенты температуры в точках 1 и 2 вблизи границы раздела фаз в расплаве и кристалле соответственно и A_1 и A_2 — площади изотерм в точках 1 и 2.

Из уравнения (1.6) можно получить максимальную скорость вытягивания кристалла при условии отсутствия градиента температуры в расплаве [7, 22]:

$$V_{\max} = \frac{k_s}{L\rho} \frac{dT}{dx}, \quad (1.7)$$

где V_{\max} — максимальная скорость вытягивания, а ρ — плотность кремния в твердом состоянии. На рис. 1.11 представлено экспериментально определенное распределение температуры вдоль оси кристалла.

Скорость вытягивания кристалла оказывает влияние на распределение примесей в растущем кристалле и образование дефектов кристаллической структуры. В общем случае, когда температурный градиент в расплаве мал, теплота, приносимая в растущий кристалл, равняется удельной теплоте плавления. Поэтому скорость вытягивания в основном обратно пропорциональна диаметру растущего кристалла (рис. 1.12) [7, 22]. Максимальная скорость вытягивания в реальных условиях на 30—50% меньше теоретической [7].

Скорость роста является наиболее важным параметром процесса роста и в действительности отличается от скорости вытягивания. Скорость вытягивания — макроскопическое выражение суммарной скорости кристаллизации, в то время как скорость роста — мгновенная скорость кристаллизации. Различие между ними обусловлено температурными флуктуациями вблизи границы раздела фаз. В определенные моменты времени скорость роста может превышать скорость вытягивания и даже быть отрицательной. Отрицательная скорость роста означает повторное расплавление кристалла на границе раздела фаз и переход части атомов обратно в расплав. Скорость роста оказывает влияние на дефектность структуры кристалла и распределение легирующей примеси в его объеме на микроуровне.

Рассмотрим влияние скорости вытягивания на возникновение дефектов в кристаллах, выращенных по методу Чохральского. При охлаждении кристалла от температуры кристаллизации происходит конденсация точечных дефектов с образованием

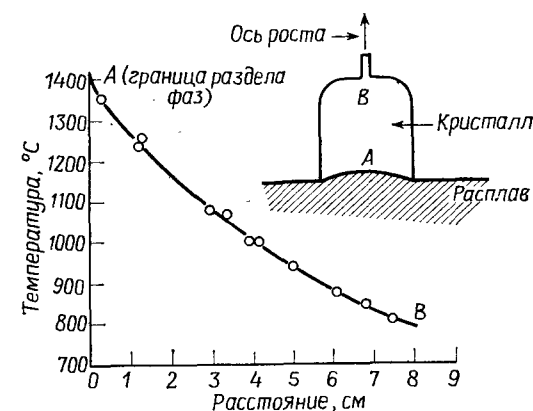


Рис. 1.11. Экспериментально определенный градиент температуры вдоль оси растущего кремниевых кристалла между точками А и В [14].

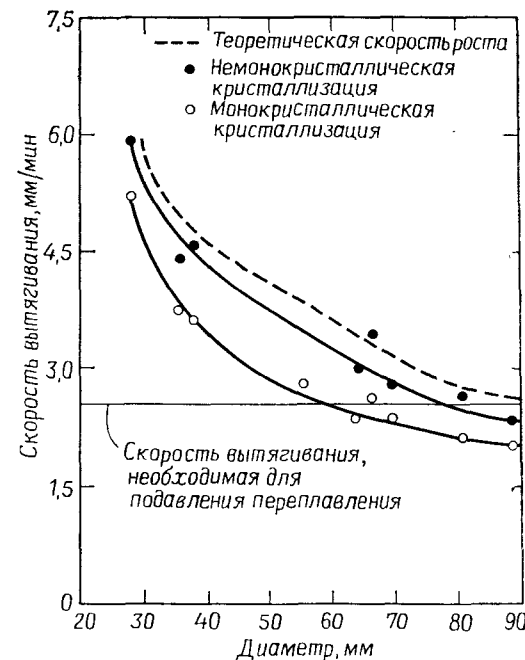


Рис. 1.12. Теоретическое и экспериментальное значения скорости вытягивания кристаллов, выращенных по методу Чохральского [22]. (Значение теоретической скорости роста рассчитано в работе [7].)

дислокационных петель. Применительно к кремнию этот процесс осуществляется при температуре выше 950 °С. Плотность дефектов зависит от скорости охлаждения кристалла в этом температурном диапазоне, которая является функцией скорости вытягивания кристалла и его диаметра. При скорости вытягивания ~2 мм/мин формирования дефектов не происходит. Это обусловлено закалкой точечных дефектов и, следовательно, предотвращением их агломерации. Как можно видеть из графика (рис. 1.12), такая скорость вытягивания кристалла не может быть достигнута для кристаллов диаметром более 75 мм без ухудшения степени их монокристалличности. Происходящее при росте кристаллов локальное расплавление обусловлено нестабильностью температуры из-за тепловой конвекции. Это явление также можно подавить путем увеличения скорости вытягивания до 2,7 мм/мин [23], что составит половину максимально возможной скорости вытягивания кристалла согласно уравнению (1.7). В том случае, когда локальное расплавление устранить нельзя, в кристалле возникают полосчатое распределение примесей и свирл-дефекты [24, 25]. Устранение локального расплавления кристалла способствует более однородному легированию, что будет обсуждено в дальнейшем, но не приводит к уничтожению полосчатого распределения примесей, если скорость роста продолжает меняться на микроскопическом уровне [уравнение (1.10)].

Как упоминалось выше, каждая примесь обладает определенной растворимостью в кристалле кремния. Значения равновесной растворимости примеси в расплаве и в твердой фазе отличаются. Для разбавленных растворов, как это имеет место при выращивании кремния, *равновесный коэффициент сегрегации* k_0 может быть записан как

$$k_0 = C_s / C_l, \quad (1.8)$$

где C_s и C_l — равновесная концентрация примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

В табл. 1.2 представлены значения равновесного коэффициента сегрегации для наиболее часто используемых примесных элементов. Заметим, что в подавляющем большинстве случаев значение этого коэффициента меньше 1, по-

Таблица 1.2. Коэффициент сегрегации основных примесей в кремнии

Примесь	Al	As	B	C	Cu	Fe	O	P	Sb
k_0	0,002	0,3	0,8	0,07	4×10^{-4}	8×10^{-6}	1,25	0,35	0,023

этому при росте кристалла примеси на границе раздела фаз остаются в жидкой фазе. Следовательно, в процессе роста расплав значительно обогащается примесью.

Распределение примеси в растущем кристалле может быть математически описано обычным соотношением для нормально направленной кристаллизации [21]:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - X)^{k_0 - 1}, \quad (1.9)$$

где X — доля затвердевшего расплава, C_0 — первоначальная концентрация примеси в расплаве, C_s — концентрация примеси в твердой фазе и k_0 — равновесный коэффициент сегрегации.

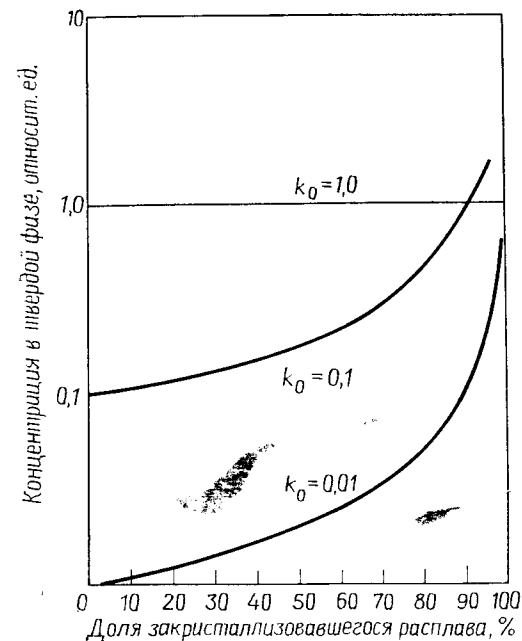


Рис. 1.13. Профили концентрации примеси при различных значениях k_0 для $C_0 = 1$.

Рис. 1.13 иллюстрирует явление сегрегации при различных значениях коэффициента сегрегации. Экспериментальным путем было установлено, что в действительности коэффициент сегрегации отличается от равновесного и в реальных условиях необходимо пользоваться *эффективным коэффициентом сегрегации* k_e [26]:

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-VB/D)}. \quad (1.10)$$

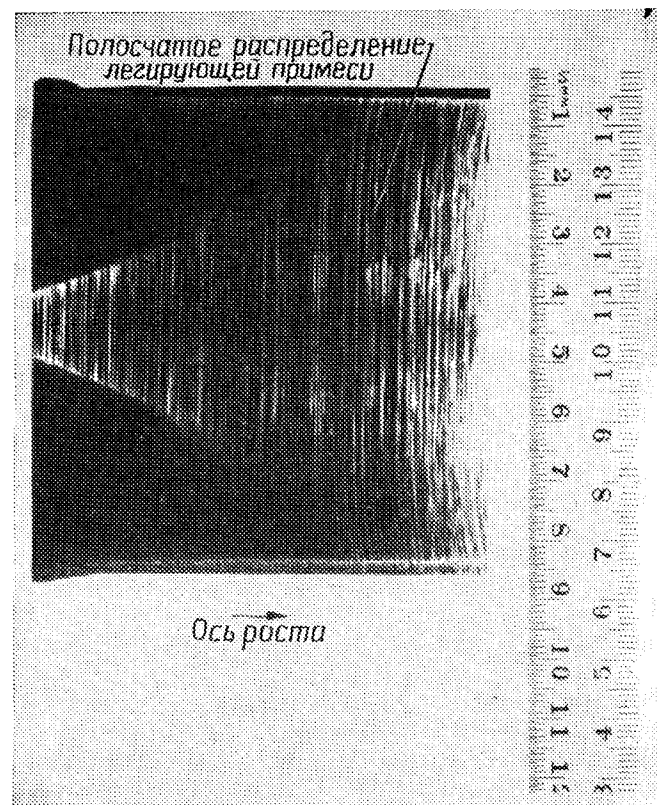


Рис. 1.14. Полосчатая неоднородность распределения примеси в легированных сурьмой слитках кремния, выявленная селективным травлением поперечного сечения слитка вблизи затравочного конца.

Здесь V — скорость роста (или скорость вытягивания) кристалла, D — коэффициент диффузии примеси в расплаве и B — толщина граничного слоя.

Толщина граничного слоя зависит от условий конвекции в расплаве. Вращение кристалла в расплаве (принудительная конвекция) уменьшает толщину граничного слоя согласно следующей зависимости [30]:

$$B = 1,8D^{1/3}V^{1/6}W^{-1/2}, \quad (1.11)$$

где W — скорость вращения.

Приведенное соотношение можно рассматривать лишь как приближение первого порядка. При больших объемах расплава конвекция, обусловленная вращением, как правило, является

ся эффектом второго порядка по сравнению с тепловой конвекцией, вызванной градиентами температуры в тигле [30]. В результате величина B уменьшается более резко, чем это определяет уравнение (1.11). Так как тепловая конвекция — случайный процесс, то флуктуации толщины граничного слоя со временем приводят к изменениям величины B .

Основной результат тепловой конвекции — неоднородное распределение примесей на микроуровне (рис. 1.14). Толщина граничного слоя меняется и в радиальном направлении вдоль поверхности растущего кристалла, приводя к радиальному распределению примеси. Обычно количество примеси уменьшается по направлению к краю кристалла.

Другой эффект, возникающий в сильно легированных расплавах, — *химическое переохлаждение* [28]. Это явление чаще всего наблюдается при легировании сурьмой, когда концентрация ее в расплаве вблизи растущей поверхности становится достаточной для понижения температуры кристаллизации. В этом случае кристалл растет нерегулярно и происходит образование дислокаций. Химическое переохлаждение ограничивает величину предельной концентрации для некоторых примесей.

Скорость вытягивания оказывает влияние и на форму границы раздела фаз между растущим кристаллом и расплавом, которая является функцией радиального градиента температуры и условий охлаждения боковой поверхности растущего кристалла. Поддержание определенной формы границы раздела фаз необходимо для стабильности свойств растущего кристалла [8, 29].

1.3.3. Оборудование для роста кристаллов

Установка для выращивания кристаллов представлена на рис. 1.15. Масса такой установки составляет 17 600 кг, а высота равна 6,5 м. Контейнер (тигель) установки вмещает до 60 кг расплава кремния, что достаточно для выращивания монокристаллов диаметром 100 мм и длиной 3 м. Установка включает четыре основных узла (рис. 1.15):

1. Печь, в которую входят тигель, контейнер, механизм вращения, нагреватель, источник питания и камера.

2. Механизм вытягивания кристалла, содержащий стержень или цепь с затравкой, механизм вращения затравки и устройство для зажима затравки.

3. Устройство для управления составом атмосферы, состоящее из газовых источников, расходомеров, системы продувки и вакуумной системы.

4. Блок управления, в который входят микропроцессор, датчики и устройства вывода

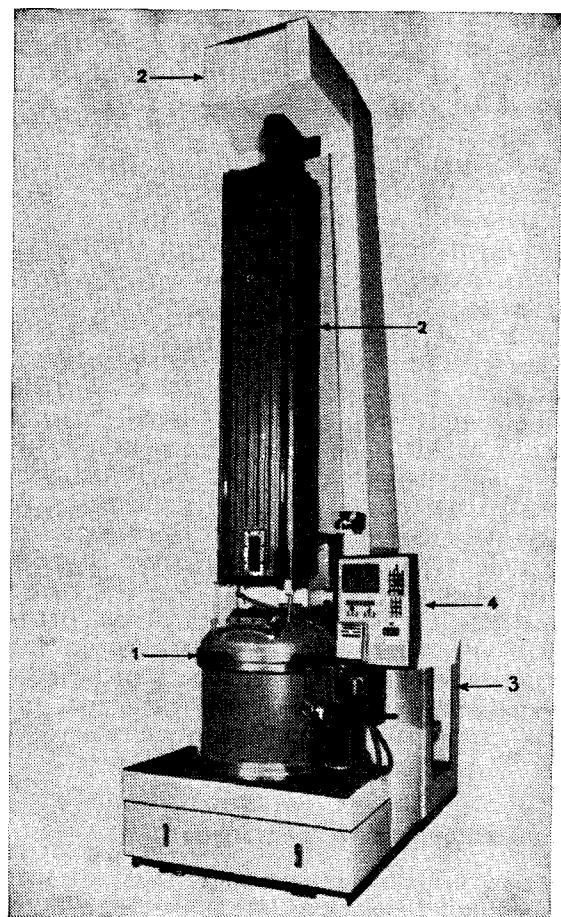


Рис. 1.15. Промышленная установка для выращивания кристаллов по методу Чохральского.

Рассмотрим более подробно действие установки для выращивания кристаллов (рис. 1.16).

Печь. Тигель является, вероятно, наиболее важным элементом ростовой системы. Так как тигель содержит расплав, его материал должен быть химически инертен по отношению к расплавленному кремнию. Это основное требование при выборе материала тигля, так как электрические свойства кремния чувствительны даже к таким низким уровням примеси, как 10^{-7} ат. %. Кроме того, материал тигля должен иметь высокую температуру плавления, обладать термической стабильностью и

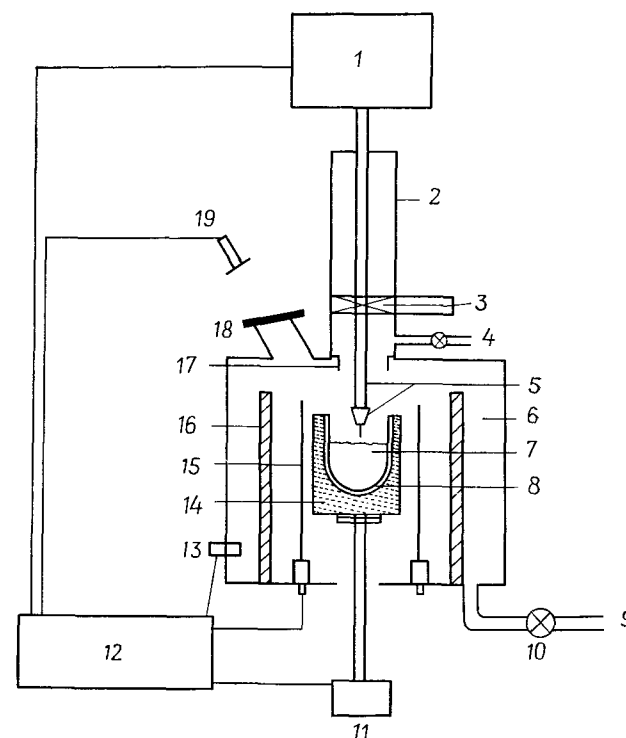


Рис. 1.16. Схема установки для выращивания кристаллов по методу Чохральского.

1 — затравочный шток, устройство подъема и вращения; 2 — верхний кожух; 3 — изолирующий клапан; 4 — газовый вход; 5 — держатель затравки и затравка; 6 — камера высокотемпературной зоны; 7 — расплав; 8 — тигель; 9 — выпуск; 10 — вакуумный насос; 11 — устройство вращения и подъема тигля; 12 — система контроля и источник энергии; 13 — датчик температуры; 14 — пьедестал; 15 — нагреватель; 16 — изоляция; 17 — труба для продувки; 18 — смотровое окно; 19 — датчик для контроля диаметра растущего слитка.

прочностью. И наконец, тигель должен быть недорогим или обладать способностью к многократному использованию. К сожалению, расплавленный кремний растворяет почти все обычно используемые для высокотемпературных тиглей материалы, например карбиды тугоплавких металлов (TiC или TaC), тем самым способствуя слишком высокому уровню металлических примесей в растущем монокристалле [30].

Тигли из графита или карбида кремния также неприемлемы. Несмотря на то что углерод является электрически нейтральной примесью в кремнии, вырастить высококачественные монокристаллы кремния из расплавов, насыщенных углеродом, не удастся [31]. В таких случаях в процессе роста наблюдается

двухфазная кристаллизация, как только будет превышен предел растворимости углерода в растущем кристалле. Возникающая вторая фаза представляет собой SiC и приводит к образованию дислокаций и срыву монокристаллического роста. В настоящее время для использования в качестве материалов для тигля наилучшим образом подходят нитрид кремния (Si_3N_4) или кварц (SiO_2).

Однако кварц реагирует с расплавом кремния, растворяя в нем собственные атомы кремния и кислород. Скорость растворе-

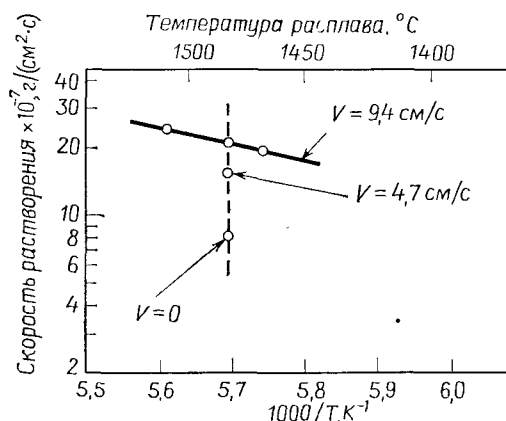
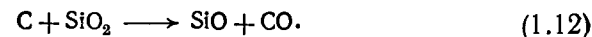


Рис. 1.17. Температурная зависимость скорости растворения кварца в расплавленном кремнии [32]. (V — скорость движения расплава относительно тигля.)

ния (рис. 1.17) невелика. Она является функцией температуры и условий конвекции в расплаве, как принудительной, так и тепловой [27]. Значительная часть кислорода улетучивается из расплава за счет формирования газообразной монооксида кремния SiO; последняя, конденсируясь на внутренней части ростовой камеры, создает проблему ее очистки. Кристаллы, выращенные из таких тиглей, содержат также значительное количество межзерельного кислорода, который, как будет показано ниже, может быть как полезным, так и вредным для монокристалла. Степень чистоты кварца также влияет на степень чистоты кремния. Как можно видеть из табл. 1.1, кварц содержит акцепторные примеси в количестве, достаточном для того, чтобы ограничить возможный верхний предел удельного сопротивления растущего монокристалла. Присутствие углерода в расплаве почти в два раза ускоряет скорость растворения кварцевого тигля. Одна из возможных при этом химических реакций вы-

глядит следующим образом:



Отношение диаметра тигля к его высоте в больших установках ≈ 1 или немного превышает это значение. Обычно диаметр тигля равен 25, 30 или 35 см для объема загрузки 12, 20 и 30 кг соответственно. Сообщалось даже об использовании тигля диаметром 45 см для объема загрузки 60 кг. Толщина стенок тигля равна 0,25 см, однако кварц недостаточно тверд, чтобы использовать его в качестве контейнера для механической поддержки расплава. После охлаждения несоответствие термических коэффициентов линейного расширения между оставшимся в тигле кремнием и кварцем приводит к растрескиванию тигля.

Возможность использования нитрида кремния в качестве материала для тиглей была продемонстрирована при осаждении нитрида из парогазовых смесей на стенки обычного тигля [34]. Такой метод заслуживает внимания в качестве способа удаления кислорода из системы расплав — растущий монокристалл. Однако даже нитрид кремния подвергается эрозии, приводя к легированию кристалла азотом, который становится в кремнии слабым донором. Нитрид, осажденный из ПГС, — лишь одна из форм нитрида достаточной степени чистоты, которая может быть использована для тиглей. Однако, прежде чем получить распространение на практике, необходимы дальнейшие исследования этого метода получения тиглей.

Как упоминалось выше, контейнер используется для поддержки кварцевого тигля. В качестве материала для контейнера служит графит, поскольку он обладает хорошими высокотемпературными свойствами. Обычно, как и в ядерной технологии, используют сверхчистый графит. Высокая степень чистоты необходима для предотвращения загрязнения кристалла примесями, которые выделяются из графита при высоких температурах процесса. Как и контейнер, все другие графитовые части установки, находящиеся в высокотемпературной зоне, должны быть выполнены из сверхчистого материала. Контейнер устанавливается на пьедестал, вал которого соединен с двигателем, обеспечивающим вращение. Все устройство можно поднимать или опускать для поддержания уровня расплава в одной фиксированной точке, что необходимо для автоматического контроля диаметра растущего слитка.

Камера высокотемпературного узла установки должна соответствовать определенным требованиям. Прежде всего она должна обеспечивать легкий доступ к деталям узла для облегчения загрузки и очистки. Высокотемпературный узел должен быть тщательно герметизирован, чтобы предотвратить загрязнение системы из атмосферы. Кроме того, должны быть предус-

мотрены специальные устройства, предотвращающие нагрев любого узла камеры до температуры, при которой давление паров ее материала в камере может привести к загрязнению кристалла. Как правило, наиболее сильно нагреваемые детали камеры имеют водяное охлаждение, а между нагревателем и стенками камеры устанавливают тепловые экраны.

Для расплавления материала загрузки используют главным образом высокочастотный индукционный или резистивный нагрев. Индукционный нагрев применяют при малом объеме загрузки, а резистивный — исключительно в больших ростовых установках. Резистивные нагреватели при уровне мощности порядка нескольких десятков киловатт обычно меньше по размеру, дешевле, легче в изготовлении и более эффективны. Они представляют собой графитовый нагреватель, соединенный с источником постоянного напряжения.

Механизм вытягивания кристалла. Механизм вытягивания кристалла должен с минимальной вибрацией и высокой точностью обеспечить реализацию двух параметров процесса роста: скорости вытягивания и скорости вращения кристалла. Затравочный кристалл изготавливается с точной (в пределах установленного допуска) ориентацией, поэтому держатель затравки и механизм вытягивания должны постоянно удерживать его перпендикулярно поверхности расплава. Направляющие винты часто используются для подъема и вращения слитка. Этот метод позволяет безошибочно центрировать кристалл относительно тигля, однако при выращивании слитков большой длины может оказаться необходимой слишком большая высота используемой установки. Поэтому, когда поддержание необходимой точности при выращивании длинных слитков не обеспечивается винтовым устройством, приходится применять многожильные тросы. В этом случае центровка положения монокристалла и тигля затруднена. Более того, в процессе наматывания троса возможно возникновение маятникового эффекта. Тем не менее применение тросов обеспечивает плавное вытягивание слитков из расплава, а при условии их наматывания на барабан высота установок значительно уменьшается. Кристалл выходит из высокотемпературной зоны через систему продувки, где газовый поток — в случае если выращивание производится в газовой атмосфере — движется вдоль поверхности слитка, приводя к охлаждению последнего. Из системы продувки слиток попадает в верхнюю камеру, которая обычно отделена от высокотемпературной зоны изолирующим клапаном.

Устройство для управления составом атмосферы. Рост монокристаллов кремния по методу Чохральского должен проводиться в инертной среде или вакууме. Это вызвано следующими причинами: 1) нагретые графитовые узлы должны быть за-

щищены от воздействия кислорода для предотвращения эрозии; 2) газовая атмосфера не должна вступать в химическую реакцию с расплавом кремния. Выращивание кристаллов в вакууме удовлетворяет указанным требованиям и, кроме того, имеет ряд преимуществ, в частности, способствует удалению из системы монооксида кремния, тем самым предотвращает ее осаждение на стенках камеры. При выращивании слитков в газовой атмосфере чаще всего используют инертные газы — гелий или аргон. Инертные газы могут находиться при атмосферном или пониженном давлении. В промышленном производстве для этих целей используется аргон, что объясняется его низкой стоимостью. Оптимальный расход газа составляет 1500 л на 1 кг выращенного кремния. Аргон поступает в камеру при испарении из жидкого источника и должен соответствовать требованиям высокой чистоты в отношении содержания влаги, углеводородов и др.

Блок управления. Блок управления может включать в себя разные приборы. Он предназначен для контроля и управления такими параметрами процесса, как температура, диаметр кристалла, скорость вытягивания и скорость вращения. Контроль может проводиться по замкнутому или разомкнутому контуру. Параметры, включающие скорости вытягивания и вращения, имеют большую скорость отклика и чаще всего контролируются по принципу замкнутого контура с обратной связью. Большая тепловая масса расплава обычно не требует кратковременного контроля температуры. Например, для контроля диаметра растущего кристалла инфракрасный датчик температуры может быть сфокусирован на границе раздела фаз расплав — монокристалл и использован для определения температуры мениска. Выход датчика связан с механизмом вытягивающего устройства и контролирует диаметр слитка путем изменения скорости вытягивания. Наиболее перспективными управляющими системами являются цифровые микропроцессорные системы. Они позволяют уменьшить непосредственное участие оператора в процессе выращивания и дают возможность организовать программное управление многими этапами технологического процесса.

1.3.4. Примеси и дефекты

Кислород — случайная примесь в кремнии, образующаяся в результате растворения материала тигля в процессе роста монокристалла. Типичный диапазон концентрации кислорода в слитке [35] лежит в пределах $5 \cdot 10^{17}$ — 10^{18} см⁻³. Как сообщалось выше, коэффициент сегрегации кислорода равен 1,25. Однако распределение кислорода вдоль оси слитка отражает осо-

бенности оборудования, применяемого для роста кристаллов, и характеристики процесса выращивания, поскольку они оказывают влияние на эрозию тигля и испарение кислорода из расплава. Например, при уменьшении уровня расплава в тигле растворение последнего уменьшается; при этом уменьшается и количество примесного кислорода в слитке [36]. Скорости вращения тигля и заправки, парциальное давление компонентов среды и площадь свободной поверхности расплава — факторы, также оказывающие влияние на уровень и распределение кис-

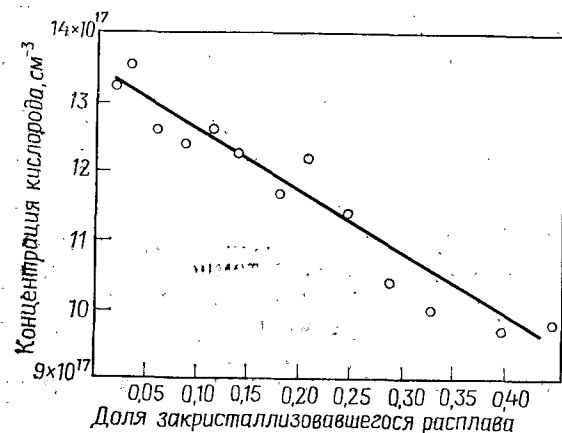


Рис. 1.18. Распределение кислорода вдоль оси слитков кремния, выращенных по методу Чохральского [35].

лорода в слитке [29]. На рис. 1.18 показана типичная зависимость концентрации кислорода в слитке от доли закристаллизованного кремния. Новый метод, позволяющий уменьшить степень эрозии тигля, заключается в подавлении потоков тепловой конвекции путем помещения расплава в сильное магнитное поле [37]. Магнитное поле, кроме того, обеспечивает уменьшение тепловых флуктуаций в граничном слое. Следовательно, происходит более однородное распределение легирующей примеси.

Присутствие кислорода в кристалле приводит к появлению следующих эффектов [38]: формированию доноров, повышению предела текучести и образованию дефектов за счет собственной преципитации. В выращенном кристалле ~95% атомов кислорода находится в межузельном положении. В этом состоянии концентрация кислорода может быть определена по линии поглощения в инфракрасной области спектра на длине волны, соответствующей 1106 см^{-1} [39]. Остаток кислорода объединяется в комплексы, подобные SiO_4 . Такая конфигурация атомов

действует как донор, изменяя удельное сопротивление кристалла за счет интенсивного легирования. Комплексы очень быстро формируются в диапазоне температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$ со скоростью, пропорциональной четвертой степени концентрации кислорода. Формирование комплексов происходит при охлаждении кристалла. Кристаллы большого диаметра охлаждаются медленнее и поэтому образуют больше комплексов. Однако эти комплексы нестабильны при температурах выше 500°C . Поэтому в повседневной практике для растворения комплексов слитки или подложки отжигаются при температуре $600\text{--}700^\circ\text{C}$. После отжига в процессе охлаждения комплексы могут образоваться вторично, поэтому охлаждение подложек должно проводиться достаточно быстро. Чаще всего термической обработке подвергаются слитки, а отжиг готовых подложек используется в случае большого диаметра последних. Обычно время термической обработки составляет десятки минут для подложек и около часа для слитков. Увеличение указанного времени связано с большей длительностью нарастания температуры в центре кристалла. Скорость растворения кислородных комплексов при 700°C составляет $5 \cdot 10^{15}$ донор/см³·ч.

Кислород может объединяться и с акцепторными примесями, создавая второй тип донорных комплексов. При температуре 700°C эти комплексы образуются более медленно, со скоростью $2 \cdot 10^{14}$ донор/см³·ч, поэтому протекающий одновременно процесс растворения низкотемпературных доноров превалирует, что позволяет в итоге снизить концентрацию кислородных комплексов. Комплексы второго типа труднорастворимы даже при высокотемпературной термической обработке. Для получения оптимальных характеристик приборов очень важно, чтобы удельное сопротивление материала было стабилизировано путем предварительной термической обработки. Кроме того, в технологическом процессе формирования приборов очень важно избегать длительной термической обработки в указанных выше диапазонах температур. В связи с наметившейся в современной технологии изготовления полупроводниковых ИС тенденцией использования низкотемпературных процессов возникает ряд трудностей, поскольку при низких температурах формирование комплексов может происходить непосредственно в процессе создания приборов¹⁾. Следует отметить, что на сегодняшний день механизм и кинетика образования комплексов еще недостаточно полно изучены.

Межузельный кислород приводит также к повышению предела текучести кремния [40, 41] согласно механизму упрочнения

¹⁾ Большую помощь в этом случае может оказать лазерная или фотонная эпитермическая обработка. — Прим. ред.

твердого раствора. Как было опубликовано, в этом случае по сравнению с бескислородным кремнием предел текучести увеличивается на 25%. Величина отмеченного положительного эффекта возрастает с ростом концентрации кислорода до тех пор, пока не начнется процесс преципитации. При упомянутых выше уровнях концентрации кислород образует пересыщенный твердый раствор при большинстве используемых в технологических

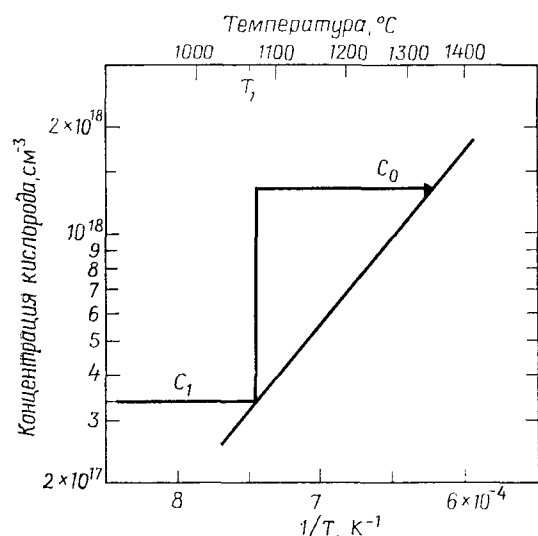


Рис. 1.19. Предельная концентрация твердых растворов кислорода в кремнии [38].

процессах температур. Поэтому он будет выделяться из раствора в виде преципитатов со скоростью, определяемой степенью пересыщения. Преципитация обычно наблюдается в тех случаях, когда концентрация кислорода превышает пороговое значение $6,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [42]. Преципитация может происходить гомогенно, но собственные дефекты кристалла, возникающие при его выращивании, обеспечивают доминирующее значение кинетики преципитации, характерной для гетерогенного процесса. На рис. 1.19 показана зависимость растворимости кислорода в кремнии от температуры и проиллюстрирован эффект пересыщения. Так, подложки с концентрацией кислорода C_0 при температуре термообработки T_1 находятся в состоянии пересыщения по кислороду. Степень пересыщения определяется как C_0/C_1 , где C_1 — предел растворимости кислорода при температуре T_1 ; при этом $C_1 < C_0$.

Преципитат представляет собой фазу SiO_2 . В процессе роста преципитата за счет несоответствия объемов в решетке возникают сжимающие напряжения, которые сбрасываются путем выдавливания призматической дислокационной петли. С формированием преципитатов связано образование разнообразных дефектов, включая дефекты упаковки. Эти дефекты захватывают примеси быстродиффундирующих металлов, приводя к увеличению токов утечки p — n -переходов. Способность дефектов захватывать нежелательные примеси (так называемый эффект геттерирования) может быть использована для улучшения электрофизических свойств подложек. Дефекты, образовавшиеся в

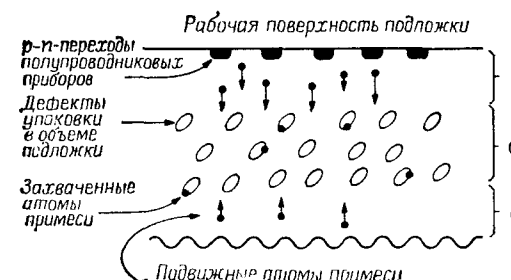


Рис. 1.20. Схема подложки с внутренним геттером и бездефектной приповерхностной зоной. (а и в — зоны с пониженной концентрацией дефектов, б — область внутреннего оксидного геттера.)

глубине подложки, геттерируют примеси из приповерхностных слоев, где расположены активные области полупроводниковых приборов (рис. 1.20). Более полно геттерирование дефектов рассматривается в разд. 1.5.

Углерод — другой вид случайной примеси в поликристаллическом кремнии [43]. Он также может попадать в расплав с графитовых узлов установки для выращивания кристаллов. Углерод в кремнии — примесь замещения, обычно его концентрация измеряется по поглощению на длине волны, соответствующей 603 см^{-1} в инфракрасной области спектра. Так как коэффициент сегрегации углерода очень мал (0,07), его концентрация сильно изменяется вдоль оси роста слитка. Обычно концентрация углерода в затравочной части кристалла менее 10^{16} см^{-3} , а в хвостовой части слитка при большом проценте закристаллизованного расплава она достигает $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [35]. При таких уровнях концентрации углерод не выделяется в преципитаты, подобно кислороду, и не становится электрически активным. Однако было установлено влияние углерода на кинетику преципитации кислорода и его связь с точечными дефектами

[44]. В этом смысле присутствие углерода в кристаллах кремния нежелательно, так как оно способствует дефектообразованию.

1.3.5. Оценка параметров и характеристик кристаллов

Обычная оценка параметров и качества кремниевых кристаллов состоит в измерении их удельного сопротивления, определении степени совершенства кристаллической структуры и измерении таких параметров кристалла, как масса и размеры слитка. Реже проводится анализ концентрации кислорода, углерода и примесей тяжелых металлов. Определение концентрации примесей тяжелых металлов осуществляется путем измерения времени жизни неосновных носителей заряда или нейтронно-активационным анализом.

После выращивания кристалл обычно взвешивают и подвергают визуальному осмотру. Такие крупные дефекты кристаллической структуры, как двойники, обычно заметны невооруженным глазом. Части кристалла, содержащие эти дефекты, так же как и части кристалла, имеющие неправильную форму или меньший заданный диаметр, отрезают от слитка. Общие потери кремния на этом этапе могут составить 50%. Затем хвостовую часть слитка или шайбу, от-

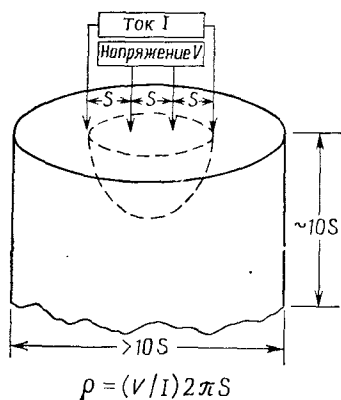


Рис. 1.21. Измерения на срезе кристалла четырехзондовым методом. (С разрешения П. Лангера.)

резанную от этой части, подвергают селективному травлению для выявления дефектов кристаллической структуры, главным образом дислокаций. Наиболее часто для этих целей используют травитель Сиртла, который состоит из смеси плавиковой кислоты (49%) с хромовой кислотой (5М) в соотношении 1:1 [45]. Упомянутый травитель может быть использован для полированных подложек и подложек, содержащих сформированные области полупроводниковых приборов, чтобы выявить другие типы микродефектов или преципитатов примесей. Трещины в слитках можно определять с помощью ультразвуковых методов [46].

Удельное сопротивление измеряют на срезе кристалла четырехзондовым методом (рис. 1.21). Ток I (мА) пропускают

между внешними зондами и измеряют падение напряжения V (мВ) между внутренними зондами. Измеренную таким образом величину сопротивления (V/I) переводят в удельное сопротивление по формуле

$$\rho = (V/I) 2\pi S, \quad (1.13)$$

где S — расстояние между зондами в сантиметрах. Данные измерений удельного сопротивления легко воспроизводимы ($\pm 2\%$), если тщательно подобраны контрольно-измерительная

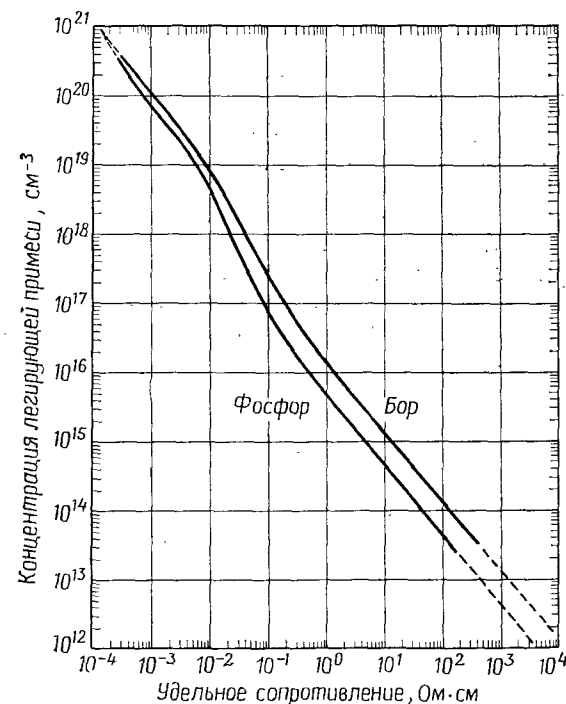


Рис. 1.22. Соотношение между удельным сопротивлением и концентрацией легирующих атомов в кремнии [49].

аппаратура, давление на зонды и уровень тока [47, 48]. Например, при уменьшении удельного сопротивления материала необходимо увеличивать уровень тока, чтобы измеряемое напряжение все время оставалось на уровне 2—20 мВ. Большое влияние на удельное сопротивление оказывает температура образца. Для кремния с удельным сопротивлением 10 Ом·см при температуре 23°C изменение удельного сопротивления составляет 1% при возрастании температуры на 1°C. Удельное сопротивление

материала связано с уровнем легирования через подвижность основных носителей заряда [49]. На рис. 1.22 указанное соотношение проиллюстрировано для кристаллов, легированных бором и фосфором.

Значения удельного сопротивления кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского и легированных бором, находятся в диапазоне от 0,0005 до 50 Ом·см; радиальная однородность удельного сопротивления не хуже 5%. Для кристаллов кремния, легированных мышьяком и фосфором, значения удельного сопротивления составляют 0,005—40 Ом·см, причем для получения более низких значений чаще всего кристаллы легируют мышьяком. Для получения кристаллов с удельным сопротивлением ~0,01 Ом·см в качестве легирующей примеси также используют сурьму. Подложки, нарезанные из кристаллов, легированных сурьмой, в основном используются для формирования эпитаксиальных структур. Это обусловлено слабым автолегированием эпитаксиальных слоев на таких подложках в ходе наращивания эпитаксиального слоя (см. гл. 2). Радиальная однородность удельного сопротивления для материалов, легированных примесью, обеспечивающей проводимость *n*-типа, лежит в интервале 10—50% в зависимости от диаметра слитка, вида легирующей примеси, ориентации и условий процесса выращивания [50].

1.4. ОБРАБОТКА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК

Кремний — твердый, хрупкий материал со значением твердости 72,6 по Роквелловской шкале твердости «А»¹⁾. Поэтому наиболее подходящим материалом для обработки и резки кремния являются искусственные алмазы, хотя для этих целей можно также использовать абразивные материалы из SiC и Al₂O₃. В данном разделе будут изложены основные методы обработки кремниевых подложек. Однако читателю следует иметь в виду, что в некоторых случаях возможно применение других методов. Кроме того, автор предпримет попытку показать связь между требованиями, предъявляемыми к подложкам кремния при производстве полупроводниковых приборов, и операциями механической обработки подложек.

¹⁾ В отечественной литературе твердость приводится по шкале Мооса. Максимальная твердость алмаза по этой шкале равна 10, а твердость кремния составляет 7. Для полупроводниковых материалов огромное значение имеет также микротвердость, т. е. твердость материала по отношению к небольшим нагрузкам. Этот параметр существен при механической обработке пласти с помощью абразивных частиц и при разделении пластины на кристаллы скрабированием. — *Прим. перев.*

Как правило, путь от кремниевого слитка к полированным подложкам включает шесть операций механической обработки, две операции травления и одну или две операции полирования [46, 51]. В интервале между основными операциями механической обработки осуществляется целый набор операций контроля и оценки качества обработки. Готовая подложка должна удовлетворять ряду требований к геометрическим размерам, которые определяются условиями технологии производства полупроводниковых приборов. Как следует из табл. 1.3, допуски на

Таблица 1.3. Спецификация геометрических параметров подложек кремния диаметром 100 и 125 мм

Диаметр подложки, мм	100±1	125±0,5
Основной базовый срез, мм	30—35	40—45
Дополнительный базовый срез, мм	16—20	25—30
Толщина подложки, мм	0,50—0,55	0,60—0,65
Геометрический прогиб, мкм	60	70
Неплоскостность, мкм	50	60
Ориентация поверхности	(100)±1°	Та же
	Разориентированная от (111)	Та же

геометрические размеры довольно большие, если принять во внимание возможности современного оборудования. Существование специальных организаций для стандартизации [52] и измерения [53] этих параметров доказывает высокий уровень развития полупроводниковой промышленности. Необходимость введения стандартов объясняется следующими причинами. Во-первых, стандартизация будет способствовать унификации кремниевых подложек, что скажется на эффективности их производства и поддержании единого уровня цен на подложки. Во-вторых, она позволит создавать технологическое оборудование с оптимальными характеристиками, рассчитанными уже на стадии проектирования оборудования на конкретный диаметр подложки.

1.4.1. Операции механической обработки

Первой операцией механической обработки является отрезание затравочной и хвостовой частей слитка. На этом же этапе удаляются части слитка, удельное сопротивление которых выходит за рамки существующих допусков, а также части слитка, содержащие упомянутые выше дефекты кристаллической структуры. Отрезанные куски достаточно чисты, так что после дополнительной очистки их можно вновь использовать для выращи-

вания слитков. Забракованные куски, кроме того, можно продать как металлургический кремний. Отрезание забракованных кусков обычно производится на станках с ручным управлением.

На следующем этапе производится обдирка боковой поверхности слитков до требуемого стандартного диаметра. Диаметр выращенных слитков кремния немного превышает стандартный, так как автоматический контроль диаметра растущего слитка не может обеспечить требуемой величины допуска. Кроме того, невозможно вырастить слитки идеально круглой формы. На рис. 1.23 схематически показан процесс обдирки слитков до

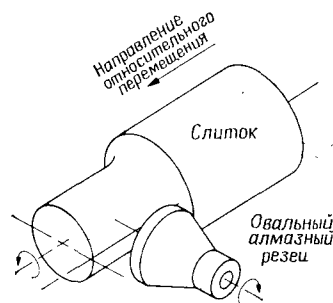


Рис. 1.23. Схема процесса обдирки слитков [46].

необходимого диаметра на токарных станках. Вращающийся режущий инструмент постепенно удаляет избыточный материал с поверхности вращающегося слитка до тех пор, пока не будет достигнут нужный диаметр. Получение подложек с точным диаметром необходимо для многих видов технологического оборудования и является основой для конструирования различных типов технологических оснасток.

После обдирки слитков вдоль образующей кристалла шлифуют один или несколько базовых срезов. Самый большой срез называют основным. Его обычно располагают определенным образом относительно некоторого кристаллографического направления. Положение (ориентацию) основного базового среза определяют рентгеновским методом. Основной базовый срез служит для нескольких целей. Во-первых, он позволяет ориентировать подложки одинаковым образом в технологических установках с автоматизированным ориентированием, а во-вторых, служит для ориентирования ИС относительно кристаллографических направлений строго определенным образом. Малые базовые срезы называются дополнительными. Они предназначены для распознавания ориентации и типа проводимости подложек (рис. 1.24). Дополнительные базовые срезы обеспечивают быструю сортировку и идентификацию подложек при их случайном перемешивании.

После вышеперечисленных операций слиток подготовлен к разрезанию на пластины. Резка слитка на пластины — очень важный этап в подготовке подложек для ИС, поскольку она обуславливает четыре основных параметра подложек: ориентацию поверхности, толщину, плоскопараллельность и прогиб. Ориентация поверхности отрезаемых пластин определяется

рентгеновским методом после отрезания нескольких подложек от слитка. Затем при необходимости положение слитка относительно пилы корректируется до тех пор, пока не будет достигнута точная ориентация. Подложки с ориентацией (100) обычно отрезают точно по этой ориентации (табл. 1.3). Установленный допуск на разориентацию не сказывается на ухудшении таких характеристик МОП-приборов, как плотность поверхност-

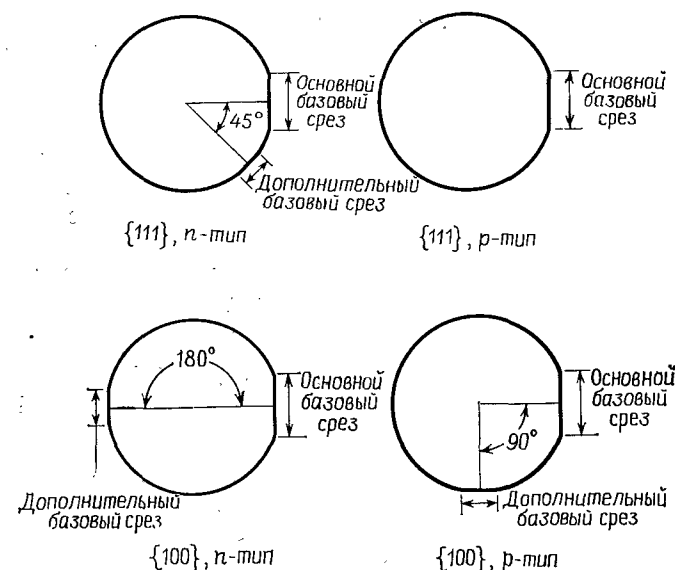


Рис. 1.24. Маркировка кремниевых подложек с помощью основного и дополнительных базовых срезов, стандарт SEMI. (Печатается с разрешения.)

ных состояний. Подложки с другой распространенной ориентацией (111) чаще всего отрезают разориентированными на несколько градусов, что необходимо для эпитаксиальной технологии (см. гл. 2). При этом на разориентацию подложек устанавливается также приемлемая величина допуска, обусловленная возможностями режущих устройств.

Хотя окончательная толщина зависит от дальнейших операций подготовки подложки, ее величина задается уже на операции резки. Более толстые подложки лучше выдерживают упругие напряжения, возникающие при проведении высокотемпературных процессов эпитаксии, окисления и диффузии. В результате такие подложки более устойчивы к пластической и упругой деформации в указанных технологических процессах. Основной задачей процесса резки является создание подложек с высокой степенью плоскопараллельности по всей их поверхности. Если

пила вибрирует или отклоняется от плоскости в ходе процесса резания, то поставленная задача не может быть достигнута. Контролировать вибрацию в процессе резания можно с помощью размещенного вблизи пилы емкостного датчика, высокочувствительного к положению пилы. Такой датчик обеспечивает регулировку нужных устройств и приспособлений для достижения высокого качества отрезаемых пластин. Следует также отметить, что, если пила при резке не обеспечивает необходимого

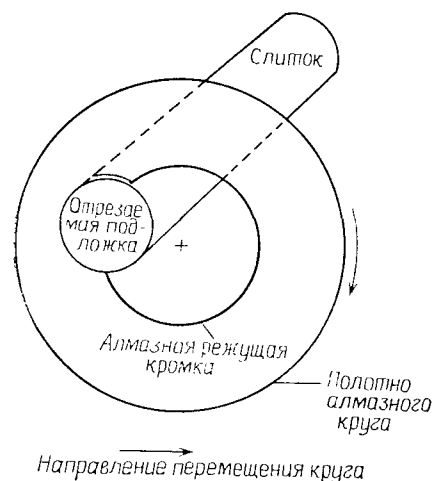


Рис. 1.25. Схема резки слитков на пластины пилой с алмазной внутренней режущей кромкой.

минимума кривизны отрезаемой поверхности (прогиба), при последующей операции шлифовки выправить поверхность не удастся и, таким образом, получить высокую степень плоскопараллельности невозможно.

Наиболее распространенный вид оборудования для проведения процесса резки — алмазный круг с внутренней режущей кромкой. Такая пила представляет собой тонкое плоское металлическое кольцо, на внутренней кромке которого закреплены алмазные зерна. На рис. 1.25 схематически показан процесс резки алмазным кругом. Перед разрезанием с помощью воска или эпоксидной смолы слиток приклеивается к подставке, закрепленной на суппорте станка. Эта процедура обеспечивает необходимую жесткость закрепления слитка и снижает его вибрацию в процессе резания. Некоторые успехи были достигнуты при закреплении слитков в гидравлических зажимах.

Полотно алмазных кругов с внутренней режущей кромкой изготавливается из нержавеющей стали толщиной 325 мкм¹⁾. Такие диски после растяжки на фланце закрепляются в барабане, вращающемся с высокой скоростью (2000 об/мин). Размеры отрезных кругов доходят до 58 см по внешнему диаметру и 20 см по внутреннему. Поэтому такими пилами можно разрезать слитки диаметром, почти достигающим размеров внутреннего кольца. В процессе резки пила движется относительно не-

¹⁾ По-видимому, автор имеет в виду толщину режущей алмазной кромки, так как сами диски изготавливают из листовой нержавеющей стали толщиной 100—125 мкм. — Прим. ред.

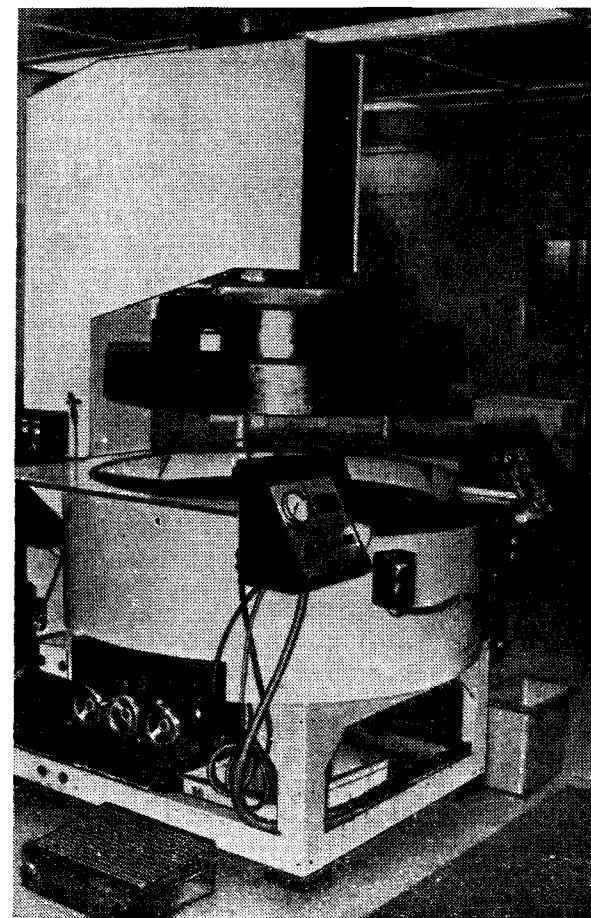


Рис. 1.26. Станок для двусторонней шлифовки подложек.

подвижного слитка. В зону резания подается вода или специальный охлаждающий водный раствор. Потери на ширину пропила, обусловленные толщиной алмазной режущей кромки, составляют 325 мкм. Это означает, что примерно треть кристалла теряется в виде измельченного порошка кремния. Скорость резания обычно составляет 0,05 см/с. Поэтому, если учесть, что пластины отрезаются последовательно, одна за другой, процесс резания происходит достаточно медленно. Другим фактором, снижающим производительность процесса, является конечная глубина барабана, которая ограничивает длину обрабатываемых слитков. Поэтому перспективным вариантом оборудования

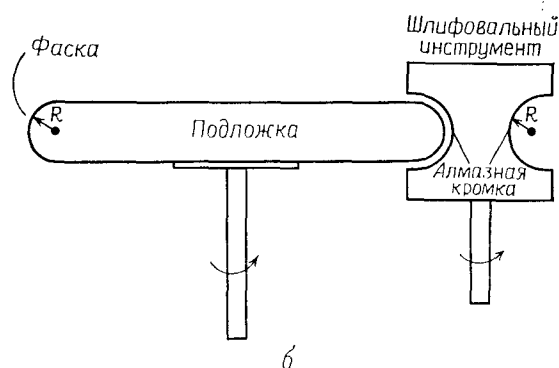
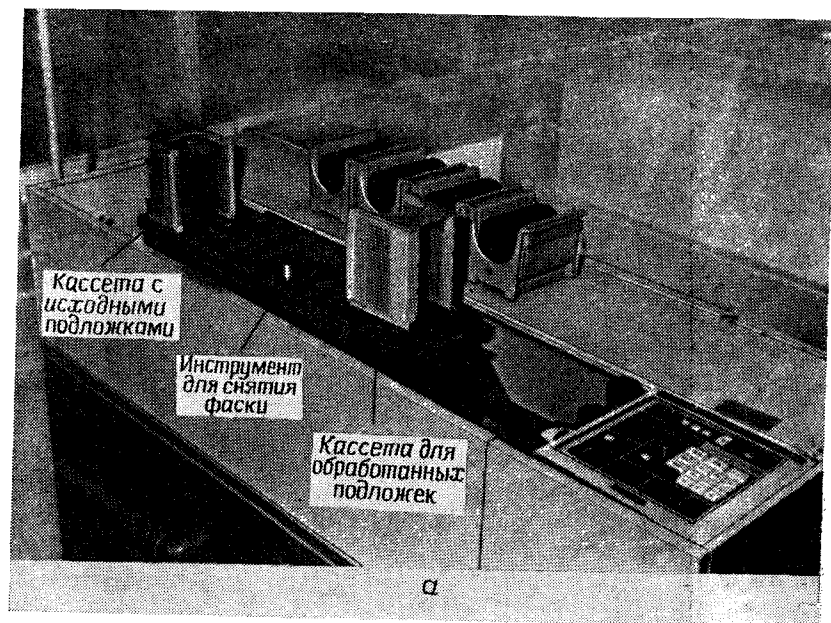


Рис. 1.27. а — автоматическая установка для снятия фаски с кремниевых подложек; б — схема процесса шлифования фаски.

для резки слитков алмазным кругом с внутренней режущей кромкой могут служить станки, где пила закрепляется на воздушных подшипниках и приводится во вращение ременной передачей. Такое оборудование позволяет резать слитки произвольной длины. После резки пластины помещаются в кассеты. Характерная особенность данного оборудования — очень высокая степень автоматизации процесса резания.

Несмотря на прецизионность оборудования для резки слитков на пластины, отрезанные пластины имеют разброс толщины, поэтому нельзя быть уверенным в качестве последующих операций, связанных с изготовлением СВИС. В связи с этим необходимо проводить двустороннюю шлифовку отрезанных пластин (рис. 1.26), используя в качестве абразива суспензию Al_2O_3 в глицерине. Шлифованные пластины имеют высокую степень плоскопараллельности и малый разброс геометрических параметров (в пределах 2 мкм). Двустороннее шлифование обеспечивает достижение необходимой для фотолитографических операций плоскостности поверхности при последующих операциях полирования. В ходе шлифования с каждой стороны пластины удаляется ~20 мкм материала.

Заключительный этап обработки подложек, связанный с их формообразованием, — снятие фаски с боковой поверхности пластин. На этом этапе с помощью автоматизированного высокопроизводительного оборудования края пластины скругляются за счет шлифования специальным инструментом с закругленной поверхностью (рис. 1.27). Снятие фаски с краев подложек снижает вероятность образования сколов на краях пластин в ходе последующих технологических операций и предотвращает образование утолщения фоторезиста на краях подложек при его нанесении центрифугированием (гл. 7). Сколы увеличивают дефектность пластин, являясь местом образования дислокаций в ходе высокотемпературных процессов формирования ИС, а также областью концентрации напряжений, которые могут привести к разрушению подложки. Кроме того, сколы, если они присутствуют на поверхности подложки, вызывают увеличение плотности дефектов в ИС и снижают выход годных ИС (гл. 14).

1.4.2. Травление

После описанных в предыдущем разделе операций механической обработки приповерхностный слой пластин остается поврежденным и загрязненным на глубину, зависящую от применяемого оборудования и размера абразивных частиц. Обычно после двустороннего шлифования глубина поврежденного абразивной обработкой слоя составляет 10 мкм и может быть удалена химическим травлением.

Традиционно травление проводят в смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот, хотя в последнее время для этой цели все чаще используют растворы щелочей — гидроокиси калия или натрия.

Технологическая линейка для травления подложек состоит из резервуара с травящим раствором и одного или нескольких

бачков для промывки подложек. Травление — групповой процесс обработки, когда одновременно обрабатывается несколько десятков подложек. В лучших образцах оборудования для достижения однородности травления предусмотрено устройство для вращения подложек во время травления. Для того чтобы заведомо удалить все повреждения, вызванные абразивной обработкой, подложки обычно перетравливают. Глубина травления стороны подложки составляет ~20 мкм. Чаще всего контроль процесса травления осуществляется путем измерения толщины пластин до и после травления. Время обработки пластин в каждой бачке составляет несколько минут.

Реакция травления кремния имеет электрохимическую природу. Травление представляет собой окислительно-восстановительный процесс с последующим растворением продуктов окислительной реакции. В травящей системе, состоящей из смеси плавиковой, азотной и уксусной кислот [46, 51], азотная кислота представляет собой окислитель, а плавиковая растворяет продукты окисления. Реакция травления выглядит следующим образом [54, 55]:



Уксусная кислота в травящей смеси служит в качестве растворителя и обеспечивает большую однородность и более легкий контроль процесса травления. Для этой цели можно применять и воду, однако использование уксусной кислоты более предпочтительно, поскольку вода является продуктом реакции травления. Процесс травления может быть изотропным или анизотропным в зависимости от состава травящей смеси и температуры. В растворах с большим содержанием плавиковой кислоты контролирующей стадией процесса растворения является реакция окисления. В этом случае травление протекает анизотропно, так как реакция окисления очень чувствительна к уровню легирования, ориентации и дефектам кристаллической структуры, в местах выхода которых на поверхность окисление происходит селективно. В травящих смесях с большим содержанием азотной кислоты процесс травления является изотропным, а скорость реакции контролируется стадией растворения. Как было обнаружено, для растворов с большим содержанием азотной кислоты в диапазоне температур 30—50°C кинетика растворения лимитируется диффузионным процессом (рис. 1.28), который заключается в переносе продуктов реакции через граничный диффузионный слой к поверхности подложки. Диффузионный контроль предполагает, что скорость самой реакции значительно ниже скорости доставки реагентов и, следовательно, травление идет более однородно. По этой причине для удаления приповерхностных дефектов более предпочтитель-

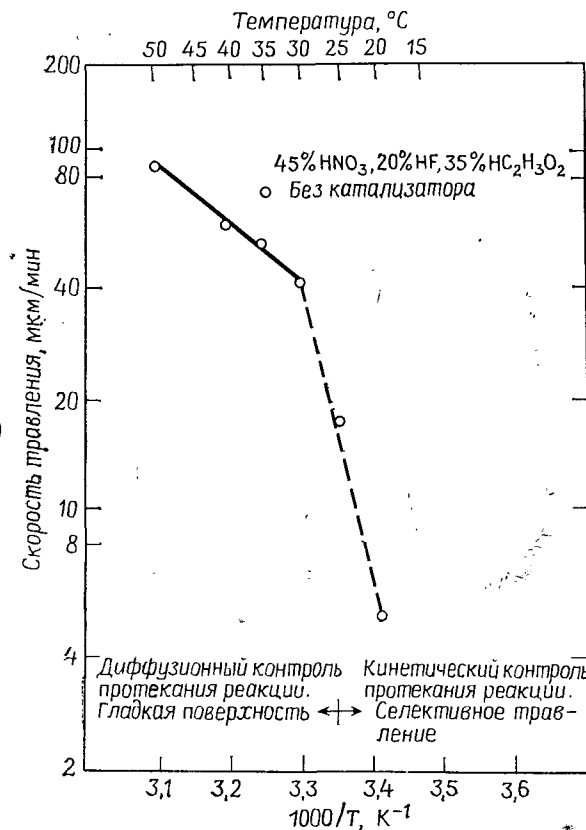


Рис. 1.28. Типичное графическое изображение зависимости скорости травления кремниевых подложек от температуры для одного из вариантов смеси HF, HNO₃ и CH₃COOH [54].

ны именно растворы с большим содержанием азотной кислоты. Вращение пластин в процессе травления обеспечивает неизменную толщину граничного диффузионного слоя и, как следствие, хорошую воспроизводимость величины удаленного слоя с поверхности подложки. Изотропный характер травления приводит к образованию гладкой, полированной поверхности. Рекомендуемый состав травителя 4:1:3 с использованием 70%-ной азотной, 49%-ной плавиковой и ледяной уксусной кислот.

К сожалению, однородность геометрических параметров и высокую плоскопараллельность пластин, достигнутых на этапе шлифования, невозможно сохранить при травлении пластин большого диаметра (более 75 мм) на том уровне, который еще может быть исправлен на этапе полирования. Гидродинамика

вращения пластин большого диаметра в травящих растворах не обеспечивает одинаковой толщины граничного слоя, что приводит к возникновению неплоскостности поверхностей подложки. Проекционная фотолитография налагает жесткие требования на плоскостность поверхности, что обусловило необходимость использования щелочного травления.

Щелочное травление по своей природе анизотропно, так как скорость травления очень сильно зависит от ориентации. Протекание реакции определяется числом оборванных связей на поверхности. Лимитирующей стадией реакции щелочного травления является кинетика самой реакции, поэтому нет необходимости вращать подложки в растворе. По этой же причине, так как перенос молекул реагентов через граничный слой уже не влияет на протекание реакции, можно получать превосходную однородность травления. Как и в случае кислотного травления, щелочное травление проводится в растворе, в состав которого входят KOH и H_2O или NaOH и H_2O [56]. Наиболее часто используют 45%-ный раствор KOH в H_2O . Травление проводят при температуре 90°C . Достигаемая скорость травления при этих условиях для подложек с ориентацией $\{100\}$ составляет 25 мкм/мин. Иногда при недостаточной глубине травления на поверхности подложки могут остаться повреждения, которые при последующей высокотемпературной обработке подложек могут привести к формированию дислокаций.

1.4.3. Полирование

Завершающий этап формирования подложек для производства полупроводниковых приборов и ИС — полирование. Целью полирования является получение зеркально гладкой поверхности, на которой с помощью фотолитографии можно воспроизводить топологические рисунки полупроводниковых структур. Поверхность подложек должна иметь высокую плотность и минимальную волнистость, чтобы удовлетворять требованиям оптической проекционной фотолитографии [57], применяемой при изготовлении СБИС. В большинстве случаев технические условия на плоскостность подложек лежат в пределах 5–10 мкм. Кроме того, поверхность должна быть свободна от повреждений и загрязнений.

На рис. 1.29 показаны станок, обычно используемый для полирования, и схема самого процесса. Процесс требует повышенного внимания от оператора при загрузке и выгрузке пластин. В зависимости от типа используемого оборудования полированию могут подвергаться как отдельные подложки, так и группы подложек. Групповая обработка подложек более выгодна в экономическом отношении, однако подложки большого диаметра

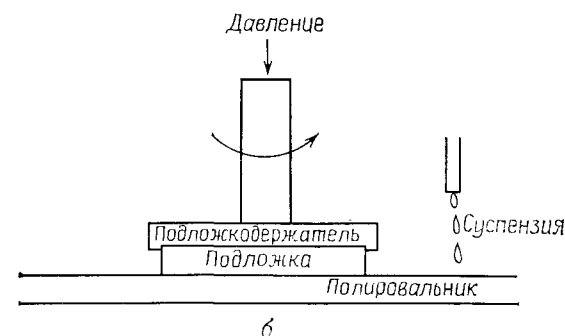
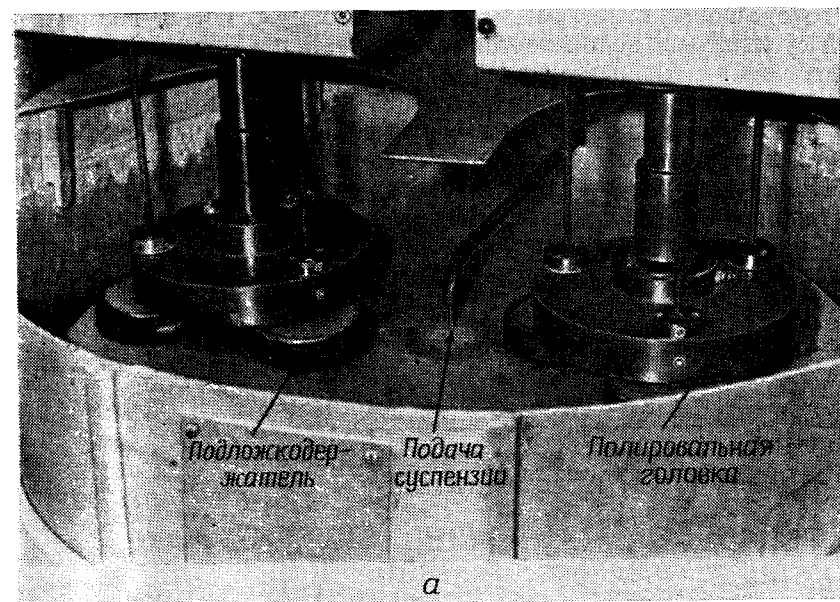


Рис. 1.29. а — станок для полирования и б — схематическое изображение процесса полирования кремневых пластин.

чаще всего полируются по отдельности. Кроме того, индивидуальная обработка подложек лучше обеспечивает достижение необходимой плоскостности. И при групповой, и при индивидуальной обработке основным узлом оборудования для полирования является мягкий полировальник из искусственного материала, например замши из полиэстера или из многослойного полиуретана. Подложки жестко прикрепляются к оправке, под высоким давлением прижимаются к полирующему материалу и приводят-

ся во вращение относительно полировальника. Смесь полирующей суспензии с водой постоянно капает на полировальник, обеспечивая одновременно протекание процессов химического и механического полирования. Поэтому необходимым свойством полировальника должна быть его высокая пористость, что требуется для доставки полирующей суспензии в зону полирования.

Полирующая суспензия представляет собой коллоидный раствор мельчайших частиц SiO_2 размером порядка 10 нм в водном растворе гидроксида натрия. Под воздействием теплоты, выделяемой при трении, происходит окисление материала под-

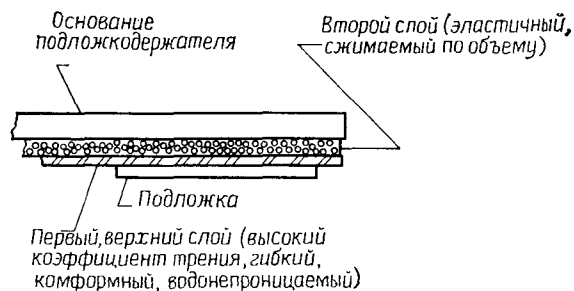


Рис. 1.30. Схематическое изображение процесса полирования подложек без приклейки их к подложкодержателю на оборудовании Flex-Mount [58]. (Flex-Mount — торговая марка Siltec Corp., Menlo Park, California.)

ложки ионами гидроксила (OH^-). В этом и заключается химическая часть процесса полирования. Механическая часть процесса состоит в следующем: частицы кремнезема, находящиеся в суспензии, удаляют (механическим путем) окисленный кремний, переводя его в раствор. Скорость полирования и качество получаемой поверхности сложным образом зависят от давления на подложки, скорости вращения, материала полировальника, состава суспензии и pH раствора. Обычно при полировании с поверхности подложек удаляют слой кремния толщиной до 25 мкм. При групповой обработке, когда одновременно полируется несколько десятков подложек, процесс полирования продолжается от 30 до 60 мин. Индивидуальное полирование подложек может быть выполнено значительно быстрее (~5 мин), так как в этом случае давление на подложки может быть существенно увеличено по сравнению с процессами групповой обработки.

Особое внимание следует уделить способу крепления подложек при полировании. Традиционно подложки приклеивались воском к металлическому подложкодержателю. Такой метод крепления сравнительно дорог и не обеспечивает достижения

высокой степени плоскостности. Поэтому был разработан метод бесприклеичной технологии (рис. 1.30), при котором подложки просто прикладываются к плоскому полировальнику, состоящему из двухслойного винила [58]. Такой метод крепления снижает себестоимость процесса полирования и ослабляет

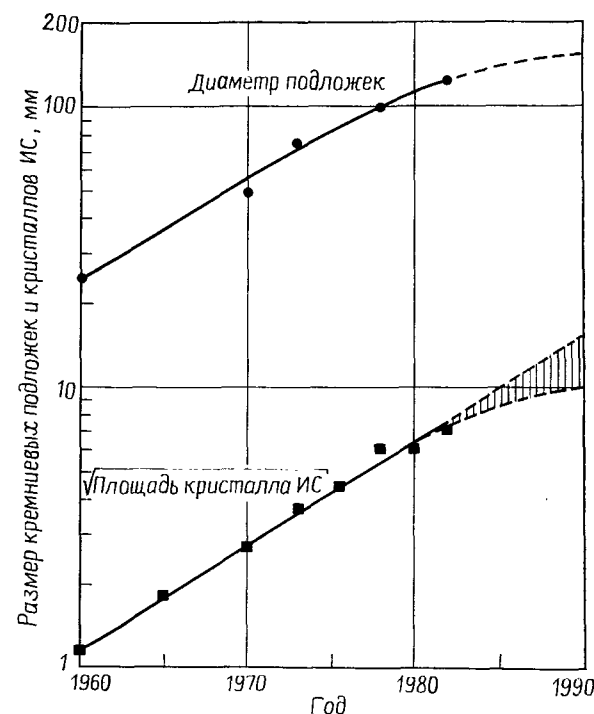


Рис. 1.31. Графическое изображение связи между диаметром подложек и площадью, занимаемой ИС.

влияние частиц, попавших на заднюю поверхность полируемых подложек, на плоскостность полируемой поверхности. После полирования подложки проходят ряд циклов очистки для удаления остатков суспензии и воска в растворах кислот и растворителей. Затем подложки подвергаются визуальному контролю качества полированной поверхности. Далее выполняется контроль подложек на степень совершенства их кристаллической структуры, измеряются механические и электрические параметры подложек. На рис. 1.31 представлены данные, отображающие связь увеличения площади, занимаемой ИС, с увеличением диаметра подложек.

1.5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОДЛОЖЕК

В этом разделе будут рассмотрены некоторые технологические методы обработки подложек, направленные на поддержание чистоты и совершенства кристаллической структуры подложек в ходе последующих процессов формирования ИС.

1.5.1. Геттерирование

Для многих типов СБИС, в частности для динамических схем памяти с произвольной выборкой, необходимо максимально снизить токи утечки $p-n$ -переходов. Биполярные транзисторы с узкой базовой областью очень чувствительны к наличию преципитатов металлических примесей (в основном элементов переходных групп), которые шунтируют эмиттер и коллектор биполярного транзистора. Упомянутые элементы, располагаясь в узлах или междоузлиях кристаллической решетки, действуют как генерационно-рекомбинационные центры для носителей заряда. Преципитаты, формируемые указанными примесями, находятся в решетке в виде силицидов, которые по большей части электропроводны. Для удаления этих примесей из рабочих областей подложки разработан целый ряд методов, которые объединяют под общим названием «геттерирование» [42]. *Геттерирование* — термин, принятый для обозначения процессов, которые обеспечивают удаление нежелательных примесей и дефектов кристаллической структуры из активных областей формируемых полупроводниковых приборов. К числу упомянутых методов относится предварительное геттерирование примесей в кремниевых подложках перед началом технологических процессов изготовления ИС. Применение этого метода обеспечивает формирование в подложках стоков точечных дефектов, поглощающих примеси, вводимые в подложки в ходе технологических процессов создания полупроводниковых приборов.

Один из методов удаления нежелательных примесей состоит во введении интенсивных дефектов в нерабочую поверхность подложки. Для этой цели применяют механическую абразивную обработку, например шлифование или пескоструйную обработку. Для более точного введения дефектов используют сфокусированные лазерные пучки [59]. Для этого процесса необходимо пороговое значение плотности энергии лазерного пучка ~ 5 Дж/см². В одном из вариантов такого способа введения дефектов используется лазер Nd:YAG (иттрий-алюминиевый гранат, легированный неодимом), работающий в импульсном режиме с модулированной добротностью. Лазерный луч, сканируя по поверхности нерабочей стороны подложки, создает матрицу

микрообработанных участков. В зависимости от плотности энергии в пучке и расстояния между точками лазерной обработки кремниевая решетка повреждается или деформируется. При последующей термообработке в облученных местах происходит формирование дислокаций. Если упругие напряжения, возник-

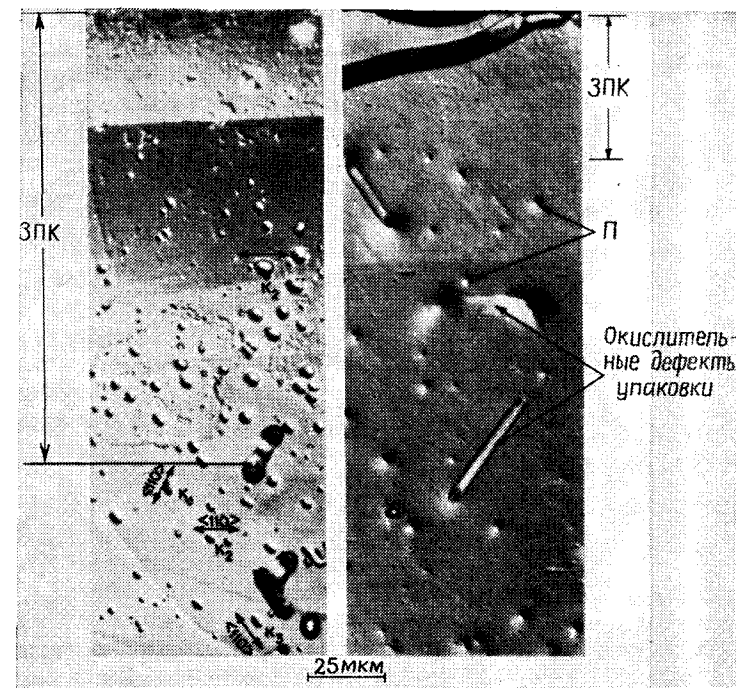


Рис. 1.32а. Слева изображена зона с пониженной концентрацией дефектов (ЗПК) в сечении подложки после селективного травления; K_1 , K_2 и K_3 — незначительные дефекты упаковки. Справа представлено другое сечение подложки, содержащее дефекты упаковки и преципитаты (П), находящиеся ниже зоны с пониженной концентрацией дефектов. (С разрешения Розгоньи.)

кающие при отжиге подложек, невелики, то дислокации локализуются вблизи нерабочей поверхности подложек и вглубь не распространяются. Дислокации представляют собой эффективные стоки для точечных дефектов и быстро диффундирующих примесей. Например, диффузионная длина железа при отжиге в течение 30 мин при температуре 1000 °C составляет 3000 мкм, тогда как толщина подложки лежит в интервале от 300 до 500 мкм. Будучи захвачены дислокациями на нерабочей стороне подложки, примеси становятся безопасными.

В других методах для геттерирования быстродиффундирующих примесей используются дефекты кристаллической структуры, образующиеся в ходе преципитации кислорода. Данные методы предусматривают проведение одного или нескольких циклов термообработки для достижения желаемого результата [44]. Как правило, данные методы включают в себя цикл высокотемпературной обработки ($\sim 1050^\circ\text{C}$) в атмосфере азота,

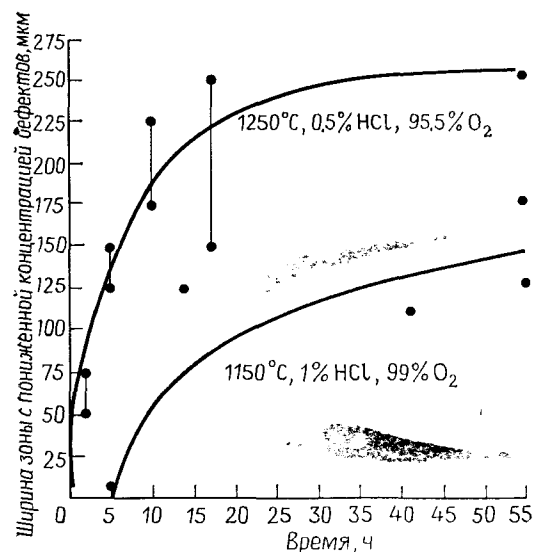


Рис. 1.326. Ширина зоны с пониженной концентрацией дефектов в зависимости от условий проведения отжига.

обеспечивающий удаление кислорода из приповерхностных объемов подложки за счет его диффузии и испарения [60]. Это приводит к понижению концентрации кислорода в приповерхностных слоях, где, таким образом, не происходит преципитации, так как устранены условия пересыщения твердого раствора. Глубина области, обедненной атомами кислорода, зависит от времени и температуры термообработки, а также от коэффициента диффузии кислорода в кремнии (рис. 1.32). Эта область представляет собой зону, свободную от дефектов, которая пригодна для формирования активных областей полупроводниковых приборов. Для облегчения формирования преципитатов и дефектов структуры в объеме подложки можно ввести дополнительный цикл термообработки. Такой метод геттерирования называют *внутренним геттерированием*, потому что кислород изначально присутствует в объеме подложки. Внутреннее геттери-

рование — наиболее перспективный метод геттерирования, поскольку обеспечивает введение центров захвата точечных дефектов в объеме подложки. Другими словами, помимо чисто механической функции придания жесткости тонкому приповерхностному слою, где происходит формирование полупроводниковых приборов, объем подложки становится участником процесса создания ИС. Как внутреннее геттерирование, так и введение интенсивных дефектов в нерабочую сторону подложки в настоящее время успешно используются в технологии формирования ИС [61, 62].

1.5.2. Термические напряжения

В ходе технологических процессов формирования полупроводниковых приборов прилагаются усилия для сохранения совершенной кристаллической структуры подложек и предохранения их от механических повреждений. Высокотемпературная термическая обработка подложек в печах обычно производится с использованием лодочек, пластины в которых размещаются таким образом, чтобы расстояние между ними было значительно меньше их диаметра. При извлечении подложек из высокотемпературной зоны печи их края охлаждаются значительно быстрее за счет излучения тепла в окружающую среду, а центр подложки остается относительно более нагретым [15]. Возникающий при этом градиент температуры приводит к появлению термических напряжений, величина которых может быть оценена с помощью выражения

$$S = \alpha E dT, \quad (1.15)$$

где α — термический коэффициент линейного расширения, E — модуль Юнга, а dT — разность температур вдоль пластины.

Когда напряжения, введенные в кристалл, превышают предел текучести материала (максимальное напряжение, до которого материал деформируется без остаточной деформации), начинается образование дислокаций. Термические напряжения можно удерживать в безопасных пределах за счет медленного

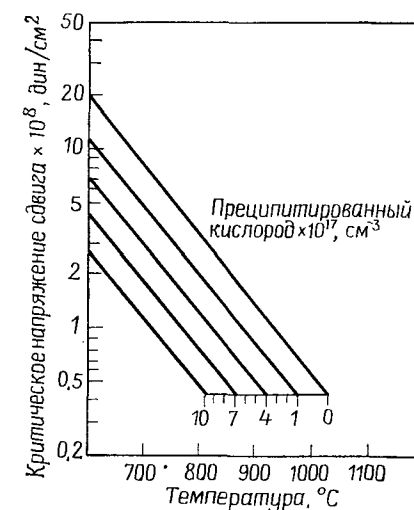


Рис. 1.33. Влияние преципитатов кислорода на предел текучести кремния [63].

изъятия подложек из высокотемпературной зоны и снижения градиента температуры вдоль диаметра подложки или за счет понижения температуры в печи [16] перед извлечением пластин до точки, при которой предел текучести превышает напряжения, вводимые при изъятии пластин (рис. 1.33).

При рассмотрении этого вопроса необходимо также принимать во внимание параметры материала подложек. Кислородные преципитаты, используемые для геттерирования быстро диффундирующих примесей, могут понизить почти в пять раз предел текучести (критическое напряжение сдвига) (рис. 1.33). Необходимо также учитывать толщину подложек и их прогиб, так как последний может быть увеличен за счет термических напряжений [63]. Поэтому при разработке технологических условий проведения циклов термической обработки необходимо принимать во внимание самые неблагоприятные условия, связанные с наличием в подложках кислородных преципитатов и прогиба структур. По этой же причине приходится увеличивать толщину подложек при увеличении их диаметра.

1.6. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ СБИС

Кремниевые подложки были и еще долгое время останутся основным материалом для производства твердотельных приборов. В области производства СБИС наряду с кремнием приобретают важное значение и некоторые другие технологические материалы, из которых следует выделить кремний на изоляторе (например, Si на SiO_2) и полупроводниковые соединения (в основном GaAs). Эти технологические схемы применяются в тех случаях, когда необходимо получить сверхбыстродействующие ИС или оптимизировать какие-то другие параметры ИС.

Технические условия на подложки, используемые для создания СБИС, станут более жесткими. Неконтролируемые (случайные) примеси в подложках, которые в настоящее время не отражены в технических условиях, необходимо будет ограничить верхним допустимым пределом. Это условие следует также распространить на углерод и металлические примеси [64]. Концентрация кислорода уже вводится как параметр в технические условия. В ближайшем будущем, по-видимому, появится необходимость в установлении дополнительного контроля над процессами преципитации как во время выращивания кристаллов, так и при высокотемпературной термической обработке. Технологические потребности и изменение характеристик оборудования приведут к изменению геометрических параметров подложек. Таковую тенденцию можно наблюдать уже сейчас, когда развитие

литографических процессов требует повышения плоскостности подложек. Степень чистоты поверхности подложек и другие характеристики поверхности, которые оказывают влияние на плотность поверхностных состояний на межфазной границе кремний — двуокись кремния, могут обусловить появление новых параметров в технических условиях и способствовать появлению нового направления в прикладных исследованиях. Для идентификации подложек наиболее перспективными представляются методы лазерной маркировки.

Возможен переход на подложки еще большего диаметра (более 150 мм). В настоящее время уже производится подложки диаметром 200 мм. Их практическое внедрение, которое необходимо для дальнейшего увеличения производительности и роста производства ИС, пока еще сдерживается возможностями технологического оборудования, в частности в области литографии. Слитки такого большого диаметра будут выращиваться на ростовых установках большего размера. Пониженные скорости охлаждения таких слитков могут изменить свойства материалов, например кинетику формирования точечных дефектов. Это создает простор для работы исследователей, потому что свойства материала в значительной степени связаны с дефектами, формируемыми в процессе производства полупроводниковых приборов, и таким образом влияют на выход годных ИС.

ЗАДАЧИ

1. В качестве примеси в состав материала кварцевого тигля входит железо. Предполагая, что 300 см^3 материала тигля расплавилось в 6500 г расплава только в начальный момент выращивания слитков кремния, и зная, что концентрация железа в материале тигля составляет $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, рассчитайте концентрацию железа в затравочной и хвостовой частях слитка, где доля закристаллизовавшегося расплава составляет 0 и 90% соответственно.

2. Используя уравнение (1.6), определяющее условие роста кристалла, выведите выражение, демонстрирующее обратно пропорциональную зависимость скорости роста от диаметра растущего слитка. При выводе можно пренебречь градиентом температуры в расплаве и, учитывая, что тепловой поток в нижней части кристалла пренебрежимо мал, считать, что тепло рассеивается из кристалла только за счет излучения.

3. Рассчитайте, какой объем HF и HNO_3 необходимо взять, чтобы удалить приповерхностные дефекты, вызванные абразивной обработкой, на 5000 подложках диаметром 100 мм.

4. На начальном этапе выращивания слитков монокристаллического кремния вблизи затравки обычно формируют так называемую шейку, диаметр которой достаточно мал (3 мм). Образование шейки способствует выращиванию бездислокационных монокристаллов. Зная предел текучести для кремния, рассчитайте максимальную массу слитка кремния, которую может выдержать такая шейка. Исходя из рассчитанной массы, определите максимальную длину слитков диаметром 100 и 125 мм.

5. Большие ростовые установки, аналогичные установке, представленной на рис. 1.15, потребляют 120 кВт энергии для превращения 1 кг поликристаллического кремния в монокристалл. Определите, какая часть энергии, требуемая для расплавления кремния, теряется за счет излучения из расплава и теплопроводности вдоль растущего слитка. Определите, все ли энергетические затраты учтены? При расчете предположите, что для выращивания слитка диаметром 10 см со скоростью 0,0025 см/с в тигель диаметром 25 см загрузили 10 кг поликристаллического кремния.

6. Считается, что в недалеком будущем появится возможность использования солнечных элементов как источника энергии. В связи с этим проведите следующие расчеты: сколько поликристаллического кремния потребуется, чтобы удовлетворить потребность США в электроэнергии, получаемой от солнечных элементов, сформированных на подложках диаметром 100 мм, изготовленных из слитков, выращенных по методу Чохральского, и какую площадь займут эти солнечные элементы? Сравните полученный результат с современным потреблением кремния. При расчете используйте следующие исходные данные:

1. В среднем еженедельное потребление энергии в США составляет $4,2 \cdot 10^{10}$ кВт.

2. На каждый грамм кремния в готовом солнечном элементе необходимо 5 г поликристаллического кремния.

3. Средняя величина солнечной энергии, падающей на поверхность земли, равна 1340 Вт/м². Примите, что продолжительность светового дня составляет 50 часов в неделю.

4. Солнечный элемент имеет к. п. д. 8%.

7. Существует несколько причин экономического характера, побуждающих увеличить объем расплава в промышленных ростовых установках. Например, увеличение объема расплава приводит к увеличению рабочего времени установки, затрачиваемого непосредственно на рост кристаллов, что делает процесс выращивания более производительным. Рассчитайте требуемую толщину стенок тигля, необходимую для выполнения следующих условий: объем загрузки поликристаллического кремния равен 100 кг, объем тигля на 25% больше объема расплавленного кремния, диаметр растущего кристалла 12,5 см,

скорость вытягивания 0,002 см/с, скорость эрозии тигля $2 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·с). При расчете исходите из условия, что отношение диаметра тигля к его высоте равно 1. Рассчитайте потери энергии с поверхности расплава в киловатт-часах при температуре расплава 1450 °С.

8. Используя экспериментально определенный градиент температуры, представленный на рис. 1.11, и уравнение (1.7), рассчитайте максимальную скорость вытягивания. При расчете используйте следующие данные: удельная теплота плавления кремния составляет 264 кал/г, теплопроводность кремния 0,05 кал/(с·см·°С). Сравните полученный результат с данными, приведенными на рис. 1.12. Какие выводы отсюда следуют?

9. Рассчитайте концентрацию бора в кристалле кремния, которая при температуре 1000 °С должна привести к образованию дислокаций несоответствия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yaws C. L., Lutwack R., Dickens L., Hsiu G., Semiconductor Industry Silicon: Physical and Thermodynamic Properties, *Solid State Technol.*, **24**, 87 (1981).
2. Bailar J. C. (ed.). Comprehensive Inorganic Chemistry, 1, Pergamon Press, New York, 1973.
3. Shockley W., The Theory of *p-n* Junctions in Semiconductors and *p-n* Junction Transistors, *Bell Syst. Techn. J.*, **28**, 435 (1949).
4. Crossman L. D., Baker J. A., Polysilicon Technology, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 18.
5. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F574, Part 43.
6. Dietze W., Hunt L. P., Sawyer D. H., The Preparation and Properties of CVD-Silicon Tubes and Boats for Semiconductor Device Technology, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1112 (1974).
7. Rea S. N., Czochralski Silicon Pull Rate Limits, *J. Cryst. Growth*, **54**, 267 (1981).
8. Laudise R. A., The Growth of Single Crystals, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
9. Dyer L. D., Dislocation-Free Czochralski Growth of $\langle 110 \rangle$ Silicon Crystals, *J. Cryst. Growth*, **47**, 533 (1979).
10. Ravi K. V., Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon, Wiley, New York, 1981. [Имеется перевод: Рэйви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. — М.: Мир, 1984.]
11. Watts R. K., Point Defects in Crystals, Wiley and Sons, New York, 1977.
12. Milnes A. G., Deep Levels in Semiconductors, Wiley, New York, 1973. [Имеется перевод: Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. — М.: Мир, 1977.]
13. Friedel J., Dislocations, Pergamon Press, New York, 1964. [Имеется перевод: Фридель Ж. Дислокации. — М.: Мир, 1967.]
14. deKock A. J. R., van de Wijgert W. M., The Effect of Doping on the Formation of Swirl Defects in Dislocation-Free Czochralski-Grown Silicon, *J. Cryst. Growth*, **49**, 718 (1980).
15. Hu S. M., Temperature Distribution and Stresses in Circular Wafers in a Row During Radiative Cooling, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4413 (1969).
16. Moerschel K. G., Pearce C. W., Reusser R. E., A Study of the Effects of Oxygen Content, Initial Bow and Furnace Processing on Warpage of Three-

- Inch Diameter Silicon Wafers, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 170.
17. Kishino S., Matsushita Y., Kanamori M., Carbon and Oxygen Role for Thermally Induced Microdefect Formation in Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 213 (1979).
 18. Armigliato A., Nobili D., Ostojica P., Servidori M., Solmi S., Solubility and Precipitation of Boron in Silicon, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 638.
 19. Stacy W. T., Allison D. F., Wu T. C., The Role of Metallic Impurities in the Formation of Haze Defects, *Semiconductor Silicon 1981*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1981, p. 344.
 20. Pamplion B. R., *Crystal Growth*, Pergamon Press, New York, 1983.
 21. Runyan W. R., *Silicon Semiconductor Technology*, McGraw-Hill, New York, 1965.
 22. Digges T. G., Jr., Shima R., The Effect of Growth Rate, Diameter and Impurity Concentration on Structure, *J. Cryst. Growth*, **50**, 865 (1980).
 23. Van Run S. M. J. G., A Critical Pulling Rate for Remelt Suppression in Silicon Crystal Growth, *J. Cryst. Growth*, **53**, 441 (1981).
 24. Kolker H., The Behavior of Nonrotational Striations in Silicon, *J. Cryst. Growth*, **50**, 852 (1980).
 25. Chikawa J., Yoshikawa S., Swirl Defects in Silicon Single Crystals, *Solid State Technol.*, **23**, 65 (1980).
 26. Burton J. A., Prim R. C., Slichter P., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1987 (1953).
 27. Carruthers J. R., Witt A. F., Reusser R. E., Czochralski Growth of Large Diameter Silicon Crystals—Convection and Segregation, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 61.
 28. Kim K. M., Interface Morphological Instability in Czochralski Silicon Crystal Growth from Heavily Sb-Doped Melt, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 875 (1979).
 29. Benson K. E., Lin W., Martin E. P., Fundamental Aspects of Czochralski Silicon-Crystal Growth for VLSI, *Semiconductor Silicon 1981*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1981, p. 33.
 30. Liepold M. H., O'Donnell T. P., Hagan M. A., Materials of Construction for Silicon Crystal Growth, *J. Cryst. Growth*, **40**, 366 (1980).
 31. Voltmer F. A., Padovani F. A., The Carbon-Silicon Phase Diagram for Dilute Carbon Concentration, *Semiconductor Silicon 1973*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1973, p. 75.
 32. Hirata H., Hoshikawa K., The Dissolution Rate of Silica in Molten Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1573 (1980).
 33. Bathey B., Bates H. E., Cretella M., Effect of Carbon on the Dissolution of Fused Silica in Liquid Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 771 (1980).
 34. Watanabe M., Usami T., Muroaka H., Matsuo S., Imanishi Y., Nagashima H., Oxygen-Free Silicon Crystal from Silicon-Nitride Crucible, *Semiconductor Silicon 1981*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1981, p. 126.
 35. Liaw H. M., Oxygen and Carbon in Czochralski-Grown Silicon, *Semicon. Int.*, **2**, 71 (1979).
 36. Carlberg T., King T. B., Witt A. F., Dynamic Oxygen Equilibrium in Silicon Melts During Crystal Growth, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 189 (1981).
 37. Suzuki T., Isawa N., Okubo Y., Hoshi K., CZ Silicon Growth in a Transverse Magnetic Field, *Semiconductor Silicon 1981*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1981, p. 90.
 38. Patel J. R., Oxygen in Silicon, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 521.
 39. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F121-76, Part 43.
 40. Doerschel J., Kirscht F. G., Differences in Plastic Deformation Behavior of CZ and FZ Grown Silicon Crystal, *Phys. Status Solidi A*, **64**, K85 (1981).
 41. Sumino K., et al., The Origin of the Difference in the Mechanical Strengths of Czochralski Silicon. — *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L49 (1980).

42. Pearce C. W., Katz L. E., Seidel T. E., Considerations Regarding Gettering in Integrated Circuits, *Semiconductor Silicon 1981*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1981, p. 705.
43. Nozaki T., Concentration and Behavior of Carbon in Semiconductor Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1566 (1970).
44. Matsushita Y., Kishino S., Kanamori M., A Study of Thermal Induced Microdefects in Czochralski-Grown Silicon Crystals: Dependence on Annealing Temperature and Starting Material. — *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, L101 (1980).
45. Schimmel D. G., A Comparison of Chemical Etches for Revealing <100> Silicon Crystal Defects, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 734 (1976).
46. Bonora A. C., Silicon Wafer Process Technology: Slicing, Etching, Polishing, *Semiconductor Silicon 1977*, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1977, p. 154.
47. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F84, Part 43.
48. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F723, Part 43.
49. Thurber W. R., Mattis R. L., Liu Y. M., Resistivity Dopant Density Relationship for Silicon, Semiconductor Characterization Techniques, Electrochem. Soc., Pennington, New Jersey, 1978, p. 81.
50. Bradshaw S. E., Goorissin J., Silicon for Electronic Devices, *J. Cryst. Growth*, **48**, 514 (1980).
51. Herring R. B., Silicon Wafer Technology — State of the Art 1976. — *Solid State Technol.*, **19**, 37 (1976).
52. Semiconductor Equipment and Materials Institute (SEMI), Mountain View, California.
53. The American Society for Testing and Materials (ASTM), Committee F-1 on Electronics, Philadelphia, Pennsylvania.
54. Robbins H., Schwartz B., Chemical Etching of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 505 (1959); **107**, 108 (1960); **108**, 365 (1961); **123**, 1909 (1976).
55. Kern W., The Chemical Etching of Semiconductors, *RCA Rev.*, **39**, 278 (1978).
56. Barycka L., Teterycz H., Znamirowski Z., Sodium Hydroxide Solution Shows Selective Etching of Boron-Doped Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 345 (1979).
57. Baylies W. A., A Review of Flatness Effects in Microlithographic Technology, *Solid State Technol.*, **24**, 132 (1981).
58. Bonora A. C., Flex-Mount Polishing of Silicon Wafers, *Solid State Technol.*, **20**, 55 (1977).
59. Pearce C. W., Zaleckas V. J., A New Approach to Lattice Damage Gettering, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1436 (1979).
60. Yamamoto K., Kishino S., Matsushita Y., Lizuka T., Lifetime Improvement in Czochralski-Grown Silicon Wafers by the Use of a Two Step Annealing, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 195 (1980).
61. Katz L. E., Pearce C. W., Schmidt P. F., Neutron Activation Study of Gettering Treatment for CZ Silicon Substrates, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 620 (1981).
62. Ogino M., Usami T., Watanabe M., Microdefects Due to Oxygen Precipitates and Their Application to CMOS LSI and CCD Sensor, Electrochem. Soc. Extended Abstracts, 80—2, Abs. 435 (1980).
63. Leroy B., Plougoven C., Warpage of Silicon Wafers, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 961 (1980).
64. Schmidt R. F., Pearce C. W., A Neutron Activation Analysis Study of the Sources of Transition Group Metal Contamination in the Silicon Device Manufacturing Process, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 630 (1981).

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Слово эпитаксия состоит из двух греческих слов: «эпи» — предлога «на», «над», и «таксис», означающего «упорядочивание». Термин «эпитаксия» применяют к процессам выращивания тонких монокристаллических слоев на монокристаллических подложках. Материал подложки в процессе выращивания играет роль затравочного кристалла. Эпитаксиальный процесс отличается от выращивания монокристаллов методом Чохральского, описанного в гл. 1, тем, что рост кристалла происходит при температуре ниже температуры плавления. Большинство методов эпитаксии основано на технологии осаждения из парогазовой смеси. В молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) используется метод конденсации молекулярных пучков в вакууме. (Этим процессам отведены разд. 2.2. и 2.3.) Если материал слоя и подложки идентичен, например, кремний выращивают на кремнии, процесс называют *автоэпитаксиальным* или *гомоепитаксиальным*²⁾. Если же материал слоя и подложки различается (например, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ выращивается на GaAs), процесс называют *гетероэпитаксиальным*. Однако при гетероэпитаксии кристаллическая структура слоя и подложки должна быть сходной для обеспечения роста монокристаллического слоя.

Толчком к развитию метода эпитаксии кремния послужило требование улучшения характеристик дискретных биполярных транзисторов [1]. Эти транзисторы формировали в объеме подложки, причем удельное сопротивление подложки определяло напряжение пробоя база — коллектор. Иными словами, увеличение напряжения пробоя требовало применения материала с высоким удельным сопротивлением, что при большой толщине подложки приводило к чрезмерному увеличению сопротивления коллектора, а последнее в свою очередь вызывало увеличение

¹⁾ Pearce C. W., Western Electric, Allentown, Pennsylvania.

²⁾ Префиксы *гемо* и *авто* почти однозначны, однако употребление термина «автоэпитаксия» связано с тем, что нарастающая новая фаза не идентична по составу материалу подложки, поэтому термин «гемо» не вполне точно отражает суть явления. — *Прим. ред.*

рассеиваемой мощности и уменьшение коэффициента усиления на высоких частотах. Использование высокоомных эпитаксиальных слоев на подложках с низким удельным сопротивлением позволило решить эти проблемы. Таким же образом были решены аналогичные проблемы и при производстве биполярных интегральных схем (рис. 2.1). Подложка и эпитаксиальный слой имеют различный тип проводимости для создания изоляции n — p -переходом, а сильнолегированный диффузионный слой

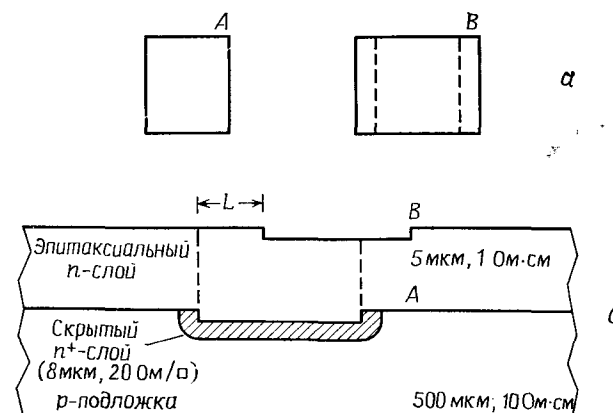


Рис. 2.1. а — топологический рисунок на поверхности подложки в виде прямоугольника А перед эпитаксией (слева) и его изменение после эпитаксии — смещение на расстояние L и искажение (справа); б — схематическое изображение поперечного сечения эпитаксиальной структуры, используемой для производства ИС.

обеспечивает низкоомный коллекторный контакт. Производство некоторых униполярных приборов, таких, как планарные полевые транзисторы, выполненных на структуре металл — окисел — полупроводник с изоляцией V-образными канавками (V-MOP), так же основано на применении эпитаксиальных слоев [2].

Эпитаксиальные структуры также используют для улучшения характеристик динамической памяти с произвольным доступом и комплементарных интегральных МОП-схем (КМОП ИС) [3].

В планарных полевых транзисторах и V-MOP-схемах профиль легирования, обеспечиваемый эпитаксиальным процессом, весьма важен для структуры прибора. Память с произвольным доступом и КМОП-схемы можно формировать и непосредственно в подложке, но некоторые схемные параметры могут быть оптимизированы только при использовании эпитаксиальных структур.

Основные преимущества эпитаксиальных слоев перед материалом подложки следующие: во-первых, применение эпитаксиальных слоев на подложке, часто содержащей один или несколько скрытых слоев, предоставляет разработчику приборов возможность изменения профиля легирования в приборной структуре в гораздо более широких пределах, чем это возможно при использовании диффузии и ионной имплантации; во-вторых, физические свойства эпитаксиальных слоев отличаются от свойств материала подложки. Например, эпитаксиальные слои обычно не содержат кислорода и углерода, чего нельзя достичь в кремнии, выращенном из расплава (см. гл. 1).

2.2. ЭПИТАКСИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Этот раздел посвящен химическим процессам, проходящим в эпитаксиальном реакторе, технологическому оборудованию процесса, а также возможностям рассматриваемого метода. Эпитаксиальное выращивание кремния из парогазовой фазы обычно проводят в реакторе, изготовленном из стеклообразного кварца, на помещенном внутри его пьедестале (подложкодержателе). Пьедестал служит для установки подложек и их нагрева во время процесса. Выращивание кремния проводится в потоке парогазовой смеси при высокой температуре. В таких условиях возможно протекание нескольких химических реакций.

2.2.1. Основы процессов массопереноса и химической кинетики

Детальное изучение процесса эпитаксии включает рассмотрение термодинамики и кинетики химических реакций, а также механизма течения газового потока в реакторе [4].

В качестве отправной точки для обсуждения механизма течения газа рассмотрим *число Рейнольдса* Re — безразмерный параметр, характеризующий режим течения газа в реакторе,

$$Re = \frac{D_r v \rho}{\mu}, \quad (2.1)$$

где D_r — диаметр реакторной трубы, v — скорость течения газа, μ — вязкость и ρ — плотность газа.

Для промышленных установок величина D_r составляет несколько сантиметров, v — несколько десятков сантиметров в секунду. Такие значения параметров свидетельствуют о ламинарном течении газа в реакторе, т. е. $Re < 2000$. Таким образом, около пьедестала и стенок реактора будет формироваться пограничный (стационарный) слой с уменьшенной скоростью те-

чения газа. Толщина этого слоя y определяется как

$$y = \left(\frac{D_r x}{Re} \right)^{1/2}, \quad (2.2)$$

где x — расстояние вдоль оси реактора.

Газ-носитель, обычно используемый при эпитаксии, — водород. При подстановке значений ρ и μ для водорода в соотношение (1) получим $Re \approx 100$. На рис. 2.2 показано, что пограничный слой образуется над пьедесталом и стенками на входе в реактор, и по мере продвижения вдоль реактора его толщина

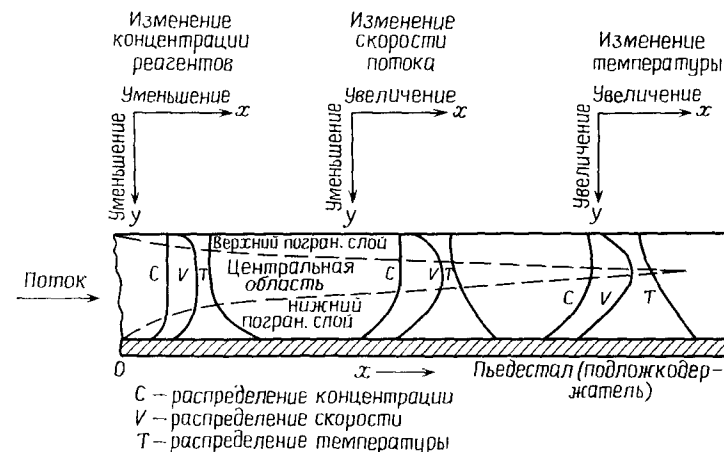


Рис. 2.2. Образование пограничного слоя в горизонтальном реакторе [4].

увеличивается вплоть до полного смыкания. Однако полное смыкание пограничного слоя происходит далеко не всегда из-за небольшой длины реакторов. Через пограничный слой исходные реагенты переносятся из газового потока к поверхности, а продукты реакции диффундируют от поверхности подложки и удаляются основным потоком газа. Потоки реагентов, направленные к поверхности подложки и от нее, являются сложной функцией нескольких переменных, таких, как температура, давление в системе, концентрация реагентов и толщина пограничного слоя. Допустим, поток определяется как

$$J = D \frac{dn}{dy}, \quad (2.3)$$

или приблизительно

$$J = \frac{(n_{\text{газ}} - n_{\text{пов}})}{y}, \quad (2.4)$$

где $n_{\text{газ}}$ и $n_{\text{пов}}$ — концентрация реагентов в газовом потоке и

вблизи поверхности соответственно; D — коэффициент диффузии реагента в газовой фазе, являющийся функцией давления и температуры; y — толщина пограничного слоя; J — поток реагентов, характеризующий количество молекул, проходящее через единицу площади за единицу времени.

При разработке эпитаксиальных реакторов и оценке параметров процесса в первую очередь должно быть учтено влияние толщины пограничного слоя на процессы массопереноса. Для достижения хорошей однородности нанесения распределение толщины пограничного слоя по длине реактора должно

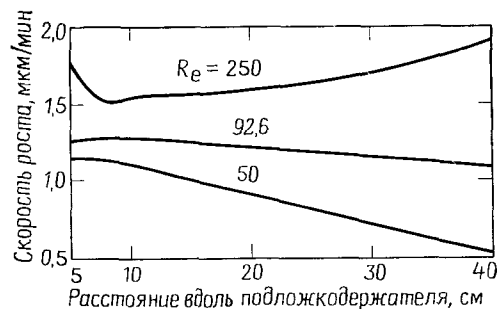


Рис. 2.3. Влияние числа Рейнольдса на однородность скорости роста [6].

быть согласовано с изменением температуры и концентрации реагентов. Рис. 2.3 показывает изменение скорости роста слоя в зависимости от числа Рейнольдса. Число Re изменяли, меняя скорость потока газа при прочих постоянных условиях. Из приведенных зависимостей следует, что величина y обратно пропорциональна скорости потока газа. Таким образом, рис. 2.3 наглядно иллюстрирует, как пограничный слой может быть изменен для достижения однородности скорости роста посредством изменения потока газа в реакторе (другими словами, Re). Приведенный анализ позволяет оценить явления массопереноса лишь в первом приближении. Строгий анализ этих явлений проведен для вертикального цилиндрического реактора [6]. Этот анализ заключается в численном решении определенных уравнений при подходящих граничных условиях. В анализ было включено исследование температурной зависимости различных параметров. Так, например, коэффициент диффузии является функцией температуры $T(D \sim T^{3/2})$. Экспериментально измеренное температурное поле в горизонтальном реакторе представлено на рис. 2.4. Большой температурный градиент осложняет ламинарное течение потока, создавая в нем турбулентные вихри. Степень этого влияния описывает отношение числа Грасгофа (Gr) к квадрату числа Рейнольдса. Число Грасгофа — это без-

размерный параметр, описывающий явление термической конвекции в движущемся потоке. Для значений отношения Gr/Re^2 , превышающих 0,5, влияние конвекции значительно и может привести к колебаниям температуры над пьедесталом.

Химическая кинетика

Для выращивания эпитаксиального кремния используются четыре кремнийсодержащих реагента. Это тетрахлорид кремния ($SiCl_4$), трихлорсилан ($SiHCl_3$), дихлорсилан (SiH_2Cl_2) и силан (SiH_4) [7]. Тетрахлорид кремния изучен лучше других и наиболее широко используется в производстве. На примере тетра-

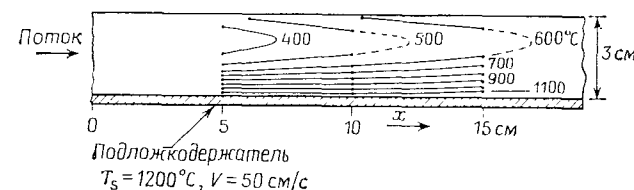
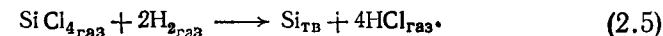


Рис. 2.4. Расположение изотерм в горизонтальном реакторе [4].

хлорида кремния рассмотрим химические процессы, протекающие в реакторе. Способ анализа, изложенный ниже, применим и к другим хлорсодержащим соединениям.

Суммарная реакция может быть классифицирована как водородное восстановление Si из $SiCl_4$:



Однако для полного понимания механизма должен быть рассмотрен ряд промежуточных и конкурирующих реакций. Отправной точкой анализа является определение констант равновесия каждой возможной реакции в системе $Si-Cl-H$, а также парциального давления каждого газа в интересующем нас температурном диапазоне. При расчете констант равновесия [8] получено 14 различных соединений, существующих в равновесии с твердым кремнием. На практике многими из них можно пренебречь, так как их парциальное давление $< 0,1$ Па. На рис. 2.5 представлено парциальное давление важнейших компонент в интересующем нас диапазоне температур. Зависимости рассчитаны для отношения $Cl/H = 0,01$, что соответствует отношению, наблюдаемому при эпитаксиальном наращивании. Отметим, что это отношение в реакторе не изменяется, так как хлор и водород не входят в растущий слой.

Следует учесть, что эпитаксиальный процесс далеко не всегда описывается равновесной реакцией. Следовательно, расчет

равновесной термодинамики не может дать полной картины, но указывает лишь на наиболее вероятные реакции. Для определения соединений, реально присутствующих в реакторе, проводили измерения с использованием ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии и рамановской спектроскопии. В среде $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ при температуре 1200°C было обнаружено четыре соединения [9]. На рис. 2.6 приведена концентрация каждой компоненты в раз-

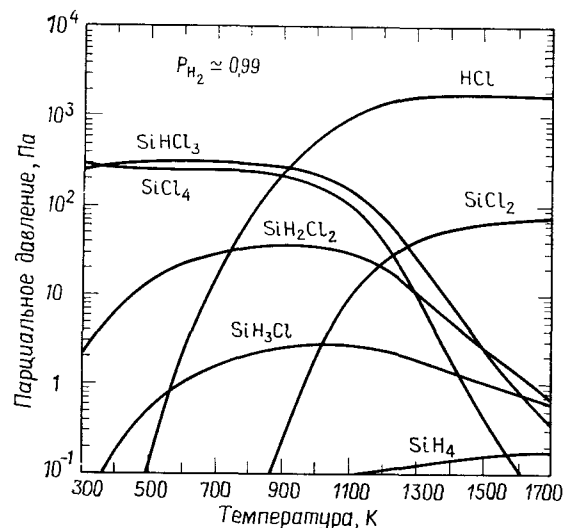
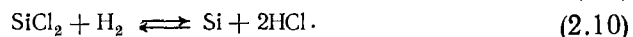
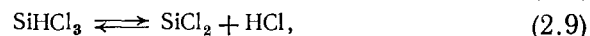
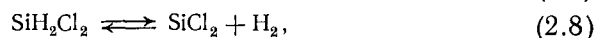
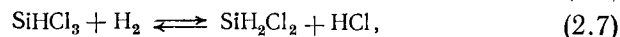
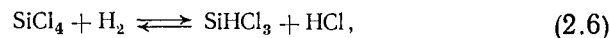


Рис. 2.5. Температурная зависимость равновесного парциального давления соединений, образующихся в газовой фазе при давлении 1 атм и отношении $\text{Cl}/\text{H}=0,01$ [8].

личных точках вдоль оси горизонтального реактора. Отметим, что при продвижении в глубь реактора концентрация SiCl_4 понижается, в то время как концентрация других трех компонент возрастает. Таким образом, можно записать реакции, протекающие в реакторе:



Эта последовательность реакций интересна с двух точек зрения. Соединения SiHCl_3 и SiH_2Cl_2 являются промежуточными в суммарной реакции. Следовательно, при использовании

этих соединений в качестве исходных процесс начинается с реакций (2.7), (2.8) или (2.9). Таким образом, процесс с использованием SiCl_4 имеет самую высокую энергию активации (1,6—1,7 эВ), которая понижается в ряду SiHCl_3 (0,8—1,0 эВ) и SiH_2Cl_2 (0,3—0,6 эВ). Все указанные реакции обратимые, и, сле-

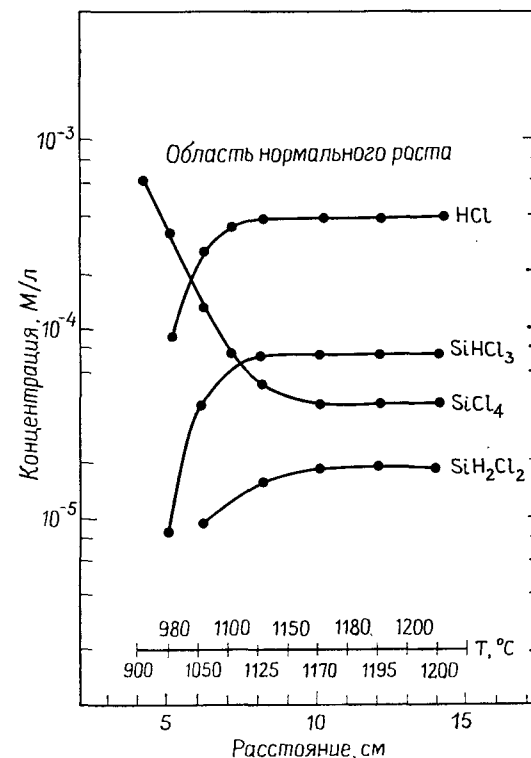


Рис. 2.6. Изменение концентрации реагентов по длине горизонтального реактора, измеренное с помощью ИК-спектроскопии в системе $\text{SiCl}_4\text{—H}_2$ [9]. ($T=1200^\circ\text{C}$, концентрация на входе в реактор $6,25 \cdot 10^{-4}$ М/л, скорость потока газа 4,4 см/с при 25°C .)

довательно, при соответствующих условиях скорость роста может стать отрицательной, т. е. начнется процесс травления. Здесь обсуждение подходит к наиболее важному вопросу о зависимости скорости роста от температуры. При высоких и низких температурах скорость роста имеет отрицательные значения (рис. 2.7).

На рис. 2.8 в координатах Аррениуса представлены зависимости скорости роста от температуры для всех кремнийсодержа-

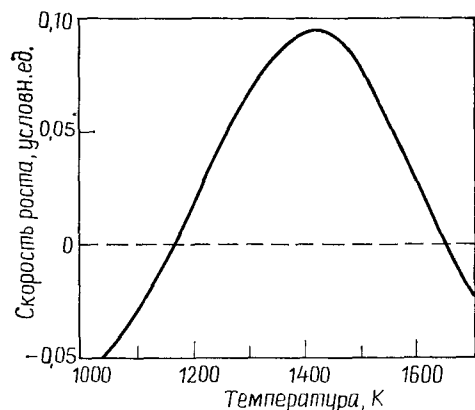


Рис. 2.7. Зависимость скорости роста от температуры при нанесении кремния химическим осаждением из парогазовой фазы [8].

щих соединений. В области *A* процесс характеризуется скоростью химической реакции или имеет кинетический контроль, т. е. одна из химических реакций является лимитирующей по скорости стадией и может быть даже обратимой. Область *B* отображает ситуацию, когда процессы массопереноса ограничивают скорость роста либо количеством подводимых к поверхности подложки реагентов, либо диффузией продуктов реакции от подложки. Процесс, скорость протекания которого ограничива-

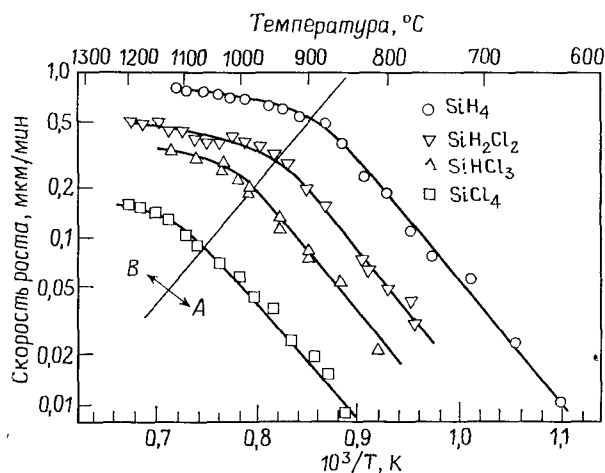


Рис. 2.8. Зависимость скорости роста от температуры для различных кремний-содержащих соединений [10].

ется массопереносом, называется *процессом с диффузионным контролем*. В этом режиме скорость роста линейно зависит от парциального давления кремнийсодержащего соединения в газе-носителе. Незначительное увеличение скорости роста с температурой в области *B* соответствует увеличению коэффициента диффузии реагентов в газовой фазе с увеличением температуры. Промышленные процессы при атмосферном давлении обычно проводятся в режиме *B* для уменьшения влияния изменения температуры.

2.2.2. Легирование и автолегирование

Изучение процесса легирования включает рассмотрение особенностей эпитаксии, например массопереноса и химических процессов [11]. Для легирования обычно используют гидриды примесных элементов. В среде водорода указанные гидриды относительно устойчивы, что согласуется с термодинамическими расчетами. Химические свойства легирующих соединений удобно рассмотреть на примере арсина как наиболее типичного представителя таких соединений. На рис. 2.9 показаны процессы,

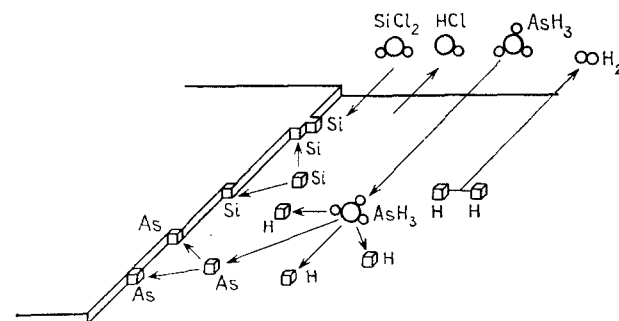
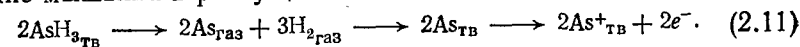


Рис. 2.9. Схематическое изображение механизма роста и легирования мышьяком эпитаксиального слоя [13].

проходящие на поверхности кремния при осаждении. Это адсорбция арсина на поверхности, диссоциация молекулы и встраивание мышьяка в растущий слой.



Существует тесная взаимосвязь между процессами роста и легирования. Во-первых, при легировании бором и мышьяком идет параллельная реакция образования их хлоридов [11, 12]. Во-вторых, скорость роста влияет на количество встраиваемой в эпитаксиальный слой примеси (рис. 2.10). При низких скоро-

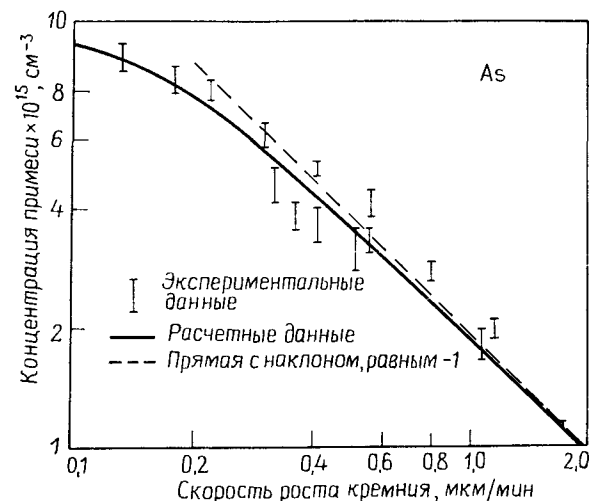


Рис. 2.10. Влияние скорости роста на концентрацию легирующей примеси (As) в эпитаксиальном слое [13].

стях роста между твердой и газообразной фазами устанавливается равновесие, недостижимое при высоких скоростях роста [13].

Кроме намеренно вводимой примеси в слой входят и неконтролируемые примеси из подложки. Это явление называется *автолегированием*. Механизм автолегирования представлен на рис. 2.11 [14]. Примеси внедряются в растущий эпитаксиальный слой за счет твердотельной диффузии через границу слой —

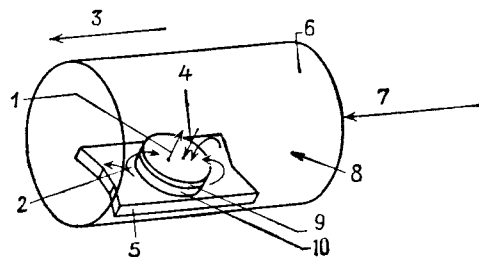


Рис. 2.11. Схематическое изображение вероятных источников примесей в горизонтальном реакторе [17].

1 — диффузия примеси из подложки; 2 — десорбция примеси с обратной и боковой поверхностей подложки; 3 — направление основного газового потока; 4 — адсорбция примеси на поверхности подложки; 5 — подложкодержатель; 6 — эпитаксиальный реактор; 7 — специально вводимая легирующая примесь; 8 — примесь, десорбирующая с других подложек и подложкодержателя; 9 — слой; 10 — подложка.

подложка, а также за счет испарения и переноса через газовую фазу. Автолегирование проявляется как увеличение ширины переходной области между слоем и подложкой (рис. 2.12). Форма профиля легирования вблизи границы раздела определяется в основном твердотельной диффузией из подложки и описывается дополнительной функцией ошибок [15], если

$$v > 2(D/t)^{1/2}, \quad (2.12)$$

где v — скорость роста, D — коэффициент диффузии примеси в кремнии, t — время нанесения.

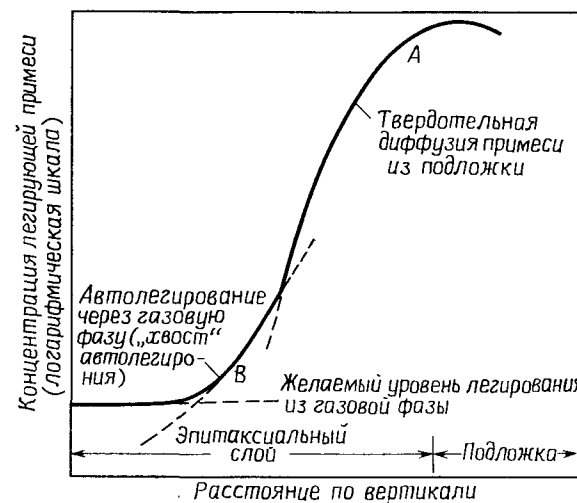


Рис. 2.12. Обобщенный профиль легирования эпитаксиального слоя [19].

Вклад твердотельной диффузии хорошо заметен. Он определяется формой кривой в области A на рис. 2.12.

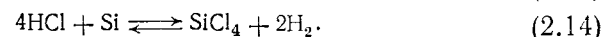
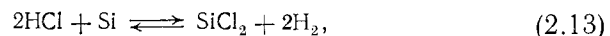
Так как скорость роста существенно превосходит скорость диффузии атомов примеси, то профиль легирования в области B в основном определяется переносом примеси через газовую фазу. Если количество испаряемой с подложки примеси превышает количество вводимой в реактор примеси, то образуется так называемый *хвост* автолегирования. Автолегирование — это явление, тесно связанное с временными параметрами процесса. Испарение примеси с поверхности компенсируется твердотельной диффузией примеси из объема подложки. Таким образом, скорость испарения с незащищенной поверхности не постоянна, а уменьшается со временем.

Когда автолегирование меньше уровня легирования эпитаксиального слоя, профиль в области B становится плоским. Раз-

мер хвоста на профиле легирования зависит от вида легирующей примеси и параметров процесса, таких, как температура и скорость роста. Автолегирование ограничивает минимальную толщину слоев, которая может быть получена управляемым легированием при его минимальном уровне. Изучению этой проблемы — одного из важнейших аспектов эпитаксиального процесса — посвящено много работ [16—21].

До настоящего момента мы рассматривали равновесные или установившиеся процессы. Если же поток легирующей примеси в реактор резко прервать, это не приведет к быстрому изменению уровня легирования [22], что указывает на большую инертность процесса легирования. Молекулярно-лучевая эпитаксия (разд. 2.3) не имеет этого недостатка.

В добавление к химической отмывке подложек непосредственно перед нанесением эпитаксиального слоя обычно проводят газофазное травление безводным HCl при температуре 1200 °C, при этом идут реакции



Для травления подложек были предложены и другие газы, такие, как HBr или SF₆ [23]. Использование HCl выгодно отличается тем, что он легко компримируемый газ. HCl вводится в основной поток водорода с концентрацией 2—3%. Скорость травления — несколько десятых микрона в минуту, а толщина травливаемого кремния для подложек без скрытого слоя достигает 5 мкм. Когда требуется сохранить низкое значение поверхностного сопротивления скрытых слоев, толщина травливаемого кремния составляет 0,1—0,3 мкм. В результате травления поверхность подложки становится достаточно чистой, свободной от естественного окисла. Однако этот процесс не может заменить предэпитаксиальной химической отмывки. Вместо травления в газовой фазе допускается проведение высокотемпературного отжига подложек в атмосфере водорода (в течение 10 мин при 1200 °C).

2.2.3. Технологическое оборудование и техника безопасности

Первоначально эпитаксиальное оборудование изготавливали сами потребители. Такое оборудование имело невысокую производительность и требовало больших затрат ручного труда. В начале семидесятых годов стало возможным создание промышленного оборудования, с помощью которого можно обрабатывать одновременно большое количество пластин при высо-

ком уровне автоматизации [24]. Современный стандартный реактор имеет массу 2000 кг и занимает площадь 2 м² или немного больше (рис. 2.13).

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с обеспечением безопасности персонала при эксплуатации эпитаксиального оборудования. В реакторах, как правило, предусмотрено достаточное количество блокировок, чтобы предотвратить возможные

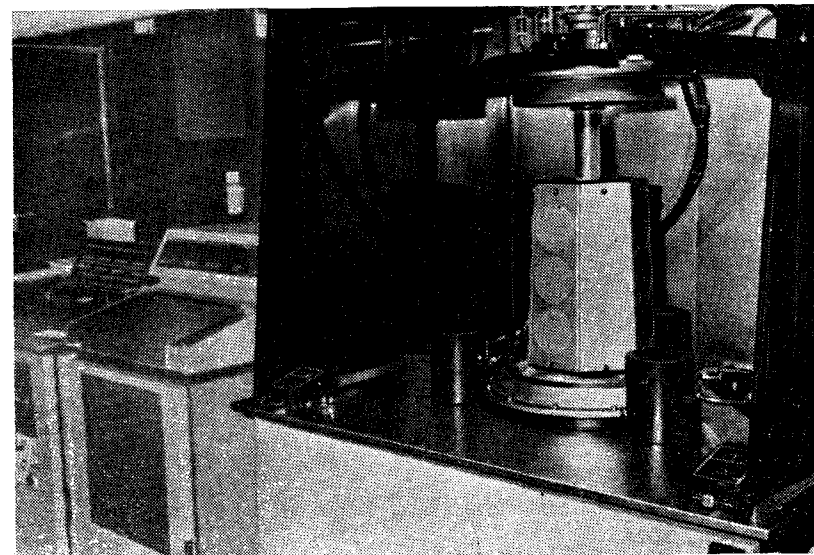


Рис. 2.13. Цилиндрический реактор с радиационным нагревом.

несчастные случаи. При обслуживании оборудования необходимо удалять и утилизировать продукты реакции и обеспечивать правильную подачу технологических газов в реактор. Некоторые возможные опасные ситуации необходимо рассмотреть подробно: взрыв или возгорание водорода, сильную коррозию при использовании HCl и, что представляет наибольшую опасность, высокую токсичность легирующих газов. Арсин, например, вызывает мгновенную смерть, если его концентрация во вдыхаемом воздухе превышает 250·10⁻⁴%. При нахождении в атмосфере с небольшим содержанием арсина (35·10⁻⁴%) воздействие его на здоровье усиливается с увеличением длительности пребывания в отравленной атмосфере. Схема устройства реакционного блока представлена на рис. 2.14. В целях защиты окружающей среды для удаления непрореагировавших газов и

продуктов реакции из потока газа-носителя используют скруббер, имеющий большую поверхность взаимодействия газов с водой.

Подложкодержатель в эпитаксиальном реакторе выполняет роль тигля в процессе выращивания кристаллов. Он обеспечивает механическое закрепление пластины и является нагревателем в случае реакторов с индукционным нагревом. Геометрическая форма или конфигурация подложкодержателя обычно

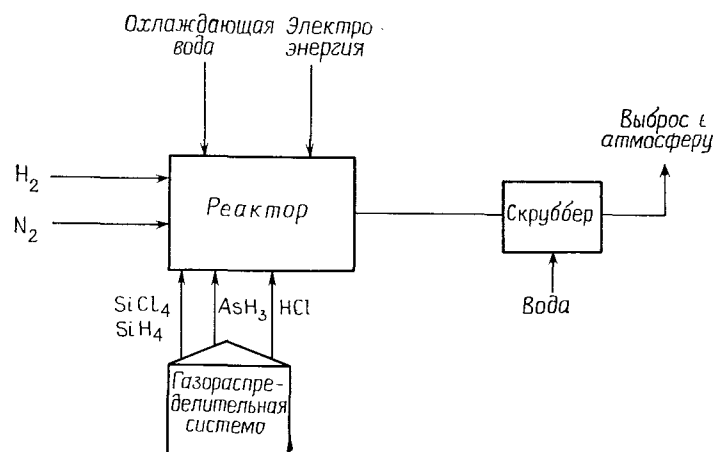


Рис. 2.14. Функциональная схема эпитаксиального реактора.

определяет название реактора. На рис. 2.15, а показаны три основных вида подложкодержателей: горизонтальный (плоский), вертикальный (дискообразный) и бочкообразный (цилиндрический); ниже они будут рассмотрены более подробно. Как и тигель, подложкодержатель должен быть механически прочным и не загрязнять реакционную среду. Кроме того, он не должен вступать в химические реакции с газами, присутствующими в реакторе. Для реакторов с индукционным нагревом требуются материалы, хорошо нагреваемые высокочастотным (ВЧ) полем. Наиболее полно всем требованиям удовлетворяет графит, и только в реакторах с радиационным нагревом используются подложкодержатели из поликристаллического кремния и кварца. Поликристалл взаимодействует с HCl, что ведет к постепенной эрозии подложкодержателя. Эрозия может быть предотвращена нанесением на поверхность поликристалла нитрида кремния из парогазовой фазы. Графитовые подложкодержатели также нуждаются в покрытии, поскольку они относительно мягкие и содержат много примесей. До нанесения покры-

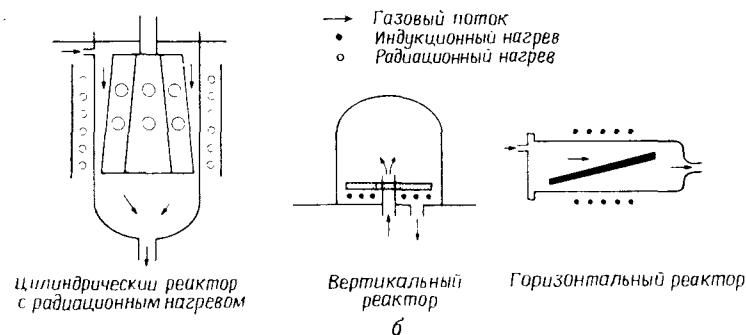
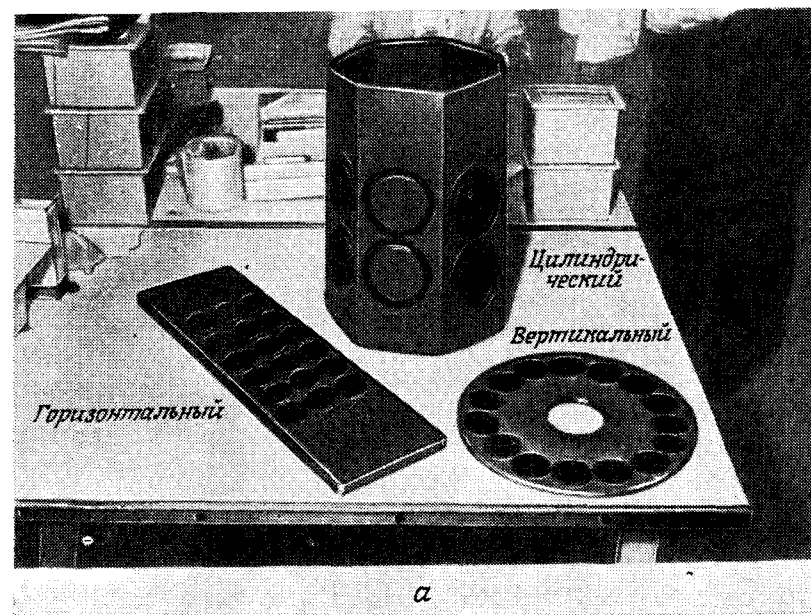


Рис. 2.15. а — три основных вида подложкодержателей; б — схематическое изображение трех типов реакторов.

тия графитовые заготовки механически обрабатывают до требуемых размеров. В качестве устойчивого покрытия используют слой карбида кремния толщиной от 50 до 500 мкм. Эти слои наносят из парогазовой фазы методом, сходным с процессом выращивания кремния.

Возможно применение и других покрытий, таких, как стеклографит и пироуглерод. Последний образует плотные углеродные

слои на графитовой заготовке при высокотемпературном пиролизе метана. Проколы и трещины в покрытиях, вызываемые многократными термоциклами и химической реакцией с металлами, попадающими на поверхность пьедестала при загрузке подложек с помощью пинцета, составляют основную проблему при эксплуатации подложкодержателей. Нарушение герметичности покрытия вызывает утечку примесей из объема пьедестала [25], загрязнение эпитаксиальных слоев и увеличение их дефектности.

Другая проблема — это неоднородность температуры, обусловленная неоднородностью свойств графита или покрытия, приводящая к изменению скорости роста и уровня легирования эпитаксиального слоя. Реакционную трубу или колпак изготавливают из кварца. Требования к чистоте или прозрачности кварца определяются видом используемого реактора.

В большинстве реакторов реакционная труба во время процесса относительно холодна. Такие реакторы называют реакторами с «холодной стенкой». Принудительное воздушное охлаждение хорошо отводит излишнее тепло. Индуктор и другие металлические части изготавливают водоохлаждаемыми. Некоторые реакторы с «холодной стенкой» имеют дополнительную наружную трубу, позволяющую охлаждать реакционную трубу с помощью воды. При проведении процесса нанесения поликристаллического кремния из газовой фазы в реакторе с горячей стенкой реакционная труба покрывается кремнием.

При индукционном нагреве энергию для проведения реакции подают за счет нагревания подложкодержателя. Затем энергия передается подложке посредством теплопроводности и излучения. Так как кремний при комнатной температуре не нагревается на частотах менее 50 МГц, то используют косвенный нагрев машинным генератором частотой 10 кГц или самовозбуждающимся ВЧ-генератором частотой 500 кГц. В последнем случае выходная мощность достигает 100 кВт, что позволяет осуществлять нагрев в больших реакторах. Водоохлаждаемый индуктор для обеспечения лучшей электрической связи помещают как можно ближе к подложкодержателю. Индуктор может быть расположен внутри и снаружи реакционной колбы в зависимости от конструкции реактора. Новый способ подвода энергии в реакционный объем — радиационный нагрев — обеспечивает лучшую однородность температуры по подложкам, чем индукционный [24]. Энергия в этом случае излучается набором кварцевых галогенных ламп. В большинстве случаев управление процессом заключается в поддержании газовых потоков и температуры на заданном уровне. В современном оборудовании технологический цикл управляется в основном микропроцессором, а оператор только выполняет операции по загрузке и выгрузке

подложек. Датчики контролируют температуру, а микропроцессор регулирует ее по мере необходимости.

В реакторах с ВЧ-нагревом в качестве датчика температуры используется оптический пирометр, наведенный на подложку внутри реактора. Так как температура измеряется через кварцевую реакционную трубу, пирометр измеряет оптически эквивалентную температуру, которая обычно на 50—100 °С ниже фактической температуры, характерной для излучательной способности кремния. Это кажущееся понижение температуры должно быть учтено при исследовании температурных зависимостей процесса. Реакторы с радиационным нагревом имеют температурно-чувствительные элементы внутри реакционной камеры. Газовые потоки могут быть измерены с использованием ротаметров или измерителей потока массы. С помощью ротаметров определяют расход газа по положению стального или сапфирового шарика в конической стеклянной трубке, что требует их тщательной калибровки. Калибровка производится с учетом вязкости газа, давления, температуры и молекулярного веса. Измерители потока массы обеспечивают большую точность измерений. Принцип их действия основан на сравнении теплостойкости движущегося и неподвижного газа. Измерение проводят с помощью соленоидов или термопар. Управление включением и выключением подачи газов осуществляют пневматическими клапанами. Такие клапаны предотвращают возможность взрыва от искры при наличии утечки водорода.

Широкое распространение нашли три основных вида реакторов — горизонтальные, вертикальные и цилиндрические (рис. 2.15, б). Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки [24]. В горизонтальном реакторе можно одновременно обрабатывать большое количество пластин, однако достижение однородности параметров слоя на всей длине подложкодержателя затруднено. Вертикальный реактор обеспечивает высокую степень однородности нанесения, но сложность конструкции затрудняет его использование. Цилиндрический реактор с радиационным нагревом также обеспечивает однородность нанесения, но не может быть использован для длительной работы при температуре выше 1200 °С.

Обычный процесс для любой конфигурации реактора включает несколько стадий. Вначале реактор продувают газом-носителем (водородом) для очистки реактора от воздуха. Затем пьедестал нагревают до рабочей температуры. После установления термического равновесия (в течение 5 мин) проводят газофазное травление в среде $\text{HCl} + \text{H}_2$ при 1150—1200 °С. Затем пьедестал охлаждают до температуры наращивания. Продолжительность охлаждения определяется временем, необходимым для стабилизации температуры и удаления HCl из объема реактора.

На следующей стадии в реактор подают кремнийсодержащее и легирующее соединения с концентрациями, обеспечивающими скорость роста 0,2—3,0 мкм/мин и требуемый уровень удельного сопротивления. По окончании роста прекращают подачу кремнийсодержащего и легирующего соединений, снижают температуру. Когда пьедестал остынет до комнатной температуры, водород из реактора выдувается азотом для обеспечения безопасности при вскрытии реактора. В зависимости от диаметра подложек и типа реактора одновременно обрабатывают 10—30 подложек. Средняя производительность при длительности процесса ~1 ч составляет 20 подложек в час.

2.2.4. Выбор оптимальной технологии

Эпитаксиальные слои редко получают с концентрацией примеси выше 10^{17} см⁻³. Слои с такой концентрацией используются в биполярной технологии [26] при изготовлении транзисторов с эпитаксиальной базой.

В работах [27, 28] показана техническая возможность легирования эпитаксиальных слоев фосфором до более высоких концентраций, близких к пределу растворимости.

Наиболее широкое применение находят слои с концентрацией примеси от 10^{14} до 10^{17} см⁻³. Высокоомные слои с концентрацией примеси 10^{12} — 10^{14} см⁻³ используются для специальных видов высоковольтных и выпрямительных приборов [18, 20]. Для получения высокоомных слоев необходимы очень чистый реактор и кремнийсодержащее соединение с малым содержанием примеси. Кремнийсодержащие соединения с содержанием примеси менее 10^{13} см⁻³ в настоящее время доступны для использования. Автолегирование с обратной стороны зачастую устраняется маскированием этой стороны слоем окисла или нитрида кремния. Для маскирования обратной стороны непосредственно во время процесса эпитаксии в реакторе с ВЧ-нагревом может быть использован пьедестал с предварительно нанесенным поликристаллом кремния. Этот слой во время отжига в атмосфере HCl или SiCl₄(SiH₂Cl₂) перейдет на обратную сторону подложки. Нижний теоретический предел легирования кремния $1,45 \cdot 10^{10}$ см⁻³ соответствует собственной проводимости кремния при 23 °С. Обычно получаемая однородность удельного сопротивления по диаметру пластины составляет $\pm 10\%$, а в некоторых случаях возможно получить и $\pm 5\%$. Изменение этого параметра, получаемого по всем пластинам в ходе одного процесса и от процесса к процессу, оставляет не более 20% и зависит от вида реактора и типа процесса.

Максимально возможная толщина эпитаксиального слоя определяется прирастанием боковых поверхностей подложки к

подложкодержателю, что существенно затрудняет отделение подложек при разгрузке и приводит к их разрушению. Однако для изготовления некоторых силовых приборов изготавливаются эпитаксиальные структуры толщиной в несколько сотен микрон, что примерно соответствует предельно возможной толщине. Как указано выше, получение тонких слоев затрудняется автолегированием, однако в настоящее время выращивают слои толщиной 0,5 мкм [29]. Освоено производство слоев с однородностью $\pm 5\%$ и воспроизводимостью от процесса к процессу $\pm 5\%$ и лучше.

Как и в случае выращивания монокристаллов, выбор вида легирующей примеси ограничен. Для легирования слоев *p*-типа используют бор, а для легирования слоев *n*-типа — мышьяк или фосфор. Оригинальный метод введения легирующей примеси в реактор [30] заключается в смешивании жидких при комнатной температуре галогенидов (BCl₃ или PCl₃) легирующих элементов с жидкими кремнийсодержащими соединениями (SiCl₄ или SiHCl₃). Во время роста эпитаксиального слоя оба соединения, находящиеся в растворе, независимо испаряются в барботере. Но такой метод не вполне удобен. Так, для изменения уровня легирования необходимо сливать содержимое барботера и заливать новую смесь.

Лучшие результаты дало использование гидридов легирующих элементов (PH₃, B₂H₆ или AsH₃). При комнатной температуре это газы, и поставляются они в баллонах под давлением. Так как требуемая концентрация примеси в реакторе составляет $\sim 10^{-7}\%$, то легирующие гидриды поступают разбавленными до концентрации (2—20) $10^{-3}\%$ в водороде. Для контроля потока легирующей примеси используется система из трех расходомеров [10]. Этот способ позволяет расширить диапазон изменения легирования на три порядка, в то время как использование одного расходомера обеспечивает изменение легирования в пределах одного порядка. В особенностях легирования с помощью арсина и фосфина существуют небольшие отличия, однако большинство потребителей предпочитает арсин.

Выбор кремнийсодержащего соединения основывается на нескольких предпосылках. В табл. 2.1 указаны диапазоны скорости и температуры роста [24] для различных кремнийсодержащих соединений. Силан (SiH₄) обычно выбирают, когда необходимо уменьшить автолегирование бором и его диффузию из подложки с помощью уменьшения температуры роста (автолегирование мышьяком с уменьшением температуры увеличивается). Силан при высоких температурах склонен к газофазному разложению (формированию кремниевых частиц в газовом объеме около подложки), что ведет к ухудшению качества эпитаксиальных слоев. Газофазное разложение может быть подавлено

Таблица 2.1. Эпитаксиальный рост кремния в атмосфере водорода

Источник кремния	Диапазон скорости роста, мкм/мин	Диапазон температуры, °C	Требуемый уровень концентрации окислителя, 10 ⁻⁴ %
SiCl ₄	0,4—1,5	1150—1250	5—10
SiHCl ₃	0,4—2,0	1100—1200	5—10
SiH ₂ Cl ₂	0,4—3,0	1050—1150	<5
SiH ₄	0,2—0,3	950—1050	<2

но [7] добавлением HCl. Другой недостаток силана — быстрое загрязнение стенок реакционной камеры, требующее частой чистки. Кроме того, силан самовоспламеняется при концентрации более 2%.

Дихлорсилан широко используется для различных целей. Он позволяет получать высокие скорости роста при относительно низкой температуре. Хотя SiH₂Cl₂ жидкий при комнатной температуре, он имеет высокое давление насыщенного пара (>1 атм) и может подаваться в реактор прямо из баллона. Барботер в этом случае не нужен. Как отмечено в гл. 1, трихлорсилан применяется для получения поликристаллического кремния. Он не дает каких-либо существенных преимуществ перед тетрахлоридом кремния и редко используется для эпитаксии из парогазовой фазы. SiCl₄ — наименее химически активное и наиболее широко используемое соединение из всех кремнийсодержащих соединений. Это жидкость при комнатной температуре, и вследствие низкого давления паров для активизации испарения требуется применение барботера. Высокая температура роста, необходимая для тетрахлорида кремния, делает его нечувствительным к высокому содержанию окислителей в газеносителе и уменьшает количество вызываемых ими дефектов.

Обычно эпитаксиальный реактор работает в диапазоне температур 900—1250 °C. Правильный выбор температуры процесса, расхода газа-носителя и скорости роста является сложной задачей. Ее решение обеспечивает требуемый уровень однородности толщины и удельного сопротивления слоя, уровня дефектности, смещения топологического изображения и искажения рисунка. В настоящей главе анализируются закономерности процесса, но не поясняется, как достичь всех поставленных целей, многие из которых противоречивы. Например, повышение температуры для уменьшения смещения топологического рисунка (см. разд. 2.2.5) увеличивает автолегирование. Систематическое приближение к разрабатываемому процессу с использованием факторного планирования эксперимента позволит определить оптимальные параметры проведения процесса (до шести пара-

метров, включая температуру) [29, 32]. После проведения факторного эксперимента для определения наилучших условий работы может быть корректно выбрано кремнийсодержащее соединение. Существует постоянно корректируемая программа для моделирования эпитаксиального процесса [23]. (Машинное моделирование подробно рассматривается в гл. 10). Такая программа — хороший помощник в факторном планировании экс-

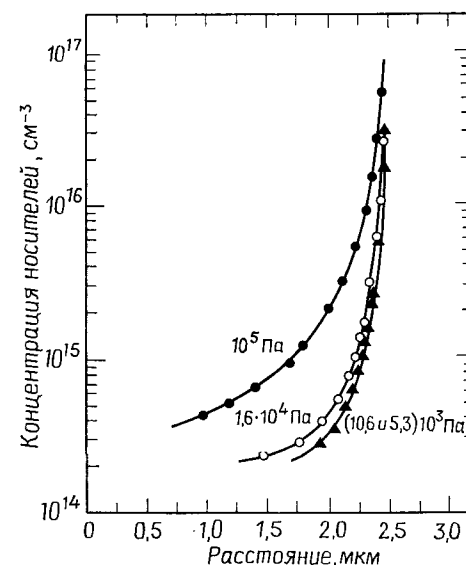


Рис. 2.16. Профили легирования, получаемые на подложках, легированных мышьяком, при различном давлении в реакторе [34]. (SiH₂Cl₂; 1080 °C, 0,3 мкм/мин, n⁺-подложка с концентрацией мышьяка 10¹⁹.)

перимента при отработке процесса эпитаксии из парогазовой фазы.

Исторически сложилось, что эпитаксия из парогазовой фазы была разработана для атмосферного давления (10⁵ Па). Однако использование рабочего давления в диапазоне (6,5—13) × 10³ Па позволило достичь некоторых преимуществ [33, 34]. Во-первых, стали существенно слабее эффекты бокового и вертикального автолегирования (рис. 2.16). Во-вторых, основательно уменьшилось смещение топологического рельефа [34].

Перед эпитаксией, как и перед окислением и диффузией, поверхность подложки необходимо тщательно отмыть. Должны быть изъятые все органические и металлические загрязнения [35]. Твердые частицы удаляют с использованием ультразвуковой отмычки, обработкой кистями с водой или гидродинами-

ческой мойкой. С чистыми пластинами необходимо обращаться осторожно, не допуская загрязнения, особенно пылинками. Для предотвращения загрязнения всю реакционную камеру или загрузочную зону помещают в чистую комнату. Вторым методом заключается в закрытии зоны загрузки чехлом и подаче в чехол потока очищенного воздуха.

2.2.5. Скрытые слои

При изготовлении биполярных интегральных схем для создания изоляции p — n -переходом, а также для формирования коллекторных, эмиттерных и базовых областей широко используются процессы диффузии и ионной имплантации (рис. 2.1). Диффузионные слои, сформированные на поверхности подложки до проведения процесса эпитаксии с использованием литографии, окисления, диффузии или ионной имплантации, называют *скрытыми слоями*. Наличие скрытого слоя существенно осложняет проведение эпитаксии, поскольку вызывает такие явления, как вертикальное и боковое автолегирование, повышенное дефектообразование, смещение и искажение топологического рисунка.

После проведения диффузии по периметру области скрытого слоя на поверхности подложки образуется ступенька высотой 50—100 нм («А» на рис. 2.1, а слева). При последующем процессе фотолитографии фотошаблон должен быть точно совмещен с рисунком скрытого слоя. Однако в

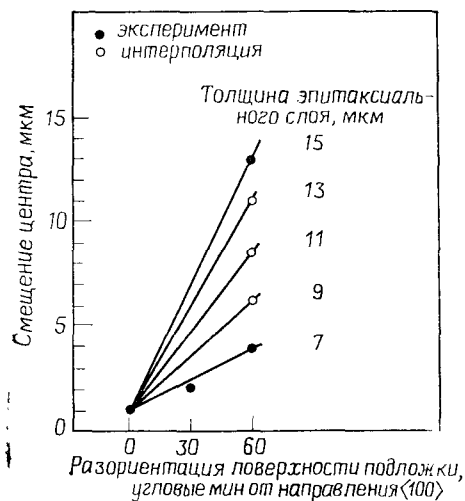


Рис. 2.17. Смещение топологического рисунка для подложек с ориентацией (100) в зависимости от величины разориентации [37].

процессе выращивания топологический рисунок смещается (рис. 2.1, б), поэтому при фотолитографии указанное смещение («L» на рис. 2.1, б) должно быть скомпенсировано. Другое явление, хотя и связанное с описанным ранее, состоит в искажении или размытии топологического рисунка. Рис. 2.1, а (справа) иллюстрирует природу этого явления. Топологический рисунок в эпитаксиальном слое смещается и искажается по отношению к конфигурации скрытого слоя в исходной подложке. Это накладывает ограничения на проектирование схем с высокой плотностью

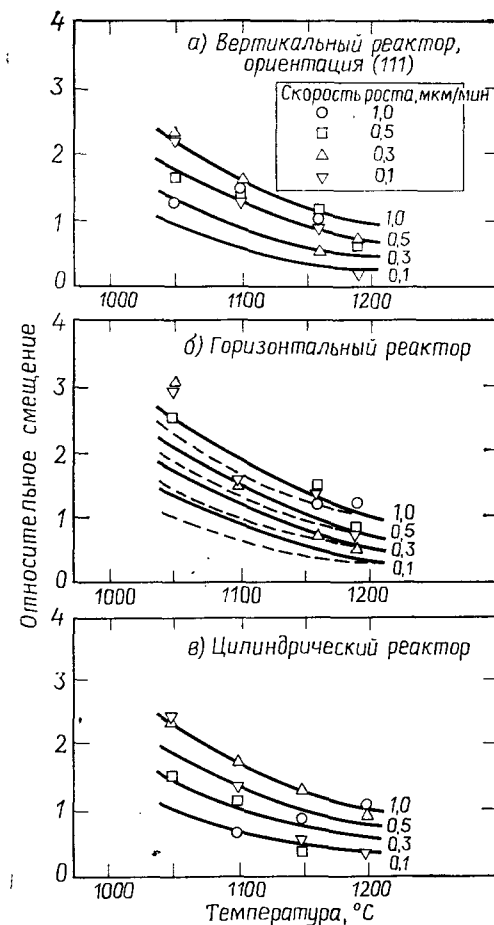


Рис. 2.18. Зависимость смещения топологического рисунка для различных видов реакторов от температуры и скорости роста [38].

компоновки элементов. Искражение топологического рисунка является сложной функцией ориентации поверхности подложки, скорости роста, температуры и вида используемого в процессе выращивания кремнийсодержащего соединения [36].

Ориентация поверхности подложек оказывает влияние и на смещение рельефа [37]. Так, эпитаксиальный рост происходит не за счет образования новых зародышей (т. е. не по нормали к поверхности), а за счет присоединения атомов к микроступням, другими словами, посредством движения микроступеней. Это приводит к смещению макроступеней, образующих топологиче-

ский рисунок. В настоящее время используются подложки с разориентацией поверхности от плоскости $\langle 111 \rangle$ на $2-5^\circ$ к ближайшему направлению $\langle 110 \rangle$, а также с точной ориентацией $\langle 100 \rangle$. На рис. 2.17 приведена зависимость смещения топологии рисунка от толщины эпитаксиального слоя для подложек с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Как показано на рис. 2.18, смещение не за-

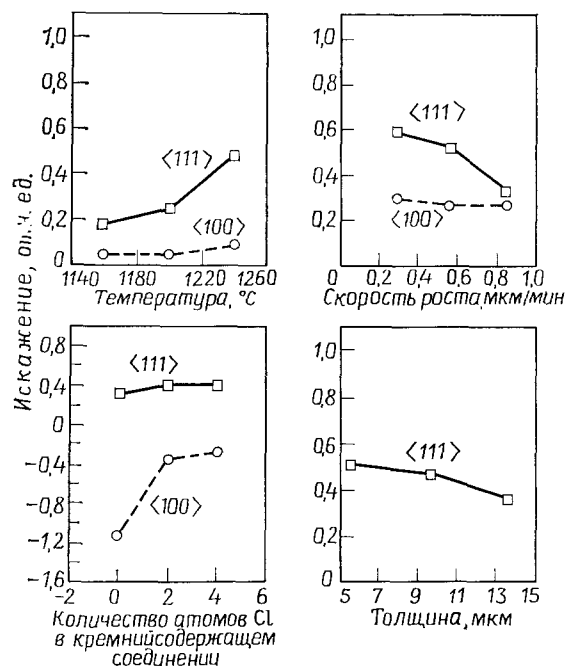


Рис. 2.19. Влияние различных параметров на искажение топологического рисунка [36].

висит от конструкции реактора [38], а возрастает с увеличением скорости роста и уменьшением температуры процесса. Величина смещения примерно одинакова для ориентаций $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Приведенные данные относятся к эпитаксии при атмосферном давлении. С понижением давления в реакторе смещение уменьшается [34]. Искажение топологического рисунка, как правило, имеет зависимости противоположного характера по отношению к смещению (рис. 2.19). Например, при повышении температуры роста смещение уменьшается, а искажение рельефа увеличивается и в большей степени зависит от ориентации.

Подробное объяснение влияния всех параметров на смещение топографического рисунка не представляется возможным,

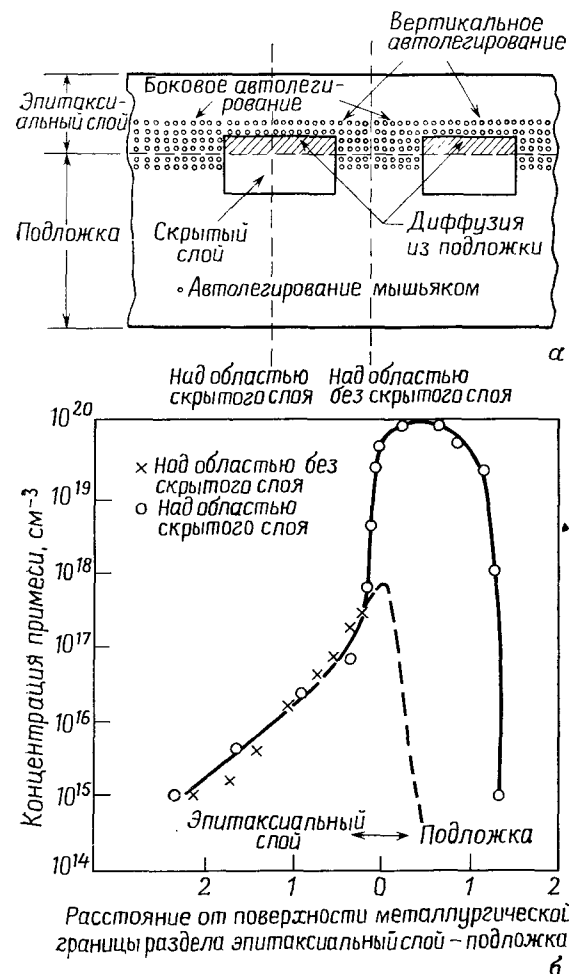


Рис. 2.20. Эффект бокового автолегирования: а — сечение эпитаксиальной структуры, показывающее взаимное расположение локальных скрытых слоев и областей с боковым автолегированием; б — профиль легирования над областью скрытого слоя и над областью без скрытого слоя [16].

однако суть состоит в следующем. Поверхностные ступени (рис. 2.9) ограничены несколькими кристаллографическими плоскостями, которые имеют различную скорость роста. Анизотропия скорости роста увеличивается при понижении температуры, как это происходит со смещением топологического рельефа. Аналогично обстоит дело с зависимостью анизотропии скорости роста и смещения от концентрации кремнийсодержащего

соединения в парогазовой смеси. С повышением скорости роста анизотропия увеличивается. Влияние давления и вида кремнийсодержащего соединения на смещение не столь ясно, но, очевидно, имеет сходный характер. Уменьшение концентрации HCl в реакторе приводит к уменьшению смещения и искажения топографического рельефа. Снижение давления в процессе облегчает эвакуацию HCl из пограничного слоя.

Анализ автолегирования, приведенный в разд. 2.2.2, может быть использован для описания вертикального автолегирования над скрытым диффузионным слоем. Однако в структурах со скрытыми слоями может наблюдаться и боковое автолегирование (рис. 2.20, а). Этот процесс заключается в переносе легирующей примеси из локальной диффузионной области на прилегающую к ней поверхность подложки и встраивании этой примеси в растущий эпитаксиальный слой. На рис. 2.20, б приведены профили легирования над областью скрытого слоя и над областью без скрытого слоя. Профиль распределения примеси над областью без скрытого слоя определяется исключительно автолегированием через газовую фазу. Увеличение концентрации примеси над этой областью приводит к уменьшению пробивных напряжений изолирующих $p-n$ -переходов, увеличению вероятности электрического замыкания соседних приборов [16, 19]. Максимальная концентрация в профиле распределения примеси над нелегированной областью есть функция поверхностной концентрации в скрытом слое и параметров процесса эпитаксиального наращивания, таких, как время предэпитаксиального травления, температура и скорость роста, используемое кремнийсодержащее соединение.

2.2.6. Эпитаксиальные дефекты

Как правило, плотность кристаллических дефектов в эпитаксиальном слое выше, чем в подложке [39, 40]. В то же время качество структуры слоя зависит от качества подложки и параметров эпитаксиального процесса. Дефекты, прорастающие с подложки, могут быть связаны со свойствами материала подложки и с обработкой поверхности пластин. На рис. 2.21, а приведена линейная дислокация, проросшая в эпитаксиальный слой (1). Эпитаксиальные дефекты упаковки зарождаются на примесных преципитатах [41, 42], описываемых как поверхностные дефекты (2).

Во время роста эпитаксиального слоя образуются также линии скольжения и примесные преципитаты, вызываемые загрязнением (3). Линии скольжения, расположенные вдоль плоскостей {111}, возникают в результате релаксации механических напряжений. Образование линии скольжения сопровождается дви-

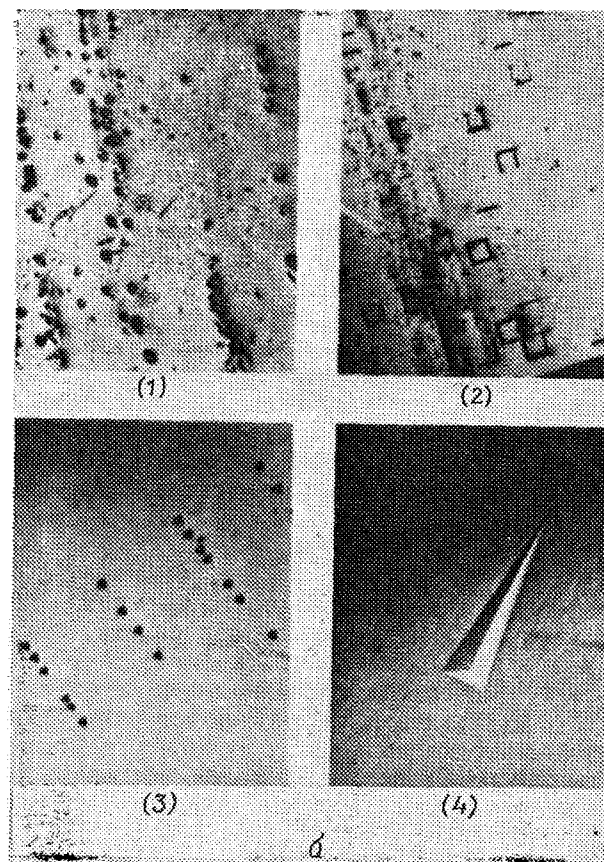
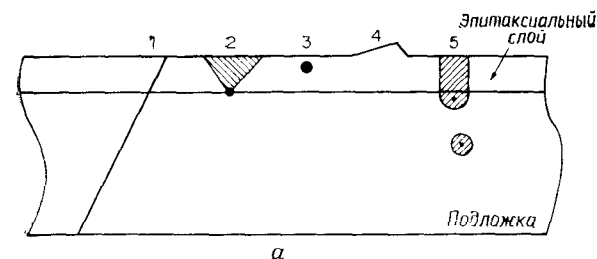


Рис. 2.21. Различные виды дефектов, встречающихся в эпитаксиальных слоях. а — схематическое изображение линейных (краевых) дислокаций, первоначально присутствовавших в подложке и проросших затем в эпитаксиальный слой (1); эпитаксиальных дефектов упаковки, зародившихся на примесных преципитатах на поверхности подложки (2); примесных преципитатов, возникших во время роста эпитаксиального слоя (3); бугорков (4); дефектов упаковки, образовавшихся в объеме подложки и пересекающих ее поверхность, которые проросли в эпитаксиальный слой (5); б — фотографии дефектов в реальных подложках: дислокации, выявленные при обработке в травителе Секко как круглые ямки травления в области линии скольжения на подложке с ориентацией (100) (1); эпитаксиальные дефекты упаковки на подложке с ориентацией (100) (2); дислокации, выявленные при обработке в травителе Сиртла на подложке с ориентацией (111) (3); бугорок на подложке с ориентацией, близкой (111), видимый без травления (4).

жением дислокаций. Загрязнение подложки и слоя десорбцией примеси с пьедестала и при использовании пинцета приводит к формированию преципитатов, вызывающих зарождение дефектов при последующих процессах [43]. Трипирамиды, бугорки и другие ростовые образования [рис. 2.21, а (4)] могут быть связаны с условиями проведения процесса [44] или с исходным состоянием поверхности подложки. На рис. 2.21, а (5) показаны дефекты, образующиеся перед эпитаксией (окислительные дефекты упаковки), например во время формирования скрытого слоя. Эти дефекты в свою очередь могут вызывать дефекты в эпитаксиальном слое. Дефекты, связанные с качеством подготовки поверхности подложки, приведены на рис. 2.21, б. Количество дефектов в эпитаксиальном слое определяется чистотой и качеством подготовки поверхности подложек, скоростью и температурой роста [45]. Например, при снижении температуры роста незначительные нарушения на поверхности подложки являются местами преимущественного зарождения дефектов упаковки и пирамид. Увеличение скорости роста, как будет показано в следующем разделе, усложняет задачу получения бездефектных слоев.

В реакторах с ВЧ-нагревом в подложке существует температурный градиент, направленный по нормали к поверхности. Пластическая деформация подложек, происходящая во время эпитаксии благодаря наличию этого градиента, протекает следующим образом. Тепловой поток от пьедестала через подложку равен потоку излучения с поверхности подложки:

$$EkT^4 = \frac{KdT}{dx}, \quad (2.15)$$

где K — коэффициент теплопроводности кремния, dT/dx — температурный градиент в направлении, перпендикулярном поверхности, E — излучающая способность кремния, k — коэффициент излучения, T — температура поверхности подложки. Перепад температуры между лицевой и обратной поверхностями подложки приводит лишь к ее небольшому изгибу, т. е. подъему краев подложки над подложкодержателем, что вызывает ухудшение теплового контакта и, как следствие, падение температуры краев подложки. Последнее в свою очередь ведет к дальнейшему увеличению прогиба. Радиальный температурный градиент приводит к напряжениям, достаточным для формирования дислокаций в подложке (см. раздел, посвященный термическим напряжениям в гл. 1). Изменение направления теплового потока при радиационном нагреве уменьшает образование линий скольжения [25].

Другой класс эпитаксиальных дефектов — это дислокации несоответствия, возникающие из-за изменения параметра ре-

шетки подложки при легировании кремния до больших концентраций [47]. Образующиеся между подложкой и слоем напряжения релаксируются с образованием дислокаций.

2.2.7. Анализ механизма роста на микроуровне

Рассмотрение процессов роста из парогазовой фазы завершим анализом условий, обеспечивающих рост монокристаллических слоев, и обсуждением механизма роста [48]¹⁾. На рис. 2.22 приведена зависимость максимально возможной скорости роста, обеспечивающей монокристаллический рост при атмосферном давлении, от температуры. Энергия активации, по-

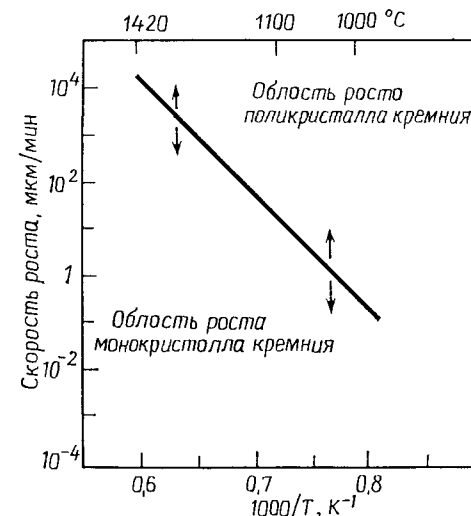


Рис. 2.22. Зависимость максимально возможной скорости роста, обеспечивающей монокристаллический растущий кремниевый слой, от температуры процесса [48].

лученная для этой зависимости, составляет 5 эВ, что соответствует энергии активации процесса самодиффузии кремния. Физическая суть такого соответствия заключается в том, что после химической реакции и адсорбции на поверхности атомы кремния мигрируют по поверхности к наиболее кристаллографически благоприятному месту, где они смогут встроиться в решетку

¹⁾ Необходимо также иметь в виду возможность протекания роста автоэпитаксиального слоя кремния по механизму пар — жидкость — кристалл с образованием жидкой фазы в системе Si—O — элемент (см. работу [2] из списка дополнительной литературы к предисловию редактора перевода). — Прим. ред.

(рис. 2.9). При больших скоростях роста уменьшение времени поверхностной миграции приводит к росту поликристалла. Наиболее благоприятные места для встраивания атомов в кристаллическую решетку расположены на боковой поверхности атомарных ростовых ступеней. Таким образом, рост осуществляется не в вертикальном, а в горизонтальном направлении. Это явление объясняет изменение скорости роста при смене ориентации поверхности зависимостью плотности и подвижности ступеней от ориентации [44]. Адсорбированный атом кремния при встраивании в кристаллическую решетку вынужден конкурировать с атомами легирующей примеси, водорода, хлора и посторонних примесей. Концентрация легирующих атомов обычно достаточно мала, и ею можно пренебречь, но такая примесь, как углерод, присутствующая на поверхности исходной подложки, ведет себя как кремний, встраиваясь в решетку. Она может инициировать зарождение дефектов упаковки и трипиримид. Предложенный механизм роста объясняет явления, рассмотренные при изучении смещения и размытия топологического рисунка, а также подтверждает необходимость разориентации подложек от плоскости (111). При выращивании эпитаксиальных слоев на подложках с точной ориентацией (111) на поверхности слоя образуется мелкая сыпь, или бугорки.

2.3. МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВАЯ ЭПИТАКСИЯ

В молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) используется не химическое осаждение из парогазовой фазы, а конденсация молекулярных пучков в вакууме. Хотя этот метод был известен с начала 60-х годов, только в последнее время была основательно изучена возможность его применения для технологии производства кремниевых приборов [49]. МЛЭ до сих пор не использовали по двум причинам: качество эпитаксиальных структур не удовлетворяло требованиям современной технологии и отсутствовало необходимое промышленное оборудование. Рассматриваемый метод имеет некоторые преимущества по сравнению с эпитаксией из парогазовой фазы [49]. Основное преимущество заключается в низкой температуре процесса. Снижение температуры процесса уменьшает диффузию примеси из подложки и автолегирование, снимает ограничения, существующие при изготовлении тонких слоев методом эпитаксии из парогазовой фазы. Другое преимущество МЛЭ состоит в высокой точности управления уровнем легирования. Поскольку легирование при использовании данного метода является безынерционным в отличие от эпитаксии из газовой фазы, появляется возможность получать сложные профили легирования.

В настоящее время применение метода МЛЭ в производстве ИС невозможно, однако его можно использовать в производстве высокочастотных и оптоэлектронных приборов. Например, вольт-фарадные характеристики диода с однородным легированием *n*- и *p*-образцов (при обратном смещении) нелинейны. Варакторы, используемые для частотной модуляции, предоставляют широкие возможности, если будут иметь линейную зависимость емкости от приложенного напряжения. Такие линейные вольт-фарадные характеристики становятся достижимыми при использовании профилей легирования, легко получаемых с применением МЛЭ.

2.3.1. Описание процесса

В отличие от эпитаксии из парогазовой фазы МЛЭ не осложнена явлениями переноса в пограничном слое и химическими реакциями. Сущность процесса состоит в испарении кремния и одной или нескольких легирующих примесей (рис. 2.23). Испаренное вещество с относительно высокой скоростью переносится в условиях вакуума на подложку. Низкое давление паров кремния и легирующей примеси гарантирует их конденсацию на относительно холодной подложке. Обычно МЛЭ кремния проводят в сверхвысоком вакууме при давлении $1,33 \cdot 10^{-6}$ — $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па, когда длина свободного пробега атомов [50, 51] определяется как

$$L = 5 \cdot 10^{-3} / p, \quad (2.16)$$

где L — длина свободного пробега (см) и p — давление в системе (мм рт. ст.). При давлении 10^{-9} мм рт. ст. значение L равно $5 \cdot 10^6$ см. Поскольку в сверхвысоком вакууме столкновения между атомами маловероятны, скорость переноса определяется в большей степени термической энергией, чем диффузионными процессами, поэтому процессом наращивания и его однородностью можно управлять путем изменения параметров источника

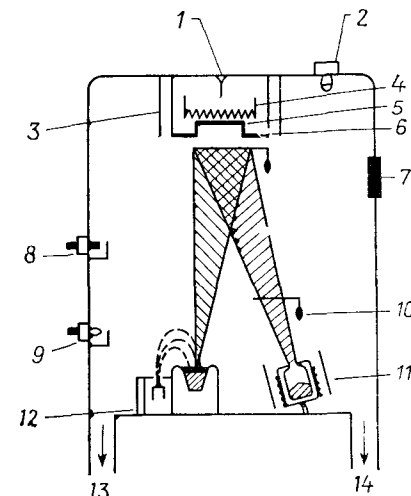


Рис. 2.23. Схематическое изображение установки для МЛЭ [54].

1 — термopа; 2 — кварцевый кристалл — измеритель толщины; 3 — тепловой экран; 4 — нагреватель; 5 — подложка; 6 — держатель; 7 — окно для визуального наблюдения; 8 — масс-спектрометр; 9 — ионизационный вакуумметр; 10 — механический затвор; 11 — источник сурьмы; 12 — электроинная пушка и источник кремния; 13 — титановый геттерный насос; 14 — турбомолекулярный насос.

[52]. Таким образом, при испарении из тигля образуется поток частиц, зависящий от времени испарения и имеющий диаграмму направленности, показанную на рис. 2.24. Отсутствие промежуточных реакций и диффузионных эффектов наряду с относительно высокой термической скоростью позволяет быстро изменять свойства слоя при любых изменениях в источниках.

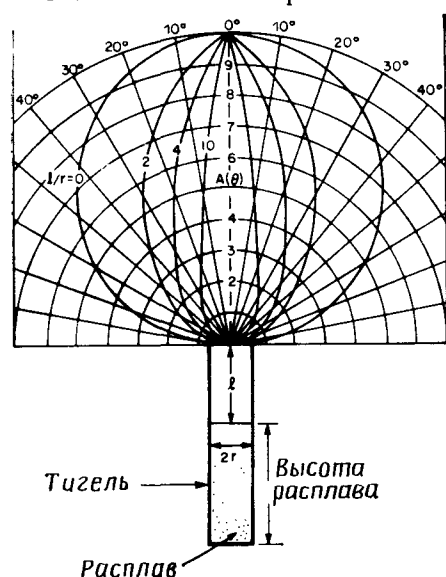


Рис. 2.24. Угловое распределение интенсивности потока при различных отношениях расстояния от верхней кромки тигля до уровня расплава испаряемого вещества l к радиусу тигля [52].

подложки. Лучшие результаты дает использование для очистки поверхности облучения низкоэнергетическим пучком ионов инертного газа. Для устранения радиационных дефектов достаточно провести кратковременный отжиг при температуре 800—900 °С.

Легирование в процессе МЛЭ имеет несколько характерных особенностей. По сравнению с эпитаксией из парогазовой фазы расширен выбор легирующих соединений, возможны управление профилем легирования, а также использование двух различных способов легирования. В принципе процесс легирования по своему механизму сходен с процессом роста. После испарения примесные атомы достигают поверхности и, найдя на ней наиболее благоприятное место, встраиваются в кристаллическую

Температурный диапазон для МЛЭ лежит в пределах от 400 до 800 °С. Технически возможно применение и более высоких температур, однако это приведет к увеличению автолегирования и диффузии примеси из подложки. Скорость роста эпитаксиального слоя составляет от 0,01 до 0,3 мкм/мин [49, 50]. Максимальная величина скорости роста сравнима с величиной, получаемой эпитаксией из парогазовой фазы.

Предэпитаксиальная обработка при использовании метода МЛЭ проводится двумя способами. Высокотемпературный отжиг при 1000—1250 °С длительностью до 10 мин [53] удаляет естественный окисел и адсорбированные примеси (кроме углерода) испарением или диффузией внутрь

решетку. Уровень легирования управляется регулировкой плотности потока примесных атомов относительно потока атомов кремния. Практически для испарения примеси используется источник Кнудсена. Наиболее часто применяемые примеси, такие, как As, P и B, испаряются или слишком быстро, или слишком медленно для эффективного использования управления. В результате чаще прибегают к употреблению Sb, Ga или Al по сравнению с другими примесями, показанными на рис. 2.25. Другая сложность — температурная зависимость коэффициента аккомо-

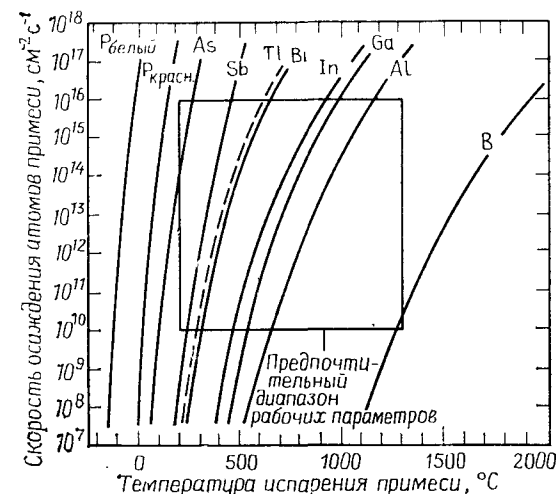


Рис. 2.25. Зависимость величины потока различных примесей от температуры [50].

дации (рис. 2.26). Малые значения коэффициента соответствуют высокой вероятности десорбции примеси с поверхности подложки и свидетельствуют о затруднении встраивания примеси в растущий слой. Наличие температурной зависимости коэффициента аккомодации вызывает необходимость точного поддержания температуры подложки. Метод испарения легирующей примеси имеет большие возможности для легирования эпитаксиальных слоев [54, 55]. Имеются данные о получении уровня легирования в диапазоне от 10^{13} до 10^{19} см⁻³ с однородностью по подложке $\pm 1\%$.

В другом способе легирования используется ионная имплантация [56] (см. гл. 6). В этом случае для легирования растущего слоя применяют слаботочные (1 мкА) ионные пучки с малой энергией (0,1—3,0 кэВ). Низкая энергия имплантации обеспечивает введение примеси на небольшую глубину под поверхность растущего слоя и встраивание ее в кристаллическую ре-

шетку. С применением ионной имплантации может быть получен профиль легирования, недостижимый при использовании традиционного метода эпитаксии из парогазовой фазы (рис. 2.27).

Этот способ легирования позволяет также использовать такие легирующие примеси, как В, Р и As. Так как МЛЭ про-

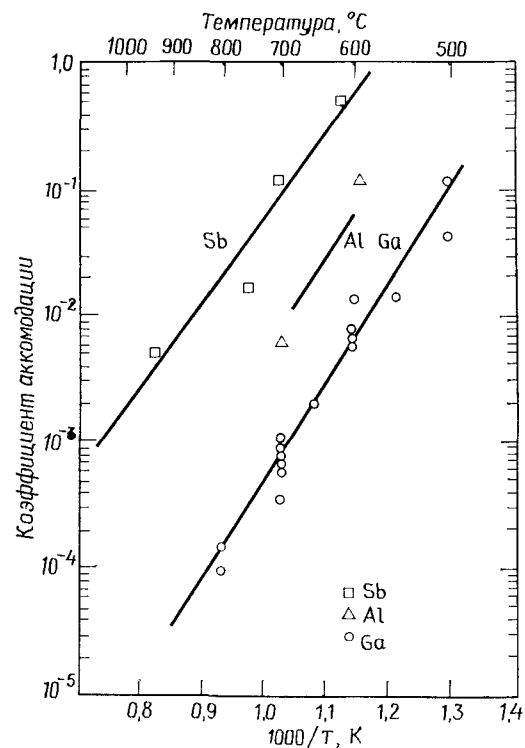


Рис. 2.26. Температурная зависимость коэффициента аккомодации для Sb, Al и Ga [50].

дится в глубоком вакууме, введение легирования с помощью ионной имплантации существенно упрощается, появляется возможность управления ионным лучом во время наращивания слоя [52].

2.3.2. Система, используемая для МЛЭ

На рис. 2.23 приведена простейшая система для МЛЭ. По существу она представляет собой высоковакуумную камеру, в которой расположены нагреваемые источники, содержащие

чистый кремний и легирующие примеси, направляющие поток атомов к нагретой подложке. Действительно, первоначально системы для МЛЭ изготавливали, модернизируя колпаковые вакуумные установки. Сейчас налажен промышленный выпуск систем для МЛЭ, которые, однако, отличаются высокой стоимостью и сложностью. На рис. 2.28 показана такая универсальная

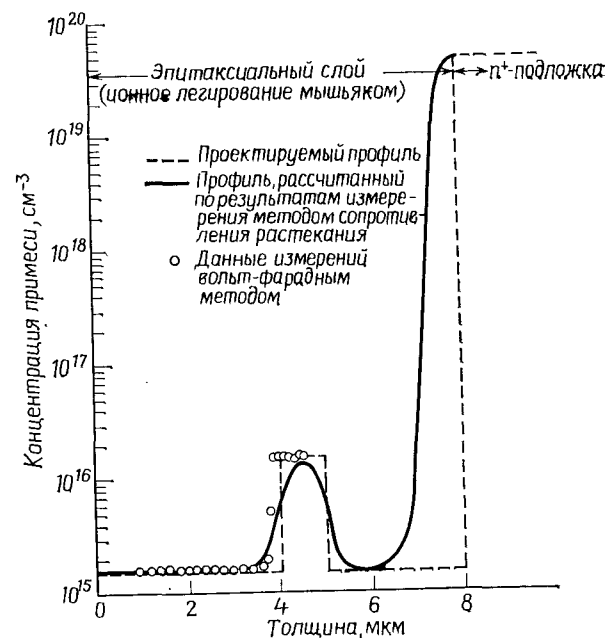


Рис. 2.27. Профиль легирования, полученный с применением ионной имплантации в МЛЭ-процессе [56].

многокомпонентная система. В ближайшем будущем должны появиться сложные аналитические системы для управления процессом МЛЭ.

В отличие от эпитаксии из парогазовой фазы использование МЛЭ не связано с принятием особых мер по технике безопасности, хотя при обращении с металлическим мышьяком следует быть осторожным.

«Сердцем» всей установки является вакуумная система. Для получения вакуума $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па должна быть обстоятельно изучены материалы и конструкции системы. Материалы должны иметь низкое давление насыщенных паров и небольшой коэффициент аккомодации. Многократный или продолжительный контакт с воздухом вреден для сверхвысоковакуумной системы, так

как для десорбции атмосферных газов со стенок системы требуется длительный отжиг в вакууме. Эту проблему решают путем использования загрузочного шлюзового устройства. Для обеспечения высокого качества и чистоты растущего слоя необходимо низкое давление. Это требование обеспечивается с помощью безмасляных откачных средств, например криогенного насоса.

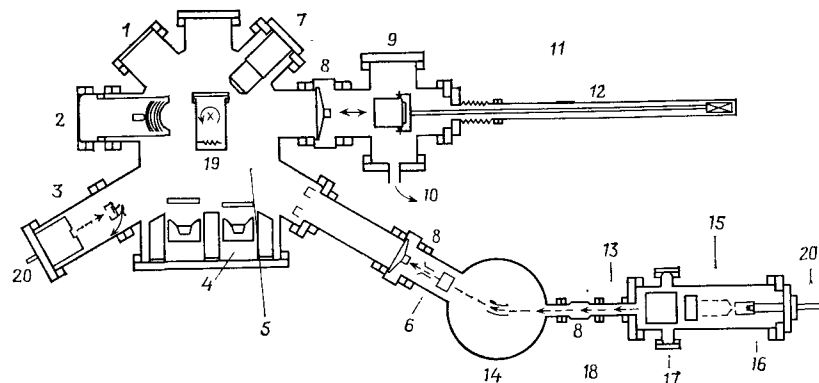


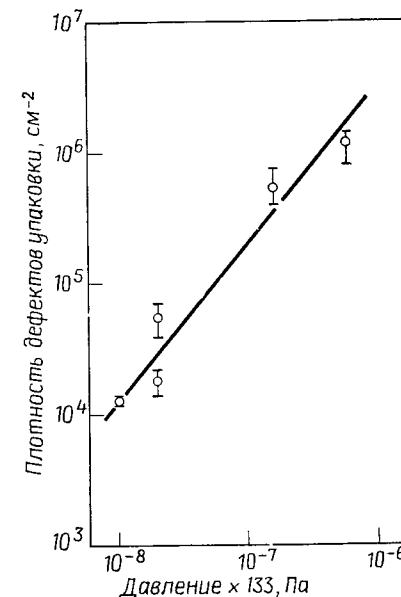
Рис. 2.28. Схема современной установки для МЛЭ [49].

1 — окно для визуального контроля; 2 — окно для обзора с задней стороны; 3 — ионная пушка на 40 мА для очистки образца; 4 — блок испарителей: два электронно-лучевых испарителя по 14 кВт, три источника Кнудсена (2,5 см), автоматические затворы с охлаждением жидким азотом; 5 — камера осаждения (откачка крионасосом производительностью 2000 л/с); 6 — отклоняющие пластины; 7 — оже-спектрометр; 8 — клапан; 9 — загрузочное окно; 10 — к системе откачки; 11 — загрузочное шлюзовое устройство (два вакуумных сорбционных насоса и ионный насос производительностью 30 л/с); 12 — устройство для магнитного перемещения загрузочной штанги; 13 — замедление и фокусировка; 14 — нейтральная лучевая ловушка (ионный насос производительностью 120 л/с); 15 — вытравливание и фокусировка; 16 — источник ионов; 17 — сепаратор масс; 18 — источник для ионного легирования (крионасос производительностью 1000 л/с); 19 — образец; 20 — нагреватель.

Испарение кремния осуществляется не путем нагревания тигля в печи, как для легирующих элементов, а за счет нагрева электронным лучом, так как температура плавления кремния относительно высока. Постоянная интенсивность потока атомов обеспечивается строгим контролем температуры испарения. Управление потоками атомов легирующей примеси и кремния с помощью заслонок позволяет достичь высокой однородности скорости роста и уровня легирования и хорошей воспроизводимости процесса. Для наилучшего нагрева подложки должны быть расположены как можно ближе к нагревателю с точно контролируемой температурой. Резистивный нагреватель обеспечивает получение температур в диапазоне 400—1100 °С. Для контроля температуры предоставляется широкий выбор методов: термпары, оптический пирометр, ИК-датчики.

2.3.3. Характеристики слоев

При выращивании высококачественных слоев методом МЛЭ необходимо проведение непосредственно в реакторе процессов очистки для удаления загрязнений и естественного окисла. Низкое рабочее давление также обеспечивает сохранение чистоты поверхности. На рис. 2.29 показано влияние давления на плотность дефектов упаковки. Снижение давления уменьшает концентрацию посторонних атомов, адсорбированных на поверхности, наличие которых препятствует росту монокристалла и приводит к зарождению дефектов (см. разд. 2.2.7). О влиянии времени предварительного отжига и температуры роста на плотность дислокаций в эпитаксиальном слое дают представление рис. 2.30 и 2.31.



2.4. КРЕМНИЙ НА ИЗОЛИРУЮЩЕЙ ПОДЛОЖКЕ

Монолитные кремниевые приборы имеют такие недостатки, как паразитные электрические цепи, возникающие вследствие большой емкости изолирующего перехода. При этом с уменьшением размеров приборов трудности, возникающие при решении этой проблемы, возрастают (см. гл. 11).

Один из способов решения заключается в формировании отдельных приборов на небольших островках кремния на подложке, выполненной из изолятора (рис. 2.32). Это становится возможным при использовании метода получения эпитаксиальных слоев кремния на подложках из сапфира (Al_2O_3) или шпинели (MgAl_2O_4). Так как материал подложки в этом случае отличается от материала слоя, процесс называют *гетероэпитаксиальным*. Другой способ реализации такой структуры, пока еще не вполне совершенный, — нанесение кремния на аморфную подложку.

Рис. 2.29. Зависимость плотности дефектов упаковки в эпитаксиальном слое от давления в системе при температуре подложки 860 °С; предварительный отжиг проводился при 1160 °С в течение 20 мин [51].

2.4.1. Кремний на сапфире

Технологический процесс и оборудование, используемые для получения гетероэпитаксиальных слоев кремния на сапфире (КНС), по существу идентичны используемым для автоэпитаксии кремния. В качестве кремнийсодержащего соединения наи-

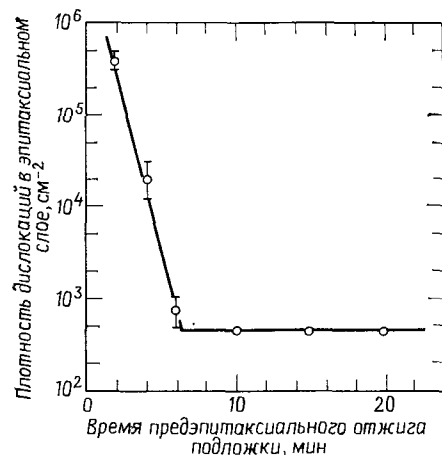


Рис. 2.30. Зависимость плотности дислокаций от времени предэпитаксиального отжига подложки [53].

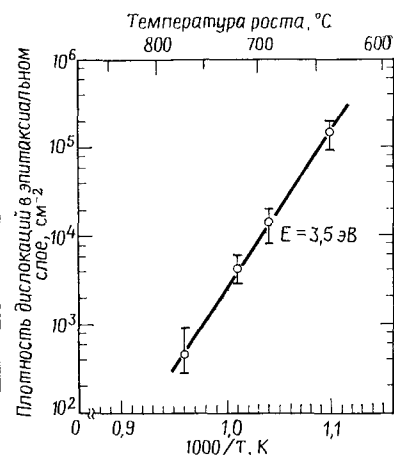


Рис. 2.31. Температурная зависимость плотности дислокаций [53].

более часто выбирают силан, газом-носителем служит водород. При нагревании происходит пиролиз силана



Выбор силана обусловливается возможностью снижения температуры процесса для уменьшения автолегирования алюминием.

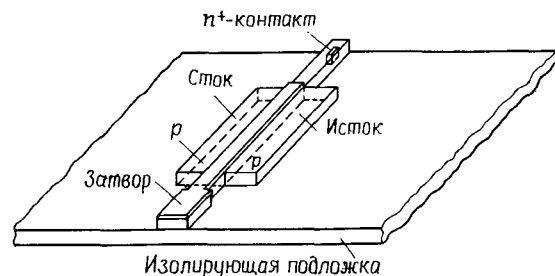


Рис. 2.32. Изготовление МОП-транзистора на основе кремниевого островка на сапфировой подложке [59].

Основные параметры процесса следующие: температура роста от 1000 до 1050 °C, скорость роста до 0,5 мкм/мин, толщина слоя не превышает 1 мкм, уровень легирования находится в диапазоне 10^{14} — 10^{16} см⁻³. Для выращивания кремниевых слоев с ориентацией (100) используют подложки с ориентацией (0112), (1012) и (1102) [57, 58, 59]. Технология выращивания не является простой. Сильное автолегирование алюминием огра-

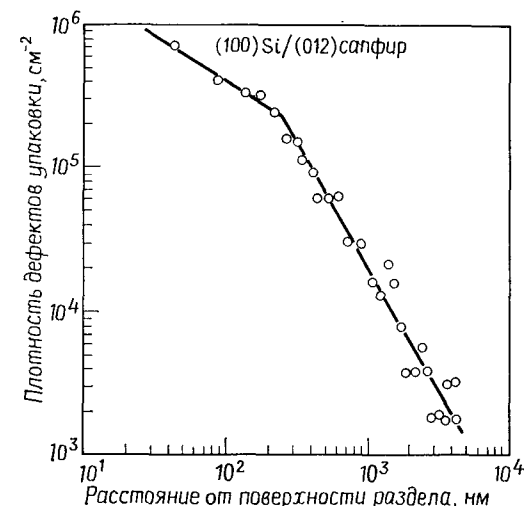


Рис. 2.33. Зависимость плотности дефектов упаковки от расстояния до поверхности раздела подложка — эпитаксиальный слой в КНС-структурах [58].

ничивает выбор уровня легирования, слои обычно характеризуются высокой плотностью дефектов, что уменьшает время жизни неосновных носителей (до 1—10 нс) [59]. В результате КНС применяют только для изготовления приборов, работающих на основных носителях, например КМОП- и НМОП-схем. Уменьшение времени жизни неосновных носителей означает, что токи утечки через p — n -переходы должны быть больше, чем в аналогичных схемах, полученных на автоэпитаксиальных слоях.

В приборах, созданных на основе КНС, подробно исследованы дефекты структуры [57, 58]. Эпитаксиальные слои обычно характеризуются высокой плотностью различных дефектов, таких, как дефекты упаковки, дислокации несоответствия и дислокации скольжения. Обнаружено, что плотность дефектов в слое обратно пропорциональна расстоянию от поверхности сапфировой подложки (рис. 2.33). Это явление связано с несоответствием параметров решеток подложки и гетероэпитаксиального слоя. Напряжения, вызванные несоответствием параметров ре-

шеток, частично релаксируют с образованием дислокаций несоответствия вблизи границы раздела слой — подложка. Переходный слой между подложкой и эпитаксиальным слоем достаточно сложный и включает образования силиката алюминия¹, возникающие вследствие диффузии алюминия из подложки [59]. Другая фундаментальная проблема КНС-технологии — различие термических коэффициентов линейного расширения кремния и сапфира (примерно в два раза). Это различие вызывает большие напряжения в слое кремния и, следовательно, изменения в зонной структуре, что приводит к уменьшению подвижности носителей по сравнению с подвижностью носителей в случае автоэпитаксиального кремния. Подвижность носителей при гетероэпитаксиальном процессе уменьшается также и в связи с высокой плотностью дефектов.

Для преодоления указанных трудностей предпринимаются попытки улучшения качества слоев КНС. Применение МЛЭ, например, приводит к снижению температуры процесса, а следовательно, к уменьшению автолегирования и механических напряжений. Некоторым авторам [60, 61] с помощью лазерной обработки удалось существенно улучшить качество слоев. Например, обработка поверхности рубиновым лазером, работающим в режиме с модулированной добротностью с плотностью энергии более 1 Дж/см², позволила уменьшить плотность дефектов и увеличить подвижность носителей [60].

2.4.2. Кремний на аморфной подложке

Известен также способ формирования монокристаллических слоев кремния на изоляторе (КНИ), в котором используются неэпитаксиальные методы нанесения аморфного или поликристаллического кремния с их последующей перекристаллизацией. На рис. 2.34 показана перекристаллизация с использованием полосы нагрева. Этот процесс рассматривается как неэпитаксиальный, так как в процессе наращивания пленка кремния не является монокристаллической. Энергия, необходимая для перекристаллизации, может поступать с помощью лазера [63] или электронной пушки. Полученная в результате структура сходна с гетероэпитаксиальной структурой КНС, но лишена вышеуказанных недостатков. Лазерная перекристаллизация позволяет в перспективе получить плотность дефектов на уровне автоэпитаксиального кремния. В производстве КНИ в настоящее время не

¹) Точнее, мулита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ в псевдобинарной системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ и более сложного переходного эпитаксиального слоя, через который передается информация о кристаллической решетке сапфира ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) в решетку нарастающего гетероэпитаксиального слоя кремния. — Прим. ред.

используются, хотя такая возможность существует при изготовлении солнечных элементов, сверхбольших интегральных схем и даже трехмерных ИС.

Для изготовления КНИ-структур существует несколько методов. В качестве исходной структуры может быть использована любая кремниевая подложка, покрытая слоем окисла или нитрида кремния, или подложка из кварцевого стекла [64]. Последний вид подложек является более дешевым. При исполь-

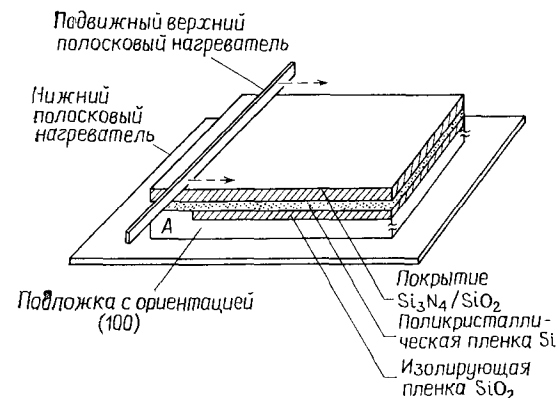


Рис. 2.34. Схематическое изображение метода, использующего перекристаллизацию поликристаллического кремния на SiO_2 [65].

Область открытой поверхности кремниевой пластины А играет роль затравки для последующей боковой перекристаллизации (через жидкую фазу) во время движения полоскового нагревателя вправо.

зовании кремниевых подложек на поверхность наносят окисел и вытравливают в нем протяженные локальные области кремния таким образом, чтобы уровни окисла и кремния совпадали. Затем эту структуру покрывают поликристаллической пленкой кремния толщиной 0,5 мкм с использованием нанесения из парогазовой фазы при пониженном давлении. Подвижный полосковый нагреватель, расположенный над областью открытого кремния, обеспечивает расплавление поликристалла до подложки и его перемещение параллельно расплавленной зоне структуры. От подложки, как от затравочного кристалла, монокристалл растет в боковом направлении вслед за перемещающимся нагревателем в области, ограниченной слоями окисла. Термостабильность расплавленной зоны улучшалась при покрытии поликристалла слоями окисла и нитрида кремния. Указанное покрытие уменьшает также вероятность загрязнения слоя. Этот способ позволяет проводить перекристаллизацию поликристаллических пленок на большой площади кристалла, например на всей поверхности подложки. Сообщалось также об использова-

нии для аналогичного процесса сканирующего луча аргонового лазера, работающего в режиме незатухающих колебаний [66].

Другой метод получения КНИ предполагает формирование островков поликристаллического кремния на аморфной подложке [63] и последующую их перекристаллизацию при сканировании лазерного луча. При использовании этого метода затравки монокристаллического роста от подложки не требуется. Подбор энергетических параметров лазера и скорости сканирования позволяет обеспечить кристаллизацию монокристаллических островков с ориентацией (100). На таких островках были получены высококачественные n -канальные МОП-транзисторы, рабо-

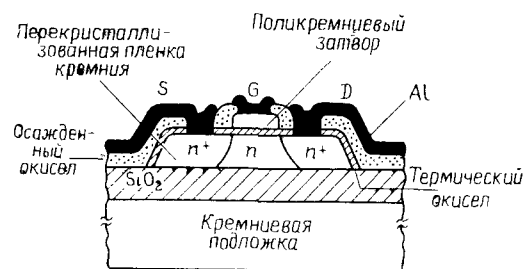


Рис. 2.35. Поперечное сечение полевого транзистора, сформированного на перекристаллизованном поликристаллическом кремнии [67].

тающие в режиме обеднения [67]. Структура этих приборов (рис. 2.35) подобна структуре на основе КНС, но ее параметры существенно лучше. Так, поверхностная подвижность электронов в описанном методе достигает 600—700 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что близко к подвижности, получаемой при изготовлении приборов на основе монокристаллического кремния, и превышает значения, достигнутые для КНС-приборов.

Дальнейшее улучшение качества и технологии КНИ-структур для достижения уровня автоэпитаксиальной кремниевой технологии связано с проведением дополнительных исследований и может привести к появлению новых методов разработки и изготовления приборов.

2.5. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР

Оценку количественных параметров эпитаксиальных слоев, таких, как толщина и удельное сопротивление, производят путем непосредственных измерений. При контроле готовых структур также используют оценку качества поверхности, хотя такая оценка и субъективна.

Основное требование к методикам контроля — это скорость измерения и воспроизводимость. В условиях промышленного производства информация о ходе процесса требуется через относительно небольшой интервал времени (< 1 ч) для обеспечения надлежащего контроля и корректировки параметров процесса. Абсолютная точность измерений большого значения не имеет, так как требования к материалам обычно вырабатываются эмпирически, исходя из требований, предъявляемых к параметрам приборов. В производстве эпитаксиальных структур широко используются лишь некоторые методы контроля.

2.5.1. Толщина эпитаксиального слоя

Слаболегированный кремний прозрачен в области ближнего ИК-излучения, а сильнолегированный кремний ($> 10^{18} \text{ см}^{-3}$) непрозрачен. Повышение уровня легирования снижает коэффици-

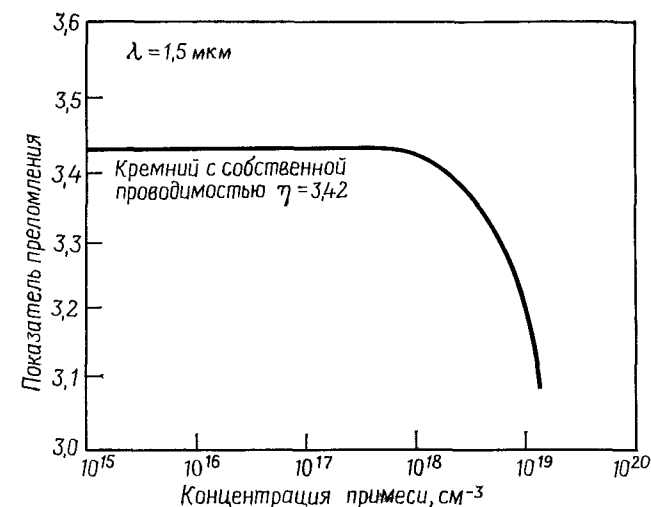


Рис. 2.36. Зависимость коэффициента преломления от уровня легирования кремния для постоянной длины волны.

ент преломления (рис. 2.36) ниже уровня, характерного для слаболегированного кремния ($\eta = 3,42$).

В результате при воздействии на поверхность эпитаксиального слоя ИК-излучения в диапазоне длин волн 5—50 $\mu\text{м}$ возникают интерференционные полосы. Это позволяет на обычном инфракрасном спектрометре изучить спектр отражения и оце-

нить толщину эпитаксиального слоя. Толщина эпитаксиального слоя может быть вычислена по формуле [69]

$$t = \frac{(P_n - 1/2 + P_i) W_n}{2(\eta^2 - \sin^2 \theta)}, \quad (2.18)$$

где W_n — положение максимума или минимума в спектре (мкм), η — коэффициент преломления; θ — угол падения излучения, P_n — порядок максимума или минимума, P_i — корректирующий коэффициент, зависящий от вида подложки.

Использование интерферометра Майкельсона позволяет автоматизировать процесс измерений. Согласно этому методу, все длины волн исследуются одновременно, и результатом является интерферограмма, полученная методом фурье-преобразований из спектра отражения, снятого на спектрометре. Работой интерферометра управляет ЭВМ, она же проводит сбор результатов измерений. Толщина эпитаксиального слоя может быть вычислена по интерферограмме либо ЭВМ может выполнить фурье-преобразования и затем вычислить толщину, используя уравнение (2.18). Аппаратуру для реализации последнего метода приобрести несложно. Она позволит измерить толщину от менее одного до нескольких сотен микрометров; время измерения составляет ~ 5 м, воспроизводимость $\pm 0,05$ мкм.

Область отражения при измерениях в ИК-диапазоне лежит в сильнолегированной части профиля легирования. В большинстве случаев эта область расположена вблизи поверхности раздела подложка — эпитаксиальный слой. Таким образом, ИК-измерения — это приемлемый метод измерения толщины, но он нечувствителен к форме и размерам «хвоста» автолегирования [70].

Для структур, к которым неприменим ИК-метод, можно использовать несколько альтернативных методик. Так, размер эпитаксиального дефекта упаковки, зародившегося на поверхности подложки, линейно связан с толщиной слоя [71]:

$$t = C_1 L, \quad (2.19)$$

где t — толщина слоя, L — размер стороны дефекта упаковки и C_1 — константа, зависящая от ориентации подложки [равна 0,707 для ориентации (100) и 0,816 для ориентации (111)].

Слой также может быть декорирован на сколе пластины с помощью различных растворов [72]. Измерение профиля легирования (см. гл. 5) особенно полезно для многослойных структур или для структур, где важно полное распределение примеси.

2.5.2. Удельное сопротивление эпитаксиальных слоев

Нестабильная кинетика легирования, эффекты зарастания обратной стороны подложек и автолегирования не позволяют при определении уровня легирования полагаться только на потоки легирующих газов в реактор. Для измерения уровня легирования используют три способа: 1) измерение поверхностного сопротивления; 2) исследование зависимости емкости n — p -перехода от напряжения и 3) измерение сопротивления растекания [75]. Широкое распространение получил метод контрольных подложек (спутников), для реализации которого требуется несложное оборудование. Вначале производится наращивание эпитаксиального слоя на контрольной высокоомной подложке, имеющей тип проводимости, противоположный проводимости слоя. Затем с помощью четырехзондового метода измеряют поверхностное сопротивление слоя (см. гл. 5). Полученное значение поверхностного сопротивления пересчитывается в удельное с использованием значений толщины, полученных ИК-методом на соседних подложках [76]. Однако по целому ряду причин этот метод имеет большую погрешность [75] и должен быть откорректирован по результатам измерений, полученным с использованием других методов. В противном случае при выращивании слоев на сильнолегированных подложках корреляции между значениями удельного сопротивления, полученными на контрольных подложках и на приборных структурах, не будет. Метод контрольных подложек является дорогостоящим и часто приводит к уменьшению производительности установки.

Второй, более предпочтительный, метод заключается в использовании вольт-фарадных характеристик (см. гл. 5) обратно смещенного n — p -перехода. При обработке полученных характеристик в соответствии с формулой (2.20) получаем профиль легирования в слое:

$$N(x) = C^3 \left[\frac{dC}{dV} \right] C F_1 C F_2 q A^2 \epsilon_s, \quad (2.20)$$

$$x = \epsilon_s A / C, \quad (2.21)$$

где C — емкость, V — напряжение, q — заряд, A — площадь диода, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость кремния, N — концентрация примеси, x — толщина; $C F_1$ и $C F_2$ — поправочные коэффициенты для эффектов диффузионного перехода и расширения обедненной области [77, 78].

Путем измерений вольт-фарадных характеристик диодов с барьером Шоттки, образованным ртутным зондом [75, 79], можно достаточно быстро и не разрушая образца получить информацию об уровне легирования и даже о «хвосте» автолегирования. Измерения также можно проводить на меза- или пла-

нарных диодах, используемых для тестовых измерений [76]. Принципиальный недостаток этого метода заключается в большой чувствительности к незначительным ошибкам в определении площади и емкости перехода [80].

Третий метод, основанный на измерении сопротивления растекания, имеет первоочередное значение как метод измерения профиля легирования. Этим методом можно определить удельное сопротивление слоя измерениями с поверхности. Наибольшие трудности здесь заключаются в поддержании точности калибровочной константы, зависящей от износа зондов при многократном использовании, и в учете поверхностных явлений, влияющих на измеряемые величины.

2.5.3. Оценка качества поверхности и степени совершенства структуры

Чтобы составить мнение о качестве поверхности, подложку обычно проверяют невооруженным глазом при освещении высокой интенсивности. Подложки могут быть забракованы по любому отклонению от зеркальности и гладкости поверхности, включая выступы (они выглядят как яркие световые точки), пятна, матовость, царапины. Выбор критерия обычно проводят эмпирически, исходя из типа изготавливаемого прибора. Попытки автоматизации этой проверки с использованием сканирующего лазера или коллимированного света для определения центров рассеяния света в основном были безуспешны. Дополнительная проверка может быть проведена при увеличении 50—200 для определения плотности дефектов упаковки и трипирамид. Для такого контроля используется преимущественно фазоконтрастная микроскопия Номарского. Для определения плотности дислокаций и ямок поверхность подложек травят в селективных травителях Секко или Сиртла [81]. Использование этого метода позволяет заметить загрязнения, вносимые в процессе эпитаксиального наращивания.

2.5.4. Время жизни

Время жизни неосновных носителей, как правило, не имеет большого значения для структур, используемых в производстве ИС, но этот параметр очень важен для таких приборов, как динамическая память с произвольным доступом. Для измерения времени жизни в эпитаксиальных слоях применимы методы, основанные на измерении переходных процессов в $p-n$ -переходах или МОП-конденсаторах [82, 83]. Однако интерпретацию результатов существенно осложняет то обстоятельство, что диффузионная длина неосновных носителей в кремнии, как правило, во много раз больше толщины эпитаксиального слоя.

2.6. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Эпитаксия как технологический процесс, несомненно, останется неотъемлемой частью производства полупроводниковых приборов и интегральных схем. Этот процесс позволяет получать профили легирования и свойства материалов, которые невозможно обеспечить иным путем. Со временем будут широко использоваться автоэпитаксиальные кремниевые структуры. Однако для разработки схем с высокими плотностью элементов и быстрым действием необходимо воспользоваться преимуществами, предоставляемыми КНИ-технологией. (Особенно это относится к структурам кремния на окисле кремния.) Совершенствование данного метода (КНИ) позволит получить преимущества, достигаемые в КНС-технологии, и одновременно избавиться от ее недостатков. Необходимо дальнейшее совершенствование метода направленной боковой кристаллизации. Использование МЛЭ в производстве СБИС, изготавливаемых в настоящее время с применением ионного легирования, позволит существенно улучшить параметры приборов. Продолжительность высокотемпературных операций при производстве СБИС невелика, что позволяет использовать возможности легирования, предоставляемые МЛЭ.

Имеющееся в настоящее время оборудование для эпитаксиальных процессов удовлетворяет большинству требований современной технологии, однако необходимо его дальнейшее совершенствование. Так, требуется автоматизировать процессы загрузки и разгрузки реактора. Один из путей решения указанной проблемы — создание многореакторной установки, в которой в каждом реакторе одновременно будет обрабатываться одна подложка. Очевидно, что в реакторе, рассчитанном на обработку одной пластины, можно легко добиться оптимизации термических и газодинамических условий для получения исключительно высокой однородности параметров эпитаксиальных слоев. В настоящее время производительность эпитаксиальных реакторов в 5—10 раз ниже производительности устройства для процессов химического осаждения при пониженном давлении (см. гл. 3)¹⁾. Однако упомянутые устройства нельзя использовать для получения монокристаллических слоев кремния. Основная трудность заключается в низкой скорости роста, в температурном диапазоне, соответствующем осаждению при понижен-

¹⁾ Под химическим осаждением при пониженном давлении подразумеваются процессы нанесения поликристаллического кремния в реакторах с горячей стенкой (типа диффузионной печи с аналогичным расположением пластины) при температуре 500—700 °С и давлении 13,3—66 Па. — *Прим. ред.*

ном давлении. Существует конструкция эпитаксиального реактора под названием «вращающийся диск»¹⁾ [84] с конфигурацией загрузки, сходной с используемой в процессе осаждения при пониженном давлении. Такой реактор имеет большую емкость и более высокую производительность по сравнению с традиционными реакторами. Широкое использование МЛЭ делает необходимой разработку оборудования с производительностью, сравнимой с достигаемой методом эпитаксии из парогазовой фазы.

Наблюдаемая в настоящее время тенденция к уменьшению толщины эпитаксиальных слоев для создания биполярных и униполярных ИС, несомненно, приведет к дальнейшему совершенствованию эпитаксиальной технологии и более глубокому изучению эффекта автолегирования. В соответствии с требованиями, выдвигаемыми при производстве СБИС, более пристальное внимание должно быть уделено уменьшению загрязнения подложек, которое ведет к образованию преципитатов в эпитаксиальных слоях. Значительным достижением было бы получение эпитаксиальных слоев без загрязнений.

ЗАДАЧИ

1. Оцените энергию (в киловатт-часах), необходимую для проведения процесса роста (длительностью 1 ч) автоэпитаксиального слоя кремния из дихлорсилана. Скорость роста слоя 1 мкм/мин, температура роста 1100 °C, толщина слоя 10 мкм, количество одновременно загружаемых в горизонтальный реактор подложек диаметром 100 мм равно 20 шт.

2. Определите величину компенсации для смещения топологического рисунка на фотошаблоне в эпитаксиальных структурах с ориентацией (100), содержащих скрытые слои, легированные сурьмой, с толщиной эпитаксиального слоя 7 мкм.

3. Используя рисунки, приведенные в главе, оцените максимальные значения температуры, при которых не происходит осаждения кремния из каждого вида кремнийсодержащего соединения. Сравните полученные значения с температурной зависимостью зародышеобразования. Какие отсюда следуют выводы?

4. Рассчитайте энергию активации процесса роста по зависимости скорости роста от температуры в координатах Аррениуса. Какие можно сделать выводы о процессе?

¹⁾ Реактор под названием «вращающийся диск» представляет собой вращающуюся кассету с пластинами, в зазоры между которыми подают парогазовую смесь, обеспечивая тем самым однородность скорости роста по всем пластинам. — Прим. ред.

5. При измерении обратно смещенного перехода емкость связана с напряжением соотношением $VC^2=N$. Что можно сказать о форме профиля легирования? Предложите графический метод определения концентрации примеси из $C-V$ -характеристик.

6. С учетом диффузии бора при температуре 1100 °C (см. гл. 5) рассчитайте максимальную скорость роста, удовлетворяющую уравнению (2.12), при времени роста 10 мин.

7. Рассчитайте количество водорода (в литрах — при стандартных условиях), необходимое для проведения процесса, описанного в задаче 1. Какие отсюда следуют выводы?

8. Влияет ли толщина эпитаксиальной структуры на напряжения, возникающие в структуре при эпитаксии? Поясните свой ответ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theuerer H. C. et al., Epitaxial Diffused Transistors, *Proc. IRE*, **48**, 1642 (1960).
2. Holmes F. E., Salama C. A. T., VMOS — A New MOS Integrated Circuit Technology, *Solid State Electron.*, **17**, 791 (1974).
3. Yaney D. S., Pearce C. W., The Use of Thin Epitaxial Layers for MOS VLSI, *Proceedings of the 1981 International Electron Device Meeting*, IEEE, 1981, p. 236.
4. Ван V. S., Mass Spectrometric Studies of Chemical Reactions and Transport Phenomena in Silicon Epitaxy, *Proceedings of the Sixth International Conference on Chemical Vapor Deposition 1977*, Electrochem. Soc., 1977, p. 66.
5. Olsen R. M., *Essentials of Engineering Fluid Flow*, International Textbook, Scranton, Pennsylvania, 1966.
6. Manke C. W., Donaghey L. F., Numerical Simulation of Transport Process in Vertical Cylinder Epitaxy Reactors, *Proceedings of the Sixth International Conference on Chemical Vapor Deposition 1977*, Electrochem. Soc., 1977, p. 151.
7. Bloem J., Silicon Epitaxy from Mixtures of SiH₄ and HCl, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1397 (1970).
8. Sirtl E., Hunt L. P., Sawyer D. H., High Temperature Reactions in the Silicon—Hydrogen—Chlorine System, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 919 (1974).
9. Nishizawa J., Saito M., Growth Mechanism of Chemical Vapor Deposition of Silicon, *Proceedings of the Eighth International Conference on Chemical Vapor Deposition 1981*, Electrochem. Soc., p. 317.
10. Eversteyn F. C., Chemical-Reaction Engineering in the Semiconductor Industry, *Philips Res. Rep.*, **29**, 45 (1974).
11. Robinson McD., in Wang F. F. Y., Ed., *Impurity Doping Processes in Silicon*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
12. Bloem J., The Effect of Trace Amounts of Water Vapor on Boron Doping in Epitaxially Grown Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1837 (1971).
13. Reif R., Kamins T. I., Saraswat K. C., A Model for Dopant Incorporation into Growing Silicon Epitaxial Films, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 644 and 653 (1979).
14. Basseches H., Manz R. C., Thomas C. O., Tung S. K., *AIME Semiconductor Metallurgy Conference*, Interscience, New York, 1961, p. 69.
15. Grove A. S., Roder A., Sah C. T., Impurity Distribution in Epitaxial Growth, *J. Appl. Phys.*, **36**, 802 (1965).

16. Srinivasan G. R., Autodoping Effects in Silicon Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1334 (1980).
17. Langer P. H., Goldstein J. I., Boron Autodoping during Silane Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 592 (1977).
18. Skelly G., Adams A. C., Impurity Atom Transfer during Epitaxial Deposition of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 116 (1973).
19. Srinivasan G. R., Kinetics of Lateral Autodoping in Silicon Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 146 (1978).
20. Joyce B. A., Weaver J. C., Maule D. J., Impurity Redistribution Processes in Epitaxial Layers, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1100 (1965).
21. Shepard W. H., Autodoping of Epitaxial Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 652 (1968).
22. Reif R., Dutton R. W., Computer Simulation in Silicon Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 909 (1981).
23. Gregor L. V., Balk P., Campagna F. J., Vapor-Phase Polishing of Silicon with H_2 -HBr Gas Mixtures, *IBM J. Res. Dev.*, **9**, 327 (1965).
24. Hammond M. L., Silicon Epitaxy, *Solid State Technol.*, **21**, 68 (1978).
25. Rossi R. C., Scheregraf K. K., Glassy Carbon-Coated Susceptors for Semiconductor CVD Processes, *Semicond. Int.*, **4**, 99 (1981).
26. Murphy B. T., Glinski V. J., Gary P. A., Pedersen R. A., Collector-Diffusion Isolated Integrated Circuits, *Proc. IEEE*, **57**, 1523 (1969).
27. Bloem J., Giling L. J., Graef M. W. M., The Incorporation of Phosphorous in Silicon Epitaxial Layer Growth, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1354 (1974).
28. Rai-Choudhury P., Salkovitz E. I., Doping of Epitaxial Silicon, *J. Cryst. Growth*, **7**, 361 (1970).
29. Borkowicz J., Korec J., Nossarzewska-Orlowska E., Optimum Growth Conditions in Silicon Vapour Epitaxy, *Phys. Status Solidi A*, **48**, 225 (1978).
30. Theuerer H. C., Epitaxial Films by the Hydrogen Reduction of $SiCl_4$, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 649 (1961).
31. Lekholm A., Epitaxial Growth of Silicon from Dichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1122 (1973).
32. Kosza G., Kuznetsov F. A., Kormany T., Nagy L., Optimization of Si Epitaxial Growth, *J. Cryst. Growth*, **52**, 207 (1981).
33. Ogirima M., Saida H., Suzuki M., Maki M., Low Pressure Silicon Epitaxy, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 903 (1977).
34. Herring R. B., Advances in Reduced Pressure Silicon Epitaxy, *Solid State Technol.*, **22**, 75 (1979).
35. Kern W., Pustinen D. A., Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, *RCA Rev.*, **34**, 188 (1970).
36. Weeks S. P., Pattern Shift and Pattern Distortion during CVD Epitaxy on $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ Silicon, *Solid State Technol.*, **24**, 111 (1981).
37. Drum C. M., Clark C. A., Anisotropy of Macrostep Motion and Pattern Edge Displacements on Silicon near $\langle 100 \rangle$, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 664 (1968) and **117**, 1401 (1970).
38. Lee P. H., Wauk M. T., Rosler R. S., Benzing W. C., Epitaxial Pattern Shift Comparison in Vertical, Horizontal, and Cylindrical Reactor Geometries, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1824 (1977).
39. Ravi K. V., *Imperfection and Impurities in Semiconductor Silicon*, Wiley, New York, 1981.
40. Melliar-Smith C. M., *Treatise of Materials Science and Technology*, Academic, New York, 1977, Vol. II.
41. Rozgonyi G. A., Deysher R. P., Pearce C. W., The Identification, Annihilation and Suppression of Nucleation Sites Responsible for Silicon Epitaxial Stacking Faults, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1910 (1976).
42. Katz L. E., Hill D. W., High Oxygen Czochralski Silicon Crystal Growth to Epitaxial Stacking Faults, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1151 (1978).
43. Pearce C. W., MacMahon R. G., Role of Metallic Contamination in the Formation of Saucer Pit Defects in Epitaxial Silicon, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 40 (1977).
44. Tung S. K., The effects of Substrate Orientation on Epitaxial Growth, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 436 (1965).
45. Baliga B. J., Defect Control During Silicon Epitaxial Growth Using Dichlorosilane, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1078 (1982).
46. Bloem J., Goemans A. H., Slip in Silicon Epitaxy, *J. Appl. Phys.*, **43**, 1281 (1972).
47. Sugita Y., Tamura M., Sugawara K., Misfit Dislocations in Bicrystals of Epitaxially Grown Silicon on Boron-Doped Silicon Substrates, *J. Appl. Phys.*, **40**, 3089 (1969).
48. Bloem J., Nucleation and Growth of Silicon by CVD, *J. Cryst. Growth*, **50**, 581 (1980).
49. Bean J. C., Silicon Molecular Beam Epitaxy as a VLSI Processing Technique, *IEEE Proc. Int. Electron Device Meet.*, IEEE, 1981, p. 6.
50. Bean J. C., in Wang F. F., Ed., *Impurity Doping Processes in Silicon*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
51. Sugiura H., Yamaguchi M., Growth of Dislocation-Free Silicon Films by Molecular Beam Epitaxy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**, 157 (1981).
52. Luscher P. E., Collins D. M., in Pamplin B. R., Ed., *Design Considerations for Molecular Beam Epitaxy Systems*, Pergamon, London, 1981.
53. Sugiura H., Yamaguchi M., Crystal Defects of Silicon Films Formed by Molecular Beam Epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 583 (1980).
54. Konig U., Kibbel H., Kasper E., MBE: Growth and Sb Doping, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 985 (1979).
55. Ota Y., Si Molecular Beam Epitaxy (n on n^+) with Wide Range Doping Control, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1795 (1977).
56. Ota Y., N-type Doping Techniques in Silicon Molecular Beam Epitaxy by Simultaneous Arsenic Ion Implantation and by Antimony Evaporation, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1761 (1979).
57. Abrahams M. S., Buicocchi C. J., Corby J. F., Jr., Cullen G. W., Misfit Dislocation in Heteroepitaxial Si on Sapphire, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 275 (1976).
58. Abrahams M. S., Buicocchi C. J., Cross-Sectional Electron Microscopy of Silicon on Sapphire, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 325 (1975).
59. Schlotter H., Interface Properties of Sapphire and Spinel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 29 (1976).
60. Kobayashi Y., Suzuki T., Tamura M., Improvement of Crystalline Quality of SOS with Laser Irradiation Techniques, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L249 (1981).
61. Sai-Halary G. A., Fang F. F., Sedgwick T. O., Segmuller A., Stress-Relieved Regrowth of Silicon on Sapphire by Laser Annealing, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 419 (1980).
62. Shibata K., Inoue T., Takigawa T., Grain Growth of Polycrystalline Silicon Films on SiO_2 by CW Scanning Electron Beam Annealing, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 645 (1981).
63. Biegelsen D. K., Johnson N. M., Bartelink D. J., Moyer M. D., Laser-Induced Crystallization of Silicon Islands on Amorphous Substrates: Multilayer Structures, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 150 (1981).
64. Lemons R. A., Bosch M. A., Periodic Motion of the Crystallization Front during Beam Annealing of Si Films, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 343 (1981).
65. Tsuar B.-Y., Fan J. C. C., Geis M. W., Silversmith D. J., Mountain R. W., Improved Techniques for Growth of Large Area Single Crystal Si Sheets over SiO_2 Using Lateral Epitaxy by Seeded Solidification, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 561 (1981).
66. Kamins T. I., Pianetta P. A., MOSFET's in Laser-Recrystallized Polysilicon on Quartz, *IEEE Electron. Device Lett.*, **EDL-1**, 214 (1980).
67. Tsuar B.-Y., Geis M. W., Fan J. C. C., Silversmith D. J., Mountain R. W.,

- N-Channel Deep-Depletion Metal-Oxide Semiconductor Transistors Fabricated in Zone-Melting-Recrystallized Polycrystalline Si Films in SiO₂, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 909 (1981).
68. Langer P. H., Pearce C. W., Epitaxial Resistivity, *J. Test. Eval.*, **1**, 305 (1973).
 69. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F95, Part 43.
 70. Sato K., Ishikawa Y., Sugawara K., Infrared Interference Spectra Observed in Silicon Epitaxial Wafers, *Solid State Electron.*, **9**, 771 (1966).
 71. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F143, Part 43.
 72. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F110, Part 43.
 73. National Bureau of Standards, Special Publication 400-10, Spreading Resistance Symposium, December 1974.
 74. Isda Y., Abe H., Kondo M., Impurity Profile Measurements of Thin Epitaxial Wafers by Multilayer Spreading Resistance Analysis, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1118 (1977).
 75. Rehrig D. L., Pearce C. W., Production Mercury Probe Capacitance-Voltage Testing, *Semicond. Int.*, **3**, 151 (1980).
 76. Am. Soc. Test. Mater., ASTM Standard, F374, Part 43.
 77. Buehler M. G., Peripheral and Diffused Layer Effects on Doping Profiles, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-19**, 1171 (1972).
 78. Copeland J. A., Diode Edge Effect on Doping-Profile Measurements, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-17**, 404 (1970).
 79. Severin P. J., Poodt G. J., Capacitance-Voltage Measurements with a Mercury-Silicon Diode, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1384 (1972).
 80. Amron I., Errors in Dopant Concentration Profiles Determined by Differential Capacitance Measurements, *Electrochem. Technol.*, **5**, 94 (1967).
 81. Schimmel D. G., A Comparison of Chemical Etches for Revealing <100> Silicon Crystal Defects, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 734 (1976).
 82. Wilson P. G., Recombination in P—I—N-Diodes, *Solid State Electron.*, **10**, 145 (1967).
 83. Zaininger K. H., Herman F. P., The C—V Technique as an Analytical Tool, *Solid State Technol.*, **13**, 46 (1970).
 84. Ban V. S., Miller E. P., A New Reactor for Silicon Epitaxy, *Proceedings of the 7th International Conference on Chemical Vapor Deposition 1979*, *Electrochem. Soc.*, 1979, p. 102.

ОСАЖДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

АДАМС А.¹⁾

3.1. ВВЕДЕНИЕ

Осаждение пленок широко используется при производстве современных СБИС. Эти пленки формируют проводящие участки внутри схемы, выполняют роль электрического изолятора между металлами и защищают поверхность от воздействия окружающей среды. Осаждаемые пленки должны удовлетворять многим требованиям. Так, толщина пленки должна быть однородна в каждом приборе СБИС и на всех подложках, обрабатываемых во время одного технологического процесса. Структура и состав пленки должны быть полностью контролируемы и воспроизводимы. И наконец, метод осаждения пленок должен быть безопасен, воспроизводим, обеспечивать возможность автоматизации и быть дешевым.

Наиболее широко для этих целей используются поликристаллический кремний, двуокись кремния, стехиометрический нитрид кремния и нитрид кремния, полученный плазмохимическим осаждением. К распространенным методам осаждения различных диэлектрических пленок относятся осаждение из парогазовых смесей при атмосферном и пониженном давлении и плазмохимическое осаждение из парогазовых смесей. С более детальным описанием упомянутых материалов и способов их осаждения можно ознакомиться в опубликованных обзорах [1—3].

Поликристаллический кремний, обычно называемый в технической литературе *поликремнием*, формируется путем пиролиза силана при температуре 600—650 °С. Поликремний используется в качестве электрода затвора в МОП-приборах, как проводящий материал для многоуровневой металлизации и как материал контакта для приборов с неглубокими *p—n*-переходами. Осаждаемый поликремний, как правило, не легирован. Легирующие элементы — мышьяк, фосфор или бор — могут быть введены в дальнейшем диффузией или ионной имплантацией. Легирующие примеси могут также вводиться в процессе осаждения,

¹⁾ Adams A. C., Bell Laboratories, Murray-Hill, New Jersey.

что является благоприятным фактором для некоторых типов приборов. При добавлении к поликремнию нескольких процентов кислорода он становится полуизолирующим материалом, что применяется при пассивации ИС.

Диэлектрические материалы используются для изоляции между проводящими слоями, в качестве масок при диффузии и ионной имплантации, для диффузии из легированных окислов, в качестве герметизирующих покрытий легированных пленок с целью предотвращения потери из них легирующих элементов, для геттерирования примесей и для пассивирования с целью защиты приборов от примесей, влаги и механических повреждений. Очень полезными в технологии микроэлектроники оказались легированные фосфором пленки двуокиси кремния (фосфорно-силикатные стекла), которые предотвращают диффузию примесей щелочных металлов, а кроме того, размягчаются и покрывают поверхность при температуре 1000—1100 °С, формируя при этом гладкий рельеф, что благоприятно сказывается на последующем процессе металлизации.

Нитрид кремния, являясь барьером для диффузии примесей щелочных металлов, почти непроницаем для влаги и обладает низкой скоростью окисления. Стехиометрический нитрид кремния (Si_3N_4), осаждаемый при температуре 700—900 °С, применяется в качестве маски для травления окисла при создании планарных структур и как подзатворный диэлектрик совместно с термически выращенной двуокисью кремния в приборах с двойным изолятором. Плазмохимический нитрид кремния (SiN) формируется при гораздо более низких температурах (200—350 °С) и используется как пассивирующий слой и как защитный слой от механических повреждений. Низкая температура осаждения позволяет использовать этот материал поверх слоя алюминиевой или золотой металлизации.

Хотя в настоящее время разработано много различных методов осаждения тонких пленок [4], наиболее часто в полупроводниковой технологии используются различные методы осаждения из парогазовых смесей. Эти методы отличаются большим разнообразием условий осаждения. Например, температура осаждения может находиться в пределах 100—1000 °С, а давление — в диапазоне от атмосферного до 7 Па. Энергия для протекания химических реакций может подводиться как тепловая энергия, с помощью фотонов (фотохимически) или из тлеющего плазменного разряда.

Традиционно диэлектрические и поликремниевые пленки осаждались при атмосферном давлении в установках с различными конструкциями реакторов [1, 2, 5]. Для этих целей использовали горизонтальный реактор, в котором подложки располагаются на нагретом пьедестале, а реакционная газовая

смесь обычно на большой скорости продувается над их поверхностью. Пьедестал нагревается от источников инфракрасного излучения высокой интенсивности, высокочастотными индукторами или резистивным способом. Существуют также различные виды вертикальных реакторов, которые обычно состоят из колоколообразной реакционной камеры, а подложки расположены вертикально на вращающейся пирамиде. Как и в горизонтальных реакторах, пирамида нагревается инфракрасным излучением, индукционным или резистивным способом. Все эти реакторы, работающие при атмосферном давлении, обладают низкой производительностью, требуют применения ручной загрузки и разгрузки подложек и обеспечивают однородность по толщине пленок обычно не лучше $\pm 10\%$. Поэтому им на смену пришли реакторы с горячими стенками, работающие при пониженном давлении. Плазмохимическое осаждение в таких реакторах или в реакторах с параллельным расположением пластин используется также в тех случаях, когда необходима очень низкая температура процесса (100—350 °С).

К потенциальным достоинствам процессов осаждения при пониженном давлении следует отнести однородность покрытия, прецизионное управление составом и структурой пленок, низкую температуру процесса, высокую скорость осаждения, высокую производительность и низкую себестоимость процесса осаждения. Добиться одновременного осуществления всех указанных преимуществ, как правило, невозможно. Поэтому зачастую приходится идти на компромисс. Например, для проведения процесса при низких температурах необходимо уменьшить скорость осаждения. Поэтому дальнейшее развитие процессов осаждения связывают с более полным использованием преимуществ метода газофазного осаждения и поисками оптимального соотношения между параметрами процесса применительно к специфике формируемых приборов.

3.2. ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

3.2.1. Химические реакции

В табл. 3.1 приведены основные реакции, которые могут быть использованы для осаждения пленок при формировании приборов. Выбор конкретной химической реакции часто зависит от температуры осаждения, которая определяется с учетом свойств материалов, входящих в структуру формируемого прибора, свойств осаждаемой пленки и определенными техническими аспектами процесса осаждения (производительностью оборудо-

Таблица 3.1. Основные реакции, используемые для осаждения диэлектрических и поликремниевых пленок

Материал пленки	Реагенты	Температура осаждения, °C
Двуокись кремния	$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	850—950
	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	850—900
	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	750—850
	$\text{SiH}_4 + \text{NO}$	650—750
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	650—750
	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	400—450
Нитрид кремния	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	700—900
	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{NH}_3$	650—750
Плазмохимический нитрид кремния	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	200—350
	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2$	200—350
Плазмохимическая двуокись кремния	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$	200—350
Поликремний	SiH_4	600—650

дования, безопасностью и техническим обслуживанием реактора).

Наиболее часто для осаждения двуокиси кремния при формировании СБИС используют реакции окисления силана кислородом при температуре 400—450 °C, разложение тетраэтоксисилана при температуре 650—750 °C и реакцию дихлорсилана с закисью азота при температуре 850—900 °C. Легированные окислы получают при добавлении в реакционную камеру соединений легирующих элементов. Чаще всего для этих целей используются такие гидриды, как арсин, фосфин и диборан, так как процесс их получения и очистки хорошо освоен. Однако возможно применение галогенидов и органических соединений. Нитрид кремния получают реакцией силана с аммиаком при атмосферном давлении и температуре 700—900 °C или реакцией дихлорсилана с аммиаком при пониженном давлении и температуре ~700 °C. Плазмохимический нитрид кремния осаждается за счет реакции силана с аммиаком или азотом в тлеющем разряде при температуре 200—350 °C. Эта реакция используется для пассивирования поверхности приборов, где более высокие температуры могут вызвать нежелательные реакции кремния с ме-

таллическими проводниками. Подобным образом в тлеющем разряде из силана и закиси азота получают плазмохимическую двуокись кремния. Поликремний осаждают пиролизом силана при температуре 600—650 °C.

3.2.2. Оборудование

На рис. 3.1 и 3.2 показаны четыре основных типа реакторов, используемых для процессов осаждения. На рис. 3.1, а представлен реактор с горячими стенками, работающий при понижен-

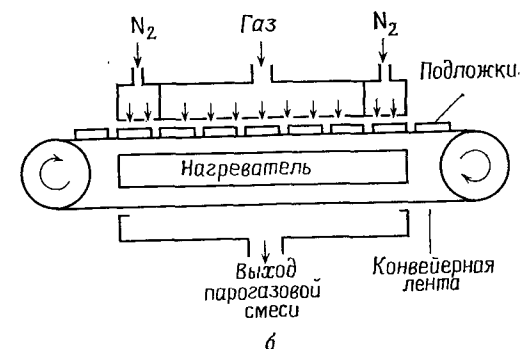
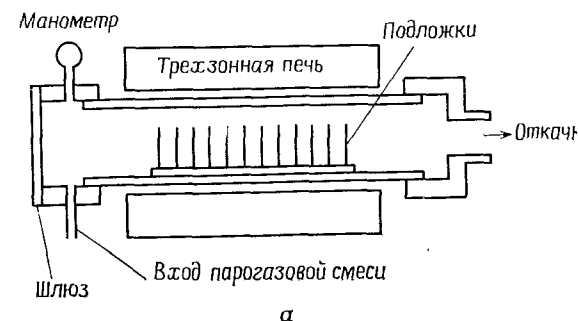


Рис. 3.1. Конструкции реакторов для химического осаждения из парогазовых смесей: а — реактор с горячими стенками, работающий при пониженном давлении; б — реактор непрерывного действия, работающий при атмосферном давлении.

ном давлении и используемый для осаждения поликремния, двуокиси кремния и нитрида кремния. Такой реактор состоит из кварцевой трубы, нагреваемой в трехзонной печи. Газовая смесь поступает с одного конца трубы и откачивается с другого. Действие механического насоса иногда усиливается вентилятором

Рутса. Давление в реакционной камере обычно составляет от 30 до 250 Па, температура 300—900 °С, а расход газа 100—1000 см³/мин в пересчете на атмосферное давление. Подложки устанавливаются вертикально, перпендикулярно газовому потоку, в кварцевой лодочке. Одновременно в реакторах такого ти-

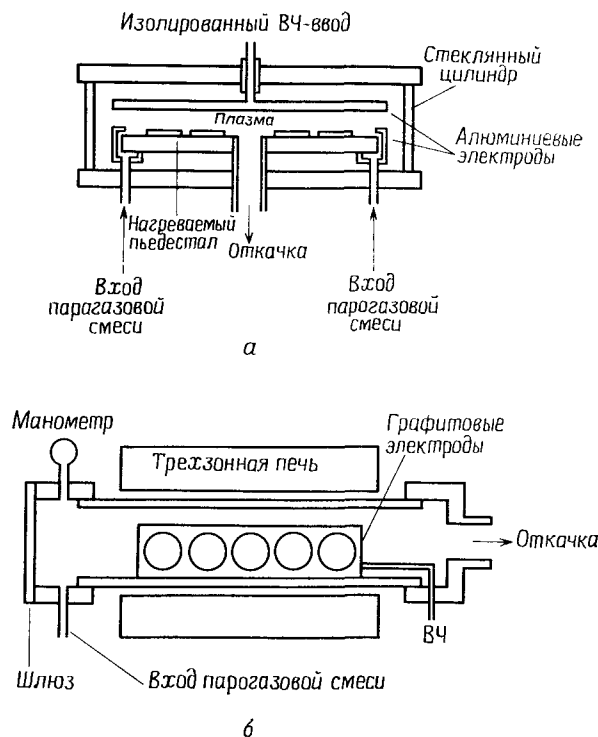


Рис. 3.2. Конструкции реакторов плазмохимического осаждения: а — реактор с параллельным расположением электродов; б — реактор с горячими стенками.

па можно обрабатывать от 50 до 200 подложек. Для изменения динамики газового потока иногда применяют специальные обтекатели. Достигаемая однородность толщины пленок $\pm 5\%$. Реакторы с горячими стенками, работающие при пониженном давлении, можно легко увеличить (в масштабе) для обработки подложек диаметром 150 мм. Основные преимущества реакторов рассматриваемого типа — превосходная однородность пленок по толщине, большой объем загрузки и способность обрабатывать подложки большого диаметра. К недостаткам относятся низкая скорость осаждения и частое использование ядо-

витых, легковоспламеняющихся или способствующих развитию коррозии газов.

На рис. 3.1, б представлен реактор с непрерывной загрузкой, работающий при атмосферном давлении. Такой реактор используется для осаждения двуокиси кремния. Образцы проходят через реакционную зону на конвейерной ленте. Реакционные газы, протекая через центральную часть реактора, отсекаются от атмосферы газовыми занавесками, образованными очень быстрым потоком азота. Подложки нагреваются конвективным потоком. Достоинствами реактора с непрерывной загрузкой являются высокая пропускная способность, хорошая однородность пленок и возможность обрабатывать подложки большого диаметра. К недостаткам относятся большой расход газов и необходимость частой очистки реактора.

На рис. 3.2, а представлен плазмохимический реактор с радиальным распределением газового потока. Реакционная камера представляет собой стеклянный или алюминиевый цилиндр, содержащий внутри два плоских алюминиевых электрода в верхней и нижней частях камеры. Образцы размещаются на заземленном нижнем электроде. Высокочастотное напряжение, подающееся на верхний электрод, создает тлеющий разряд между двумя пластинами. Газовый поток протекает через камеру в радиальных направлениях. Обычно его вводят через крайние области камеры и выводят из ее центральной части, хотя возможно и противоположное направление газового потока. Газовая смесь откачивается вентилятором Рутса, расположенным за механическим насосом. Нижний заземленный электрод нагревается до температуры 100—400 °С резистивным нагревателем или инфракрасными источниками излучения высокой интенсивности. Такие реакторы используются для плазмохимического осаждения двуокиси или нитрида кремния. Его главному достоинству — низкой температуре осаждения — сопутствуют три следующих недостатка. Емкость реактора ограничена, в частности в него нельзя помещать подложки большого диаметра. Подложки должны загружаться и разгружаться вручную, и, кроме того, возможно их загрязнение падающим сверху рыхлым осадком с ненагретых частей камеры.

В плазмохимическом реакторе с горячими стенками (рис. 3.2, б) устранены многие недостатки, присущие реактору с радиальным распределением газового потока. В таких реакторах процесс осаждения протекает в кварцевой трубе, нагреваемой в печи. Подложки устанавливаются вертикально, параллельно газовому потоку. Набор электродов, на которых крепятся подложки, представляет собой длинные графитовые или алюминиевые полоски. Сменные полосковые электроды подсоединены к источнику напряжения, создающему тлеющий разряд между

электродами. Достоинства подобных реакторов заключаются в их большой емкости и низкой температуре осаждения. Однако при установке набора электродов в реакторе возможно образование отдельных частиц, которые в виде пылинок попадают на поверхность подложек. Кроме того, загрузка и выгрузка подложек в таких реакторах должна проводиться вручную.

3.2.3. Обеспечение безопасности

Большинство газов, участвующих в процессах осаждения пленок, опасны и вредны для человека. Особенно остро проблемы обеспечения безопасности стоят для процессов осаждения при пониженном давлении, так как в этих процессах чаще всего применяются концентрированные газы. Например, при осаждении поликремния при пониженном давлении используется 100%-ный силан, а в том же самом процессе при атмосферном давлении — 3%-ная смесь силана с азотом. Когда в процессах осаждения при пониженном давлении применяются насосы, возникают дополнительные требования к обеспечению безопасности, потому что газы, участвующие в процессе, могут растворяться или реагировать с вакуумным маслом.

Опасные газы разделяются на четыре основных класса: 1) ядовитые, 2) взрывоопасные, легко воспламеняющиеся или самовоспламеняющиеся, 3) способствующие развитию коррозии и 4) газы, опасные в смеси. В табл. 3.2 отражены отрицатель-

Таблица 3.2. Свойства основных газов, используемых для осаждения из парогазовых смесей

Газ	Свойства
Силан	Ядовитый, легко воспламеняющийся, самовоспламеняющийся
Дихлорсилан	Ядовитый, легко воспламеняющийся, способствует коррозии
Фосфин	Очень ядовитый, легко воспламеняющийся
Дибораи	Очень ядовитый, легко воспламеняющийся
Арсин	Очень ядовитый, легко воспламеняющийся
Хлористый водород	Ядовитый, способствует коррозии
Аммиак	Ядовитый, способствует коррозии
Водород	Неядовитый, легко воспламеняющийся
Кислород	Неядовитый, самовоспламеняющийся в смеси
Закись азота	Неядовитая, не воспламеняющаяся
Азот	Обычно инертный
Аргон	Инертный

ные свойства основных газов, используемых в процессах осаждения из парогазовых смесей. Примерами опасных комбинаций газов могут служить смеси силана с галогенидами, силана с водородом и кислорода с водородом.

Многие из легко воспламеняющихся газов реагируют с атмосферным воздухом, образуя при этом твердые частицы. Поэтому малейшая утечка газовых систем приводит к формированию таких осадков непосредственно в газовых линиях и к закупорке последних. Газы и продукты реакции могут также накапливаться в насосах, что представляет определенную опасность для лиц, обслуживающих эти насосы. Более детальное описание необходимых мер предосторожности при проведении процессов осаждения из парогазовых смесей можно найти в специальной литературе [6].

3.3. ПОЛИКРЕМНИЙ

Поликремний используется в качестве затвора в МОП-приборах, для формирования высокоомных резисторов, в качестве диффузионных источников при создании мелких $p-n$ -переходов, для формирования проводящих дорожек и для обеспечения невыпрямляющих контактов к монокристаллическому кремнию. Поликремний осаждается путем пиролиза силана при температуре 600—650 °C в реакторах, работающих при пониженном давлении (рис. 3.1, а). Протекающая при этом химическая реакция выглядит следующим образом:



Последующие технологические процессы при формировании поликремниевых затворов включают в себя легирование, травление и окисление. При создании некоторых специальных приборов осаждают второй слой поликремния. Этот слой может использоваться как материал контакта через небольшие окна, вскрываемые в изоляторе, или как перемычка между проводящими дорожками.

Для нанесения поликремния обычно используют два вида процессов осаждения при пониженном давлении. В одном используется 100%-ный силан при давлении в реакторе 25—130 Па. Другой процесс проводится при том же давлении, но с использованием 20—30%-ной смеси силана с азотом. Оба вида процесса позволяют одновременно обрабатывать от 100 до 200 подложек, а достигаемая однородность пленок по толщине составляет 5%. Скорость осаждения лежит в интервале 10—20 нм/мин [7—9].

3.3.1. Параметры процесса осаждения

Наиболее важными параметрами процесса осаждения поликремния являются температура, давление, концентрация силана и легирующей примеси. Такие параметры, как расстояние между подложками и количество подложек в реакторе, оказывают лишь незначительное влияние на процесс осаждения [7, 10].

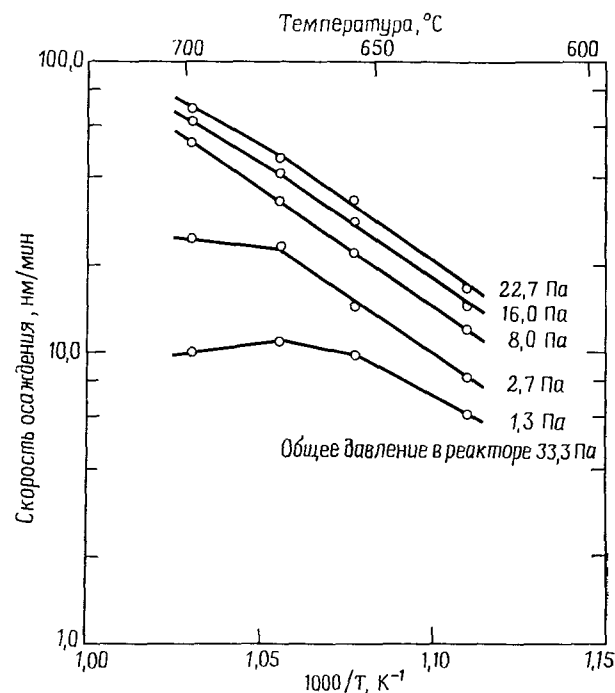


Рис. 3.3. Кривые Аррениуса для процесса осаждения поликремния при различных значениях парциального давления силана.

Как показано на рис. 3.3, скорость осаждения быстро возрастает с ростом температуры. Рассчитанная исходя из наклона кривой Аррениуса энергия активации процесса осаждения составляет $\sim 1,7$ эВ (40 ккал/М), что несколько выше энергии активации процесса осаждения при атмосферном давлении [11]. Разница обусловлена изменением интенсивности процесса десорбции водорода, являющегося продуктом реакции, и перераспределением основных ролей между процессами массопереноса и гомогенными реакциями в газовой фазе. Осаждение при пониженном давлении ограничивается температурами 600—650 °C. При повышении температуры более важную роль начинают играть хи-

мические процессы не на поверхности подложек, а в газовой фазе, что приводит к образованию рыхлого, беспорядочно осаждающегося слоя. Кроме того, при повышенных температурах происходит более сильное обеднение газовой фазы силаном, что сказывается на однородности толщины осаждаемого слоя поликремния [12]. При температурах значительно меньше 600 °C процесс осаждения становится малоэффективным за счет резкого уменьшения скорости осаждения.

При осаждении поликремния выходная зона печи зачастую нагревается на 5—15 °C выше, чем входная зона и центральная часть. Более высокая температура приводит к возрастанию скорости осаждения, компенсируя тем самым обеднение парогазовой смеси силаном. При оптимальных условиях повышение скорости осаждения обеспечивает более однородную толщину слоя вдоль всей рабочей зоны реактора. Однако структура поликремния сильно зависит от температуры осаждения, поэтому подъем температуры может привести к изменению в структуре и свойствах пленок.

Давление газов в реакторе, работающем при пониженном давлении, можно варьировать путем изменения скорости газового потока при неизменной скорости откачки или путем изменения скорости откачки при постоянном расходе газовой смеси. Если входящий в реактор газ представляет собой смесь силана с азотом, то при постоянном расходе силана можно изменять расход азота или одновременно изменять расход обоих газов, сохраняя неизменным их соотношение в газовой смеси. Все три метода — изменение скорости откачки, изменение расхода азота и изменение общего расхода газовой смеси — используются для управления давлением в реакторе. Когда изменяется общий расход газовой смеси при неизменных скорости откачки и соотношении компонент газовой смеси, скорость осаждения линейно зависит от давления, но если меняется только скорость откачки или только расход азота, то скорость осаждения слабо зависит от давления (рис. 3.4). Наилучшая воспроизводимость процесса осаждения достигается в тех случаях, когда общий расход парогазовой смеси остается постоянным, а давление контролируется скоростью откачки.

Скорость осаждения поликремния обычно нелинейно зависит от концентрации силана [10, 12]. На рис. 3.5 представлены экспериментальные данные по скорости осаждения поликремния при разной температуре процесса и общем давлении в системе, равном 33 Па. Нелинейность скорости осаждения может быть связана с эффектами массопереноса, протеканием гомогенных реакций или изменением адсорбции водорода [10—12]. При высоких концентрациях силана фазообразование начинается уже в газовой фазе, поэтому существуют верхние пределы для

концентрации силана в газовой фазе и скорости осаждения при заданных температуре и давлении в реакторе.

Поликремний может быть легирован в процессе осаждения за счет добавления в реакционную смесь фосфина, арсина или диборана. На рис. 3.6 показано влияние концентрации легиру-

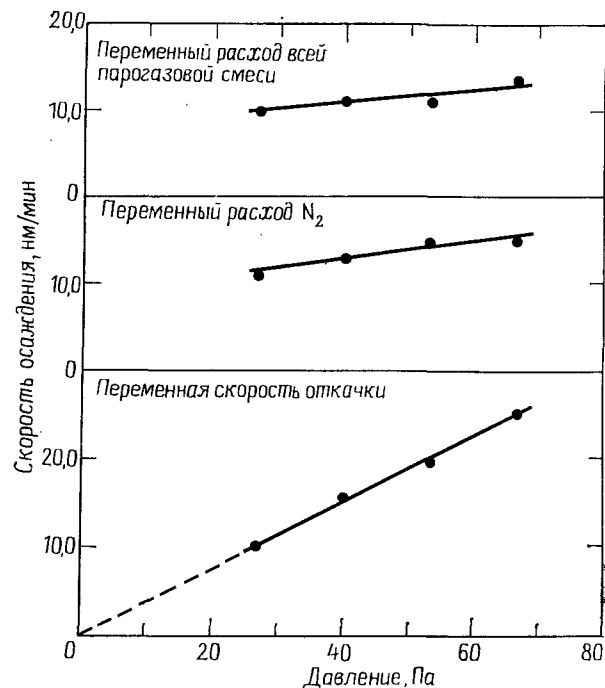


Рис. 3.4. Влияние общего давления в реакторе на скорость осаждения поликремния.

ющих добавок, вводимых в парогазовую смесь, на скорость осаждения поликремния. Как можно видеть, диборан вызывает сильное увеличение скорости осаждения, а добавление арсина или фосфина резко снижает скорость осаждения. Аналогичные зависимости наблюдаются в процессах осаждения при атмосферном давлении [13]. При введении легирующих добавок, кроме того, уменьшается равномерность толщины осаждаемых пленок по поверхности подложки. Поддерживать равномерность толщины осаждаемой пленки можно путем введения специальных прокладок, управляющих процессом протекания реакционных газов вокруг подложек.

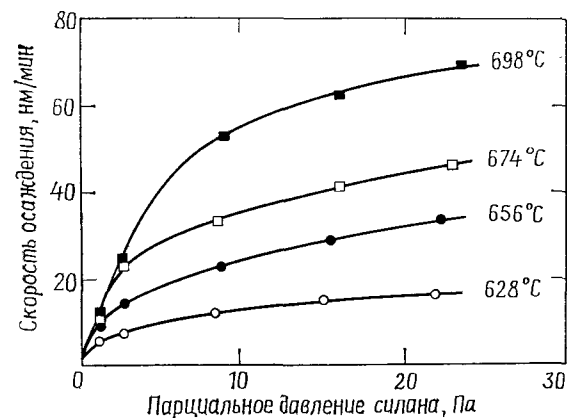


Рис. 3.5. Влияние концентрации силана на скорость осаждения поликремния.

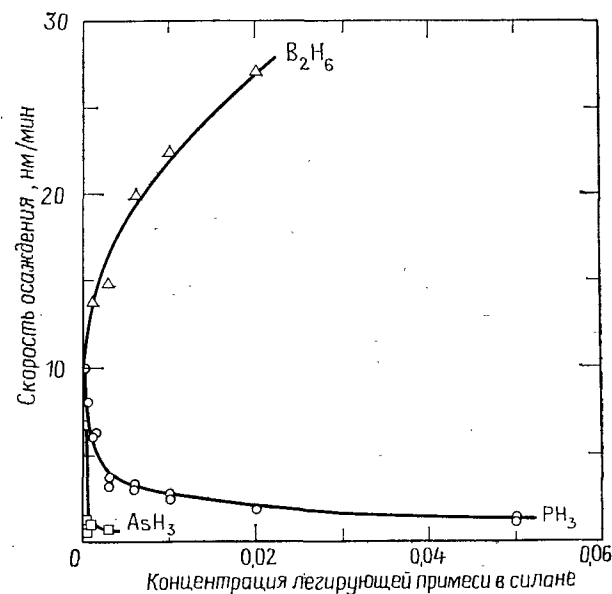


Рис. 3.6. Влияние концентрации легирующих добавок на скорость осаждения поликремния при температуре 610°C.

3.3.2. Структура пленок

Структура поликремниевых пленок сильно зависит от вида легирующих компонент или примесей, температуры осаждения и термообработки пленок после осаждения. Поликремний, осаждаемый при температуре ниже 575°C , аморфен по своей структуре без какого-либо видимого упорядочения атомов [14, 15]. При повышении температуры выше 625°C поликремний становится поликристаллическим и имеет столбчатую структуру.

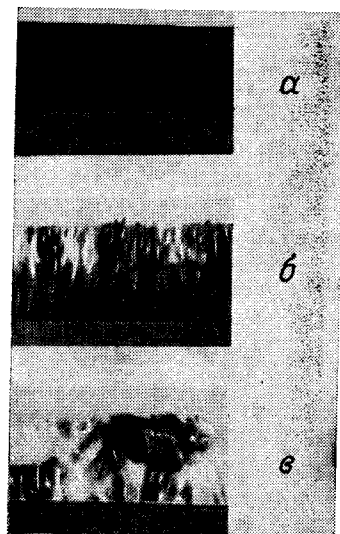


Рис. 3.7. Электронно-микроскопическое изображение сечения слоя поликремния ($\times 60\,000$). а — аморфная структура, осажженная при температуре 605°C ; б — столбчатая структура, осажженная при температуре 630°C ; в — кристаллические зерна, полученные отжигом образца с аморфной структурой пленки при температуре 700°C .

Температура такого перехода для процессов осаждения в газофазных реакторах, работающих при пониженном давлении, лежит в интервале $575\text{—}625^{\circ}\text{C}$ [14, 15]. Перекристаллизация поликремния происходит при нагреве структур, однако температура кристаллизации сильно зависит от легирующих добавок и примесей. Примеси кислорода, азота и углерода стабилизируют

Кристаллизация и рост зерен происходят при отжиге аморфного или столбчатого поликремния [14, 15]. На рис. 3.7 показаны все три типа структуры поликремния — осажженного при температуре 605°C (аморфный), 630°C (столбчатая структура) и отожженного при 700°C (кристаллические зерна), снятые на просвет в электронном микроскопе. После высокотемпературного отжига не наблюдается никакой существенной разницы в структуре поликремниевых пленок — независимо от того, были они первоначально аморфными или имели столбчатую структуру.

Температура процесса осаждения, при которой происходит переход от аморфного строения к столбчатой структуре, хорошо известна, но она зависит от многих параметров, в том числе от скорости осаждения, парциального давления водорода, общего давления в системе, наличия легирующих добавок и постоянных примесей (O, N и C).

аморфное строение пленки до температур отжига выше 1000°C , а мышьяк обеспечивает устойчивость столбчатой структуры до температуры 900°C .

Средний диаметр столбиков, которые представляют собой отдельные зерна, можно измерить с помощью электронного микроскопа методом реплик. Диаметр зависит от толщины пленки, и обычно в интервале $0,03\text{—}0,3\text{ мкм}$ его часто принимают за размер зерен [14—16]. Размер зерен после проведения кристаллизации зависит от времени отжига, температуры и концентрации легирующих примесей. Поликремний, сильно легированный фосфором и отожженный при температуре $900\text{—}1000^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин, имеет средний размер зерен порядка 1 мкм [16].

Поликремний, осажженный при температуре $600\text{—}650^{\circ}\text{C}$, в основном ориентирован в направлении $\langle 110 \rangle$ [14—16]. При более высоких температурах осаждения зерна в основном ориентированы по $\langle 100 \rangle$, однако структура пленок неоднородна и содержит значительное число зерен, ориентированных по другим направлениям типа $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ и $\langle 331 \rangle$ [15]. Легирующие добавки и примеси также оказывают влияние на предпочтительную ориентацию зерен.

Структурные изменения, которые происходят в пленках поликремния в процессе изготовления полупроводниковых приборов, можно подытожить следующим образом. Поликремний, осаждаемый при температуре $600\text{—}650^{\circ}\text{C}$, имеет столбчатую структуру с размером зерен $0,03\text{—}0,3\text{ мкм}$ и преимущественной ориентацией зерен по плоскости (110) . В ходе диффузии фосфора при температуре 950°C происходит рост кристаллов до среднего размера — от $0,5$ до 1 мкм . В процессе окисления при температуре 1050°C рост зерен продолжается до размера $1\text{—}3\text{ мкм}$. Поликремний, осаждаемый при температуре ниже 600°C , ведет себя при упомянутых операциях аналогичным образом, за исключением того, что первоначальная пленка имеет аморфную структуру.

3.3.3. Легирование поликремния

Поликремний может быть легирован путем диффузии, ионной имплантации или введения легирующих добавок в газовую смесь в ходе осаждения пленок. Все эти три метода используются при формировании полупроводниковых приборов. Рис. 3.8 дает представление о значении удельного сопротивления поликремния, легированного фосфором с помощью каждого из этих трех методов. Данные по диффузионному легированию [17] показывают температурную зависимость удельного сопротивления после диффузионного процесса в течение 1 ч (рис. 3.8, а). Данные по имплантационному легированию [18] отображают удельное сопротивление после активации примеси при темпера-

туре 1100 °С в течение 1 ч (рис. 3.8, б). Удельное сопротивление образцов, легированных в процессе осаждения из парогазовых смесей [неопубликованные результаты А. К. Адамса], измерено после осаждения поликремния при температуре 600 °С и последующего 30-минутного отжига при указанной температуре (рис. 3.8, в). Диффузия, являясь высокотемпературным процессом,

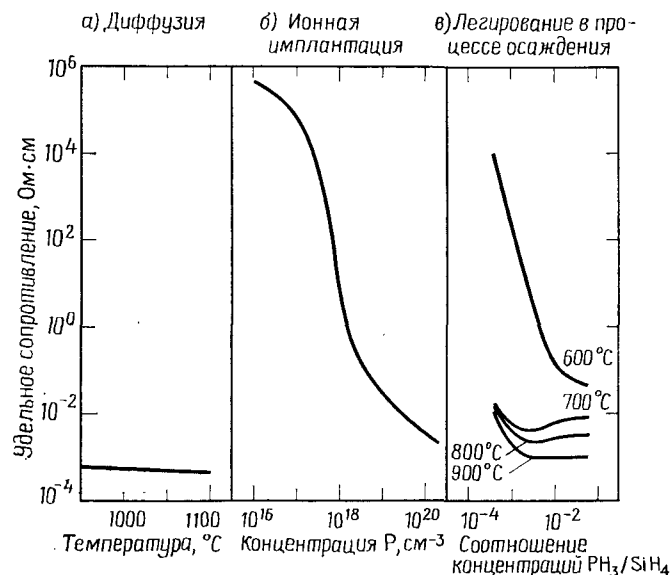


Рис. 3.8. Удельное сопротивление поликремния, легированного фосфором.

приводит к очень низким значениям удельного сопротивления. Концентрация легирующей примеси в поликремнии после диффузионных процессов часто превышает предел растворимости твердого раствора, приводя к выделению избыточных атомов на границах зерен [19]. Между удельным сопротивлением поликремния, подвергнутого диффузионной обработке, и растворимостью легирующей примеси обнаруживается хорошая взаимосвязь [17]. В поликремнии диффузия легирующих атомов проходит быстрее, чем в монокристаллическом кремнии. Кроме того, боковая диффузия вдоль поликристаллической пленки идет быстрее, чем диффузия перпендикулярно поверхности [20, 21]. Холловская подвижность в сильнолегированном поликремнии обычно составляет 30—40 см²/В·с [17, 22, 23].

Удельное сопротивление ионно-имплантированного поликремния в первую очередь зависит от дозы имплантации, температуры и времени отжига [18, 19, 24]. Очень высокое удель-

ное сопротивление при малых дозах ионно-имплантированной примеси (рис. 3.8) обусловлено захватом носителей на границах зерен [18, 19, 24]. Как только произойдет насыщение ловушек на границах зерен атомами легирующей примеси, удельное сопротивление поликремния быстро уменьшится и достигнет величины, характерной для ионно-имплантированного монокристаллического кремния [18]. По подвижность носителей в сильнолегированном ионной имплантацией поликремнии, как и в диффузионно легированном поликремнии, составляет 30—40 см²/В·с [18]. Удельное сопротивление ионно-имплантированного поликремния примерно на порядок превышает удельное сопротивление диффузионно легированного поликремния, что объясняется разницей в концентрации примеси: $\sim 10^{20}$ см⁻³ для поликремния, сильнолегированного ионной имплантацией, и $> 10^{21}$ см⁻³ для поликремния, сильнолегированного диффузией.

Удельное сопротивление поликремния, легированного в процессе осаждения путем добавления в парогазовую смесь фосфина, арсина или диборана, сильно зависит от температуры осаждения, концентрации легирующих добавок и температуры отжига. На рис. 3.9 представлены значения удельного сопротивления поликремния, легированного в процессе осаждения при различных температурах. Переход от высокого удельного сопротивления при низких температурах осаждения к низкому удельному сопротивлению при высоких температурах соответствует изменению структуры поликремния от аморфной к поликристаллической. Изменение структуры пленок, легированных фосфором (см. рис. 3.9), происходит при 625 °С, а поликремний, легированный бором, терпелает превращение в интервале температур 525—550 °С. Удельное сопротивление легированного аморфного поликремния при отжиге структур уменьшается из-за процесса кристаллизации (рис. 3.8). Удельное сопротивление поликремния после отжига не находится в прямой зависимости от первоначального

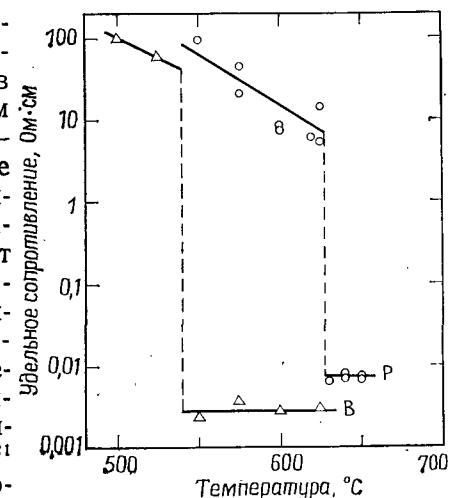


Рис. 3.9. Удельное сопротивление поликремния, легированного в процессе осаждения при различных температурах. (Треугольники относятся к поликремнию, легированному бором, а кружочки — к поликремнию, легированному фосфором.)

уровня легирования. В то же время, если поликремний уже в процессе осаждения формировался как поликристаллический материал, отжиг не приводит к изменению удельного сопротивления. Концентрация примеси в поликремнии, легированном непосредственно в процессе осаждения, достаточно высока (10^{20} — 10^{21} см $^{-3}$), но подвижность носителей часто довольно низка и составляет 10—30 см 2 /В·с [25]. Низкая подвижность приводит к более высокому удельному сопротивлению по сравнению с ожидаемой величиной для высокого уровня легирования.

Таким образом, сравнивая три метода легирования, можно отметить три основные характеристики соответствующих процессов: низкое удельное сопротивление при диффузии, низкую концентрацию примеси при ионной имплантации и низкую подвижность носителей при легировании в процессе осаждения. Однако ионная имплантация и легирование их газовой фазы обладают преимуществом более низкой температуры процесса, что зачастую является определяющим при производстве СБИС.

3.3.4. Окисление поликремния

Обычно поликремний окисляется при температуре в диапазоне 900—1000 °С в сухом кислороде для образования изолирующего слоя между легированным поликремниевым затвором и другими проводящими слоями. При этих условиях окисление контролируется поверхностной реакцией. Скорость окисления нелегированного или слаболегированного поликремния находится в интервале между скоростями окисления граней (111) и (100) монокристаллического кремния. Поликремний, легированный фосфором, окисляется быстрее по сравнению с нелегированным, а скорость окисления определяется концентрацией носителей на поверхности поликремния. При очень высокой концентрации фосфора скорость окисления приходит к насыщению, так как достигается предел растворимости фосфора в кремнии [26].

Двуокись кремния, выращенная на поверхности поликремния, имеет более низкие значения пробивных напряжений, более высокие токи утечки и более высокий уровень упругих напряжений по сравнению с окисной пленкой, выращенной на монокристаллическом кремнии. Ухудшение свойств окисла связано с шероховатостью границы раздела фаз окисел — поликремний, что обусловлено различием скоростей окисления на границах зерен поликремния.

3.3.5. Свойства поликремния

Химические и физические свойства поликремния часто зависят от структуры пленки (аморфная или поликристаллическая) и от уровня легирования. Скорость плазмохимического травле-

ния поликремния и скорость его термического окисления определяются концентрацией примеси. Сильнолегированный фосфором поликремний травится и окисляется быстрее, чем нелегированный или слаболегированный поликремний. Скорость реакции окисления или травления определяется концентрацией свободных носителей заряда на поверхности легированного поликремния. (Более подробно процесс окисления поликремния рассматривается в гл. 4.)

Оптические свойства поликремния также зависят от его структуры. Особенно чувствительна к структуре поликремния мнимая часть диэлектрической проницаемости [27]. Диэлектрическая проницаемость кристаллического поликремния имеет два резких максимума вблизи 295 и 365 нм (4,2 и 3,4 эВ), а аморфного кремния — широкий максимум без резких всплесков. Кроме того, аморфный поликремний обладает более высоким коэффициентом преломления во всей видимой области спектра по сравнению с кристаллическим поликремнием [15, 28, 29].

Из других известных свойств поликремния можно привести его плотность, составляющую 2,3 г/см 3 , термический коэффициент линейного расширения — $2 \cdot 10^{-6}$ °С $^{-1}$ и температурный коэффициент сопротивления $1 \cdot 10^{-3}$ °С $^{-1}$. Эти данные полезны при моделировании процессов рассеивания теплоты в работающих приборах.

3.4. ДВУОКИСЬ КРЕМНИЯ

Пленки двуокиси кремния могут осаждаться как с легирующими добавками, так и без них. Нелегированная двуокись кремния используется в качестве изолирующей пленки между многоуровневой металлизацией, в качестве маскирующей пленки в процессах диффузии и ионной имплантации, как защитная пленка, предохраняющая нелегированные области от автолегирования в ходе термоциклирования, а также для увеличения толщины подзатворного диэлектрика. Легированные фосфором пленки окисла используются в качестве изолятора между металлическими слоями, как пассивирующие покрытия на поверхности уже сформированных приборов и в качестве геттерирующих слоев. Иногда окислы, легированные фосфором, мышьяком или бором, служат как диффузионные источники. Вопросы, связанные с осаждением окисных пленок, рассмотрены в статье [30]¹⁾.

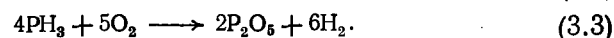
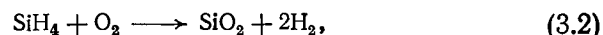
Момент осаждения двуокиси кремния в технологическом процессе формирования приборов зависит от конкретного назна-

¹⁾ См. также работу [2] из списка дополнительной литературы к предисловию редактора перевода. — *Прим. ред.*

чения пленок. Окислы, используемые в качестве изоляторов между проводящими слоями, после осаждения уплотняются за счет термической обработки и подвергаются плазмохимическому травлению для вскрытия окон. В процессе оплавления фосфорно-силикатные стекла (легированные фосфором пленки двуокиси кремния) нагреваются до температуры 1000—1100 °С. При этом окисел размягчается и начинает течь, обеспечивая тем самым сглаживание рельефа поверхности, что улучшает сплошность покрытия ступенек рельефа при последующей металлизации. Фосфорно-силикатные стекла, используемые для пассивирования, осаждаются при температуре ниже 500 °С, после чего в них травлением вскрываются окна для контактов разводки ИС.

3.4.1. Методы осаждения

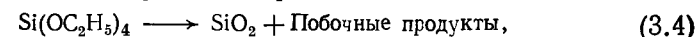
Для формирования пленок двуокиси кремния используется несколько методов осаждения. Они характеризуются различными химическими реакциями, видом используемого реактора и температурой процесса осаждения. Пленки, осаждаемые при низких температурах (ниже 500 °С), формируются за счет реакций между силаном, легирующими добавками и кислородом [7, 30, 31]. Химические реакции, происходящие при формировании легированных фосфором пленок окисла, можно записать следующим образом:



При нормальных условиях осаждения водород образуется раньше, чем вода. Осаждение может быть осуществлено при атмосферном давлении в реакторах непрерывного типа (рис. 3.1, б) или при пониженном давлении в реакторах типа представленных на рис. 3.1, а. Основное преимущество реакций силана с кислородом — низкая температура осаждения, что позволяет осажждать пленки поверх алюминиевой металлизации. Следовательно, эти пленки могут использоваться для пассивирующих покрытий на поверхности готовых приборов или для диэлектрической изоляции между многослойной алюминиевой металлизацией. Основным недостатком реакции силана с кислородом являются плохая воспроизводимость ступенчатого рельефа и наличие частиц, осаждающихся в виде хлопьев на стенках реактора.

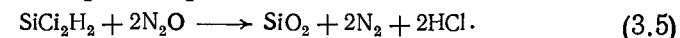
Кроме того, двуокись кремния осаждают при температуре 650—750 °С в газофазных реакторах при пониженном давлении путем разложения тетраэтоксисилана $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ [32,

33]. Это соединение, называемое также тетраэтилортосиликатом (ТЭОС), испаряется из жидкого источника. Результирующая реакция выглядит следующим образом:



где под побочными продуктами понимают сложную смесь органических и кремнийорганических соединений¹⁾. Разложение ТЭОС полезно применять при формировании изолирующей пленки над поликремниевым затвором, однако присущие процессу высокие температуры препятствуют его использованию на структурах с алюминиевой металлизацией. Преимущества осаждения окисных пленок из ТЭОС — превосходная однородность, высокое качество пленок и полная воспроизводимость рельефа структуры. К недостаткам относятся высокая температура процесса и необходимость применять жидкие источники.

Двуокись кремния можно осаждать при температуре ~900 °С при пониженном давлении путем реакции дихлорсилана с закисью азота [7, 8, 34]:



Этот процесс осаждения, обеспечивающий хорошую однородность пленок, используют для осаждения изолирующих слоев на поликремнии. Однако такие окислы часто содержат небольшое количество хлора, который может реагировать с поликремнием или вызывать растрескивание пленок [34].

Легирование пленок осуществляют путем добавления в ходе осаждения небольшого количества гидридов (фосфина, арсина или диборана). Можно также использовать и другие легирующие соединения, например галогениды или органические соединения, однако они менее удобны, так как чаще всего их приходится испарять из твердых или жидких источников.

Концентрация легирующей примеси обычно приводится в массовых (%), атомных (ат. %) или мольных (мол. %) процентах. Соотношение между этими единицами для окислов, легированных фосфором, определяется следующим образом:

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (мол. \%)} = \frac{6010W}{6200 - 81,9W}, \quad (3.6)$$

$$\text{P (ат. \%)} = \frac{12\,000W}{18\,600 - 81,9W}, \quad (3.7)$$

где W — массовый процент содержания фосфора.

Легированные окислы, используемые в качестве диффузионных источников, содержат от 5 до 15% примеси. Легированные

¹⁾ Иногда в состав парогазовой смеси добавляют кислород, что улучшает однородность и диэлектрические свойства пленок. — *Прим. ред.*

окислы, используемые для пассивирования или межслойной изоляции, содержат от 2 до 8% фосфора. Легированные окислы, используемые для процессов оплавления фосфорно-силикатного стекла (см. разд. 3.4.4), содержат 6—8% фосфора. Стекла с более низким содержанием фосфора не размягчаются и не растекаются по поверхности, а более высокая концентрация приводит к тому, что происходит реакция фосфора с атмосферной влагой (хотя и довольно медленная); при этом образуются кислотные соединения, которые вызывают коррозию алюминиевой металлизации.

3.4.2. Параметры процесса осаждения

Процесс осаждения двуокиси кремния зависит от тех же параметров, что и процесс осаждения поликремния, т. е. от температуры, давления, концентрации реагентов и присутствия примесей. Кроме того, в некоторых вариантах осаждения двуокиси кремния важную роль играют и другие параметры, такие, как расстояние между подложками и общий расход парогазовой смеси. Более подробно параметры процесса осаждения из смеси силана с кислородом при атмосферном давлении рассмотрены в работе [30]. В этом процессе скорость осаждения увеличивается с ростом температуры, но полная энергия активации очень низка и составляет $<0,4$ эВ (10 ккал/М). Эта энергия активации намного меньше величин, свойственных химическим реакциям, и очень близка к значениям энергии активации процессов адсорбции на поверхности или газофазной диффузии. Скорость осаждения сложным образом зависит от концентрации кислорода. Если концентрация кислорода изменяется при постоянной температуре, то скорость осаждения быстро возрастает, проходит через максимум и потом медленно падает (рис. 3.10) [35]. Такой характер зависимости можно объяснить, предположив, что реакция протекает на поверхности и поверхность выступает в роли катализатора реакции [35]. При высокой концентрации кислород, адсорбируясь на поверхности, препятствует подходу силана и замедляет скорость реакции. При добавлении фосфина в реакционную смесь скорость осаждения быстро уменьшается, а затем медленно возрастает [36]. Такая зависимость скорости осаждения также может быть связана с явлениями поверхностной адсорбции.

Реакция между силаном и кислородом при пониженном давлении имеет сходные черты. Энергия активации процесса очень низка — менее 0,4 эВ (10 ккал/М) [31]. Скорость осаждения линейно зависит от парциального давления силана. При высоком парциальном давлении силана осажденная пленка двуокиси кремния становится мутной, что, вероятно, вызвано протека-

нием реакции в газовой фазе [7, 31]. Аналогично результатам, полученным при атмосферном давлении, при повышении парциального давления кислорода скорость осаждения проходит через максимум [37]. Здесь очень важен процесс газофазного переноса материала к поверхности подложки. Чтобы добиться однородности процесса осаждения, необходимо использовать специальную конструкцию подложкодержателей, которые направляют газовый поток к подложкам [31, 37]. Кроме того,

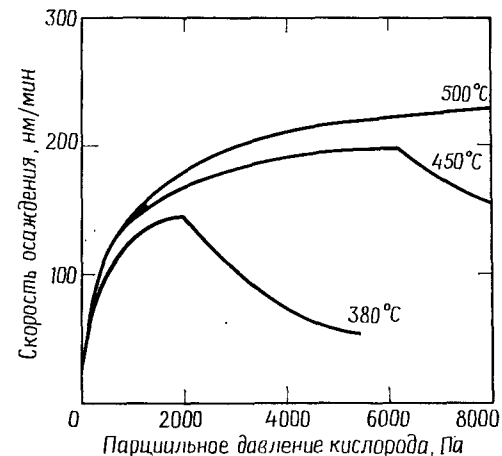


Рис. 3.10. Скорость осаждения двуокиси кремния при атмосферном давлении и различной концентрации кислорода [35].

скорость осаждения зависит от расстояния между подложками [7, 31].

Осаждение двуокиси кремния за счет разложения тетраэтоксисилана происходит в интервале температур 650—750°C. На рис. 3.11 скорость осаждения представлена как функция температуры для реакции разложения ТЭОС [33] и для силаново-кислородной реакции [31]. Энергия активации для реакции разложения ТЭОС составляет величину порядка 1,9 эВ (45 ккал/М) и уменьшается до 1,4 эВ (32 ккал/М) при добавлении в реакционную смесь фосфорсодержащих легирующих добавок [33]. Обращает на себя внимание разница между энергией активации этого процесса и низкой энергией активации для реакции кислорода с силаном. На рис. 3.12 представлена зависимость скорости осаждения от парциального давления ТЭОС. Данные, отображенные в виде кружочков, взяты из работы [33], а в виде сплошной линии — из статьи [32]. Нелинейность приведенных зависимостей может быть объяснена по аналогии с процессом осаждения поликремния, если принимать во внима-

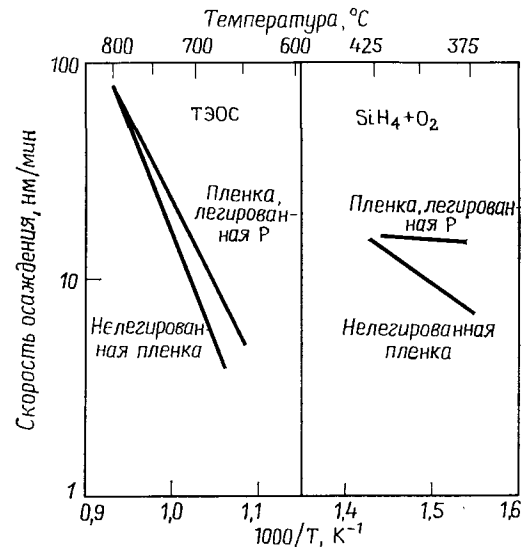


Рис. 3.11. Кривые Аррениуса процессов осаждения SiO_2 при пониженном давлении [31, 33].

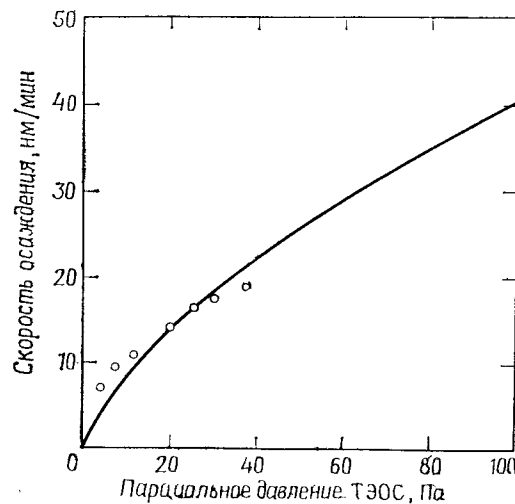


Рис. 3.12. Скорость осаждения SiO_2 при различной концентрации ТЭОС [32, 33].

ние каталитическое влияние поверхности подложки на протекание реакции [32]. При низком парциальном давлении ТЭОС скорость осаждения определяется скоростью поверхностной реакции. При очень высоком парциальном давлении поверхность почти насыщается адсорбированными молекулами ТЭОС и скорость осаждения становится независимой от парциального давления ТЭОС¹⁾. Скорость осаждения из ТЭОС также зависит от общего давления в реакторе, однако эта зависимость еще однозначно не объяснена [32].

Процесс осаждения двуокиси кремния при 900 °С с использованием дихлорсилана и закиси азота проявляет сильно нелинейную зависимость от давления, кроме того, на процесс влияет положение подложек в реакторе. Для такого осаждения большое значение приобретают газодинамика процесса и обеднение газовой фазы компонентами [7, 8].

Легированные фосфором пленки окисла получают путем добавления фосфорсодержащего соединения, в качестве которого чаще всего используется фосфин, в реакцию силана с кислородом или в реакцию разложения ТЭОС. Вследствие высокой температуры осаждения сложно легировать пленки, получаемые за счет реакции дихлорсилана с закисью азота. Добавление фосфора в реакцию осаждения, протекающую при пониженном давлении, приводит к ухудшению однородности толщины получаемых пленок. Следует отметить, что для осаждения легированных фосфором пленок двуокиси кремния необходимо применение специальных обтекателей, которые обеспечивают однородность газового потока над поверхностью подложек.

3.4.3. Воспроизведение рельефа подложки

При осаждении двуокиси кремния наблюдаются три основных типа воспроизведения рельефа ступенчатой поверхности подложки. На рис. 3.13, а показано полностью конформное воспроизведение рельефа ступеньки подложки, т. е. толщина пленки на стенках ступеньки не отличается от толщины пленки на дне и на поверхности ступеньки. Конформное воспроизведение рельефа наблюдается в тех случаях, когда реагенты или реактивы на промежуточном этапе реакции адсорбируются на поверхности и затем начинают быстро мигрировать вдоль нее перед тем, как вступить в реакцию. Быстрая миграция приводит к однородной поверхностной концентрации независимо от релье-

¹⁾ Особенности низко- и высокотемпературного процессов можно объяснить их протеканием по механизму пар — жидкость — кристалл в области высоких температур осаждения (см. работу [2] из списка дополнительной литературы к предисловию редактора перевода). — *Прим. ред.*

фа и обеспечивает полностью однородную толщину пленки по всей поверхности подложки¹⁾.

Когда реагенты адсорбируются и реагируют в отсутствие заметной поверхностной миграции, скорость осаждения пропорциональна углу падения молекул газа. На рис. 3.13, б представлен случай, когда средняя величина пути свободного пробега молекул в газе намного больше размеров ступеньки. Угол падения молекул на верхней горизонтальной поверхности подложки в обоих направлениях составляет 180°. В верхней точке вертикальной поверхности угол падения составляет всего лишь 90°,

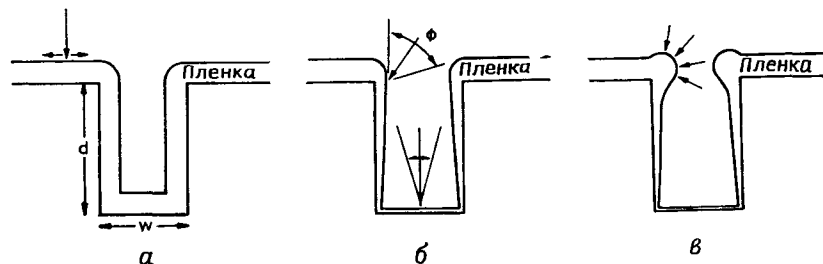


Рис. 3.13. Воспроизведение ступенчатого рельефа осажденной пленкой.

а — конформное покрытие, обусловленное быстрой поверхностной миграцией; б — неконформное воспроизведение ступенчатого рельефа при отсутствии поверхностной миграции и больших значениях среднего пути свободного пробега молекул в газе; в — неконформное воспроизведение ступенчатого рельефа при отсутствии поверхностной миграции и малых значениях среднего пути свободного пробега молекул.

поэтому толщина пленки уменьшается в два раза. Вдоль вертикальной стенки угол падения Φ определяется шириной окна, а толщина пленки, которая пропорциональна углу падения, может быть рассчитана согласно формуле

$$\Phi = \arctg \frac{w}{d}, \quad (3.8)$$

где w — ширина окна, а d — расстояние от верхней поверхности. При таком способе воспроизведения рельефа толщина пленок на вертикальной поверхности ступенек значительно уменьшается, а на дне ступенек возможно образование трещин, что обусловлено эффектом самозкранирования.

На рис. 3.13, в приведена диаграмма, соответствующая случаю отсутствия поверхностной миграции и малых значений среднего пути свободного пробега молекул. Как видно из диаграммы, при этом угол падения молекул реагентов в верхней точке ступеньки составляет 270°, что приводит к более тол-

¹⁾ Это явление можно объяснить однородностью смачивания при росте пленки по механизму пар — жидкость — кристалл и снижением вязкости жидкой фазы при повышении температуры. — *Прим. ред.*

стому слою в этой точке. Угол падения на дне ступеньки равен лишь 90°, чем объясняется более тонкий слой в углубленных точках рельефа. Уменьшение толщины пленки вдоль вертикальных поверхностей связано с обеднением газовой фазы реагентами. Толстый нарост на вершине ступеньки и уменьшение тол-

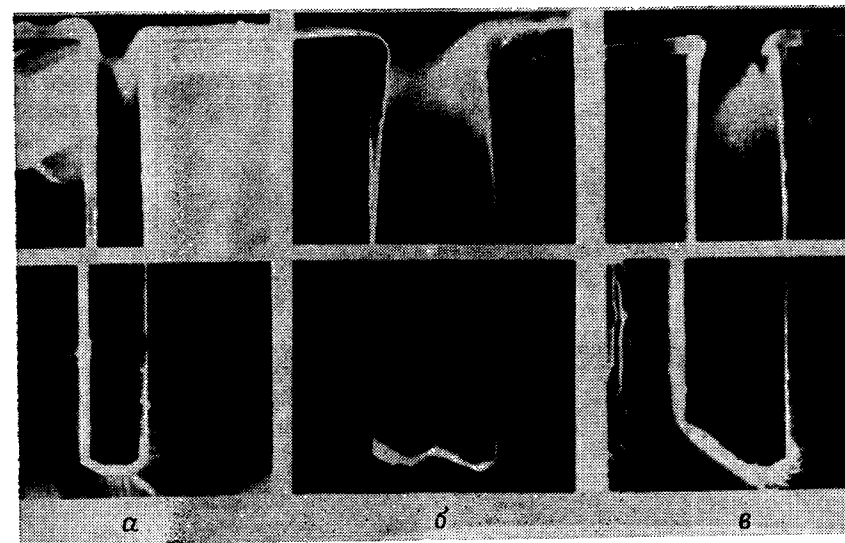


Рис. 3.14. Изображение скола структуры со ступенчатым рельефом в растровом электронном микроскопе ($\times 5000$), иллюстрирующее различное воспроизведение рельефа при осаждении пленки окисла.

а — осаждение SiO_2 за счет разложения ТЭОС при 700 °С; б — реакция силана с кислородом при пониженном давлении и температуре 450 °С; в — реакция силана с кислородом при атмосферном давлении и температуре 480 °С.

щины пленки на дне ступеньки способствуют формированию вогнутой формы поверхности, которая осложняет процесс осаждения металлических пленок на такую поверхность.

На рис. 3.14 приведены реальные примеры различных видов воспроизведения рельефа ступенек. Образцы приготовлены путем травления поверхности (110) монокристаллического кремния в горячем растворе гидроксида калия для формирования вертикальных канавок шириной 5 мкм и глубиной 50 мкм. Толщина осажденной пленки двуокиси кремния составляет ~ 1 мкм. Вертикальное сечение образца для исследования воспроизведения рельефа изучалось на сколе подложек. Почти конформное воспроизведение рельефа наблюдается при осаждении пленок путем разложения тетраэтоксисилана при пониженном давлении (рис. 3.14, а). Среднее значение пути свободного пробега в

условиях осаждения (700°C и 30 Па) составляет несколько сотен микрон, что намного превышает размеры канавки. Следовательно, газофазная диффузия в глубь канавки пренебрежимо мала. Однако очень быстрая поверхностная миграция обуславливает конформное воспроизведение рельефа.

На рис. 3.14, б показана форма пленки, осажденной из смеси силана с кислородом при пониженном давлении. Хотя вели-

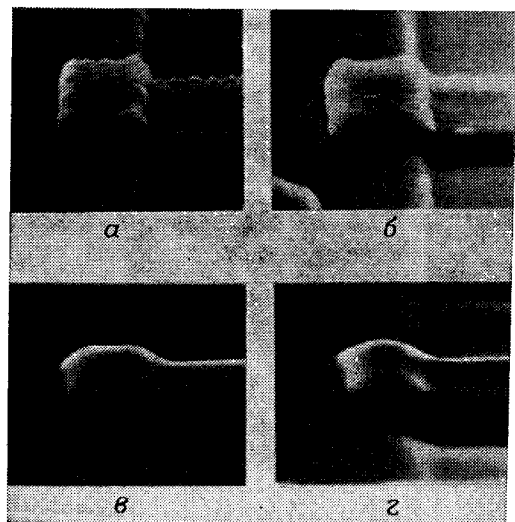


Рис. 3.15. Фотографии, полученные с помощью растрового электронного микроскопа ($\times 3200$), которые демонстрируют изменение поверхности фосфорно-силикатного стекла ($4,6\% \text{ P}$) в процессе отжига при температуре 1100°C во влажном кислороде в течение а) 0, б) 20, в) 40 и г) 60 мин [38]. (С разрешения The Electrochemical Society, Inc.)

чина среднего пути свободного пробега еще достаточно велика и составляет несколько сотен микрон, отсутствие поверхностной миграции приводит к тому, что степень воспроизведения рельефа определяется углом падения молекул. Осаждение двуокиси кремния при атмосферном давлении за счет реакции силана с кислородом вызывает образование наростов в верхней точке ступеньки, что связано с очень коротким средним значением пути свободного пробега молекул при атмосферном давлении ($< 0,1\text{ мкм}$) (рис. 3.14, в). Вогнутая форма канавок из-за неконформного воспроизведения рельефа, показанного на рис. 3.14, б и в, приводит к разрывам в металлизации ИС. Кроме того, области на дне канавок зачастую стравливаются быстрее,

что вызывает дополнительные серьезные проблемы при проведении последующих технологических процессов.

Не только пленки двуокиси кремния, но и другие материалы аналогичным образом, т. е. как показано на рис. 3.14 и 3.15, воспроизводят рельеф ступенчатой поверхности при осаждении. Большинство испаряемых или распыляемых металлов при конденсации воспроизводят рельеф ступеньки, подобно тому как это происходит в процессе, представленном на рис. 3.14, б. Химически осаждаемые поликремний и нитрид кремния полностью воспроизводят рельеф ступеньки. Плазмохимическое осаждение двуокиси кремния происходит так же, как в случае, приведенном на рис. 3.14, б, а плазмохимический нитрид кремния занимает промежуточное положение между состояниями, представленными на рис. 3.14, а и б. В этом промежуточном случае пленка получается тонкой на вертикальных стенках, но несколько толще, чем следовало бы ожидать в соответствии с расчетами, сделанными в предположении отсутствия поверхностной миграции.

3.4.4. Оплавление фосфорно-силикатного стекла

Легированные фосфором пленки двуокиси кремния часто используются в качестве изолятора между поликремниевым затвором и верхним уровнем металлизации. Вогнутая форма окисной пленки, покрывающей поликремниевый затвор, может привести к обрыву металлизации, что в итоге сказывается на работоспособности приборов. Неточное воспроизведение рельефа ступенек пленкой двуокиси кремния может быть исправлено путем нагрева заготовки до температуры, при которой окисел начинает размягчаться и растекаться по поверхности. Этот процесс называется *оплавлением* фосфорно-силикатного стекла.

Оплавление фосфорно-силикатного стекла иллюстрируют фотографии (рис. 3.15 и 3.16), полученные в растровом электронном микроскопе. На рис. 3.15 показано пересечение поликремниевой шины с окисной ступенькой, состоящей из фосфорно-силикатного стекла, содержащего $4,6\% \text{ P}$. Образцы нагревались во влажной атмосфере при температуре 1100°C с различными интервалами времени — от 0 (рис. 3.15, а) до 60 мин (рис. 3.15, г). На процесс растекания стекла указывает отсутствие резких границ на микрофотографиях. Электронно-микроскопическое изображение сечения структуры, состоящей из поликремния, покрытого осажденным фосфорно-силикатным стеклом, представлено на рис. 3.16. Пленки окисла содержали от 0 до $7,2\% \text{ фосфора}$ и отжигались во влажной атмосфере при температуре 1100°C в течение 20 мин. Как можно видеть на фотографии (рис. 3.16, а), пленки окисла в отсутствие фосфора не под-

вержены растеканию. Легко заметна на микрофотографии вогнутая форма пленки окисла, толстая сверху и тонкая внизу. С увеличением концентрации фосфора возрастает и текучесть пленок, уменьшая угол между гранями ступеньки, образованной покрытием из фосфорно-силикатного стекла поликремниевых шин. Как следует из приведенных фотографий, оплавление фосфорно-силикатного стекла — процесс, зависящий от времени отжига. Обычно образцы не достигают равновесного состояния в

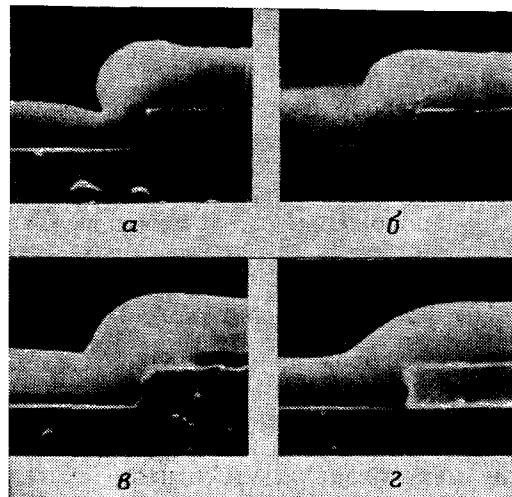


Рис. 3.16. Изображение скола структуры в растровом электронном микроскопе ($\times 10\,000$) после отжига при температуре 1100°C в течение 20 мин во влажном кислороде при различном содержании фосфора: а) 0, б) 2,2, в) 4,6, г) 7,2% [38]. (С разрешения The Electrochemical Society, Inc.)

процессе растекания стекла. Сам процесс растекания зависит от времени и температуры отжига, скорости нагрева, концентрации фосфора и среды, в которой осуществляется отжиг.

На рис. 3.17, где отображено влияние многих параметров, показано, как изменяется угол, образованный фосфорно-силикатным стеклом на поверхности ступеньки, в зависимости от условий проведения термической обработки и концентрации фосфора в стекле. После осаждения ступеньки имели вогнутую форму с углом 120° . Мерой растекания служило уменьшение угла ступеньки. Как следует из приведенных характеристик, максимальное растекание фосфорно-силикатного стекла происходит при высокой концентрации фосфора, высокотемпературной термической обработке и наличии влажной атмосферы [38].

Процесс растекания фосфорно-силикатного стекла обуславливает проведение отжига при таких высоких температурах, как 1000 — 1100°C . Концентрация фосфора в стекле должна составлять от 6 до 8%. При меньшей концентрации процесс растекания затруднен, а концентрация фосфора выше 8% может вы-

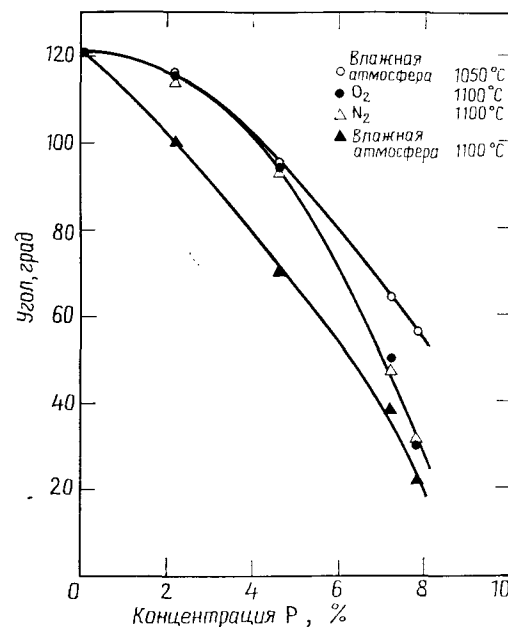


Рис. 3.17. Изменение угла ступеньки, формируемого фосфорно-силикатным стеклом, в зависимости от различных условий термической обработки для оплавления фосфорно-силикатного стекла [38]. (С разрешения The Electrochemical Society, Inc.)

звать коррозию алюминиевой металлизации кислотными продуктами реакции, происходящей между фосфором в составе окисной пленки и атмосферной влагой.

3.4.5. Свойства двуокиси кремния

В табл. 3.3 приведены свойства пленок двуокиси кремния, осажденных различными методами, включая плазмохимическое осаждение. В основном пленки окисла, осажденные при высоких температурах, проявляют свойства, сходные с термически выращенными пленками двуокиси кремния. Однако высокотемпературное осаждение не может быть использовано на поверхности алюминиевой металлизации и поэтому не применяется для

Таблица 3.3. Свойства пленок двуокиси кремния, осажденных из парогазовых смесей

Способ осаждения	Плазмохимический	$\text{SiH}_4 + \text{O}_2$	ТЭОС	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$
Температура, °C	200	450	700	900
Состав	$\text{SiO}_{1,9}(\text{H})$	$\text{SiO}_2(\text{H})$	SiO_2	$\text{SiO}_2(\text{Cl})$
Воспроизведение рельефа	Неконформное	Неконформное	Конформное	Конформное
Термостабильность	Выделение водорода	Уплотнение пленки	Пленка стабильна	Выделение хлора
Плотность, г/см ³	2,3	2,1	2,2	2,2
Коэффициент преломления	1,47	1,44	1,46	1,46
Упругие напряжения, ГПа	30 (сжимающие) — 30 (растягивающие)	30 (растягивающие)	10 (сжимающие)	30 (сжимающие)
Электрическая прочность, 10^6 В/см	3—6	8	10	10
Скорость травления, нм/мин ($\text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 100:1$)	40	6	3	3

пассивирования поверхности сформированных приборов. В связи с этим для пассивирования используют низкотемпературное осаждение легированных фосфором пленок двуокиси кремния, несмотря на плохое воспроизведение ими рельефа поверхности и отчасти худшие свойства пленок.

Состав. Пленки двуокиси кремния, осаждаемые при низких температурах (400—500 °C), содержат водород. Водород связывается внутри кремнийкислородной матрицы в виде силанола ($\text{Si}-\text{OH}$), гидрида ($\text{Si}-\text{H}$) или воды (H_2O). С помощью инфракрасной спектроскопии можно выявить наличие водородных связей [39]. Двуокись кремния, осажденная при температурах 400—500 °C, обычно содержит от 1 до 4% SiOH и менее чем 0,5% SiH . Количество воды в пленках зависит от температуры осаждения и возрастает при выдерживании пленок в атмосфере, содержащей пары воды. Пленки двуокиси кремния, осажденные при температуре 700 °C путем разложения тетраэтоксисилана или при температуре 900 °C путем реакции дихлорсилана с закисью азота, не содержат водород в количестве, которое может быть определено инфракрасной спектроскопией. Однако пленки, полученные из дихлорсилана, содержат хлор [34]. Хлор может реагировать с материалом подложки или выделяться из пленки в ходе высокотемпературного отжига.

Концентрация фосфора в легированных пленках двуокиси кремния может быть измерена методами поглощения инфракрасного излучения, нейтронной активации, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, по сопротивлению растекания диффузионных слоев, изменению скорости травления, коэффициенту преломления или с помощью электронного микронзонда. Было сделано сравнение нескольких из этих методов [40, 41]. На рис. 3.18 проведено сравнение сопротивления растекания и коэффициента поглощения инфракрасного излучения в зависимости от концентрации фосфора. Для измерения методов сопротивления растекания легированные фосфором окислы осаждают на подложки, слаболегированные примесью p -типа проводимости. После осаждения образцы отжигают при температуре 1100 °C в течение 20 мин и, удалив окисел травлением, измеряют сопротивление растекания диффузионного слоя n -типа проводимости. Лучше всего применять этот метод в таких технологических процессах, с которыми совместимы операции отжига и травления. Однако, если диффузия выполняется при других температурах или с другой длительностью, калибровочная кривая, представленная на рисунке, смещается. Методика инфракрасного поглощения удобна при лабораторных исследованиях. Согласно этой методике, вычисляют отношение интенсивности поглощения $P-O$ -связей на 1325 см^{-1} к поглощению $Si-O$ -связей на 805 см^{-1} . Концентрации других легирующих элементов, таких, как бор и мышьяк, также могут быть измерены методом сопротивления растекания или по поглощению инфракрасного излучения.

Толщина. Толщина пленок может быть измерена на профилометре с использованием индикаторной иглы, методами спектрофотометрии отраженного света, эллипсометрии или интерферометрии. Все эти методы могут быть автоматизированы для использования в промышленном производстве. На рис. 3.19 про-

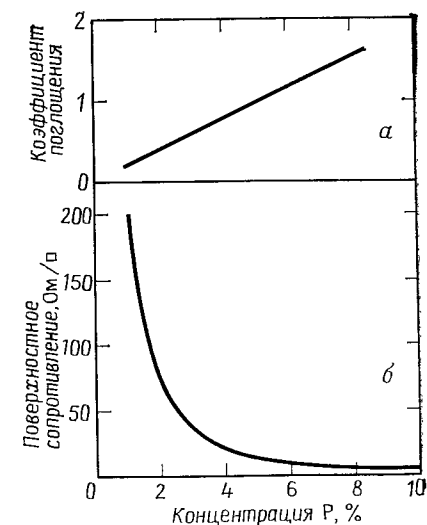


Рис. 3.18. Калибровочные кривые для измерения концентрации фосфора. а) коэффициент поглощения инфракрасного излучения (неопубликованные результаты Левина Р. М. и Адамса А. К.); б) поверхностное сопротивление [40].

ведено сравнение этих методов и показано, что все они позволяют достичь необходимой точности измерения [42]. Хотя упомянутые здесь методы пригодны для измерения толщины пленок двуокиси кремния, каждый из них имеет свои специфические ограничения. Для проведения измерений с помощью индикаторной иглы необходимо травление ступенек или маскирование ча-

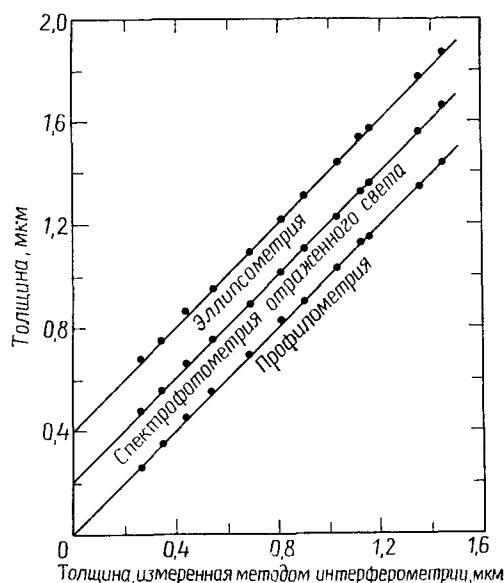


Рис. 3.19. Корреляционные зависимости, связывающие результаты измерения толщины пленок окисла различными методами. Точки были разделены за счет добавления 0,2 мкм к значениям толщины пленок, полученным спектрофотометрией отраженного света, и 0,4 мкм к значениям толщины пленок, полученным эллипсометрией [42]. (С разрешения The Electrochemical Society, Inc.)

сти поверхности в процессе осаждения. Метод интерферометрии нельзя использовать для измерения толщины пленок менее 400 нм. Для эллипсометрических измерений необходимо заранее знать толщину пленки в пределах 250 нм, так как получаемые этим методом значения являются периодической функцией толщины пленки. Для использования метода спектрофотометрии отраженного света требуется построение эмпирической калибровочной кривой или знание точных величин коэффициента преломления пленки.

Структура. Осажденные пленки двуокиси кремния имеют аморфное строение и состоят из тетраэдров SiO_4 . Такое строение аналогично структуре кварцевого стекла. Плотность пленки меняется в диапазоне 2—2,2 г/см³. Более низкая плотность харак-

терна для пленок, полученных осаждением при температурах ниже 500 °С. Отжиг осажденных пленок двуокиси кремния при температуре 600—1000 °С приводит к их уплотнению. При этом толщина пленок уменьшается, а плотность возрастает до 2,2 г/см³. В ходе уплотнения пленок аморфное строение сохраняется, однако расположение тетраэдров SiO_4 становится более упорядоченным [43]. Уплотнение приводит к тому, что пленки осажденной двуокиси кремния приобретают многие свойства, характерные для термически выращенных окислов.

Химическая активность. Двуокись кремния, осажденная при низких температурах, реагирует с атмосферной влагой, особенно в тех случаях, когда окисел содержит фосфор. При этом двойная связь фосфор — кислород подвергается обратному гидролизу. Явление гидролиза может быть сведено к минимуму за счет уплотнения пленок при температуре в интервале 800—900 °С.

Скорость травления осажденных окисных пленок в растворе плавиковой кислоты зависит от температуры осаждения, предыстории термических процессов, связанных с образцом, и концентрации примеси [39]. Знание скорости травления очень важно, потому что растворы, содержащие фториды, часто используются при операциях очистки поверхности. Травитель, содержащий азотную кислоту, плавиковую кислоту и воду, применяется для оценки качества и сравнения свойств осажденных окислов. Скорость травления в таком растворе чувствительна к плотности пленки, ее пористости и составу [39].

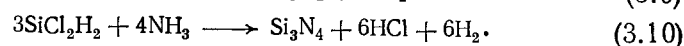
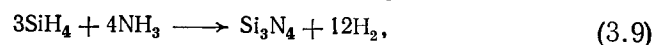
Коэффициент преломления и упругие напряжения. Коэффициент преломления двуокиси кремния равен 1,458 при длине волны 0,6328 мкм. Осажденные пленки с коэффициентом преломления выше 1,46 обычно обогащены кремнием, а окислы с более низким коэффициентом преломления являются пористыми. Примером может служить окисел, полученный осаждением из смеси силана с кислородом, который имеет коэффициент преломления ~1,44.

Упругие напряжения в двуокиси кремния зависят от температуры и скорости осаждения, характеристик процесса отжига, концентрации легирующей примеси, содержания воды в пленке и ее пористости. В пленках нелегированной двуокиси кремния, осажденных при температуре в диапазоне 400—500 °С, растягивающие напряжения достигают уровня 10—40 ГПа. В легированных пленках окисла, осажденных при температурах 650—750 °С, обнаруживаются очень слабые сжимающие напряжения с уровнем до 10 ГПа, но при более высоких температурах осаждения (~900 °С) уровень этих напряжений увеличивается до 20—30 ГПа. Упругие напряжения сжатия в пленках окисла возрастают по мере увеличения в них концентрации фосфора.

3.5. НИТРИД КРЕМНИЯ

Стехиометрический нитрид кремния Si_3N_4 используют для пассивирования поверхности полупроводниковых приборов, сформированных на кремниевых подложках. Выбор нитрида кремния для этой цели объясняется тем, что он представляет собой надежный барьер для диффузии молекул воды и ионов натрия, которые могут привести к коррозии металлизации ИС или к нестабильности ее электрических характеристик. Нитрид кремния также используется в качестве маски при локальном окислении кремния, что обусловлено низкой скоростью окисления самого нитрида кремния. Поэтому при создании фотолитографического рисунка по маскирующему покрытию на основе нитрида кремния и последующем термическом окислении закрытые маскирующей пленкой слои не окисляются. Этот процесс локального окисления используется в микроэлектронной технологии для формирования изопланарных структур [44].

Химическое осаждение нитрида кремния осуществляют за счет реакции между силаном и аммиаком при атмосферном давлении и температуре в интервале 700—900 °С или за счет реакции дихлорсилана с аммиаком при пониженном давлении и температуре в интервале 700—800 °С. Происходящие при этом химические реакции можно записать в следующем виде:



Следует отметить, что преимущество метода осаждения при пониженном давлении заключается в хорошей однородности формируемых пленок и высокой производительности используемого оборудования [7, 8, 30]. Были проведены эксперименты по термическому выращиванию пленок нитрида кремния путем выдерживания кремниевых подложек в аммиачной атмосфере при температуре в интервале 1000—1100 °С. Однако образующиеся пленки содержат кислород и имеют слишком малую толщину.

3.5.1. Параметры процесса осаждения

Процессом осаждения пленок нитрида кремния можно управлять путем изменения температуры, общего давления в реакторе, концентрации реагентов и градиента температуры в печи. Температурная зависимость скорости осаждения аналогична наблюдаемой для пленок поликремния. Энергия активации процесса осаждения нитрида кремния составляет ~1,8 эВ (41 ккал/М). Установлено, что скорость осаждения возрастает с увеличением

общего давления в системе или парциального давления дихлорсилана и уменьшается при увеличении концентрации аммиака в реакционной смеси. Для получения более однородных по толщине пленок выходной конец реакторной трубы должен нагреваться до более высоких температур. Более подробно необходимость создания температурного градиента в реакторе уже рассматривалась в разд. 3.3.1.

3.5.2. Свойства нитрида кремния

Нитрид кремния, химически осажденный при температуре в интервале 700—900 °С, представляет собой аморфный диэлектрик, содержащий до 8% водорода [45]. Атомы водорода в пленке нитрида образуют связи как с атомами азота, так и с атомами кремния. Количество связанного водорода зависит от температуры осаждения и от соотношения реагентов в газовой фазе. Большая концентрация водорода в пленках наблюдается при низкой температуре осаждения и при более высокой концентрации аммиака в парогазовой смеси. Нитрид кремния, осажденный при низких значениях отношения концентраций аммиака к дихлорсилану в газовой фазе, содержит повышенную концентрацию атомов кремния, что ухудшает диэлектрические свойства пленок.

Коэффициент преломления нитрида кремния составляет 2,01, а скорость травления в разбавленных растворах плавиковой кислоты — менее 1 нм/мин. Оба этих параметра используются для определения качества осажденных пленок. Высокий коэффициент преломления указывает на присутствие в пленке избыточных атомов кремния, а низкий связан с наличием примесей кислорода. Наличие кислорода в пленке нитрида кремния вызывает также увеличение скорости ее травления. В пленках нитрида кремния присутствуют очень высокие растягивающие напряжения — порядка 100 ГПа. Поэтому пленки нитрида кремния толщиной более 200 нм иногда растрескиваются.

Удельное сопротивление пленок нитрида кремния при комнатной температуре составляет $\sim 10^{16}$ Ом·см. Их электрическая проводимость зависит от температуры осаждения, соотношения реагентов в газовой фазе, количества водорода в пленке и наличия примесей кислорода.

Нитрид кремния представляет собой надежное препятствие для диффузии ионов натрия. Эффективность диффузионного барьера обычно испытывается путем напыления на поверхность пленки радиоактивного хлорида натрия (Na^{22}Cl) с последующим отжигом структур при температуре 600 °С в течение 22 ч. Затем количество ионов радиоактивного натрия подсчитывается при послойном травлении пленки нитрида кремния. В обыч-

Таблица 3.4. Свойства пленок нитрида кремния

Способ осаждения	Осаждение из парогазовой смеси при пониженном давлении	Плазмохимическое осаждение
Температура, °C	700—800	250—350
Состав	Si ₃ N ₄ (H)	SiN _x H _y
Отношение Si/N	0,75	0,8—1,2
Содержание Н, ат. %	4—8	20—25
Коэффициент преломления	2,01	1,8—2,5
Плотность, г/см ³	2,9—3,1	2,4—2,8
Диэлектрическая постоянная	6—7	6—9
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ¹⁶	1·10 ⁶ —1·10 ¹⁵
Электрическая прочность, 10 ⁶ В/см	10	5
Ширина запрещенной зоны, эВ	5	4—5
Упругие напряжения, ГПа	100 (растягивающие)	От 20 (сжимающих) до 50 (растягивающих)

ных условиях менее 10% исходных ионов натрия диффундирует на глубину более 5 нм [46].

В табл. 3.4 представлены основные свойства пленок нитрида кремния, полученных из парогазовых смесей и способом плазмохимического осаждения.

3.6. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ

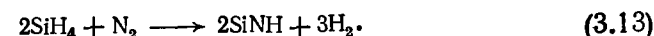
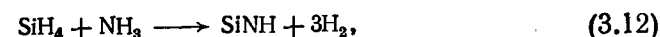
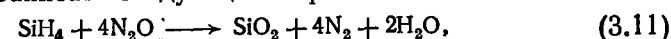
Плазмохимическое осаждение позволяет формировать пленки при очень низкой температуре подложки. Это достигается за счет реакции между газами в тлеющем разряде, который обеспечивает основное количество энергии, необходимой для протекания реакции. Хотя температура электронов в разряде может достигать 10⁵ °C, температура образца сохраняется в пределах 100—400 °C. Данный метод, часто называемый *плазменным осаждением*, подробно рассмотрен в специальной литературе [4, 30, 47].

Большое число неорганических и органических соединений можно осаждать плазмохимическим методом, однако в технологии изготовления СБИС этот метод используют для осаждения только двух веществ: нитрида кремния (SiN) и двуокиси кремния. Нитрид кремния, получаемый плазмохимическим осаждением, служит как герметизирующий материал при пассивировании поверхности сформированных полупроводниковых приборов.

Применение его для пассивирующих покрытий обусловлено тем, что он превосходно защищает приборы от механических повреждений и практически непроницаем для молекул воды и ионов натрия. За счет низкой температуры осаждения (300—350 °C) плазмохимический нитрид кремния можно осаждать на поверхность уже полностью сформированных приборов. Помимо этого плазмохимические нитрид и окисел используются в качестве изолятора между различными слоями металлизации. Наиболее рационально применять их для этой цели в тех случаях, когда нижний уровень металлизации формируют из алюминия или золота.

3.6.1. Параметры процесса осаждения

Осаждение двуокиси кремния происходит при реакции силана с закисью азота в аргоновой плазме. Нитрид кремния формируют при реакции силана с аммиаком в аргоновой плазме или путем введения силана в азотный разряд. Результирующие реакции можно записать следующим образом:



Следует отметить, что вид продуктов реакции зависит от условий процесса осаждения. Обычно для осаждения диэлектрических пленок плазмохимическим методом используют реактор с параллельным расположением электродов и радиальным направлением газового потока (рис. 3.2, а) и плазмохимический реактор с горячими стенками (рис. 3.2, б).

В ходе плазмохимического осаждения необходимо осуществлять контроль многих параметров процесса, таких, как частота разряда, расстояние между электродами, мощность, общее давление парогазовой смеси, парциальное давление реагентов, скорость откачки, температура подложки; тщательно отбирать материал для электродов и оптимизировать геометрические параметры реактора [48]. Некоторые параметры однозначно воздействуют на характеристики процесса осаждения. Например, в большинстве случаев скорость осаждения возрастает с ростом температуры процесса, увеличением электрической мощности, подводимой в разряд, или с ростом общего давления в реакторе. Однако во многих случаях параметры процесса взаимосвязаны, поэтому учет их влияния и объяснение наблюдаемых эффектов довольно затруднительны. Иногда параметры процесса осаждения воздействуют не только на сам процесс, но и на свойства пленок. Исследовать все эти эффекты бывает весьма сложно.

Например, в пленках нитрида кремния, осажденных плазмохимическим путем при частоте поля в тлеющем разряде 13,56 МГц, обнаружены растягивающие напряжения ~ 40 ГПа, в то время как пленки, осажденные при частоте 50 кГц, имеют сжимающие напряжения ~ 20 ГПа. Сильная зависимость свойств пленок от параметров процесса осаждения затрудняет сравнение их свойств при использовании различных реакторов. Поэтому, когда проводится анализ свойств пленок, полученных плазмохимическим осаждением, необходимо очень тщательно описывать все параметры процесса.

3.6.2. Свойства пленок, полученных плазмохимическим осаждением

Пленки, получаемые плазмохимическим осаждением, содержат большое количество водорода, концентрация которого зависит от параметров процесса осаждения [49—51]. Плазмохимический нитрид кремния может содержать 10—35 ат. % водорода, но большинство пленок плазмохимического нитрида, используемых в полупроводниковой технологии, включает 20—25 ат. % водорода. Водород в пленках образует связи с кремнием в виде Si—H и с азотом в виде N—H [45, 51]. Плазмохимический нитрид кремния содержит в виде примеси 0,5—2 ат. % кислорода. На рис. 3.20 [49] показано влияние различных параметров процесса осаждения на состав пленок плазмохимического нитрида кремния. Как можно видеть, относительная концентрация Si—H- и N—H-связей может меняться в широких пределах, но общая концентрация водорода в пленках остается почти неизменной, за исключением осаждения при низких температурах. Отношение концентрации кремния к концентрации азота, которое находится в интервале 0,7—1,7, также сильно зависит от условий осаждения пленок.

На рис. 3.21 представлены аналогичные данные относительно концентрации водорода в пленках двуокиси кремния, полученной плазмохимическим осаждением. В этих пленках водород образует химическую связь с кремнием в виде Si—H и кислородом в виде Si—OH и H_2O . Относительная концентрация водорода в этих трех связанных состояниях зависит главным образом от условий осаждения, однако общая концентрация водорода в пленках при этом изменяется в незначительных пределах от 2 до 9 ат. %. Данные, приведенные на рис. 3.20 и 3.21, показывают, что состав пленок, полученных плазмохимическим осаждением, зависит от конкретных условий осаждения, а изменения в составе пленок сказываются на изменении их свойств.

Упругие напряжения — один из наиболее важных параметров пленок нитрида кремния, так как при высоких значениях упру-

гих напряжений возможно растрескивание пленок при распае кристаллов. Можно получить пленки с низкими значениями растягивающих напряжений (~ 20 ГПа), но конкретная величина упругих напряжений зависит почти от каждого параметра процесса осаждения. Пленки плазмохимического нитрида кремния, полученные при реакции силана в азотной плазме, более

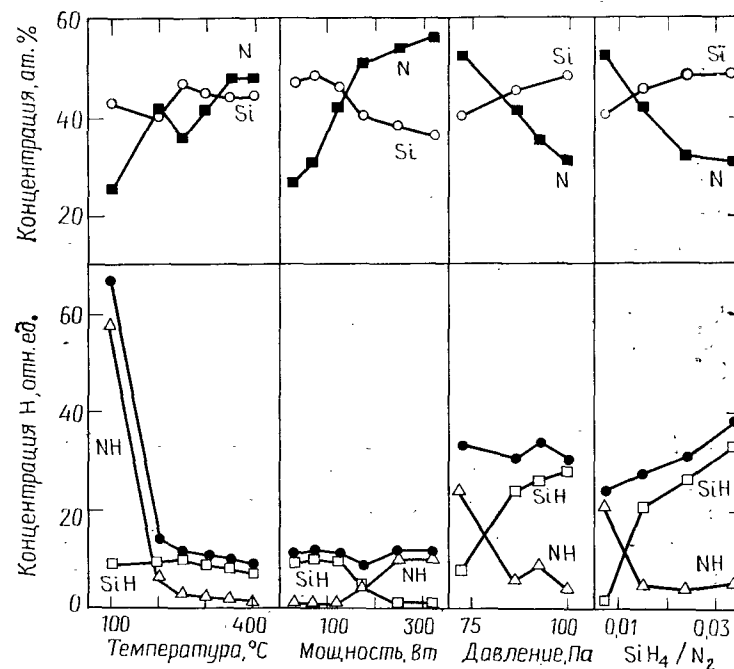


Рис. 3.20. Состав пленок нитрида кремния, полученного плазмохимическим методом, в зависимости от условий осаждения [49]. (Зачерненные кружки обозначают общее содержание N, светлые кружки — содержание Si, светлые квадраты — содержание SiH, треугольники — N-H, а зачерненные квадраты — N.)

сжаты, чем пленки, полученные при реакции силана с аммиаком. Кроме того, пленки, осажденные при низких частотах в тлеющем разряде, более подвержены сжимающим, а не растягивающим напряжениям.

Плазмохимический нитрид кремния обладает широким диапазоном удельных сопротивлений (10^5 — 10^{21} Ом·см) и напряженностей пробивного поля ($1 \cdot 10^6$ — $6 \cdot 10^6$ В/см). Как видно из рис. 3.22, существует превосходная корреляция между удельным сопротивлением пленок плазмохимического нитрида кремния и их составом даже в тех случаях, когда удельное со-

противление изменяется по величине на несколько порядков [49, 52]. Также обнаружена корреляция между величиной напряжения пробоя диэлектрика, с одной стороны, и составом пленок и условиями осаждения, с другой стороны, как для плазмохимического нитрида кремния, так и плазмохимической дву-

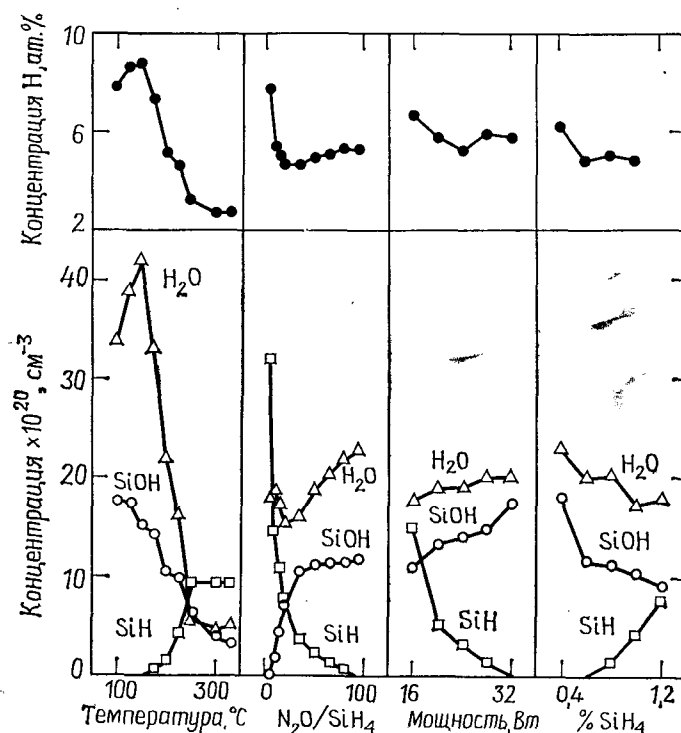


Рис. 3.21. Концентрация водородных групп и общее содержание Н (ат.%) в плазмохимическом SiO_2 при различных условиях осаждения [50]. (Треугольники обозначают H_2O , светлые кружки — SiOH , квадраты — SiH , а зачерненные кружки — общее содержание Н.)

окиси кремния [49, 50, 52]. В табл. 3.3 и 3.4 представлены основные свойства пленок нитрида кремния и двуокиси кремния, полученных плазмохимическим осаждением.

3.7. ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ

К настоящему времени проведены исследования по использованию для процессов создания ИС, и в первую очередь для пассивирования поверхности и формирования двухслойных ди-

электриков в МОП-приборах, некоторых других изолирующих материалов. Оксинитрид кремния получают путем реакции между силаном, закисью азота и аммиаком или при реакции силана с двуокисью углерода, аммиаком и водородом [53, 54]. Путем специального подбора условий осаждения можно создать пленки любого состава, промежуточного между SiO_2 и Si_3N_4 .

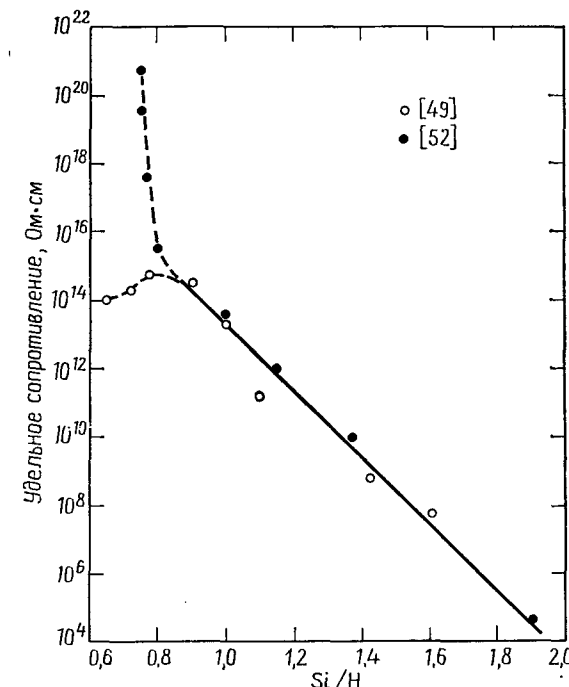


Рис. 3.22. Зависимость удельного сопротивления плазмохимического нитрида кремния от состава пленки [49, 52].

Вследствие того что пленки двуокиси кремния обладают сжимающими напряжениями, а пленки нитрида кремния растягивающими, они приводят к образованию промежуточного состава оксинитрида кремния, в котором упругие напряжения отсутствуют. Такие составы в некоторых случаях используются для пассивирования поверхности прибора.

Для пассивирования поверхности можно также использовать боро-фосфорно-силикатные стекла и свинцово-силикатные стекла. Такие стекла можно осаждать при невысоких температурах (300—500 °C), а процесс их размягчения и растекания по

поверхности происходит при температуре ниже 1000 °С. Исследовалась возможность применения в качестве диэлектрика в МОП-структурах пленок окиси алюминия, нитрида алюминия и окиси титана. Эти пленки химически осаждают в температурном диапазоне 800—1100 °С. К их преимуществам следует отнести большое удельное сопротивление, высокие значения диэлектрических постоянных и высокие уровни напряженности поля пробоя.

Осаждение полуизолирующего поликремния проводят при температуре 600—700 °С путем реакции силана с закисью азота. Осажденные пленки, содержащие 20—40 ат. % кислорода, могут представлять собой многофазную смесь, содержащую аморфный и поликристаллический кремний, двуокись и моноокись кремния. Этот материал также используют для пассивирования поверхности полупроводниковых приборов.

Различные органические соединения, чаще всего полиимиды, используются в качестве изолятора между слоями металлов. Эти соединения наносятся центрифугированием и впоследствии отжигаются при температуре выше температуры их размягчения. Данный процесс обеспечивает плоскую поверхность структуры, что очень важно для создания бездефектной металлизации. Однако органические соединения имеют ограниченную термостабильность и очень пористы, что способствует проникновению влаги к активным областям приборов.

3.8. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

В табл. 3.5 приведены основные характеристики методов осаждения диэлектрических пленок и поликремния. Подводя итоги, можно сказать, что низкотемпературные процессы для осаждения фосфорно-силикатного стекла и SiN наиболее приемлемы для пассивирования, так как в этом случае пленки могут быть нанесены на поверхность алюминиевой или золотой металлизации. Однако плохое воспроизведение рельефа вертикальных ступенек служит существенным недостатком метода, если он используется для осаждения изолирующих пленок между проводящими слоями. Для этой цели лучше применять более высокотемпературные процессы (500—900 °С), которые обеспечивают конформное воспроизведение рельефа. Существуют и другие методы получения диэлектрических и поликремниевых пленок, такие, как испарение, напыление, анодирование и молекулярно-лучевые методы. Однако эти методы не получили широкого распространения при производстве СБИС. К их основным недостаткам относятся образование дефектов вследствие ручной обработки подложек, низкая производительность установок, плохое

Таблица 3.5. Сравнение различных методов осаждения пленок

Свойства пленок	Методы химического осаждения из парогазовых смесей			
	Атмосферное давление	Пониженное давление		Плазмохимическое осаждение
		низкие температуры	высокие температуры	
Температура, °С	300—500	300—500	500—900	100—350
Материалы	SiO ₂ Фосфорно-силикатное стекло	SiO ₂ Фосфорно-силикатное стекло	Поликремний Фосфорно-силикатное стекло SiO ₂ Si ₃ N ₄	SiN SiO ₂
Назначение	Пассивирование, изоляция	Пассивирование, изоляция	Электрод затвора, изоляция, пассивирование	Пассивирование, изоляция
Производительность	Высокая	Высокая	Высокая	Низкая
Воспроизведение рельефа	Плохое	Плохое	Конформное	Плохое
Наличие пылевидных частиц	Много	Мало	Мало	Много
Качество пленки	Удовлетворительное	Удовлетворительное	Высокое	Низкое

воспроизведение рельефа и неоднородность осажденного слоя в образцах партии подложек.

Очень малые размеры активных элементов современных СБИС обуславливают прецизионное проведение литографических процессов, формирование топологических рисунков с помощью анизотропного травления и очень мелкую глубину *p-n*-переходов. Эти условия налагают новые требования на процессы осаждения различных пленок. К таким требованиям главным образом относятся: низкая температура осаждения для предотвращения диффузионного размытия мелких *p-n*-переходов; конформное воспроизведение рельефа на поверхности, подвергнутой анизотропному травлению; низкая плотность технологических дефектов (в основном частиц, образующихся на поверхности структур при ручных загрузке и разгрузке подложек) и высокая производительность оборудования для уменьшения себестоимости технологического процесса. Лучше всего перечисленным требованиям удовлетворяют процессы осаждения из парогазовых смесей или плазмохимического осаждения при пониженном давлении в реакторах с горячими стенками. Реакторы

такого типа легко могут быть переоборудованы для обработки подложек большого диаметра (125 или 150 мм). В отличие от них реакторы, работающие при атмосферном давлении или использующие методы физического осаждения, очень сложно переоборудовать для обработки подложек большого диаметра, обеспечив при этом высокую производительность и низкую плотность технологических дефектов. Поэтому при уменьшении критических размеров элементов и увеличении диаметра подложек эти методы, по всей вероятности, будут полностью заменены методами осаждения из парогазовых смесей при пониженном давлении и методами плазмохимического осаждения.

Все возрастающую роль в технологии изготовления СБИС будут играть процессы низкотемпературного осаждения, так как максимально допустимая температура технологической обработки полупроводниковых приборов с мелкими $p-n$ -переходами составляет $\sim 900-950^\circ\text{C}$. В последнее время проведены эксперименты по осаждению пленок при довольно низких температурах ($30-200^\circ\text{C}$), и в будущем при изготовлении полупроводниковых приборов эти процессы, по-видимому, займут ведущее положение. Примером нанесения пленок при низких температурах может служить плазмохимическое осаждение из кремнийорганических соединений и фотохимическое осаждение двуокиси и нитрида кремния. Фотохимическое осаждение происходит при температуре порядка 100°C и практически не вводит радиационных повреждений в полупроводниковые приборы.

ЗАДАЧИ

1. Запишите эмпирическую формулу нитрида кремния, полученного плазмохимическим осаждением и содержащего 25 ат. % Н; отношение $\text{Si}/\text{N}=1,1$.

Запишите эмпирическую формулу нитрида кремния, полученного осаждением из парогазовых смесей при пониженном давлении и содержащего 5 ат. % Н; отношение $\text{Si}/\text{N}=0,75$.

2. Определите процентное содержание водорода (ат. %) и эмпирическую формулу плазмохимической SiO_2 , содержащей $3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ атомов водорода.

3. Определите процентное содержание Cl (ат. %) в пленке SiO_2 , если средняя концентрация хлора в начальных слоях осажденной пленки толщиной 100 нм составляет $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

4. Выведите соотношение между вес. % В, ат. % В и мол. % B_2O_3 в боросиликатном стекле.

5. Процесс осаждения пленок поликремния из 30%-ной смеси силана с азотом происходит при температуре 625°C и давлении 53,3 Па. Скорость газового потока составляет $500 \text{ см}^3/\text{мин}$

при атмосферном давлении. Объем реактора равен 20 л, его длина 150 см, а площадь между подложками и стенками реактора 45 см^2 . Определите парциальное давление силана, линейную скорость и длительность пребывания газа в реакторе.

6. Если реактор с параметрами, указанными в предыдущей задаче, имеет эффективную площадь 4000 см^2 , а загруженные в реактор подложки — общую площадь $15\,000 \text{ см}^2$, определите, сколько потребуется силана, чтобы провести осаждение пленки поликремния толщиной 0,5 мкм при эффективности реакции 20%.

7. Процесс осаждения SiO_2 со скоростью осаждения $10 \text{ нм}/\text{мин}$ происходит при температуре 450°C и энергии активации $10 \text{ ккал}/\text{М}$. Насколько необходимо поднять температуру процесса, чтобы скорость осаждения увеличилась в два раза? Проведите аналогичные расчеты для температуры осаждения 700°C и энергии активации $45 \text{ ккал}/\text{М}$.

8. Изобразите рельеф осажденной пленки на вертикальной ступеньке в предположении конформного осаждения при глубине окна 1 мкм и ширине 2 мкм. Сделайте расчеты для пленок толщиной 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мкм. Проведите аналогичные расчеты для процессов осаждения в отсутствие поверхностной миграции, как это происходит в случае плазмохимического осаждения двуокиси кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kern W., Ban V. S., Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Films, Thin film processes, J. L. Vossen, W. Kern (eds.), Academic, New York, 1978, pp. 257—331.
2. Kern W., Schnable G. L., Low-Pressure Chemical Vapor Deposition for Very Large-Scale Integration Processing — A Review, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26, 649 (1979).
3. Douglas E. C., Advanced Process Technology for VLSI Circuits, *Solid State Technology*, 24, 65 (May 1981).
4. Vossen J. L., Kern W., Thin-Film Formation, *Phys. Today*, 33, 26 (May 1980).
5. Hammond M. L., Introduction to Chemical Vapor Deposition, *Solid State Technol.*, 22, 61 (December 1979).
6. Hammond M. L., Safety in Chemical Vapor Deposition, *Solid State Technol.*, 23, 104 (December 1980).
7. Rosler R. S., Low Pressure CVD Production Processes for Poly, Nitride and Oxide, *Solid State Technol.*, 20, 63 (April 1977).
8. Brown W. A., Kamins T. I., An Analysis of LPCVD System Parameters for Polysilicon, Silicon Nitride and Silicon Dioxide Deposition, *Solid State Technol.*, 22, 51 (July 1979).
9. Gieske R. J., McMullen J. J., Donaghey L. F., Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Polysilicon, Chemical Vapor Deposition-Sixth International Conference, L. F. Donaghey, P. Rai-Choudhury, R. N. Tauber (eds.), Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1977, pp. 183—194.
10. Hitchman M. L., Kinetics and Mechanism of Low Pressure CVD of Poly-

- silicon, Chemical Vapor Deposition—Seventh International Conference, Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1979, pp. 59–76.
11. Bryant W. A., The Kinetics of the Deposition of Silicon by Silane Pyrolysis at Low Temperatures and Atmospheric Pressure, *Thin Solid Films*, **60**, 19 (1979).
 12. Van Den Brekel C. H. J., Bollen L. J. M., Low Pressure Deposition of Polycrystalline Silicon from Silane, *J. Cryst. Growth*, **54**, 310 (1981).
 13. Eversteyn F. C., Put B. H., Influence of AsH_3 , PH_3 and B_2H_6 on the Growth Rate and Resistivity of Polycrystalline Silicon Films Deposited from a $\text{SiH}_4\text{—H}_2$ Mixture, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 106 (1973).
 14. Kamins T. I., Mandurah M. M., Saraswat K. C., Structure and Stability of Low Pressure Chemically Vapor-Deposited Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 927 (1978).
 15. Kamins T. I., Structure and Properties of LPCVD Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 686 (1980).
 16. Wada Y., Nishimatsu S., Grain Growth Mechanism of Heavily-Phosphorus-Implanted Polycrystalline Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1499 (1978).
 17. Kamins T. I., Resistivity of LPCVD Polycrystalline-Silicon Films. — *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 833 (1979).
 18. Mandurah M. M., Saraswat K. C., Kamins T. I., Phosphorus Doping of Low Pressure Chemically Vapor-Deposited Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1019 (1979).
 19. Mandurah M. M., Saraswat K. C., Helms C. R., Kamins T. I., Dopant Segregation in Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5755 (1980).
 20. Kamins T. I., Manoliu J., Tucker R. N., Diffusion of Impurities in Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **43**, 83 (1972).
 21. Coe D. J., The Lateral Diffusion of Boron in Polycrystalline Silicon and its Influence on the Fabrication of Sub-Micron MOSTS, *Solid State Electron.*, **20**, 985 (1977).
 22. Kamins T. L., Hall Mobility in Chemically Deposited Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4357 (1971).
 23. Horiuchi S., Electrical Characteristics of Boron Diffused Polycrystalline Silicon Layers, *Solid State Electron.*, **18**, 659 (1975).
 24. Yaron G., Characterization of Phosphorus Implanted Low Pressure Chemical Vapor Deposited Polycrystalline Silicon, *Solid State Electron.*, **22**, 1017 (1979).
 25. Kuissl M., Langheinrich W., Preparation and Properties of Phosphorus-Doped Polycrystalline Silicon Films, Chemical Vapor Deposition—Fifth International Conference, J. M. Blocher, Jr., H. E. Hintermann, L. H. Hall (eds.), Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1975, pp. 380–389.
 26. Kamins T. I., Oxidation of Phosphorus-Doped Low Pressure and Atmospheric Pressure CVD Polycrystalline-Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 838 (1979).
 27. Bagley B. G., Aspnes D. E., Adams A. C., Mogab C. J., Optical Properties of Low-Pressure Chemically Vapor Deposited Silicon Over the Energy Range 3.0–6.0 eV, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 56 (1981).
 28. Kuhl Ch., Schlotterer H., Schwidelsky F., Optical Investigation of Different Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1496 (1974).
 29. Hirose M., Taniguchi M., Osaka Y., Electronic Properties of Chemically Deposited Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **50**, 377 (1979).
 30. Kern W., Rosler R. S., Advances in Deposition Processes for Passivation Films, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1082 (1977).
 31. Logar R. E., Wauk M. T., Rosler R. S., Low Pressure Deposition of Phosphorus-Doped Silicon Dioxide at 400°C in A Hot Wall Furnace, Chemical Vapor Deposition—Sixth International Conference, L. F. Donaghey, P. Rai-Choudhury, R. N. Tauber (eds.), Electrochemical Society, Princeton, N. J., 1977, pp. 195–202.

32. Huppertz H., Engl W. L., Modeling of Low-Pressure Deposition of SiO_2 by Decomposition of TEOS, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**, 658 (1979).
33. Adams A. C., Capio C. D., The Deposition of Silicon Dioxide Films at Reduced Pressure, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1042 (1979).
34. Watanabe K., Tanigaki T., Wakayama S., The Properties of LPCVD SiO_2 Film Deposited by ClH_2Cl_2 and N_2O Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2630 (1981).
35. Maeda M., Nakamura H., Deposition Kinetics of SiO_2 Film, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6651 (1981).
36. Shibata M., Yashimi T., Sugawara K., Deposition Rate and Phosphorus Concentration of Phosphosilicate Glass Films in Relation to $\text{PH}_3/\text{SiH}_4+\text{PH}_3$ Mole Fraction, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 157 (1975).
37. Tobin P. J., Price J. B., Campbell L. M., Gas Phase Composition in the Low Pressure Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2222 (1980).
38. Adams A. C., Capio C. D., Planarization of Phosphorus-Doped Silicon Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 423 (1981).
39. Pliskin W. A., Comparison of Properties of Dielectric Films Deposited by Various Methods, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 1064 (1977).
40. Adams A. C., Murarka S. P., Measuring the Phosphorus Concentration in Deposited Phosphosilicate Films, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 334 (1979).
41. Chow K., Garrison L. G., Phosphorus Concentration of Chemically Vapor Deposited Phosphosilicate Glass, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1133 (1977).
42. Adams A. C., Schinke D. P., Capio C. D., An Evaluation of the Prism Coupler for Measuring the Thickness and the Refractive Index of Dielectric Films on Silicon Substrates, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1539 (1979).
43. Nagasima N., Structure Analysis of Silicon Dioxide Films Formed by Oxidation of Silane, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3378 (1972).
44. Appels J. A., Kooi E., Paffen M. M., Schatorje J. J. H., Verkuylen W. H. C. G., Local Oxidation of Silicon and its Application in Semiconductor Device Technology, *Philips Res. Rep.*, **25**, 118 (1970).
45. Peercy P. S., Stein H. J., Doyle B. L., Picraux S. T., Hydrogen Concentration Profiles and Chemical Bonding in Silicon Nitride, *J. Electron. Mat.*, **8**, 11 (1979).
46. Dalton J. V., Drobak J., Structure and Sodium Migration in Silicon Nitride Films, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 865 (1968).
47. Hollahan J. R., Rosler R. S., Plasma Deposition of Inorganic Thin Films, Thin Films Processes, J. L. Vossen, W. Kern (eds.), Academic, New York, 1978, pp. 335–360.
48. Rand M. J., Plasma-Promoted Deposition of Thin Inorganic Films, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 420 (1979).
49. Dun H., Pan P., White F. R., Douse R. W., Mechanisms of Plasma-Enhanced Silicon Nitride Deposition Using SiH_4/N_2 Mixture, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1555 (1981).
50. Adams A. C., Alexander F. B., Capio C. D., Smith T. E., Characterization of Plasma-Deposited Silicon Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1545 (1981).
51. Landford W. A., Rand M. J., The Hydrogen Content of Plasma-Deposited Silicon Nitride, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2474 (1978).
52. Sinha A. K., Smith T. E., Electrical Properties of Si—N Films Deposited on Silicon From Reactive Plasma, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2756 (1978).
53. Rand M. J., Roberts J. F., Silicon Oxynitride Films From the $\text{NO—NH}_3\text{—SiH}_4$ Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 446 (1973).
54. Gaiand A. K., Hearn E. W., Physicochemical Properties of Chemical Vapor-Deposited Silicon Oxynitride from a $\text{SiH}_4\text{—CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2$ System, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 139 (1978).

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Окисление кремния — физико-химический процесс, применение которого необходимо в ходе всего технологического цикла изготовления современных интегральных схем. Для создания надежных высококачественных ИС требуется не только понимать основной механизм окисления, но и обладать возможностью формировать высококачественный окисел контролируемым и воспроизводимым образом. Кроме того, чтобы гарантировать надежность ИС, нужно знать зависимость электрических свойств окисла от технологических параметров процесса окисления.

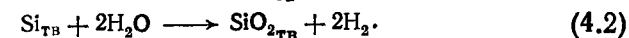
В технологии формирования ИС двуокись кремния используется для нескольких целей. Она служит в качестве маски при ионной имплантации или диффузии легирующей примеси в кремний, для пассивирования поверхности структур, для изоляции приборов друг от друга (диэлектрическая изоляция в отличие от изоляции приборов *p-n*-переходами), выступает в роли одного из основных компонентов в МОП-структурах и обеспечивает электрическую изоляцию в системах многослойной металлизации. В настоящее время для формирования окисных слоев разработано несколько методов, которые включают в себя термическое окисление, анодирование в растворах электролитов, пиролитическое осаждение (осаждение из газовой фазы) и плазменное анодирование, или окисление. В тех случаях, когда на границе раздела фаз необходимо получить низкую плотность поверхностных состояний, предпочтение отдается методу термического окисления. Однако в связи с тем, что маскирующий окисел впоследствии чаще всего удаляют, условие получения минимальной плотности поверхностных состояний не играет роли при выборе метода формирования маскирующего слоя для процессов диффузии легирующей примеси в кремний. Очевидно, что при необходимости формирования окисной пленки на поверхности металлического слоя (а это характерно для процессов формирования многослойной металлизации) пригодными оказы-

ваются только методы газофазного осаждения. В настоящей главе основное внимание будет уделено термическому окислению кремния, поскольку это ведущий метод, применяемый в технологии формирования ИС.

В дальнейшем мы остановимся на описании процесса окисления, что даст возможность ознакомиться с кинетикой роста окисла и свойствами границы раздела фаз. В разд. 4.2 будут приведены модель процесса термического окисления и ее соответствие экспериментальным данным. Кроме того, будут рассмотрены влияние ориентации поверхности подложки, концентрации легирующей примеси и добавления HCl в окислительную атмосферу. Отдельно изложен вопрос о влиянии поверхностных нарушений на кинетику процесса окисления. В разд. 4.3 описываются стандартные методы термического окисления, которые включают окисление в сухом и влажном кислороде и окисление в сухом кислороде с добавлением HCl. Кратко рассматриваются и менее распространенные методы окисления при повышенном давлении и плазмохимического окисления. В этом же разделе дается представление о процессах очистки поверхности подложки, с помощью которых удаляют поверхностные загрязнения перед окислением. В разд. 4.4 анализируются характеристики и свойства окислов, причем особое внимание уделяется маскирующим свойствам окисла, заряду в окисле и упругим напряжениям, возникающим в термически выращенных окислах. В разд. 4.5 и 4.6 рассматривается перераспределение легирующих примесей на границе раздела Si—SiO₂ в процессах термического окисления монокристаллического и поликристаллического кремния. В разд. 4.7 описываются дефекты упаковки, введенные при окислении, и дефекты окисной изоляции. Выводы и обсуждение перспектив развития технологии окисления содержатся в последнем разделе.

4.2. МЕХАНИЗМ РОСТА И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ

Поскольку поверхность кремния легко окисляется, при экспозиции кремниевой подложки в атмосфере происходит быстрое формирование окисной пленки. Химические реакции, описывающие процесс термического окисления кремния [1] в кислороде или парах воды, имеют следующий вид:



Основной процесс, происходящий при этом, заключается в перераспределении валентных электронов между кремнием и

¹⁾ Katz L. E., Bell Laboratories, Allentown, Pennsylvania.

кислородом. Связь кислород — кремний представляет собой ковалентную связь. При протекании процесса окисления граница раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$ движется в глубь кремниевой подложки, однако происходящее при этом расширение объема приводит к тому, что внешняя поверхность пленки SiO_2 не совпадает с первоначальной поверхностью кремния. Если обратиться к значениям плотности и молекулярному весу Si и SiO_2 , можно показать, что рост окисной пленки толщиной d происходит за счет слоя кремния толщиной $0,44d$ (рис. 4.1).

В настоящее время построена модель, описывающая процесс окисления кремния. Эксперименты, проведенные с использова-

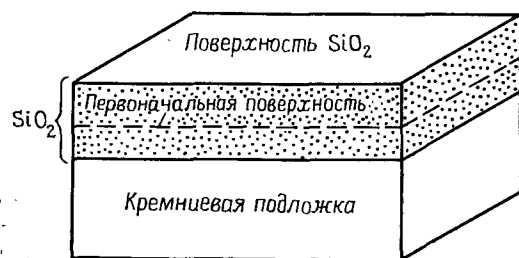


Рис. 4.1. Рост SiO_2 .

нием радиоактивного индикатора [1], маркера [2] и изотопного сдвига ИК-спектра [3], позволили установить, что окисление протекает за счет диффузии окисляющих элементов через окисел к границе раздела фаз $\text{Si}-\text{SiO}_2$, где и происходит реакция окисления. Однако до сих пор существуют некоторые спорные вопросы, которые проявляются в наличии противоположных версий, касающихся того, какая частица — заряженная или нейтральная — диффундирует через окисел, а также некоторых этапов реакции окисления на границе раздела фаз $\text{Si}-\text{SiO}_2$.

4.2.1. Модель окисления кремния

Кинетика процесса окисления кремния описывается моделью Дила и Гроува [4]. Она применима для температурного диапазона $700-1300^\circ\text{C}$, парциальных давлений O_2 $(0,2-1,0) \cdot 10^5$ Па (возможно, и для более высоких значений) и толщины окисных пленок $30-2000$ нм в атмосфере, состоящей из кислорода и (или) паров воды. На рис. 4.2 показана подложка кремния, покрытая слоем окисла, который находится в контакте с газовой фазой. Окисляющие элементы диффундируют из объема газовой фазы на границу раздела газ—окисел (поток F_1 пред-

ставляет собой число атомов или молекул, пересекающих поверхность единичной площади за единицу времени), переносятся через уже образованный окисел по направлению к кремнию (поток F_2) и реагируют на границе раздела фаз $\text{Si}-\text{SiO}_2$ с кремнием (поток F_3).

В условиях равновесия $F_1 = F_2 = F_3$. Для потока F_1 в газовой фазе можно применить линейную аппроксимацию, предположив при этом, что поток окислителя из объема газовой фазы к границе раздела газ—окисел пропорционален разности концентраций окислителя в объеме газовой фазы C_G и вблизи поверхности окисла C_S :

$$F_1 = h_G (C_G - C_S), \quad (4.3)$$

где h_G — коэффициент массопереноса в газовой фазе.

Для того чтобы связать равновесную концентрацию молекул окислителя в окисле с их концентрацией в газовой фазе, воспользуемся законом Генри:

$$C_0 = H p_S \quad (4.4)$$

и

$$C^* = H p_G, \quad (4.5)$$

где C_0 — равновесная концентрация в окисле на внешней поверхности, C^* — равновесная объемная концентрация в окисле, p_S — парциальное давление в газовой фазе вблизи поверхности окисла, p_G — парциальное давление в объеме газовой фазы и H — постоянная Генри. Использование закона Генри совместно с законом идеальных газов [5] дает возможность заменить C_G и C_S :

$$C_G = p_G / kT, \quad (4.6a)$$

$$C_S = p_S / kT. \quad (4.6b)$$

Объединение уравнений 4.3—4.6 приводит к соотношению

$$F_1 = h (C^* - C_0), \quad (4.7)$$

где h — коэффициент массопереноса в газовой фазе, выражаемый в размерности концентрации в твердом теле и определяемый как $h = h_G / HkT$. Тогда концентрация окислителя C_0 в окис-

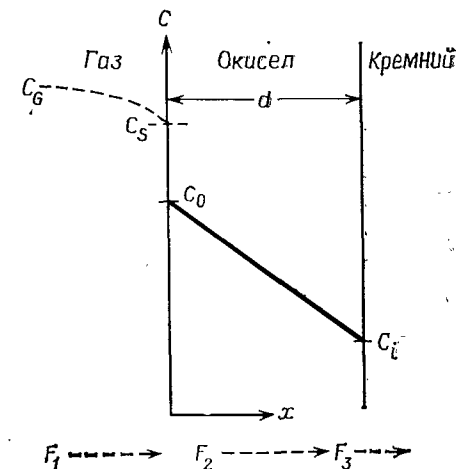


Рис. 4.2. Модель термического окисления кремния [4].

ле на границе раздела окисел — газовая фаза меньше равновесной объемной концентрации в окисле, поток F_1 положительный. Окисление представляет собой неравновесный процесс, движущей силой которого является отклонение концентрации от равновесия [6]. Закон Генри справедлив только в отсутствие явлений диссоциации на границе раздела окисла с газовой фазой. Это означает, что частицы, двигающиеся через окисел, представляют собой молекулы.

Поток этих частиц окислителя через окисел для любой точки d слоя окисла описывается законом Фика:

$$F_2 = -D \frac{dC}{dd}. \quad (4.8)$$

Здесь D — коэффициент диффузии, а dC/dd — градиент концентрации частиц окислителя в окисле. Если рассматривать установившийся процесс, то поток F_2 должен быть одинаковым в любой точке внутри окисла (т. е. $dF_2/dd=0$), что приводит к записи уравнения (4.8) в следующем виде:

$$F_2 = D(C_0 - C_i)/d_0. \quad (4.9)$$

Здесь C_i — концентрация окисляющего агента в окисле вблизи границы раздела фаз окисел — кремний, а d_0 — толщина окисла.

Предполагается, что поток, соответствующий реакции, происходящей на границе раздела фаз Si—SiO₂, пропорционален C_i :

$$F_3 = k_s C_i, \quad (4.10)$$

где k_s — константа скорости поверхностной химической реакции окисления кремния.

После определения $F_1 = F_2 = F_3$, что вытекает из условия установившегося процесса, и совместного решения уравнений, получим следующие выражения для C_i и C_0 :

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_0}{D}}, \quad (4.11)$$

$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{k_s d_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_0}{D}}. \quad (4.12)$$

Предельные случаи при рассмотрении уравнений (4.11) и (4.12) возникают тогда, когда коэффициент диффузии либо слишком мал, либо очень велик. Когда коэффициент диффузии слишком мал, $C_i \rightarrow 0$, а $C_0 \rightarrow C^*$. В этом случае говорят, что реакция идет при диффузионном контроле, т. е. лимитирующей

является диффузионная стадия протекания реакции. Вследствие малых значений коэффициента диффузии D поток окислителя через окисел также становится малым по сравнению с потоком, соответствующим реакции, происходящей на границе раздела фаз Si—SiO₂. Следовательно, скорость реакции зависит от доставки окислителя к границе раздела фаз, а не от скорости его взаимодействия с кремнием на этой границе.

Во втором предельном случае, когда коэффициент диффузии очень большой, имеем $C_i = C_0 = C^*/(1 + k_s/h)$. Можно сказать, что реакция идет при кинетическом контроле, т. е. лимитирующей стадией является кинетическая стадия протекания самой реакции, поскольку излишнее количество окислителя доставляется к границе раздела фаз Si—SiO₂ и скорость окисления контролируется константой скорости реакции k_s и концентрацией C_i , равной C_0 .

Для того чтобы рассчитать скорость роста окисла, определим N_1 как число молекул окислителя, входящих в единицу объема окисного слоя. Поскольку окисел содержит $2,2 \cdot 10^{22}$ молекул SiO₂ в 1 см³ и на создание одной молекулы SiO₂ требуется одна молекула O₂ или две молекулы H₂O, N_1 равняется $2,2 \cdot 10^{22}$ см⁻³ для окисления в сухом кислороде и удвоенному значению для окисления в парах воды. Подставив уравнение (4.11) в уравнение (4.10) и используя определенное нами выражение для потока, можно записать выражение для потока окислителя, достигающего границы раздела окисел — кремний, в следующем виде:

$$N_1 \frac{dd_0}{dt} = F_3 = \frac{k_s C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s d_0}{D}}. \quad (4.13)$$

Решим это дифференциальное уравнение, предположив, что окисел мог присутствовать на поверхности кремния вследствие предварительных этапов окисления в ходе технологического процесса или его рост мог происходить до того, как стали справедливы предположения, положенные в основу настоящей модели. Это означает, что $d_0 = d_i$ при $t = 0$. Решение уравнения (4.13) выглядит следующим образом:

$$d_0^2 + A d_0 = B(t + \tau), \quad (4.14)$$

где

$$A = 2D(1/k_s + 1/h), \quad (4.14a)$$

$$B = 2DC^*/N_1, \quad (4.14b)$$

$$\tau = (d_i^2 + A d_i)/B. \quad (4.14в)$$

Величина τ соответствует сдвигу по временной оси, который необходим для того, чтобы учесть наличие первоначального

окисного слоя толщиной d_i . Уравнение (4.14) представляет собой хорошо известное смешанное линейно-параболическое соотношение [7].

Решение уравнения (4.14) для d_0 как функция времени записывается в следующем виде:

$$\frac{d_0}{A/2} = \left(1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}\right)^{1/2} - 1. \quad (4.15)$$

Один из предельных случаев имеет место при большом времени окисления, т. е. когда $t \gg \tau$:

$$d_0^2 = Bt. \quad (4.16)$$

Уравнение (4.16) представляет собой параболический закон, где B — параболическая константа скорости окисления. Другой предельный случай имеет место при очень коротком времени окисления, т. е. когда справедливо соотношение $(t + \tau) \ll A^2/4B$:

$$d_0 = \frac{B}{A} (t + \tau). \quad (4.17)$$

Уравнение (4.17) представляет собой линейный закон, где B/A — линейная константа скорости окисления, определяемая выражением

$$B/A = [k_s h / (k_s + h)] (C^* / N_1). \quad (4.18)$$

Уравнения (4.16) и (4.17) соответствуют случаям протекания реакции окисления с диффузионным и кинетическим контролем.

4.2.2. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных

Сравним модель, предложенную Дилом и Гроувом, с полученными ими экспериментальными данными. Дил и Гроув проводили окисление в очищенном сухом кислороде (с содержанием воды менее $5 \cdot 10^{-4}\%$) или во влажном кислороде (парциальное давление паров воды составляло $(85 \cdot 10^3 \text{ Па})$ на очищенных перед окислением подложках кремния, ориентированных по плоскости (111) и слаболегированных бором. Они обнаружили, что при окислении во влажном кислороде $d_i = 0$ в момент времени $t = 0$. Этот результат получен при построении графической зависимости толщины окисла от времени окисления. Используя алгебраические преобразования уравнения (4.14) и графические данные процесса окисления во влажном кислороде, авторы графически определили константы скорости окисления. В табл. 4.1 приведены значения этих констант скорости окисления для процесса окисления кремния во влажном кислороде

Таблица 4.1. Константы скорости окисления кремния во влажном кислороде

Температура окисления, °С	A, мкм	Параболическая константа скорости окисления B, мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A, мкм/ч	τ, ч
1200	0,05	0,720	14,40	0
1100	0,11	0,510	4,64	0
1000	0,226	0,287	1,27	0
920	0,50	0,203	0,406	0

[4]. Как можно видеть, абсолютная величина коэффициента A возрастает с уменьшением температуры окисления, в то время как параболическая константа скорости окисления B уменьшается с понижением температуры (рис. 4.3, а и б).

При окислении кремния в сухом кислороде графическая зависимость толщины окисла от времени окисления не экстраполируется в нулевое значение. Вместо этого при экстраполяции к началу процесса окисления получается величина начальной толщины окисла ~ 25 нм для экспериментальных данных в диапазоне температур 700—1200 °С. Более высокая начальная скорость окисления в ходе первой фазы процесса отражает различие механизмов, преобладающих в этой области. Таким образом, для применения уравнения (4.14) к процессу окисления в сухом кислороде необходимо знать величину τ , которая может быть получена графически путем экстраполяции линейного участка кривой окисления до оси времени. Проблемы возникают при более высоких температурах, где линейно-параболический и параболический участки перекрываются и возникает необходимость использования величины τ для расчета уравнения (4.14). В табл. 4.2 приведены значения констант скорости для процесса окисления кремния в сухом кислороде [4].

Анализ уравнения (4.14, б) показывает, что константа B должна быть пропорциональна равновесной объемной концентрации C^* , которая в соответствии с законом Генри пропорциональна парциальному давлению окислителя. Однако значение A должно быть независимо от парциального давления, что и было подтверждено экспериментально при исследовании процессов окисления как во влажном, так и в сухом кислороде [4, 8] в диапазоне температур 1000—1200 °С и давлений $(0,1 - 1) \cdot 10^5 \text{ Па}$. Независимость A от давления означает, что линейная константа скорости окисления B/A обладает той же линейной зависимостью от давления, что и B .

Таблица 4.2. Константы скорости окисления кремния в сухом кислороде

Температура окисления, °С	A, мкм	Параболическая константа скорости окисления B, мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A, мкм/ч	τ , ч
1200	0,040	0,045	1,12	0,027
1110	0,090	0,027	0,30	0,076
1000	0,165	0,0117	0,071	0,37
920	0,235	0,0049	0,0208	1,40
800	0,370	0,0011	0,0030	9,0
700	0,00026	81,0

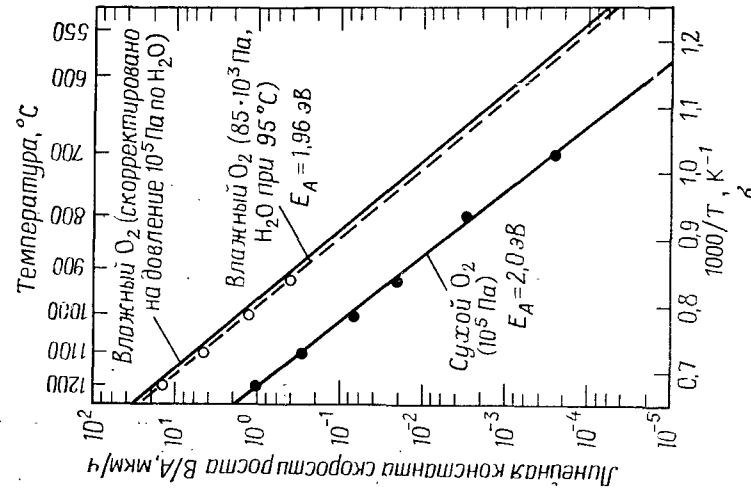


Рис. 4.3б. Влияние температуры на линейную константу скорости окисления [4].

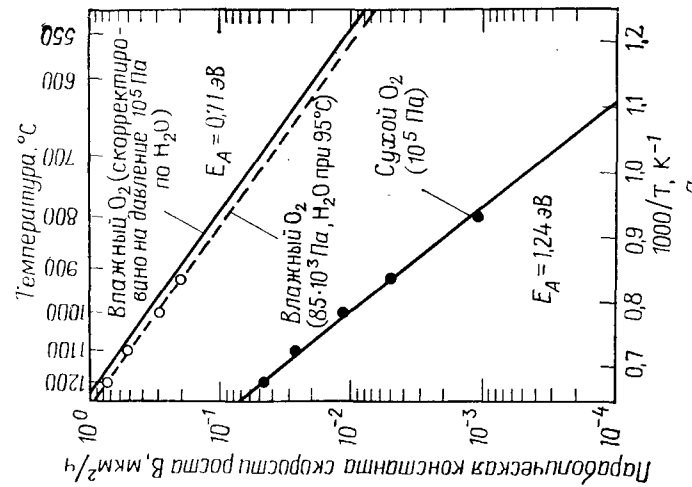


Рис. 4.3а. Влияние температуры на параболическую константу скорости роста при окислении в сухом и влажном кислороде.

На рис. 4.3а отражено влияние температуры [4] на параболическую константу скорости роста B для процессов окисления в сухом и влажном кислороде при парциальном давлении паров воды $85 \cdot 10^3$ Па и давлении, приведенном к атмосферному (10^5 Па), благодаря использованию линейной зависимости B от давления. Согласно уравнению (4.14), зависимость B от температуры аналогична температурной зависимости D , т. е. B экспоненциально возрастает с повышением температуры. При окислении в сухом кислороде энергия активации для константы B составляет 1,24 эВ, что сравнимо с величиной энергии активации для коэффициента диффузии кислорода в кварцевом стекле, составляющей 1,17 эВ (кварцевое стекло по строению аналогично термическому окислу кремния). Для процесса окисления во влажном кислороде энергия активации (0,71 эВ) также находится в хорошем соответствии с энергией активации для коэффициента диффузии воды в кварцевом стекле (0,80 эВ).

На рис. 4.3б показана температурная зависимость линейной константы скорости окисления B/A для процессов окисления, происходящих в сухом и влажном кислороде, причем последний приведен для давления паров воды $85 \cdot 10^3$ Па и экстраполирован к атмосферному давлению 10^5 Па. Здесь также наблюдается экспоненциальная зависимость при энергии активации 1,96 и 2,0 эВ для процессов окисления во влажном и сухом кислороде соответственно. Дил и Гроув [4] показали, что эти величины отражают температурную зависимость константы k_s скорости реакции, проходящей на границе раздела фаз. Как было установлено ранее, в линейном диапазоне реакция протекает при кинетическом контроле. Подобные величины были получены для линейных констант скорости реакции в процессах окисления в сухом и влажном кислороде, что указывает на аналогичный в обоих случаях кинетический, или поверхностный, механизм контроля реакции. Интересен тот факт, что указанные

выше величины сравнимы с энергией 1,83 эВ, необходимой для разрыва связи Si—Si.

Равновесная концентрация C^* окислителя в SiO_2 может быть рассчитана из уравнения (4.14б) при использовании соответствующих величин B , D и N_1 . В табл. 4.3 приведены примеры такой равновесной концентрации [4].

Таблица 4.3. Значения равновесной концентрации в SiO_2 при температуре 1000 °C

Окислитель	Равновесная концентрация C^* , см ⁻³
O_2	$5,2 \cdot 10^{16}$
H_2O	$3,0 \cdot 10^{19}$

Несмотря на то что коэффициент диффузии воды в SiO_2 ниже коэффициента диффузии кислорода [4], параболическая константа скорости роста B существенно выше при окислении во влажном кислороде, чем при окислении в сухом кислороде. Это основная причина того, что параболическая скорость окисления в парах воды больше, чем в сухом кислороде, поскольку поток окислителя, а следовательно, и константа B пропорциональны равновесной концентрации, которая для воды почти на три порядка выше, чем для кислорода (см. табл. 4.3). Более того, поскольку линейная константа скорости окисления B/A также связана с константой B (а следовательно, и с C^*), более высокую линейную скорость окисления во влажном кислороде можно приписать рассмотренному выше механизму.

Простая модель Дила и Гроува [уравнения (4.14) и (4.15)] для термического окисления кремния обеспечивает превосходное совпадение теоретических результатов с различными приведенными в соответствие экспериментальными данными [4] для окисления как во влажном, так и в сухом кислороде. Единственным исключением являются пленки SiO_2 толщиной менее ~30 нм, выращенные в сухом кислороде. В этом случае наблюдаются аномально высокие скорости окисления по сравнению со скоростями, предсказываемыми данной теоретической моделью.

4.2.3. Вид диффундирующих частиц и описание границы раздела

Превосходное совпадение между теоретической моделью и экспериментальными результатами подтверждает правильность использования закона Генри. Такое совпадение свидетельствует

об отсутствии явлений диссоциации на границе SiO_2 с газовой фазой и указывает на то, что диффундирующие через окисел частицы являются молекулами при окислении как в сухом, так и во влажном кислороде. Дополнительные экспериментальные данные [9] подтверждают тот факт, что в обоих случаях окислитель находится в молекулярном виде, поскольку существует хорошее соответствие между расчетной (для кварцевого стекла) и измеренной (для окисления кремния) скоростями окисления по отношению к абсолютным скорости и давлению. Такое же хорошее совпадение имеют и температурные зависимости скорости окисления.

Предложенная модификация [10] модели Дила — Гроува обеспечивает полное согласие с экспериментальными данными, включая получение тонких пленок при окислении в сухом кислороде, где модель Дила — Гроува оказывается несостоятельной. Физическая основа предложенной модели заключается в том, что несмотря на то, что по-прежнему через пленку окисла диффундирует молекулярный кислород, окисление кремния происходит за счет реакции с атомарным кислородом, присутствующим в небольшой концентрации.

Как было отмечено выше, вопрос о том, являются частицы окислителя заряженными или нейтральными, остается открытым. Несмотря на то что предыдущие рассуждения свидетельствуют в пользу молекулярной природы диффундирующих частиц, некоторые экспериментальные результаты, как, например, данные о влиянии электрического поля на скорость окисления (что выражается в увеличении или замедлении скорости окисления в зависимости от того, является ли потенциал на кремнии положительным или отрицательным по отношению к границе раздела окисел — газовая фаза), дают основание думать о наличии заряженных частиц окислителя [2]. В другой работе [11] на основании изучения электрической проводимости при повышенной температуре делается вывод о том, что частицы, обуславливающие ионную проводимость, представляют собой двукратно ионизированные атомы кислорода, располагающиеся в междоузлиях (O_i^{2-}).

В дальнейшем нерешенный вопрос о природе частиц, диффундирующих к границе раздела Si— SiO_2 , мы обсуждать не будем. Заметим только, что структура окисла и механизм окисления на границе раздела фаз — вопросы особой важности, поскольку происходящие при этом процессы на атомном уровне оказывают влияние не только на кинетику окисления. Они представляют интерес для смежных областей науки, в частности для изучения явлений диффузии. Как структуры границы раздела, так и механизм окисления очень сложны и постоянно привлекают внимание специалистов.

Наряду с взаимопротивоположными теоретическими моделями, которые предполагают перенос через пленку окисла либо заряженных, либо нейтральных частиц, имеется модель [12, 14], хорошо согласующаяся с большинством полученных ранее экспериментальных результатов. Модель основана на большой разнице между молекулярными объемами Si и SiO₂. Эта разница должна быть соответствующим образом устранена для того, чтобы дать возможность вновь сформированной молекуле SiO₂ образовать нормальную структуру SiO₂. Это приводит к предположению о наличии на границе раздела фаз переходной области, которая состоит из каркаса лишних полуплоскостей, расположенных на кремниевой стороне межфазной границы Si—SiO₂. Движение такой границы требует постоянного потока вакансий к границе раздела из объема кремния, перемещения межузельных атомов в противоположном направлении в глубь кремния или притока свободного объема из SiO₂, т. е. вязкого течения [12—14]. Дополнительное предположение [14] сводится к тому, что на границе раздела кремний при окислении превращается в α -кristобалит с положительными ионами кремния в междоузлиях. Последующее окисление межузельных атомов кремния вызывает искажение решетки и ее трансформацию в стеклообразный кремнезем. Следовательно, кристаллическая фаза SiO₂ существует только как буферный слой между кремнием и стеклообразным SiO₂. Предложенные механизмы для объяснения явлений, происходящих на границе раздела фаз, качественно хорошо объясняют сопутствующие окислению процессы: ускоренную окислением диффузию, формирование дефектов упаковки, межфазный заряд в окисле и скорость окисления.

Для объяснения явлений, связанных с точечными дефектами на границе раздела фаз, были предложены и другие механизмы. Ранее обсуждалось наличие двукратно отрицательно заряженных межузельных ионов кислорода (O_i²⁻). Такие ионы на границе раздела Si—SiO₂ могут реагировать с кремнием и смещать последний в межузельное положение в решетке для того, чтобы сформировать комплекс Si_i—O. Объединяясь, такие комплексы формируют SiO₂. Поток межузельных атомов кремния может возникать в том случае, если комплексы Si_i—O диссоциируют до образования SiO₂ [15]. Такое неполное окисление происходит для одного из каждой тысячи атомов кремния [16]. Хотя межфазная реакция в основном протекает до конца, даже небольшой поток межузельных атомов кремния внутри решетки самого кремния может оказать большое влияние на формирование дефектов или диффузию. В том случае, если ионы O_i²⁻ взаимодействуют с вакансиями, которые поступают из кремниевой подложки, возможно возникновение направленного потока вакансий. При сильном легировании этот процесс может играть значительную роль.

4.2.4. Рост тонких окислов

Как было упомянуто выше, структура окисла в непосредственной близости от границы раздела кремний — окисел и механизма процесса окисления в этой области пока однозначно не установлены. Понимание этого процесса еще более осложняется в связи с тем, что экспериментальные результаты указывают на первоначальную высокую скорость окисления при росте окислов в сухом кислороде, которая проявляется в линейной зависимости толщины окисла от времени окисления при экстраполяции кривой роста к первоначальной толщине ~20 нм.

По мере необходимости дальнейшего усовершенствования МОП-структур, что, в частности, подразумевает проведение процессов выращивания с воспроизводимыми результатами, чрезвычайно большое значение приобретают вопросы получения тонких (≤ 30 нм) однородных и высококачественных пленок подзатворного окисла. В других случаях существует необходимость использования тонких промежуточных пленок окисла толщиной 5—100 нм под маскирующими слоями нитрида для предотвращения возникновения дефектов в кремниевой подложке, обусловленных упругими напряжениями из-за разницы в коэффициентах термического расширения. В связи с этим в настоящем разделе приводится обсуждение методов получения и свойств тонких окисных пленок.

Технология выращивания тонких пленок окислов располагает широким набором используемых приемов. Помимо кинетики окисления исследованию подвергаются и такие характеристики окисла, как коэффициент преломления, состав окисла, скорость травления, плотность, пористость, упругие напряжения, величина напряженности электрического поля пробы.

С практической точки зрения рост тонких окисных пленок должен происходить достаточно медленно для достижения однородности их свойств и воспроизводимости параметров. Для этих целей используются разнообразные методы получения окисных пленок, которые включают окисление в сухом кислороде с добавлением и без добавления HCl, комплексное окисление при различных температурах и составе окислительной атмосферы, окисление во влажном кислороде, окисление при пониженном давлении, а также окисление при повышенном давлении и низкой температуре. С понижением температуры и давления в окислительной атмосфере будет, конечно, понижаться и скорость окисления. Сверхтонкие окисные пленки (<5 нм) формируют с помощью горячей азотной кислоты, путем кипячения в воде или за счет выдерживания на воздухе при комнатной температуре. Необходимые свойства должны быть достигнуты независимо от выбора метода окисления.

При обсуждении методов, используемых для формирования тонких окисных пленок, и получаемых при окислении свойств этих пленок необходимо подчеркнуть, что на рост тонких окисных пленок оказывают влияние применяемые методы очистки поверхности [17] и степень чистоты используемых газов (в частности, по отношению к содержанию влаги). На рис. 4.4 приведен пример зависимости толщины тонких окисных пленок от

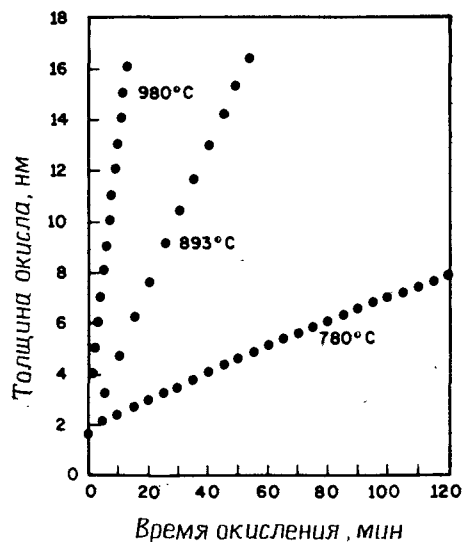


Рис. 4.4. Зависимость толщины окисла от времени окисления при температуре 780, 893 и 980 °C в сухом кислороде [18].

времени окисления в сухом кислороде [18]. Эти данные показывают, что для проведения процесса выращивания окисла с рациональной производительностью следует подбирать температурно-временные условия.

Технологические условия выращивания оказывают существенное влияние на свойства окисных пленок. Например, плотность окисла возрастает с понижением температуры окисления [19]. Добавление HCl в окислительную атмосферу обычно применяется для пассивирования ионов натрия, повышения пробивных напряжений пленок и геттерирования примесей и дефектов в кремнии. Эффекты пассивирования начинают проявляться только в высокотемпературном диапазоне. Для получения однородных и воспроизводимых по своим параметрам окисных пленок с малой плотностью дефектов разработан двухстадий-

ный процесс окисления, в котором формирование пленок происходит при средних температурах ($\leq 1000^\circ\text{C}$) с использованием сухого кислорода и добавлением HCl в окислительную среду. Второй этап заключается в термообработке в атмосфере N_2 , O_2 и HCl при температуре 1150°C для проведения пассивирования и доведения толщины окисла до необходимого уровня. Такая технологическая схема дает возможность воспользоваться положительными эффектами, происходящими как в низко-, так и в высокотемпературном диапазоне.

Для выращивания окисных пленок с хорошо контролируемыми параметрами большой интерес представляет метод окисления при пониженном давлении. Окисные пленки толщиной от 3 до 14 нм были выращены в реакторах для газофазного осаждения при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода при давлении $33\text{--}266\text{ Па}$ [21]. Кинетика окисления в таком процессе соответствует параболическому закону, а константы скорости окисления находятся в хорошем соответствии с величинами, полученными для процессов окисления при атмосферном давлении и экстраполированными на пониженное давление. Окислы, полученные при пониженном давлении, сравниваются с той же скоростью, что и окислы, полученные при температуре 950°C в сухом кислороде при атмосферном давлении. Равная скорость травления свидетельствует о схожести состава и структуры обеих пленок окисла. Значения напряженности внутреннего электрического поля пробоя в таких пленках достаточно высоки ($10\text{--}13\text{ МВ/см}$) и имеют небольшой разброс. Все экспериментальные данные указывают на то, что окислы, формируемые при пониженном давлении, однородны, гомогенны и аналогичны по свойствам окислам, полученным при атмосферном давлении.

В качестве последнего примера роста тонкопленочных окислов рассмотрим окисление кремния при повышенном давлении и низкой температуре во влажном кислороде. При давлении 1 МПа и температуре 750°C пленка окисла толщиной 30 нм может быть выращена в течение 30 мин . Очевидно, что для изменения толщины можно варьировать временем окисления, температурой и давлением. Такой метод был применен при выращивании тонких подзатворных окислов в процессе изготовления динамических запоминающих устройств с произвольной выборкой на основе МОП-структур [22]. Одновременно с выращиванием тонкой окисной пленки происходило формирование толстого окисла в слое легированного поликремния, что явилось результатом концентрационно-ускоренного окисления. Оказалось, что свойства окисла в основном зависят от температуры окисления, а не от давления. Например, плотность окисла и коэффициент преломления уменьшались, а скорость химическо-

го травления и остаточные напряжения увеличивались по мере увеличения температуры в диапазоне от 700 до 1000 °С. Диапазон изменения давления при этом составлял $\sim (5-10) \cdot 10^5$ Па.

4.2.5. Влияние ориентации на скорость окисления

Эксперименты показали, что на кинетику окисления оказывает влияние кристаллографическая ориентация поверхности кремния [23]. Такая взаимосвязь определяется ориентационной зависимостью k_s [уравнения (4.10) и (4.14, а)] и проявляется в ориентационной зависимости линейной константы скорости роста. Линейная константа скорости роста связана с кинетикой протекания реакции на границе раздела фаз и зависит от скорости, с которой атомы кремния переходят в окисную фазу. Этот процесс определяется поверхностной концентрацией атомов кремния, которая зависит от ориен-

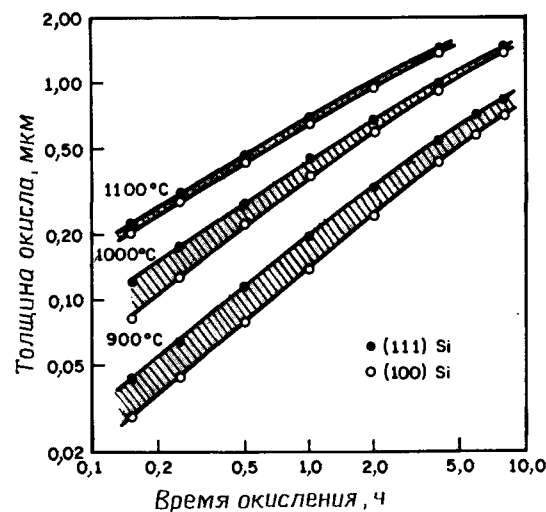


Рис. 4.5. Зависимость толщины окисла от времени окисления во влажном кислороде при парциальном давлении паров воды $85 \cdot 10^3$ Па [25].

тации. Как и следовало ожидать, на параболическую константу скорости B не влияет ориентация [24], поскольку B определяется диффузионной стадией реакции. На рис. 4.5 показана зависимость толщины окисла от времени окисления во влажном кислороде при давлении водяных паров $85 \cdot 10^3$ Па для кремния с ориентацией поверхности по плоскостям (100) и (111). В табл. 4.4 содержатся константы скорости окисления, полученные на основе этих экспериментальных данных [25]. Упомяну-

Таблица 4.4. Константы скорости реакции окисления кремния во влажном кислороде (парциальное давление паров воды $85 \cdot 10^3$ Па)

Температура окисления, °С	Ориентация	A , мкм	Параболическая константа скорости окисления B , мкм ² /ч	Линейная константа скорости окисления B/A , мкм/ч	Отношение значений B/A для (111)/(100)
900	(100)	0,95	0,143	0,150	1,68
	(111)	0,60	0,151	0,252	1,68
950	(100)	0,74	0,231	0,311	1,68
	(111)	0,44	0,231	0,524	1,68
1000	(100)	0,48	0,314	0,664	1,75
	(111)	0,27	0,314	1,163	1,75
1050	(100)	0,295	0,413	1,400	1,65
	(111)	0,18	0,415	2,307	1,65
1100	(100)	0,175	0,521	2,977	1,65
	(111)	0,105	0,517	4,926	1,65
					Среднее 1,68

тые данные совместно с аналогичными данными для окисления в сухом кислороде приводят к заключению, что константы скорости реакции для кремния с ориентацией поверхности по плоскости (111) в 1,68 раз выше, чем для кремния с ориентацией поверхности по плоскости (100) при соответствующих температурах.

Для объяснения того, каким образом линейная скорость окисления кремния зависит от ориентации его поверхности, была предложена модель [23], согласно которой имеет место прямая реакция между молекулами воды в окисле и химической связью кремний—кремний на границе раздела фаз Si—SiO₂. На этой границе раздела все атомы кремния связаны и с атомами кремния, расположенными ниже границы, и с атомами кислорода выше ее. Ориентационная характеристика скорости окисления обусловлена влиянием ориентации поверхности на энергию активации реакции окисления и концентрацию реакционных мест. Эта концентрация зависит от концентрации связей кремний—кремний, доступных для протекания реакции в данный момент времени. Доступность связи определяется углом, который она составляет по отношению к плоскости поверхности, и ее положением по отношению к соседним атомам. Одновременно следует принять во внимание, что размер молекул воды такой, что при их реакции с кремний-кремниевыми связями, расположенными под некоторым углом, они могут экранировать соседние связи от других молекул воды [6]. Эти

и другие геометрические эффекты, называемые *пространственными препятствиями* (steric hindrances), приводят к зависимости линейной скорости окисления от ориентации поверхности кремния. В табл. 4.5 указаны полученные расчетным путем ха-

Таблица 4.5. Характеристики некоторых плоскостей Si, полученные расчетным путем

Ориентация	Площадь сечения элементарной ячейки, см ²	Число атомов Si в площади сечения	Число связей Si в площади сечения	Число доступных связей	Плотность связей $\times 10^4$, см ⁻²	Плотность доступных связей $N \times 10^4$, см ⁻²	Плотность доступных связей по отношению к плотности плоскости (110)
(110)	$\sqrt{2}a^2$	4	8	4	19,18	9,59	1,000
(311)	$1/8 \sqrt{11}a^2$	1,5	3	2	24,54	16,36	1,707
(111)	$1/2 \sqrt{3}a^2$	2	4	3	15,68	11,76	1,227
(100)	a^2	2	4	2	13,55	6,77	0,707

рактеристики четырех плоскостей кремния [23]. Ориентационная зависимость связана с плотностью числа доступных связей N и ориентационной зависимостью энергии активации.

Как и можно было ожидать, пространственные препятствия обуславливают и более высокие значения энергии активации. В табл. 4.6 приведены некоторые значения кажущейся энергии

Таблица 4.6. Кажущаяся энергия активации процесса окисления для разной ориентации поверхности

Ориентация	Энергия активации, эВ
(110)	$1,23 \pm 0,02$
(311)	$1,30 \pm 0,03$
(111)	$1,29 \pm 0,03$

активации [23], полученные при анализе экспериментальных данных. Кажущаяся энергия активации представляет собой сумму из двух компонентов: члена, связанного с энтальпией раствора воды в пленке окисла, и ориентационно зависящего члена, связанного с энергией активации процесса окисления. Взаимное влияние плотности числа доступных связей и энергии активации процесса окисления определяет ориентационную зависимость линейных скоростей окисления. Эксперименты показывают, что

скорость окисления v во влажном кислороде уменьшается в приведенной ниже последовательности [23]:

$$v_{110} > v_{311} > v_{111}$$

При этом наиболее медленная скорость окисления предсказана для ориентации поверхности по (100). Дополнительные измерения при окислении во влажном кислороде выявляют другую последовательность убывания скорости окисления [24]:

$$v_{111} > v_{110} > v_{311} > v_{100}$$

Однако данные этих измерений получены при более высокой температуре, чем предыдущие [22].

Для процессов окисления в сухом кислороде может быть сделано аналогичное предположение о пространственном препятствии. Для этого процесса экспериментально была получена следующая последовательность уменьшения линейной скорости окисления [26]:

$$v_{110} > v_{111} > v_{100}$$

4.2.6. Влияние примесей и повреждений поверхности на скорость окисления

В связи с тем что окисление во влажном кислороде происходит с более высокой скоростью, чем в сухом кислороде, присутствие любых незначительных следов влаги в атмосфере сухого кислорода ускоряет процесс окисления. Фактически как линейная, так и параболическая скорости окисления чувствительны к присутствию воды и других примесей. Проанализируем влияние некоторых из этих примесей.

Вода. Для изучения влияния незначительных примесей воды на скорость окисления были проведены эксперименты, в ходе которых в атмосферу окислительного процесса преднамеренно вводились пары воды до концентрации $1,5 \cdot 10^{-3}\%$, тогда как в обычном процессе окисления в сухом кислороде их содержание не превышает $10^{-4}\%$ [25]. При этом было обнаружено существенное увеличение скорости окисления. Например, при окислении кремния с ориентацией поверхности (100) при температуре 800°C в течение 700 мин толщина выращенного окисла составляла ~ 30 нм при содержании влаги менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ и ~ 37 нм при содержании влаги $2,5 \cdot 10^{-3}\%$. В этом эксперименте кислород поступал из жидкого источника, а реактор представлял собой две вставленные друг в друга трубы из плавленого кварцевого стекла, между которыми пропусклся поток N_2 . Для того чтобы достигнуть уровня содержания влаги менее

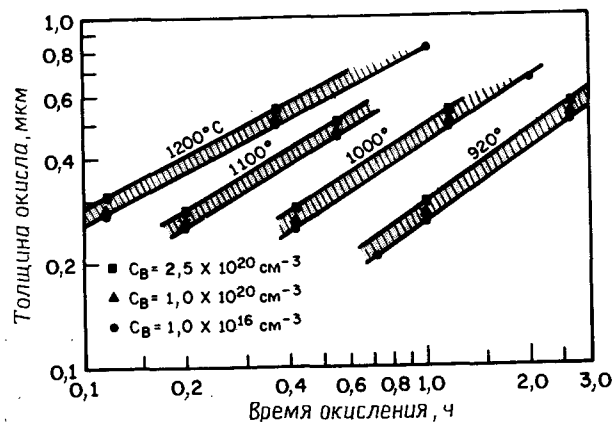


Рис. 4.6. Окисление легированного бором кремния во влажном кислороде (H_2O при температуре 95°C) в зависимости от температуры окисления и концентрации В (C_B — объемная концентрация примеси) [28].

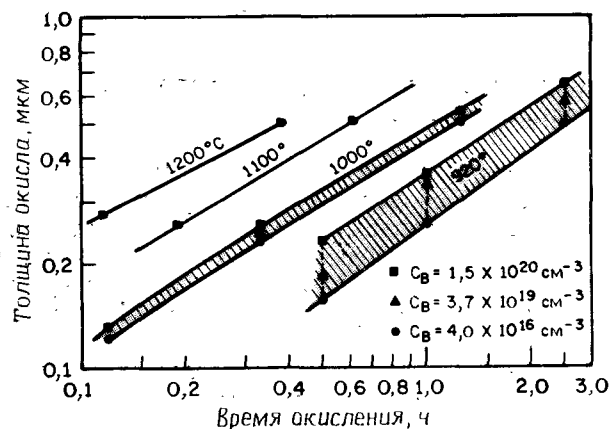


Рис. 4.7. Окисление легированного фосфором кремния во влажном кислороде (H_2O при температуре 95°C) в зависимости от температуры окисления и концентрации фосфора [28].

$1 \cdot 10^{-4}\%$, использовались система предварительной очистки и вымораживающие ловушки.

Натрий. Высокая концентрация натрия оказывает влияние на скорость окисления за счет изменения структуры связей в окисле, тем самым ускоряя диффузию и увеличивая концентрацию молекул кислорода в окисле [6].

Элементы III и V групп. Основные легирующие элементы, входящие в эти группы, в тех случаях, когда они присутствуют

в кремнии с высокой концентрацией, могут оказывать влияние на характеристики процесса окисления. На границе раздела растущего SiO_2 и Si происходит перераспределение этих легирующих примесей [27]. Более детально эти явления будут рассмотрены в разд. 4.5, здесь же мы обсудим только их механизм. Явление перераспределения приводит к скачкообразному изменению профиля концентрации примеси на границе раздела фаз, т. е. легирующая примесь сегрегируется либо в кремнии, либо в окисле. Такое перераспределение примеси на границе раздела оказывает влияние на процесс окисления. Если легирующая примесь сегрегируется в окисле и остается там (как это происходит в случае бора в окисляющей среде), химические связи в окисле ослабевают. Такое ослабление структуры связей в окисле приводит к повышению потока и увеличению коэффициента диффузии окисляющих агентов через окисел. В результате скорость окисления повышается. Примеси, которые сегрегируются в окисле, но затем быстро диффундируют через него (алюминий, галлий и индий и др.), не изменяют кинетику окисления по сравнению со слаболегированным кремнием.

На рис. 4.6 приведены кривые, иллюстрирующие скорость окисления во влажном кислороде при различной концентрации бора в кремнии [28]. Если принять во внимание приведенные выше рассуждения, то не вызовет удивления увеличение скорости окисления в тех случаях, когда реакция протекает в диффузионной области. При окислении кремния, легированного фосфором, во влажном кислороде [28] концентрационная зависимость скорости окисления наблюдается только при низких температурах, где важную роль начинает играть реакция на поверхности (рис. 4.7). Такая зависимость может являться результатом сегрегации фосфора в кремнии. На рис. 4.8 показана зависимость констант скорости окисления в сухом кислороде от уровня легирования фосфором [29]. Как можно видеть, существенное увеличение отношения B/A происходит при высоком уровне концентрации фосфора, т. е. лимитирующей стадией процесса окисления является сама реакция. В то же время константа B слабо зависит от концентрации, поскольку отражает протекание реакции в диффузионной области.

Граница окисления представляет собой сложную и до конца не изученную область. Присутствие на ней примеси с высокой концентрацией приводит к еще большему усложнению происходящих процессов. Для объяснения ускорения процессов окисления при высокой концентрации легирующей примеси была предложена теоретическая модель [30], согласно которой высокий уровень легирования приводит к изменению положения уровня Ферми. Это способствует увеличению концентрации вакансий, которые обеспечивают дополнительные реакционные места для

протекания химической реакции, переводящей Si в SiO₂, в результате чего и происходит увеличение скорости реакции окисления.

На рис. 4.7 приведен пример большого увеличения толщины окисла, формируемого при окислении сильнолегированных фосфором подложек кремния во влажном кислороде при низких температурах. Негативное проявление этого эффекта иллюстрирует рис. 4.9, где показана подложка сильнолегированного фосфором

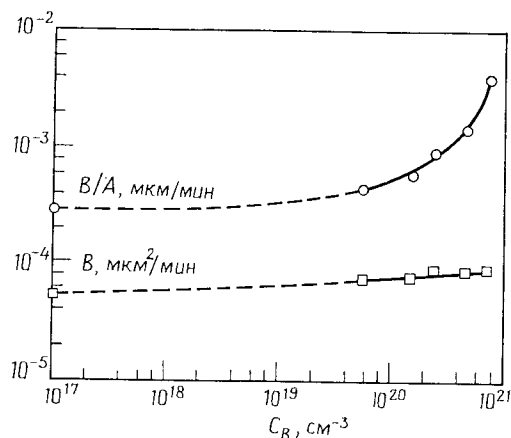


Рис. 4.8. Константы скорости окисления для процесса окисления в сухом кислороде при температуре 900 °C в зависимости от уровня легирования подложки кремния фосфором [29].

фосфором кремния ($\sim 7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3}$) после окисления при температуре 750 °C во влажном кислороде при давлении 20 атм для ускорения кинетики окисления. Подложка не подвергалась селективному травлению, однако неоднородность легирования фосфором (полосчатость), образуемая в кристаллах, выращенных по методу Чохральского, в ходе кристаллизации (см. разд. 1.2) проявляется в виде изменения цветности пленки окисла, что соответствует его различной толщине. Наблюдаемые полосы связаны с концентрационно-ускоренным окислением более сильнолегированных фосфором областей кристалла.

Галогены. Некоторые соединения галогенов намеренно вводятся в окисляющую среду для улучшения свойств как самого окисла, так и расположенного под ним кремния. Улучшение свойств окисла заключается в уменьшении степени загрязнения его ионами натрия, увеличении диэлектрической прочности и уменьшении плотности поверхностных состояний. На границе раздела Si—SiO₂ и вблизи нее хлор способствует переводу оп-

ределенных примесей в кремнии в летучие хлориды, обеспечивая тем самым эффект геттерирования. Кроме того, при наличии хлора наблюдается уменьшение плотности окислительных дефектов упаковки. В атмосферу сухого кислорода хлор обычно вводят в виде газообразного Cl₂, ангидрида HCl или трихлорэтилена.

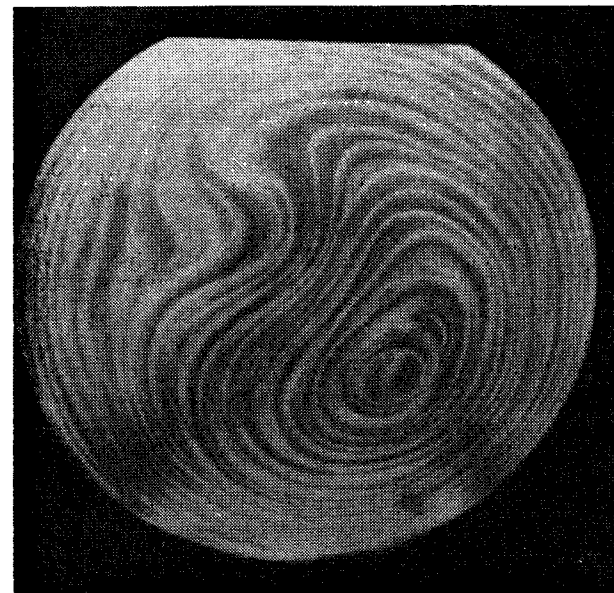


Рис. 4.9. Концентрационно-ускоренное окисление, выявляющее неоднородность распределения легирующей примеси в сильнолегированной фосфором подложке.

Экспериментальные данные [31] по окислению кремния в смесях сухого кислорода с HCl указывают на то, что добавление последнего приводит к возрастанию скорости окисления. Типичные добавки лежат в диапазоне 1—5%. При добавках HCl выше 1% параболическая константа скорости окисления B возрастает по линейному закону. Большое увеличение B первоначально наблюдается при температурах 1000—1100 °C. Линейная константа скорости окисления B/A вначале увеличивается при добавлении 1% HCl, однако дальнейшее увеличение содержания HCl не оказывает на нее влияния. Механизм, обуславливающий такое увеличение скорости роста окисла выяснен пока не до конца. Тем не менее образование воды при добавлении HCl к сухому кислороду не может полностью объяснить увеличение ско-

рости окисления, поскольку аналогичное увеличение скорости наблюдается и при добавлении хлора [31], хотя в этом случае и не происходит образования воды.

При термическом окислении кремния в парах H_2O добавление 5 об. % HCl приводит к снижению скорости окисления на $\sim 5\%$, что, по-видимому, связано с понижением давления паров воды [25]. На практике обычно HCl во влажный кислород не добавляют, хотя такое добавление оказалось бы полезным для удаления посторонних примесей из окислительной системы.

Термическое окисление кремния при температуре $1100^\circ C$ с добавлением до 1% трихлорэтилена (ТХЭ) происходит со скоростью процесса при добавлении аналогичной концентрации хлора. При более низких температурах значения скорости окисления для системы $O_2/ТХЭ$ выше. Механизмы протекания этих процессов очень сложны и пока еще полностью не поняты.

В заключение коснемся мер предосторожности. При использовании упомянутых здесь галогенов все операции должны проводиться с особой тщательностью, поскольку металлические части системы и средства откачки могут корродировать. Кроме того, при высокой концентрации галогенов и высокой температуре может происходить подтапливание поверхности кремния с образованием небольших ямок.

Влияние повреждения поверхности на скорость окисления. Определить, каким образом повреждения на поверхности кремния влияют на скорость окисления, не очень легко. Для изучения этих эффектов кремний обычно преднамеренно повреждается путем ионной имплантации электрически неактивных ионов (Si или Ar) или ионами легирующих примесей III или V групп. Однако дифференцировать эффекты, связанные с повреждением, и эффекты, связанные с легированием, довольно затруднительно.

Было изучено ускорение термического окисления ионно-имплантированного кремния в зависимости от вида имплантируемых ионов и их концентрации [32]. Ионы мышьяка с энергией 80 кэВ, бора с энергией 60 кэВ, сурьмы с энергией 106 кэВ и аргона с энергией 48 кэВ имплантировались в подложки кремния с ориентацией (100), их доза находилась в пределах $4 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При окислении во влажном кислороде при температуре $900^\circ C$ максимальное увеличение скорости окисления происходило для бора в 1,1, аргона в 1,3, сурьмы в 3,5 и мышьяка в 7,5 раза. Чем выше доза имплантированных ионов, тем быстрее проходит окисление. Только при имплантации аргона ускорение процесса окисления связывается с эффектом повреждения, во всех остальных случаях наличие примесных атомов вносит определенный вклад в процесс увеличения скорости окисления. В другом исследовании [33] обнаружено замедление

процесса окисления после имплантации в кремний ионов Ge , Si и Ga . При этом было подтверждено увеличение скорости окисления при имплантации B , Al , P , As и Sb .

4.3. МЕТОДЫ ОКИСЛЕНИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Выбор метода окисления определяется необходимой толщиной и свойствами формируемого окисла. Относительно тонкие окисные пленки и те окислы, для которых поставлено условие получения минимального заряда на границе раздела, обычно выращиваются в сухом кислороде. Когда критичным параметром является содержание ионов натрия в пленках окисла, предпочтение отдается методу окисления в системе $HCl - O_2$. При формировании толстых окисных пленок ($> 0,5 \text{ мкм}$) используют окисление во влажном кислороде (как правило, при ~ 1 атм либо при повышенном давлении до 25 атм). Более высокое давление позволяет выращивать толстые окисные пленки при средних температурах и приемлемых затратах времени.

Наиболее распространенный метод окисления при атмосферном давлении реализуется в кварцевых или кремниевых диффузионных трубах, где подложки кремния располагаются в вертикальном положении в пазах специальной подставки (лодочки), сделанной из кварца или кремния. Типичные температуры окисления лежат в интервале $800 - 1200^\circ C$ и должны поддерживаться в процессе окисления с точностью $\pm 1^\circ C$ для обеспечения однородности формируемых пленок. В стандартном технологическом процессе подложки подвергают очистке, сушке, размещают в лодочке и автоматически вдвигают в печь, нагретую до температуры $800 - 900^\circ C$, после чего температуру постепенно повышают. Такое повышение температуры необходимо для предотвращения коробления подложек. По окончании процесса окисления температура в печи постепенно снижается и подложки вынимают наружу.

Для того чтобы вырастить высококачественный окисел с воспроизводимыми свойствами, необходимо предотвратить попадание пылевидных частиц в рабочую зону печи. Раньше при вводе лодочки в печь и извлечении ее оттуда лодочка располагалась непосредственно на поверхности трубы либо применялась конструкция лодочки, снабженная катками. В любом случае при трении происходило образование пылевидных частиц. В настоящее время в новейших конструкциях используется консольное устройство: лодочка вводится в трубу, не соприкасаясь с ее стенками, и лишь потом опускается на поверхность трубы. Процедура извлечения выполняется в обратном порядке.

4.3.1. Очистка подложек перед окислением

Перед помещением подложек в высокотемпературную печь необходимо провести их очистку для уничтожения как органических, так и неорганических загрязнений, появляющихся на предыдущих этапах технологического процесса или во время переноса подложек с одной технологической линии на другую. Если такие загрязнения не удалить, то возможно ухудшение электрических характеристик приборов, а также понижение надежности ИС.

Пылеобразные частицы удаляют либо механической кистевой, либо ультразвуковой отмывкой. Ранее наиболее распространенными были методы очистки с погружением пластин в химические реактивы. К настоящему моменту разработаны методы с использованием центробежных струй, которые снимают имеющиеся на поверхности загрязнения. Процедура химической очистки обычно заключается в удалении органических загрязнений; ее проводят после удаления неорганических ионов и атомов.

Обычная процедура очистки [34] выполняется в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$, которая обеспечивает удаление органических соединений за счет сольватирующего действия гидроокиси аммония и окисляющего действия перекиси водорода. В этом же процессе может также происходить комплексообразование с участием некоторых металлов I и II групп. Для удаления атомов тяжелых металлов обычно используют раствор $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HCl}$. Повторное осаждение растворенных ионов тяжелых металлов в этом растворе предотвращается за счет формирования растворимых комплексов. Очистка в таком растворе проводится при температуре $75-85^\circ\text{C}$ в течение 10–20 мин, после чего следуют охлаждение подложек, их отмывка и сушка в центрифуге [34].

Множество «оптимальных» процедур проведения очистки было предложено за последние годы. В работе [35] проведен обзор необходимых условий для оптимизации процедуры очистки подложек кремния перед высокотемпературными операциями.

Современные диффузионные печи (используемые также и для окисления) управляются с помощью микропроцессоров, которые обеспечивают необходимую последовательность процесса, осуществляют контроль температуры и расхода газов. Вся описанная ранее процедура, от загрузки подложек в лодочку до извлечения их оттуда, полностью программируется. Микропроцессорное управление обеспечивает обратную связь для сравнения величин различных параметров с заданными значениями этих же параметров и для введения соответствующих

изменений. Например, при изменении расхода газового потока температура процесса может изменяться. Путем непосредственного цифрового контроля проводится сравнение этой температуры с заданным значением и необходимые изменения автоматически вводятся в систему нагрева [36].

4.3.2. Окисление в сухом кислороде с добавлением и без добавления HCl и во влажном кислороде

Окисление в сухом кислороде как с добавлением, так и без добавления HCl проводится в установках, управляемых микропроцессорами. В программу микропроцессора заложены такие параметры, как скорость введения и извлечения подложек из печи, температура процесса, скорость повышения и понижения температуры, а также расход газов. При работе с HCl необходимо соблюдать осторожность, особенно в отношении системы очистки, поскольку HCl способствует коррозии металлических частей оборудования. При проведении этих процессов необходимо также помнить, что небольшое количество паров воды может сильно повлиять на скорость окисления.

Окисление во влажном кислороде при обычных условиях может проводиться пирогенным методом, при котором образование паров воды происходит за счет реакции H_2 и O_2 . Состав смеси H_2/O_2 контролируется микропроцессором. Пирогенный метод гарантирует получение паров воды высокой чистоты, что связано с высокой чистотой используемых газов. Если для окисления во влажном кислороде используется барботажный метод, то газ-носитель обычно пропускают через водяной барботер, вода в котором нагрета до 95°C . Такая температура соответствует давлению водяных паров $\sim 85 \cdot 10^3$ Па.

4.3.3. Окисление при повышенном давлении

Как было показано в уравнении (4.14, 6), параболическая константа скорости B прямо пропорциональна равновесной объемной концентрации окислителя в окисле C^* , которая в свою очередь пропорциональна парциальному давлению окислителя в газовой фазе. Поэтому повышение давления водяных паров приводит к дополнительному увеличению скорости роста.

Преимуществом окисления кремния при высоком давлении является также то, что этот метод позволяет выращивать слои термического окисла при относительно низких температурах в течение времени, сравнимого со временем, необходимым для обычного высокотемпературного процесса при атмосферном давлении. В связи с этим можно свести к минимуму процесс пере-

распределения предварительно введенной в подложку примеси. Проведение процесса при низкой температуре, кроме того, сводит к минимуму продольную диффузию, что имеет особое значение в свете современной тенденции снижения размеров формируемых приборов. Дополнительным преимуществом является устранение возможности образования окислительных дефектов (см. разд. 4.7). В случае проведения процесса окисления при высоких температурах повышенное давление значительно уменьшает время окисления.

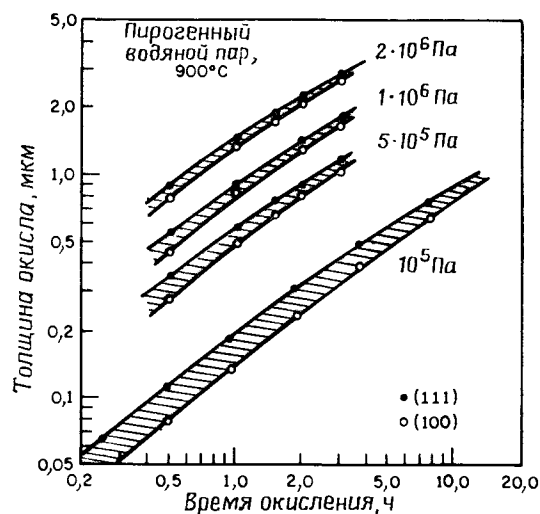


Рис. 4.10. Зависимость толщины окисла от времени окисления подложек кремния с ориентацией поверхности (100) и (111) для пирогеиного водяного пара при температуре 900 °C и давлении до 2 МПа [40].

Окисление при повышенном давлении стало предметом исследования в начале 60-х годов [23, 27]. В настоящее время как экспериментальное, так и промышленное оборудование приспособлено для проведения окисления при повышенном давлении для изготовления приборов. Например, описан процесс формирования быстродействующих биполярных структур с высокой плотностью компоновки элементов, в котором для создания окисной изоляции используется окисление при повышенном давлении [38]. В МОП-технологии такой процесс успешно применен для выращивания толстых изолирующих окисных слоев при формировании динамических запоминающих устройств с произвольной выборкой [39]. Перспективный метод окисления при повышенном давлении в настоящее время находит все более широкое применение.

На рис. 4.10 показана зависимость толщины окисла от времени окисления [40] во влажном кислороде при температуре 900 °C и различном давлении. Эти данные наглядно демонстрируют значительное ускорение процесса окисления при увеличении давления в системе. Анализ кинетики окисления при повышенном давлении усложняется в связи со следующими факторами: непрерывным увеличением давления в ходе его повышения до заданного; временными затратами, необходимыми для повышения давления; небольшими изменениями температуры в процессе повышения давления до заданного, а также по достижении этого давления на начальном этапе окисления; изменением парциального давления паров воды в процессе понижения давления и изменением толщины окисла от процесса к процессу и вдоль подложки. Для анализа данных, приведенных на рис. 4.10, была использована линейно-параболическая модель. Линейная зависимость от давления [40] была обнаружена как для линейной, так и для параболической констант скорости роста. На рис. 4.11 приведены результаты для параболической константы скорости роста [40], где прерывистые линии соответствуют 5-, 10-, 15- и 20-кратному увеличению параболической константы скорости роста по сравнению с атмосферным давлением. Как следует из графика, константа скорости пропорциональна давлению и, кроме того, при температуре ниже 900 °C энергия активации имеет другое значение. Это может быть связано со структурными изменениями в окисле [40]. Обычная температурно-временная диаграмма для процесса окисления при давлении 1 МПа [41] приведена на рис. 4.12.

Как пирогенные, так и барботажные системы могут обеспечить проведение процессов окисления во влажном кислороде при давлении до 2,5 МПа и температуре 1100 °C [41]. Для сис-

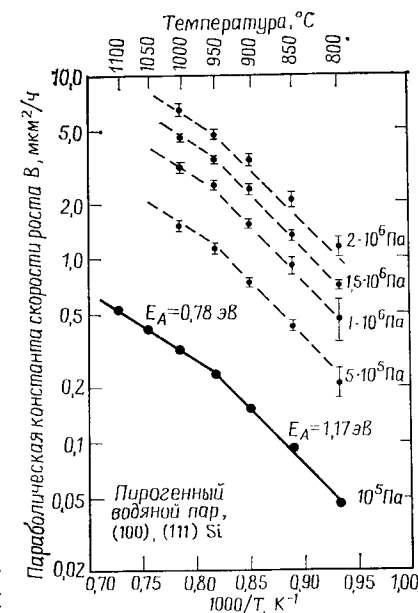


Рис. 4.11. Зависимость параболической константы скорости роста окисла от 1000/T для подложек кремния с ориентацией поверхности (100) и (111), окисленных при давлении пирогеиного водяного пара (1, 5, 10, 15 и 20) 10⁵ Па [40].

тем, использующих непосредственную подачу воды в окислительную камеру, отсутствуют проблемы, связанные с использованием водорода при высоких давлении и температуре. Однако при этом возникает необходимость строгого контроля за чистотой проведения процесса, поскольку качество используемой воды и средств ее подачи определяет качество водяных паров.

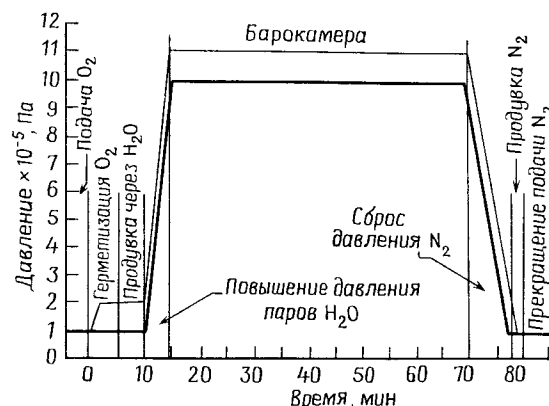


Рис. 4.12. Стандартный цикл окисления во влажном кислороде при давлении 1 МПа [41].

В настоящее время на стадии разработки находится оборудование для выращивания окислов в сухом кислороде при давлении до 70 МПа.

4.3.4. Окисление в плазменном разряде

Процесс анодного плазменного окисления предоставляет возможность выращивать высококачественные окисные пленки при еще более низких температурах по сравнению с теми, которые позволяет использовать метод окисления при повышенном давлении. Этот процесс [42] обладает всеми преимуществами низкотемпературного процесса, а именно: ограничивает перераспределение примесей в предварительно сформированных диффузионных областях и подавляет образование дефектов. С помощью анодного плазменного окисления можно выращивать относительно толстые окисные пленки (порядка 1 мкм) при низких температурах ($< 600^\circ\text{C}$) со скоростью роста ~ 1 мкм/ч.

Плазменное окисление — низкотемпературный процесс, проходящий в вакууме в тлеющем разряде чистого кислорода. Плазма формируется либо с помощью высокочастотного разряда, либо с помощью ионизирующего пучка электро-

нов. При размещении подложки в области с однородной плотностью плазменного разряда и подаче на нее менее положительного потенциала по сравнению с потенциалом плазменного разряда происходит вытягивание из последнего и адсорбция на подложке активных заряженных частиц окислителя (кислорода). Скорость роста окисных пленок обычно возрастает с увеличением температуры подложки, плотности плазменного разряда и уровня легирования подложки.

В настоящее время не существует достаточно полной теории механизма и закономерностей плазменного окисления. Пока не ясно, происходит ли рост окисла за счет миграции атомов кислорода внутрь подложки или за счет другого, более сложного механизма. Согласно одной из предложенных моделей, ионы кремния и кислорода и (или) их вакансии движутся через окисел в противоположных направлениях, причем движущей силой является приложенное через окисел электрическое поле [43].

Преимущества плазменного окисления проявляются при локальном окислении, когда часть подложки может быть защищена маскированием от окисления. В качестве таких маскирующих покрытий могут быть использованы окись алюминия, окись магния и нитрид кремния, в которых методом фотолитографии сформирован топологический рисунок. Свойства окисных пленок, полученных плазменным окислением при температуре 500°C : скорость травления, коэффициент преломления, упругие напряжения, постоянный заряд в окисле, плотность поверхностных состояний и напряженность поля пробоя — сравнимы со свойствами термических окислов, выращенных при температуре 1100°C [43—45].

4.4. СВОЙСТВА ОКИСНЫХ ПЛЕНОК

Хотя в литературе приводятся конкретные значения величин для различных параметров, отражающих свойства окислов кремния, совершенно очевидно, что эти свойства зависят от экспериментальных условий выращивания окисла. Например, коэффициент преломления пленок окисла, выращенного в сухом кислороде [19], уменьшается с увеличением температуры, достигая постоянного значения 1,4620 при температуре выше 1190°C . Согласно опубликованным данным, скорость травления термических окислов при комнатной температуре в HF (49%) составляет 100 нм/мин и меняется в зависимости от температуры и концентрации травителя. Кроме того, скорость травления зависит от плотности окисла и, следовательно, от температуры окисления. Эксперименты показывают, что окисные пленки, полученные при температуре 725°C и давлении 2 МПа, обладают

более высоким коэффициентом преломления, большей плотностью и пониженной скоростью травления в водных растворах плавиковой кислоты по сравнению с окислами, выращенными во влажном кислороде при температуре 900°C и давлении 0,1 МПа [46]. Это различие обусловлено отчасти влиянием температуры окисления.

В тонких окисных пленках значительное влияние на свойства окисла оказывает граница раздела фаз. До сих пор без ответа остаются вопросы о влиянии несоответствия решеток на структуру окисла, оптические свойства, кинетику окисления и дефектность окисла, в частности его пористость.

4.4.1. Маскирующие свойства SiO₂

Способность слоя двуокиси кремния служить в качестве локального маскирующего покрытия при диффузии атомов легирующей примеси при повышенных температурах — очень полезное свойство для технологии формирования ИС. Загонка, или осаждение, легирующей примеси путем ионной имплантации, химической диффузии или методами центрифугирования обычно приводит к образованию источника легирующей примеси на поверхности окисной пленки или вблизи нее. Для того чтобы легирующая примесь не диффундировала через окисную пленку в маскированных областях и не достигала поверхности кремния,

Таблица 4.7. Коэффициенты диффузии в SiO₂

Легирующая примесь	Коэффициент диффузии при 1100 °C, см ² /с
B	$3,4 \cdot 10^{-17} - 2,0 \cdot 10^{-14}$
Ga	$5,3 \cdot 10^{-11}$
P	$2,9 \cdot 10^{-16} - 2,0 \cdot 10^{-13}$
As	$1,2 \cdot 10^{-16} - 3,5 \cdot 10^{-15}$
Sb	$9,9 \cdot 10^{-17}$

необходимо, чтобы в ходе этапа высокотемпературной разгонки диффузия этой примеси в окисле была достаточно медленной по отношению к диффузии в кремнии. Нужно значение толщины может быть установлено экспериментальным путем при определенных температуре и времени диффузии как толщина окисла, требуемая для предотвращения инверсии типа проводимости слаболегированной подложки кремния. Для надежности в производстве используют пленки, толщина которых увеличена с определенным коэффициентом. В процессе маскирования поверх-

ности кремния от диффузии примеси окисел превращается в стеклообразную фазу, так называемое *примесносиликатное стекло*.

Значения диффузионных констант для различных легирующих примесей в SiO₂ зависят от концентрации примеси, свойств и структуры SiO₂. Поэтому неудивительно, что приводимые в литературе значения существенно отличаются. В табл. 4.7 указаны диффузионные константы для разных, наиболее часто используемых легирующих примесей [47].

Наиболее часто для создания в кремнии областей с проводимостью *n*-типа применяют P, Sb и As, а для формирования областей *p*-типа — В. Эти примеси обладают малыми коэффициентами диффузии в окисле, поэтому окисел может применяться для маскирования при диффузии примесей в кремний. Что же касается галлия и алюминия (данные для алюминия в таблице не приведены), то при их использовании применять окисел для маскирования нельзя. Чаще всего пленки окисла, используемые для маскирования традиционных примесей в стандартных технологических процессах формирования полупроводниковых приборов, имеют толщину 0,5—0,7 мкм.

4.4.2. Заряд в окисле

Граница раздела Si—SiO₂ представляет собой переходную область между кристаллическим кремнием и аморфным кварцевым стеклом как в отношении положения атомов, так и в отношении стехиометрии. Различные по природе заряды и ловушки носителей заряда сопутствуют термически окисленному кремнию, часть из них связана с переходной областью. Заряд на границе раздела может индуцировать заряд противоположной полярности в расположенной под ней областью кремния, оказывая влияние на идеальность характеристик МОП-прибора и тем самым на выход годных изделий и их надежность.

На рис. 4.13 показаны основные виды зарядов, связанных с окислом [48]. Эти заряды записываются в виде $N = Q/q$, где Q (Кл/см²) — результирующий эффективный заряд на единицу площади на границе раздела Si—SiO_x, N (см⁻²) — результирующее число зарядов на единицу площади на границе раздела Si—SiO_x, а q — заряд электрона. Теперь кратко рассмотрим различные заряды, возникающие в окисле.

Расположенный на границе раздела фаз Si—SiO₂ заряд поверхностных состояний Q_{it} вносит энергетические уровни в запрещенную зону кремния и может электрически взаимодействовать с расположенным под ним кремнием. Как предполагается, возникновение этого заряда вызвано несколькими причинами, среди которых можно назвать структурные дефекты, связанные

с процессом окисления, металлические примеси или процессы разрыва химических связей. Отжиг в водороде при низкой температуре (450 °C) приводит к эффективной нейтрализации заряда поверхностных состояний [48]. Плотность этого заряда обычно выражается как число частиц на единицу площади и единицу энергии в запрещенной зоне кремния ($\text{см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$). Для определения заряда поверхностных состояний обычно используют методы, основанные на обработке вольт-фарадных (квазистатических, высоко- или низкочастотных) характеристик и за-

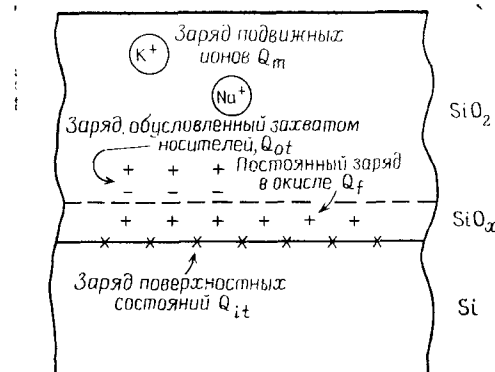


Рис. 4.13. Заряды, присутствующие в термически окисленном кремнии [48].

висимостей проводимости от напряжения [6]. Для заряда поверхностных состояний наблюдались значения $10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и ниже.

Постоянный заряд в окисле Q_f (обычно положительный) расположен на расстоянии ~ 3 нм от границы раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Упомянутый заряд не может увеличиваться или уменьшаться. Плотность этого заряда находится в диапазоне от 10^{10} — 10^{12} см^{-2} и зависит от режима окисления и условий отжига, а также от ориентации подложки. Возникновение Q_f связано непосредственно с самим процессом окисления. По результатам электрических измерений Q_f может рассматриваться как поверхностный заряд на границе раздела фаз $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Величина этого заряда может быть определена путем анализа вольт-фарадных характеристик с использованием следующего уравнения:

$$Q_f/q = (-V_{FB} + \phi_{MS}) C_0/q = (-V_{FB} + \phi_{MS}) \epsilon_s / q d_0, \quad (4.19)$$

где V_{FB} — напряжение плоских зон, ϕ_{MS} — разность работ выхода электрона между металлом и кремнием, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника, d_0 — толщина окисла и

C_0 — емкость окисла единичной площади. Значения для подложек кремния, ориентированных по плоскости (100), меньше по сравнению с подложками, ориентированными по плоскости (111). Эта разница обусловлена числом имеющихся связей на единицу площади поверхности кремния.

В технологическом плане заряд Q_f связан как с температурой, так и с атмосферой, в которой проводится окисление [49]. В атмосфере кислорода величина этого заряда определяется последней высокотемпературной термообработкой. При быстром охлаждении от высокой температуры получают более малые значения Q_f . Отжиг в инертной атмосфере также приводит к небольшим значениям Q_f , однако при низких температурах требуется достаточно большое время для достижения равновесия.

Заряд подвижных ионов Q_m связан с присутствием в окисле ионов щелочных металлов, таких, как натрий, калий и литий, отрицательно заряженных ионов и ионов тяжелых металлов. При наличии электрического поля ионы щелочных металлов обладают подвижностью даже при комнатной температуре. Плотность такого заряда лежит в диапазоне 10^{10} см^{-2} — 10^{12} см^{-2} и выше, а его источником являются материалы, используемые в технологическом процессе, химические реактивы, окружающая среда и предметы, контактирующие с подложкой. Вследствие большего ионного радиуса и более низкой подвижности более тяжелые элементы (по сравнению с менее тяжелыми) вносят меньший вклад в дрейф этого заряда. Величину заряда можно установить либо путем снятия вольт-фарадных ($C-V$)-характеристик, когда происходит изменение поверхностного потенциала кремния, либо с помощью измерения тока в окисле, связанного с движением ионов. При этом как заряд поверхностных состояний, так и заряд, обусловленный захватом носителей в окисле, необходимо предварительно отжигать, чтобы быть уверенным, что они не вносят своего вклада в измеряемый заряд подвижных ионов. Поскольку ионы щелочных металлов могут располагаться в разных местах окисла, МОП-конденсаторы подвергаются специальным тестовым испытаниям при повышенной температуре и приложенном электрическом напряжении, а результаты измерений сравниваются со стандартными $C-V$ -характеристиками. Заряд подвижных ионов рассчитывается по величине сдвига напряжения плоских зон в одной кривой относительно другой. Традиционные методы, направленные на уменьшение этого заряда, заключаются в очистке поверхности реакционной трубы хлористым водородом, геттерировании ионов фосфорно-силикатным стеклом и использовании маскирующих слоев, таких, как нитрид кремния. Хотя хлор и присутствует в окисляющей атмосфере и, следовательно, может связывать ионы натрия, температуры, при которых этот процесс является эф-

фективным, превышают температуры нормального технологического процесса.

Заряд, обусловленный захватом носителей окислом Q_{ot} , может быть отрицательным или положительным в зависимости от того, какого типа носители — электроны или дырки — попадают на ловушки в объеме окисла. Этот заряд вызван наличием дефектов в SiO_2 и может появляться в результате воздействия ионизирующего излучения, лавинной инжекции носителей заряда или больших токов в окисле. Заряд может быть отожжен в ходе низкотемпературной термообработки, хотя нейтральные ловушки могут при этом и сохраниться [48]. Плотность заряда находится в диапазоне от $<10^9$ — 10^{13} см $^{-2}$. Как и в предыдущем случае, для измерения величины заряда может быть использован C — V -метод.

Помимо проблем, существовавших ранее (например, воздействия на приборы ионизирующего излучения в условиях космоса), при использовании новейших технологических методов формирования приборов, таких, как ионная имплантация, электронно-лучевая металлизация, методы плазменного или реактивного ионного травления и электронно-лучевая или рентгеновская литография, возникают дополнительные трудности.

4.4.3. Напряжения в окисле

Правильное понимание механизма упругих напряжений, возникающих в системе пленка — подложка, имеет очень важное значение, поскольку высокие упругие напряжения могут привести к короблению подложки, образованию трещин в пленке и возникновению дефектов в расположенных под пленкой слоях кремния. Измерения, проводимые при комнатной температуре после термического окисления кремния, показывают, что SiO_2 находится в состоянии сжатия на поверхности. Величины упругих напряжений при этих измерениях составляли $3 \cdot 10^9$ дин/см 2 [50]. Основной причиной возникновения упругих напряжений является разница коэффициентов термического расширения между Si и SiO_2 . Вязкое течение термически выращенных пленок SiO_2 наблюдается до таких низких температур, как 960°C , что свидетельствует о неспособности структуры окисел — кремний (с пленкой окисла только на одной стороне) оставаться выше указанной температуры под воздействием упругих напряжений без релаксации [51]. В одном из экспериментов упругие напряжения в пленках термически выращенной SiO_2 (во влажном кислороде) в ходе роста измерялись в зависимости от температуры роста [52] в интервале температур от 850 до 1030°C . Рост при температуре 950°C и ниже приводил к возникновению в пленке сжимающих напряжений величиной $7 \cdot 10^9$ дин/см 2 . Такая вели-

чина упругих напряжений при температуре роста несколько выше, чем величина этих напряжений при комнатной температуре, приведенная выше ($3 \cdot 10^9$ дин/см 2), что указывает на возможность некоторой релаксации упругих напряжений в ходе охлаждения. При температуре 975 и 1000°C происходил рост окисных пленок без упругих напряжений.

В ходе технологического процесса формирования полупроводниковых приборов в окисной пленке вытравливаются окна, что приводит к сложному распределению упругих напряжений на краях окисной пленки. Здесь на границе разрыва сплошности пленки может возникать чрезвычайно высокий уровень упругих напряжений. Обычно эти напряжения должны релаксировать за счет пластической деформации или других механизмов. Уменьшение упругих напряжений в дальнейшем сопровождается возникновением сдвиговых компонентов поля упругих напряжений, которые приводят к усреднению нагрузки, прикладываемой к соседним участкам [50].

Возможность введения структурных дефектов в кремний весьма реальна. Величина сдвиговых напряжений на границе раздела фаз сравнима с величиной сжимающих напряжений, приведенной выше [51]. Эти сдвиговые напряжения существенно выше величин $3,2 \cdot 10^7$ — $4,3 \cdot 10^7$ дин/см 2 , приводимых в качестве критических сдвиговых напряжений пластического течения в кремнии при температуре 800°C [53]. Все это делает возможным протекание пластической деформации в кремнии. Отрицательное влияние структурных дефектов в кремнии (в частности, когда происходит их декорирование примесями) на токи утечки p — n -переходов и другие свойства полупроводниковых приборов хорошо известно. Кроме того, вязкое течение окисла сопровождается возникновением дырочных ловушек на границе раздела фаз.

4.5. ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

При термическом окислении кремния между Si и SiO_2 формируется граница раздела. В ходе окисления эта граница продвигается в глубь кремния. Легирующая примесь, первоначально располагавшаяся в кремнии, будет перераспределяться на границе раздела фаз до тех пор, пока ее химический потенциал не станет одинаковым по обеим сторонам границы раздела. Такое перераспределение может привести к резкому изменению концентрации примеси при переходе через границу раздела. Отношение равновесной концентрации легирующей примеси в кремнии к ее равновесной концентрации в SiO_2 на границе раздела фаз

называется *равновесным коэффициентом сегрегации*. (Следует заметить, что в некоторых литературных источниках приводится определение коэффициента сегрегации, обратное данному, поэтому необходимо быть внимательным при пользовании опубликованными данными.) Коэффициенты сегрегации, устанавливаемые экспериментальным путем, могут отличаться от равновесного коэффициента сегрегации. Это различие связано пре-

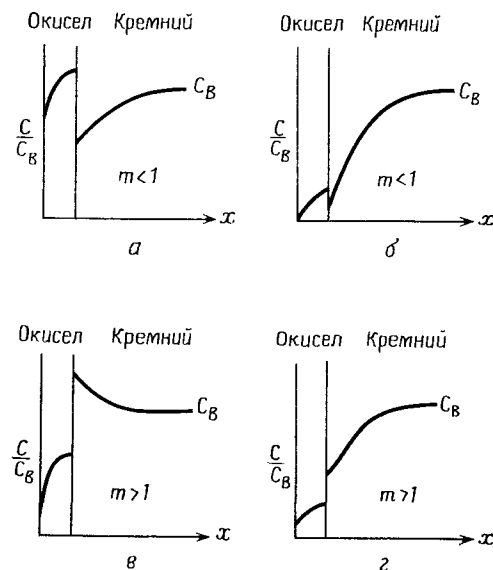


Рис. 4.14. Сегрегация примеси на границе раздела фаз Si—SiO₂, происходящая при термическом окислении: а — медленная диффузия в окисле (бор); б — быстрая диффузия в окисле (бор в атмосфере H₂); в — медленная диффузия в окисле (фосфор); г — быстрая диффузия в окисле (галлий) [54].

де всего с разницей химических потенциалов и кинетикой перераспределения примеси на границе раздела фаз.

К двум дополнительным факторам, которые оказывают влияние на процесс перераспределения примеси, относятся коэффициент диффузии примеси в окисле (если этот коэффициент большой, то легирующая примесь может очень быстро диффундировать через окисел, влияя этим на профиль распределения примеси вблизи границы раздела фаз Si—SiO₂) и скорость, с которой граница раздела перемещается в глубь кремния по отношению к скорости перемещения диффузионного фронта. На рис. 4.14 приведены четыре различных варианта сегрегации примеси [54].

Определяемый экспериментально коэффициент сегрегации называют *эффективным* или *граничным коэффициентом сегрегации*. Очень важно знать этот коэффициент для понимания поведения профиля концентрации примеси на границе раздела фаз, так как коэффициент определяет электрические характеристики. В экстремальных случаях может наблюдаться инверсия приповерхностных слоев кремния.

Чаще всего для экспериментального определения коэффициента сегрегации с помощью уравнений моделировали процесс диффузии, где коэффициент сегрегации вводился в качестве одного из параметров. В дальнейшем путем изменения коэффициента сегрегации добивались совпадения теоретических и экспериментальных результатов. Непосредственное определение коэффициента сегрегации возможно при использовании метода масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ), с помощью которого можно выявить значения концентрации примеси в окисле и кремнии.

Большое внимание было уделено установлению коэффициента сегрегации для бора. Как было отмечено выше, коэффициент сегрегации возрастает с увеличением температуры и зависит от ориентации подложки. Для ориентации поверхности кремния (100) коэффициент сегрегации выше, чем для ориентации (111). Известные по литературным источникам значения коэффициентов сегрегации [55—57] в основном лежат в диапазоне от 0,1 до 1,0 для интервала температур 850—1200 °С, хотя в некоторых специальных условиях были получены значения выше 1 [56]. На рис. 4.15 приведены некоторые экспериментальные значения коэффициентов сегрегации для бора. Вследствие того что даже очень небольшие следы паров воды могут существенно повлиять на величину коэффициента сегрегации, необходимо проводить разграничение между окислением в сухом, почти сухом и влажном кислороде. Если в процессе окисления в сухом кислороде атмосфера содержит хотя бы 2·10⁻³% паров воды, коэффициент сегрегации аналогичен коэффициенту сегрегации для процесса окисления во влажном кислороде. Как следует из результатов, приведенных на рис. 4.15, значения коэффициентов сегрегации для процессов окисления в почти сухом кислороде (кислород подается в печь без специальных осушающих обработок) и во влажном кислороде практически идентичны. Большие значения коэффициентов сегрегации получают в тех случаях, когда принимаются специальные меры для осушки подающегося в печь кислорода [57]. Кроме того, бор, имплантированный через окисел, имеет коэффициент сегрегации, равный коэффициенту сегрегации в процессе окисления в сухом кислороде даже в том случае, когда последующее окисление проводится в атмосфере, содержащей следы H₂O. Особое значение эти эффекты приобретают

при низких температурах. Например, при температуре 900 °С поверхностная концентрация бора после окисления в почти сухом кислороде примерно в два раза меньше поверхностной концентрации после окисления в чистом сухом кислороде [56]. Приводимые в литературных источниках эффективные коэффициенты сегрегации для бора в кремнии имеют следующий вид [56]:

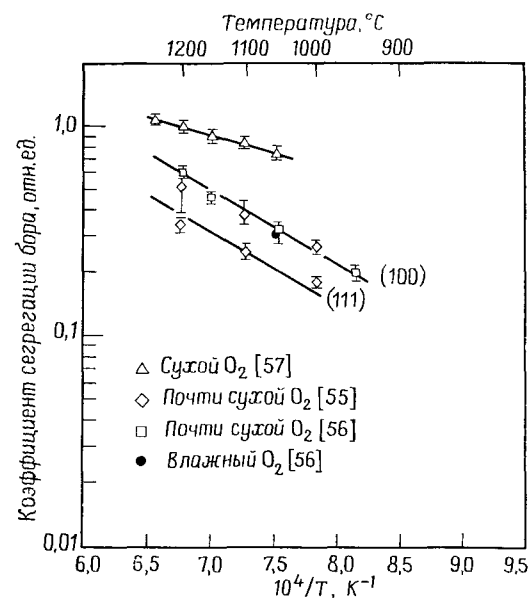


Рис. 4.15. Зависимость коэффициента сегрегации от температуры окисления в сухом, почти сухом и влажном кислороде [56].

1) в чистом сухом кислороде вне зависимости от ориентации

$$m_{\text{эфф}} = 13,4 \exp \frac{-0,33 \text{ эВ}}{kT}; \quad (4.20)$$

2) в почти сухом или влажном кислороде

$$m_{(111) \text{ эфф}} = 65,2 \exp \frac{-0,66 \text{ эВ}}{kT}; \quad (4.21)$$

$$m_{(100) \text{ эфф}} = 104,0 \exp \frac{-0,66 \text{ эВ}}{kT}. \quad (4.22)$$

Для фосфора, мышьяка и сурьмы, когда легирующая примесь сегрегируется в кремнии (накапливается), приводимые значения коэффициентов сегрегации обычно лежат вблизи 10

[54], хотя для мышьяка были получены и более высокие значения (до 800 при температуре 1050 °С). Для галлия, который очень быстро диффундирует через окисел, приводимое значение коэффициента сегрегации составляет ~ 20 [54].

4.6. ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Поликристаллический кремний используется в технологии ИС для создания проводящих шин между приборами и для формирования затворов МОП-структур. Термическое окисление поликристаллического кремния обеспечивает создание электрической изоляции, которая может быть использована в качестве межслойного диэлектрика для структур с многослойной металлизацией. Необходимо хорошее понимание механизмов окисления, поскольку надежность прибора зависит от качества окисла. Различные параметры поликристаллического кремния, включая способ выращивания, температуру роста, уровень легирования, размер зерен и морфологию, подвергались изучению с точки зрения их влияния на скорость окисления и свойства формируемого окисла, такие, как электропроводность и пробивные напряжения. Чаще всего результаты сравниваются с данными для окисных пленок, выращенных на монокристаллическом кремнии.

В одном из исследований [58], где окислению подвергались легированные пленки поликристаллического кремния, полученные химическим осаждением из парогазовых смесей, скорости окисления поликремния, осажденного при атмосферном давлении и температуре 960 °С и осажденного при пониженном давлении и температуре 625 °С, были одинаковы. Однако при этом была замечена значительная разница в скорости окисления по отношению к монокристаллическому кремнию. При среднем уровне легирования концентрация электрически активной примеси на поверхности определяется скоростью окисления. В тех случаях, когда общее количество легирующей примеси, введенной в поли- и монокристаллический кремний, было одинаковым, наблюдалась ее более глубокая диффузия в поликристаллический кремний, что приводило к уменьшению скорости окисления последнего по сравнению с монокристаллическим кремнием. В свете нашего предварительного обсуждения концентрационно-ускоренного окисления полученные результаты не должны вызывать удивления. Толщина окисла после загонки фосфора до уровня, соответствующего удельному поверхностному сопротивлению 70 Ом/□, и окисления во влажном кислороде при температуре 850 °С составляла ~ 300 —320 нм для поликремния, ~ 385 нм для монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (100) и 425 нм для монокристаллического кремния с ориента-

цией поверхности (111) [58]. Отношение толщины поликремния, затрачиваемого на выращивание окисла в ходе окисления, к толщине окисла составляло ту же самую величину, что и для монокристаллического кремния (0,45).

В другом исследовании [59], где окислению подвергались нелегированные пленки поликристаллического кремния, полученные химическим осаждением из парогазовых смесей при температуре 625 °С, и слаболегированные подложки монокристаллического кремния, скорость окисления возрастала в следующей последовательности: монокристаллический кремний с ориентацией (100), (111), поликристаллический кремний и монокристаллический кремний с ориентацией (110). Эти результаты находятся в соответствии с электронно-микроскопическими исследованиями, которые показали, что поликремний был ориентирован между (111) и (110). Для сильнолегированного фосфором поликремния параболическая константа скорости достигает насыщения при уровне концентрации выше $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, в то время как линейная константа скорости продолжает возрастать и далее.

Если скорость окисления зависит от случайной ориентации зерен, что справедливо в случае поверхностного (кинетического) контроля реакции окисления, то следовало бы ожидать возникновения шероховатости поверхности. Однако шероховатость не проявляется в случае окисления при высоких температурах, когда преобладает диффузионный контроль. Результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии [60] показали, что формируемая пленка окисла имеет неоднородную толщину, причем более толстый окисел растет на границах зерен первоначальной пленки поликремния. На участках поверхности между границами зерен окисел тоньше примерно на 25%. Помимо формирования на поверхности окисел образуется и между зерен. При более высоких температурах окисления неоднородность толщины становится менее выраженной, поскольку появляется возможность течения окисла и кремния, а реакция может перейти в область диффузионного контроля.

Процесс вскрытия контактных окон к поликремнию в окисле может сказываться на надежности приборов, поскольку при этом может быть случайно удален окисел в межзеренных областях. При последующей металлизации может произойти формирование проводящих каналов вдоль вскрытых областей между зернами в поликремнии, что приведет к шунтированию или короткому замыканию [60].

4.7. ДЕФЕКТЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

4.7.1. Окислительные дефекты упаковки

Термическое окисление кремния может приводить к возникновению дефектов упаковки, располагающихся в плоскостях (111). Эти плоские дефекты представляют собой структурные несовершенства решетки кремния, которые по своей природе являются дефектами типа внедрения и ограничены частичными дислокациями. Общепринятый механизм роста этих дефектов заключается в коалесценции избыточных атомов кремния в кремниевой решетке на зародышевых местах, в роли которых выступают дефекты, образовавшиеся в ходе выращивания кристалла, механические повреждения поверхности пластин, введенные перед окислением, химические загрязнения или дефекты, обычно называемые плоскодонными ямками или бугорками. В результате процесса окисления на границе раздела фаз Si—SiO₂ присутствуют избыточные межузельные атомы кремния. Малая часть этих атомов диффундирует в глубь кремния. Пересыщение объема кремния собственными межузельными атомами определяет скорость роста дефектов упаковки [60]. Альтернативный механизм возникновения дефектов упаковки предполагает уменьшение концентрации вакансий вблизи границы раздела фаз Si—SiO₂.

Отрицательное влияние дефектов упаковки, возникающих при окислении, общеизвестно. Так, они являются причиной ухудшения характеристик *p—n*-переходов (это проявляется в увеличении обратных токов утечки) и уменьшения времени хранения заряда в МОП-структурах. Такие явления возникают тогда, когда дефекты упаковки становятся электрически активными в результате их декорирования примесями (обычно примесями тяжелых металлов). Декорирование происходит как на самом дефекте упаковки, так и на ограничивающей его дислокации. Дислокации, в частности, представляют собой предпочтительное место для кластерообразования, поскольку являются областью разрыва решетки, обладающей высокой энергией. Диффундирующие атомы примеси стремятся расположиться именно в такой области, так как здесь они гораздо менее искажают решетку, чем в случае их расположения в совершенной решетке. Иными словами, область, обладающая высокой энергией, термодинамически более выгодна для размещения атомов примеси.

Рост окислительных дефектов упаковки существенным образом зависит от ориентации подложки, типа проводимости и наличия зародышей дефектов. Экспериментальные наблюдения показывают, что скорость роста для подложек с ориентацией поверхности (100) выше, чем для подложек с ориентацией поверх-

ности (111). Помимо этого, плотность дефектов упаковки выше в подложках с проводимостью n -типа по сравнению с тем же параметром для подложек с проводимостью p -типа. На рис. 4.16 показана сильная зависимость длины дефекта упаковки от температуры процесса окисления [62]. Энергия активации в области роста составляет 2,3 эВ и не зависит от ориента-

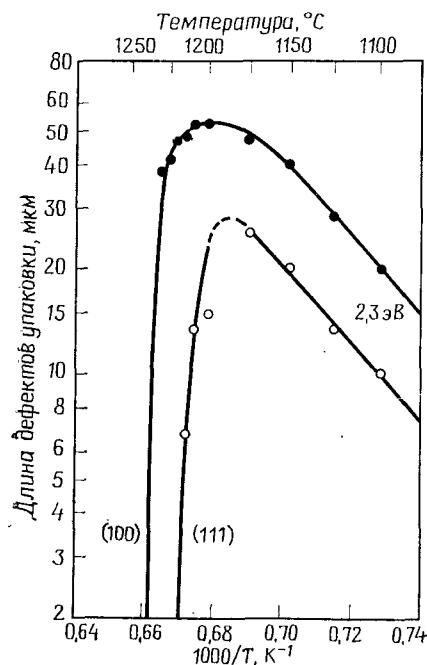


Рис. 4.16. Рост окислительных дефектов упаковки в зависимости от температуры для 3-часового окисления в сухом кислороде [62].

ции поверхности и окисляющей среды (сухой или влажный кислород). В диапазоне температур, где наблюдается ретроградный характер роста, дефекты упаковки сначала растут, а затем по мере увеличения времени окисления начинают сокращаться. Обычно дефекты упаковки распределяются по длине довольно компактно, за исключением нескольких процентов аномальных дефектов упаковки с существенно большими размерами. Более короткие дефекты упаковки обычно являются дефектами упаковки, зародившимися в объеме и выходящими на поверхность.

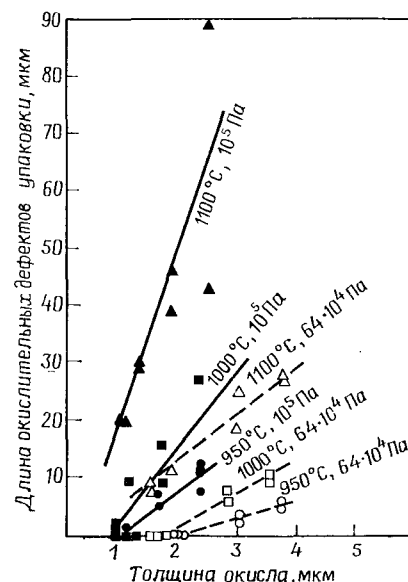


Рис. 4.17. Зависимость длины окислительных дефектов упаковки от толщины окисла при окислении во влажном кислороде при давлении 10^5 и 64×10^4 Па [64].

Отношение длины к глубине для поверхностных окислительных дефектов упаковки составляет $\sim 3-10$.

Кривые на рис. 4.16 ясно демонстрируют наличие двух областей: области роста дефектов и области уменьшения их размеров. В последней области образование дефектов упаковки подавляется, а ранее существовавшие дефекты упаковки сокращаются. Добавление HCl в окислительную атмосферу может также способствовать подавлению образования дефектов упаковки [63]. Дополнительные наблюдения показали, что для сравнимых толщин окисной пленки рост более коротких дефектов упаковки (в области роста) происходит при более низких температурах. Действительно, даже если толщина окисла достигает 1 мкм, образование дефектов упаковки полностью подавляется в тех случаях, когда температура окисления снижается ниже 950°C [64]. Устранение уже образованных дефектов упаковки может быть также осуществлено высокотемпературной термообработкой в инертной среде, например в N_2 , с энергией активации ~ 5 эВ, которая почти равняется энергии активации самодиффузии атомов кремния. Это указывает на то, что уменьшение и исчезновение дефектов упаковки, по всей вероятности, связано с диффузией атомов кремния.

Экспериментальные данные показывают, что при сравнимых температурах и времени окисления длина окислительных дефектов упаковки больше для окисления во влажном кислороде, чем для окисления в сухом кислороде. Это дает возможность предположить, что скорость окисления сильно влияет на механизм, ответственный за рост дефектов упаковки и связанный с точечными дефектами. Уравнение (4.23) является отражением модели [61], в которой скорость окисления представляет собой контролирующий параметр, определяющий длину окислительного дефекта упаковки:

$$\frac{dl}{dt} = K_1 \left(\frac{dT_{\text{ок}}}{dt} \right)^n - K_2, \quad (4.23)$$

где l — длина дефекта упаковки, $T_{\text{ок}}$ — толщина окисла, t — время, n — параметр, характеризующий степенную зависимость, K_1 — коэффициент, связанный с механизмом роста и образованием дефектов на границе раздела фаз $\text{Si}-\text{SiO}_2$, и K_2 — коэффициент, связанный с механизмом уменьшения размеров и сокращением дефектов упаковки. Сопоставление этого уравнения с экспериментальными данными дает возможность определить значения n , K_1 и K_2 . Установлено, что показатель степенной зависимости n равен 0,4 [61]. Эта более слабая по сравнению с линейной зависимость скорости роста окислительных дефектов упаковки от скорости окисления означает, что меньшие по размерам дефекты упаковки будут возникать при более высоких

скоростях окисления за то же самое время при той же толщине окисной пленки. Это, безусловно, относится к случаю окисления при повышенном давлении, когда возрастает скорость окисления. На рис. 4.17 приведены экспериментальные данные для диапазона температур 950—1100 °С для окисления при атмосферном давлении и давлении $64 \cdot 10^4$ Па [64]. Приведенные здесь результаты подтверждают справедливость предложенной модели. Дополнительные данные [65] для процесса окисления при температуре 700 °С и давлении 2 МПа показывают полное подавление процессов образования дефектов упаковки для всех исследованных толщин окисла (вплоть до 5 мкм). Существовавшие ранее дефекты упаковки демонстрируют тенденцию к росту в ходе такого окисления при повышенном давлении и низкой температуре. Однако результирующая длина дефекта упаковки снижается за счет расходования кремния на образование окисла.

4.7.2. Дефекты структур с окисной изоляцией

Локальное окисление¹⁾ кремния представляет важный процесс в технологии изготовления ИС. Для СБИС изоляция окислом более предпочтительна по сравнению с изоляцией $p-n$ -переходом. Упругие напряжения на краю локально окисленного участка, особенно в заглубленных окисных пленках (когда кремний был предварительно локально протравлен перед окислением для создания впоследствии почти плоской поверхности), могут приводить к образованию сильных повреждений в кремнии. Образующиеся при этом дефекты вызывают увеличение токов утечки в расположенных рядом приборах. Упругие напряжения, возникающие при росте окисла, чей объем более чем в два раза превышает объем затрачиваемого на его образование кремния, могут релаксировать без введения дефектов в кремний. После исследования различных параметров, влияющих на величину упругих напряжений, возникающих после процесса формирования заглубленной окисной изоляции, было установлено, что температура окисления должна быть достаточно высока, чтобы напряжения в окисле релаксировались за счет вязкого течения. Температура (~ 950 °С) предотвращает возникновение дефектов за счет поля упругих напряжений в заглубленной структуре

(глубина протравленных участков равна ~ 1 мкм и толщина выращенного окисла 2,2 мкм). Эта критическая температура хорошо коррелирует с температурой роста окислов без упругих напряжений при давлении 1 атм.

4.8. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

В данной главе была продемонстрирована возможность математического описания процесса окисления (его простейшей формы) с достаточной точностью. Наше понимание природы частиц окислителя и механизмов, связанных с точечными дефектами вблизи границы фронта окисления, находится еще в стадии развития. Мы можем экспериментально определить влияние вида примеси, концентрации легирующей примеси и ориентации поверхности кремния на кинетику процесса окисления, но в гораздо меньшей степени способны объяснить некоторые механизмы, определяющие такое поведение.

Понимание причин возникновения и вида заряда в окисле необходимо для создания полупроводниковых приборов с высокой степенью надежности. Это особенно важно для новых технологических методов, используемых в производстве СБИС. При производстве современных полупроводниковых структур, к которым относятся приборы с диэлектрической изоляцией, требуются знания процессов формирования окисных пленок, не вводящих дефекты в расположенные под ними слои кремния. При этом существенную роль играет вязкость окисла, а температуры окисления выше 950 °С сводят к минимуму процессы формирования дефектов, связанных с упругими напряжениями.

Все более важное значение в технологии приобретает использование поликристаллического кремния, в связи с чем проводятся его интенсивные исследования в отношении как процессов формирования пленок поликристаллического кремния, так и процессов его окисления. На окисление поликремния оказывают влияние и метод осаждения пленки, и размер зерен поликремния, и ориентация, и уровень легирования. Формирование окисла в районе межзеренных границ и его удаление при вскрытии контактных окон к поликремнию могут привести к возникновению короткозамкнутых участков в ходе последующей металлизации.

Современные тенденции непрерывного сокращения размеров элементов ИС по вертикали и горизонтали, более жесткие правила проектирования и развитие низкотемпературной технологии не могут не сказаться на направлении дальнейших исследований. Последние достижения в области создания промышлен-

¹⁾ Термин «локальное окисление» следует отличать от термина «селективное окисление». Первый термин обозначает окисление, субъективно управляемое в соответствии с требованиями топологии (СБИС), тогда как второе предполагает окисление, протекающее в результате влияния внутренних факторов. — Прим. ред.

ного оборудования для окисления при повышенном давлении позволяют выращивать толстые пленки окисла при низких и средних температурах. Дополнительное преимущество таких процессов заключается в подавлении образования окислительных дефектов упаковки. Этот метод пока еще не нашел широкого применения, однако его перспективность несомненна.

Очень широкими потенциальными возможностями обладает метод анодного плазменного окисления, реализуемый при низких температурах и позволяющий получать относительно толстые окисные пленки (~ 1 мкм за 1 ч). Низкотемпературный технологический процесс способствует устранению образования дефектов и минимизирует размытие предварительно сформированного диффузионного профиля. Свойства окисных пленок, сформированных с помощью этого метода, сравнимы со свойствами окисных пленок, полученных термическим окислением. По мере создания промышленного оборудования применение этого метода получит широкое распространение.

Предотвращение возникновения конфигурации типа «птичий клюв» в ходе локального окисления — другая область, которой в настоящее время уделяется много внимания. Решение этой задачи сулит большие преимущества. Возникновение указанной конфигурации связано с наличием тонкого подслоя окисла, необходимого для предотвращения образования дефектов структуры. Этот окисел («птичий клюв») расположен между кремнием и маскирующим слоем нитрида кремния и возникает из-за диффузии кислорода, приводящей к образованию SiO_2 . Успешное решение этого вопроса было продемонстрировано на примере технологического процесса, когда кремний предварительно подвергался локальному подтравливанию, а формирование маскирующей пленки нитрида кремния перед последующим окислением проводилось таким образом, что она оставалась и на боковых стенках протравленных участков [66]. Обнадешивающие результаты также были получены при использовании метода анодного плазменного окисления для незаглубленных окисных пленок [43].

Требования к окисным пленкам для современных структур претерпевают изменения. Как обсуждалось выше, эти требования охватывают получение при умеренных температурах как высоконадежных тонких окисных пленок, так и толстых изолирующих окисных пленок. Поэтому еще раз подчеркнем особое значение таких технологических методов, как окисление при повышенном давлении и плазменное окисление. Несомненно, что в ближайшем будущем будут достигнуты новые успехи в методах выращивания окисных пленок, технологии создания схем и понимании механизмов окисления.

ЗАДАЧИ

1. Пользуясь данными плотности и молекулярного веса Si и SiO_2 , покажите, что на формирование слоя SiO_2 толщиной d_0 расходуется слой Si толщиной $0,45 d_0$. Плотность SiO_2 составляет $2,27 \text{ г/см}^3$, а плотность кремния — $2,33 \text{ г/см}^3$.

2. Покажите, что уравнение (4.14) $[d_0^2 + Ad_0 = B(t + \tau)]$ упрощается до $d_0^2 = Bt$ при большом времени окисления и до $d_0^2 = B/A(t + \tau)$ при малом времени окисления.

3. а) Покажите, как уравнение (4.14) может быть использовано графически для получения уравнения, описывающего скорость окисления.

б) Постройте график, аналогичный графику, упомянутому в п. а, для данных по окислению при температуре 1100°C , приведенных на рис. 4.5. Используйте при этом для определения констант скорости значение $\tau = 0$ и ориентацию поверхности (100).

4. Используя уравнение (4.14) и данные табл. 4.1, определите, сколько времени потребуется для выращивания пленки SiO_2 толщиной 2 мкм при температуре 920°C и давлении паров воды 2,5 МПа.

5. Определите все необходимые условия для того, чтобы свести к минимуму вероятность инверсии поверхности подложки с проводимостью n -типа (содержащей диффузионные области, легированные бором) при ее окислении.

6. Перечислите возможные пути выращивания первоначальной окисной пленки на подложке без формирования окислительных дефектов упаковки.

7. Получите запись уравнения (4.14) в виде функциональной зависимости толщины окисла от t , τ , A , B .

8. Используя уравнение, полученное при выполнении задачи 7, и данные, приведенные в табл. 4.1 и 4.2, постройте кривую зависимости толщины окисла от времени окисления в сухом и влажном кислороде при температуре 1110°C . Предложите, что $\tau = 0$.

9. Постройте модель, показывающую возможную реакцию на границе раздела фаз и потоки точечных дефектов на этой границе.

10. Напишите схему технологического процесса, которая бы предусматривала локальное формирование плоского заглубленного окисла в кремнии. Объясните, каким образом можно предотвратить продольное подкисление в ходе выращивания окисной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atalla M. M., Semiconductor Surfaces and Films; the Si—SiO₂ System, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Gatos H. (ed.), Interscience, New York, 1960, vol. 5, pp. 163—181.
2. Jorgensen P. J., Effect of an Electric Field on Silicon Oxidation, *J. Chem. Phys.*, **37**, 874 (1962).
3. Ligenza J. R., Spitzer W. G., The Mechanisms for Silicon Oxidation in Steam and Oxygen, *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 131 (1960).
4. Deal B. E., Grove A. S., General Relationship for the Thermal Oxidations of Silicon, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
5. Grove A. S., Physics and Technology of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1967, Ch. 2.
6. Nicollian E. H., Breuws J. R., MOS Physics and Technology, Wiley, New York, 1982.
7. Evans U. R., The Relationship Between Tarnishing and Corrosion, *Trans. Electrochem. Soc.*, **46**, 247 (1924).
8. Flint P. S., The Rates of Oxidation of Silicon, Abstract 94, The Electrochem. Soc. Extended Abs., Spring Meeting, Los Angeles, May 6—10, 1962.
9. Doremus R. H., Oxidation of Silicon by Water and Oxygen and Diffusion in Fused Silica, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1773 (1976).
10. Blanc J., A Revised Model for the Oxidation of Si by Oxygen, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 424 (1978).
11. Mills T. G., Kroger F. A., Electrical Conduction at Elevated Temp. in Thermally Grown SiO₂ Films, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1582 (1973).
12. Tiller W. A., On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon, I. A Theoretical Perspective, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 619 (1980).
13. Tiller W. A., On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon, II. Some Theoretical Evaluations, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 625 (1980).
14. Tiller W. A., On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon, III. Coupling with Other Key Phenomena, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 689 (1981).
15. Fair R. B., Oxidation, Impurity Diffusion, and Defect Growth in Silicon — An overview, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1361 (1981).
16. Hu S. M., Formation of Stacking Faults and Enhanced Diffusion in the Oxidation of Silicon, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1567 (1974).
17. Schwettmann F. N., Chiang K. L., Brown W. A., Variation of Silicon Dioxide Growth Rate with Pre-Oxidation Clean, Abstract 276, The Electrochem. Soc. Extended Abs., Spring Meeting, Seattle, Washington, May 1978.
18. Irene E. A., Silicon Oxidation Studies: Some Aspects of the Initial Oxidation Regime, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1708 (1978).
19. Taft E. A., The Optical Constants of Silicon and Dry Oxygen Oxides, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 968 (1978).
20. Hashimoto C., Muramoto S., Shiomo N., Nakajima O., A Method of Forming Thin and Highly Reliable Gate Oxides, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 129 (1980).
21. Adams A. C., Smith T. E., Chang C. C., The Growth and Characterization of Very Thin Silicon Dioxide Films, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1787 (1980).
22. Hirayama M., Miyoshi H., Tsubouchi N., Abe H., High Pressure Oxidation for Thin Gate Insulator Process, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-29**, 503 (1982).
23. Ligenza J. R., Effect of Crystal Orientation on Oxidation Rates in High Pressure Steam, *Phys. Chem.*, **65**, 2011 (1961).
24. Pliskin W. A., Separation of the Linear and Parabolic Terms in the Steam Oxidation of Si, *IBM J. Res. Dev.*, **10**, 198 (1966).
25. Deal B. E., Thermal Oxidation Kinetics of Silicon in Pyrogenic H₂O and 5% HCl/H₂O Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 576 (1978).
26. Irene E. A., The Effects of Trace Amounts of Water on the Thermal Oxidation of Si in Oxygen, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1613 (1974).
27. Atalla M. M., Tannenbaum E., Impurity Redistribution and Junction Formation in Silicon by Thermal Oxidation, *Bell Syst. Tech. J.*, **39**, 933 (1960).
28. Deal B. E., Sklar M., Thermal Oxidation of Heavily Doped Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 430 (1965).
29. Ho C. P., Plummer J. D., Meindl J. D., Deal B. E., Thermal Oxidation of Heavily Phosphorus Doped Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 665 (1978).
30. Ho C. P., Plummer J. D., Si—SiO₂ Interface Oxidation Kinetics: a Physical Model for the Influence of High Substrate Doping Levels, I. Theory, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1516 (1979); II. Comparison with Experiment and Discussion, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1523 (1979).
31. Hess D. W., Deal B. E., Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon in O₂/HCl Mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 735 (1977).
32. Gotzlich J. F., Habegger K., Ryssel H., Kranz H., Traumuller E., Dopant Dependence of the Oxidation Rate of Ion Implanted Silicon, *Radiat. Eff.*, **47**, 203 (1980).
33. Mezey G., Nagy T., Gyulai J., Kotai E., Manuaba A., Lohner T., Mayer J. W., Enhanced and Inhibited Oxidation of Implanted Silicon, Ion Implantation in Semiconductors, Chernow F., Borders J. A., Brice D. K. (eds.), Plenum Press, New York, 1977, p. 49.
34. Kern W., Puotinen D. A., Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, *RCA Rev.*, **31**, 187 (1970).
35. Burkman D., Optimizing the Cleaning Procedure for Silicon Wafers Prior to High Temperature Operations, *Semicond. Int.*, **4**, 103 (1981).
36. Burggraaf P. S., The Case for Computerized Diffusion Control, *Semicond. Int.*, **4**, 37 (1981).
37. Ligenza J. R., Oxidation of Silicon by High Pressure Steam, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 73 (1962).
38. Agras-Guerena J., Panousis P. T., Morris B. L., OXIL, a Versatile Bipolar VLSI Technology, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 1397 (1980).
39. Tsubouchi N., Miyoshi H., Abe H., Enomoto T., The Applications of High Pressure Oxidation Process to the Fabrication of MOS LSI, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**, 618 (1979).
40. Razouk R. R., Lie L. N., Deal B. E., Kinetics of High Pressure Oxidation of Silicon in Pyrogenic Steam, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2214 (1981).
41. Katz L. E., Howells B. F., Adda L. P., Thompson T., Carlson D., High Pressure Oxidation of Silicon by Pyrogenic or Pumped Water Technique, *Solid State Technology*, **24**, 87 (1981).
42. Ligenza J. R., Silicon Oxidation in an Oxidation Plasma Excited by Microwaves, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2703 (1965).
43. Ho V. Q., Sugano T., Selective Anodic Oxidation of Silicon in Oxygen Plasma, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 1436 (1980).
44. Ligenza J. R., Kuhn M., DC Arc Anodic Plasma Oxidation, *Solid State Technol.*, **13**, 33 (1970).
45. Ray A. K., Reisman A., The Formation of SiO₂ in an RF Generated Oxygen Plasma, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2466 (1981).
46. Katz L. E., Howells B. F., Low Temperature, High Pressure Steam Oxidation of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1822 (1979).
47. Ghezze M., Brown D. M., Diffusivity Summary of B, Ga, P, As and Sb in SiO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 146 (1973).
48. Deal B. E., The Current Understanding of Charges in the Thermally Oxidized Silicon Structure, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 198C (1974).
49. Deal B. E., Standardized Terminology for Oxide Charges Associated with Thermally Oxidized Silicon, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-27**, 606 (1980).
50. Jaccodine R. J., Schlegel W. A., Measurement of Strains at Si—SiO₂ Interface, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2429 (1966).

51. EerNisse E. P., Viscous Flow of Thermal SiO₂, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 290 (1977).
52. EerNisse E. P., Stress in Thermal SiO₂ During Growth, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 8 (1979).
53. Hu S. M., Temperature Dependence of Critical Stress in Oxygen Free Silicon, *J. Appl. Phys.*, 49, 5678 (1978).
54. Grove A. S., Leistiko O., Sah C. T., Redistribution of Acceptor and Donor Impurities During Thermal Oxidation of Silicon, *J. Appl. Phys.*, 35, 2695 (1964).
55. Colby J. W., Katz L. E., Boron Segregation at Si—SiO₂ Interface as a Function of Temperature and Orientation, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 409 (1976).
56. Fair R. B., Tsai J. C. C., Theory and Direct Measurement of Boron Segregation in SiO₂ During Dry, Near Dry and Wet O₂ Oxidation, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 2050 (1978).
57. Murarka S. P., Diffusion and Segregation of Ion-Implanted Boron in Silicon in Dry Oxygen Ambients, *Phys. Rev. B*, 12, 2502 (1975).
58. Kamins T. I., Oxidation of Phosphorus-Doped Low Pressure and Atmospheric Pressure CVD Polycrystalline-Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 838 (1979).
59. Sunami H., Thermal Oxidation of Phosphorus-Doped Polycrystalline Silicon in Wet Oxygen, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 892 (1978).
60. Irene E. A., Tierney E., Dong D. W., Silicon Oxidation Studis: Morphological Aspects of the Oxidation of Polycrystalline Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 705 (1980).
61. Lin A., Dutton R. W., Antoniadis D. A., Tiller W. A., The Growth of Oxidation Stacking Faults and the Point Defects Generation at Si—SiO₂ Interface During Thermal Oxidation of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1121 (1981).
62. Hu S. M., Anomalous Temperature Effect of Oxidation Stacking Faults in Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 17, 165 (1975).
63. Shiraki H., Stacking Faults Generation, Suppression and Grown-In Defect Elimination in Dislocation Free Silicon Wafers by HCl Oxidation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15, 1 (1976).
64. Tsubouchi N., Miyoshi H., Abe H., Suppression of Oxidation-Induced Stacking Fault Formation in Silicon by High Pressure Steam Oxidation of Silicon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17, 223 (1978).
65. Katz L. E., Kimerling L. C., Defect Formation During High Pressure, Low Temperature Steam Oxidation of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1680 (1978).
66. Kahng D., Shankoff T. A., Sheng T. T., Haszko S. E., A Method for Area Saving Planar Isolation Oxides Using Oxidation Protected Sidewalls, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2468 (1980).

ДИФфуЗИЯ

ЦАЙ ДЖ.¹⁾

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В технологии изготовления СБИС диффузия занимает очень важное место. Идея использования диффузионных методов для изменения типа проводимости кремния или германия была впервые предложена Пфанном в 1952 г. [1]. С тех пор было опробовано немало разнообразных способов введения легирующих примесей в кремний путем диффузии. Назначением этих способов является управление концентрацией легирующей примеси, повышение однородности легирования и воспроизводимости процесса, а также увеличение числа подложек, подвергаемых одновременной групповой обработке для снижения себестоимости процесса легирования. Процессы диффузии используются для формирования базовых и эмиттерных областей и резисторов в биполярной технологии изготовления полупроводниковых приборов, для создания областей истока и стока в МОП-технологии и для легирования поликремния.

Легирующие атомы в очень широком диапазоне концентраций могут быть введены в кремниевые подложки путем 1) диффузии из химического источника в парообразной форме при высоких температурах, 2) диффузии из легированных окислов или 3) диффузии из ионно-имплантированных слоев и отжига. Отжиг ионно-имплантированных слоев проводится для активирования имплантированных атомов и уменьшения дефектов кристаллической структуры, образующихся при ионной имплантации. Процесс высокотемпературного отжига сопровождается диффузией. Так как ионная имплантация обеспечивает более точный контроль общей дозы легирующей примеси в диапазоне 10^{11} — 10^{16} см⁻², там, где это возможно, ею заменяют процессы легирования из химических источников и легированных окислов. Очень интенсивно ионная имплантация используется для формирования именно СБИС. (Более подробно процессы ионной имплантации и последующего отжига рассматриваются в гл. 6.)

¹⁾ Tsai J. C., Bell Laboratories, Reading, Pennsylvania.

Изучение процессов диффузии велось также в направлении создания на основе экспериментальных результатов более точных моделей, которые давали бы возможность предсказывать протекание процесса диффузии путем теоретического анализа. Конечная цель исследования процесса диффузии — возможность расчетным путем определять электрические характеристики полупроводниковых приборов на основе технологических параметров процесса. Диффузионные модели развивались с позиции двух основных приближений: 1) теории сплошных сред с использованием уравнения диффузии Фика и 2) атомистической теории, которая принимает во внимание взаимодействие между точечными дефектами (вакансиями и межузельными атомами), с одной стороны, и примесными атомами — с другой. Теория сплошных сред описывает явление диффузии исходя из диффузионного уравнения Фика с учетом соответствующих коэффициентов диффузии. Коэффициенты диффузии легирующих элементов могут быть определены путем экспериментальных измерений поверхностной концентрации, глубины p - n -перехода или профиля концентрации и из решения уравнения диффузии Фика.

При низких значениях концентрации примеси измеренные диффузионные профили хорошо согласуются с решениями уравнения диффузии Фика с постоянными значениями коэффициентов диффузии, которые можно рассчитать достаточно легко. В этих случаях конкретные пути перемещения атомов примеси, как правило, не известны. При высоких значениях концентрации примеси форма диффузионных профилей отклоняется от предсказанной простой диффузионной теорией, что обусловлено влиянием на процесс диффузии примесей других факторов, не принятых во внимание простыми диффузионными уравнениями Фика. Поскольку измерения диффузионных профилей отображают зависимость последних от концентрации примеси, при высокой концентрации примеси предполагают концентрационную зависимость коэффициентов диффузии, входящих в уравнение диффузии Фика. Аналитическое выражение концентрационной зависимости коэффициентов диффузии определяется методом Больцмана — Матано [4] или другим аналитическим методом обработки экспериментальных профилей диффузии.

Для объяснения экспериментальных результатов зависимости коэффициентов диффузии от концентрации и для анализа других аномальных результатов процесса диффузии были предложены различные атомные модели, основанные на взаимодействии дефектов с примесными атомами. Атомистическая теория диффузии еще находится в процессе активного развития. Теоретические и экспериментальные результаты по диффузии в кремнии атомов элементов III и V групп периодической системы Менделеева объединены сейчас в разнообразные модели.

В гл. 11 эти модели будут обсуждены более подробно. Поскольку моделирование процесса диффузии находится в стадии развития, мы должны ясно осознавать ограниченность существующих моделей.

5.2. МОДЕЛИ ДИФфуЗИИ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

В объеме монокристаллического твердого тела при высоких температурах возникают точечные дефекты, такие, как вакансии и межузельные атомы. В тех случаях, когда существует градиент концентрации собственных или примесных атомов, на-

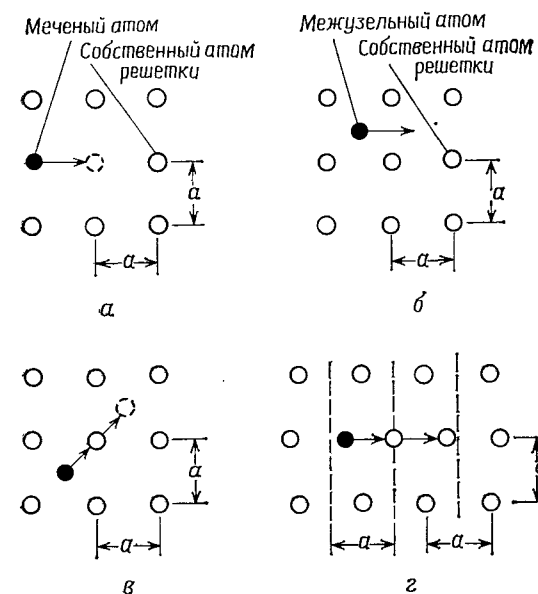


Рис. 5.1. Модели атомных механизмов диффузии для двумерной решетки (a — постоянная решетки) [2].

a — вакансионный механизм; $б$ — межузельный механизм; $в$ — механизм непрямого перемещения межузельной конфигурации (эстафетный механизм); $г$ — краудинный механизм.

личие точечных дефектов оказывает влияние на перемещение атомов, т. е. на их диффузию. Диффузия в твердом теле может быть представлена как движение атомов диффузанта в кристаллической решетке за счет вакансий или межузельных атомов. На рис. 5.1 с помощью упрощенной двумерной кристаллической решетки с параметром решетки a схематически показаны основные атомные модели процесса диффузии [2]. Собст-

венные атомы, занимающие при низкой температуре узлы решетки, представлены светлыми кругами. Темные круги обозначают либо собственные, либо примесные атомы. При повышенной температуре атомы в узлах решетки колеблются вблизи равновесного положения. Время от времени они приобретают достаточную энергию для того, чтобы удалиться от указанного положения в узле решетки, и становятся *межузельными атомами*, оставляя в решетке *вакансию*. Такой механизм диффузии, когда соседний атом, будь то атом примеси или собственный атом кристалла, мигрирует на место вакансии, называется *вакансионным* (рис. 5.1, а). Если мигрирующий атом является собственным атомом, то процесс диффузии называют *самодиффузией*, а если примесным, — *примесной диффузией*. Эксперименты по самодиффузии обычно проводят путем введения радиоактивных изотопов собственных атомов в кристалл (рис. 5.1, а).

Механизм диффузии, при котором атом переходит из одного положения в другое, не попадая при этом в узлы кристаллической решетки, называется *механизмом прямого перемещения атомов по междоузлиям* (рис. 5.1, б). Реализация этого механизма наиболее вероятна в случае диффузии атомов малых размеров. Энергия активации, необходимая для диффузии межузельных атомов, ниже энергии активации для диффузии атомов решетки по вакансионному механизму.

На рис. 5.1, в показано движение межузельных атомов, когда в процессе перемещения они вытесняют атом решетки и замещают его; вытесненный атом в свою очередь становится межузельным. Такое перемещение собственных или примесных атомов называют *механизмом непрямого перемещения атомов по междоузлиям* или *эстафетным механизмом*. С указанным механизмом непосредственно связан и *краудинный механизм*, при котором межузельный атом, расположенный посередине между двумя узлами решетки, перемещается к одному из них, смещая при этом атом, расположенный в узле. Вытесненный атом становится межузельным и занимает промежуточное положение в решетке (рис. 5.1, г).

С помощью методов статистической термодинамики можно оценить необходимую энергию активации для образования точечных дефектов в каждом кристалле и определить их концентрацию, что может дать возможность разработать модель диффузии в этом кристалле [21]. Затем полученные теоретические результаты можно сравнить с экспериментальными данными. Установлено, например, что в кремнии диффузия примесей элементов III и V групп периодической системы происходит в основном по вакансионному механизму. Элементы I и VIII групп, имеющие малый ионный радиус, относятся к быстродиффундирующим примесям в кремнии. Предполагается, что их диффузия

происходит по механизму прямого перемещения атомов по междоузлиям. Однако эти простые атомные механизмы не являются адекватными для описания процессов диффузии в тех случаях, когда концентрация примеси достаточно высока, кристалл содержит дислокации или в решетке присутствуют другие примеси с высокой концентрацией. При низкой концентрации примеси и низкой плотности дислокаций процесс диффузии может быть описан феноменологической теорией диффузии с использованием закона диффузии Фика с постоянным значением коэффициента диффузии. Математические выражения, отражающие процесс диффузии, получают путем решения уравнения диффузии Фика. При этом коэффициенты диффузии различных элементов определяют для разных температур. В случае высокой концентрации примеси концентрационная зависимость коэффициентов диффузии связана с предполагаемым механизмом или механизмами диффузионных процессов на атомном уровне.

5.3. ОДНОМЕРНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИФФУЗИИ ФИКА

В 1855 г. Фик предложил теорию диффузии. В основу этой теории положена аналогия между процессами переноса в жидких растворах и тепла за счет теплопроводности [3]. Фик предположил, что в разбавленных жидких или газообразных растворах в отсутствие конвекции перенос атомов через площадку единичной площади при одномерном направлении потока может быть описан следующим уравнением:

$$J = -D (\partial C(x, t) / \partial x), \quad (5.1)$$

где J — скорость переноса растворенного вещества через сечение единичной площади, или диффузионный поток; C — концентрация растворенного вещества, которая, как предполагается, зависит только от x и t ; x — ось координат, совпадающая с направлением потока вещества; t и D — соответственно время и коэффициент диффузии.

Уравнение (5.1) показывает, что локальная скорость переноса растворенного вещества (локальная скорость диффузии) через сечение единичной площади за единицу времени пропорциональна градиенту концентрации растворенного вещества, а в качестве коэффициента пропорциональности выступает коэффициент диффузии растворенного вещества. Знак минус в правой части уравнения (5.1) означает, что процесс переноса вещества происходит в направлении уменьшения концентрации растворенного вещества (т. е. градиент отрицательный). Уравнение (5.1) называют *первым законом Фика*.

Из закона сохранения вещества следует, что изменение концентрации растворенного вещества со временем должно быть равно уменьшению диффузионного потока в том же объеме, где произошло изменение концентрации, т. е.

$$\partial C(x, t) / \partial t = -\partial J(x, t) / \partial x. \quad (5.2)$$

Подстановка уравнения (5.1) в уравнение (5.2) приводит ко второму закону Фика для одномерного случая:

$$\partial C(x, t) / \partial t = \partial / \partial x [D (\partial C(x, t) / \partial x)]. \quad (5.3)$$

При низких концентрациях растворенного вещества коэффициент диффузии можно считать постоянным и уравнение (5.3) можно записать в виде

$$\partial C(x, t) / \partial t = D (\partial^2 C(x, t) / \partial x^2). \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) часто называют простым диффузионным уравнением Фика. В этом уравнении D имеет размерность $\text{см}^2/\text{с}$ или $\text{мкм}^2/\text{ч}$, а C — см^{-3} . Получены решения уравнения (5.4) для различных простых начальных и граничных условий [4.5]. Наиболее часто используемые на практике решения приводятся в следующем разделе.

5.3.1. Постоянные коэффициенты диффузии

Диффузию примеси для формирования p — n -переходов можно легко получить при двух условиях: постоянной поверхностной концентрации (диффузия из бесконечного источника) и постоянном числе легирующих атомов (диффузия из ограниченного источника). В первом случае примесные атомы диффундируют из источника, нанесенного на поверхность кремниевой подложки. Такой источник поддерживает постоянную поверхностную концентрацию в течение всего процесса диффузии. Во втором случае небольшое количество легирующего вещества осаждается на поверхность кремния. Математически такое мгновенное осаждение легирующего вещества соответствует дельта-функции. Это условие может быть достигнуто за счет диффузии при низкой температуре в качестве первой стадии диффузионного процесса. Диффузия из ионно-имплантированных слоев может служить примером второго случая. В данном разделе приведены решения диффузионного уравнения Фика для обоих случаев.

Диффузия из бесконечного источника. Начальные условия при $t=0$ формулируются как

$$C(x, 0) = 0. \quad (5.5)$$

Граничные условия можно представить в виде

$$C(0, t) = C_s, \quad (5.6)$$

и

$$C(\infty, t) = 0. \quad (5.7)$$

Тогда решение уравнения (5.4), которое удовлетворяет начальным и граничным условиям, можно записать как

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} [x / (2\sqrt{Dt})], \quad (5.8)$$

где C_s (см^{-3}) — постоянная поверхностная концентрация, D ($\text{см}^2/\text{с}$) — постоянный коэффициент диффузии, x (см) — расстояние по оси координат с учетом, что $x=0$ находится на поверхности кремния, t (с) — время диффузии и erfc — дополнительная функция ошибок.

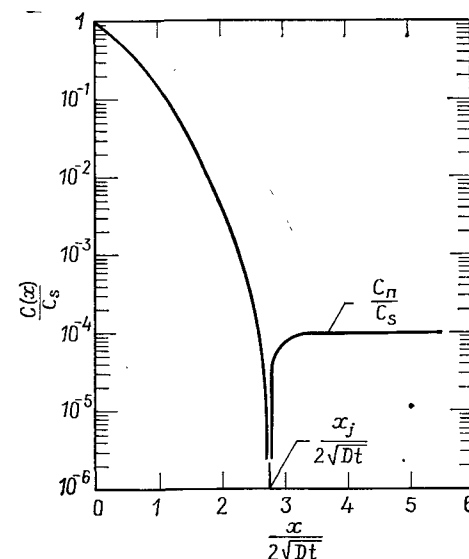


Рис. 5.2. Нормированное распределение по дополнительной функции ошибок.

На рис. 5.2 приведен нормированный профиль концентрации для распределения примеси согласно дополнительной функции ошибок [уравнение (5.8)]. Глубина, на которой концентрация диффундирующей примеси равняется концентрации исходной примеси в подложке, называется *металлургическим переходом* x_j . Для x_j можно записать $C(x_j) = C_n$, где C_n — концентрация исходной примеси в подложке. Предполагая, что подложка легирована примесью противоположного диффузанту типа про-

водимости и используя для отображения концентрации логарифмическую шкалу, можно определить результирующую концентрацию легирующих элементов $|N_D - N_A|$ вблизи p - n -перехода.

Диффузия из ограниченного источника. Предположим, что на поверхности кремниевой подложки осажден тонкий слой легирующего вещества с фиксированным или постоянным общим числом атомов S на единицу площади. Кремниевая подложка, в которую проводится диффузия, легирована примесью противоположного типа проводимости с концентрацией C_n (см^{-3}). Начальные и граничные условия для решения диффузионного уравнения (5.4) выглядят следующим образом:

начальные условия:

$$C(x, 0) = 0, \quad (5.9)$$

граничные условия:

$$\int_0^x C(x, t) dx = S, \quad (5.10)$$

$$C(x, \infty) = 0. \quad (5.11)$$

Решение диффузионного уравнения (5.4), которое удовлетворяет условиям, записанным в уравнениях (5.9) — (5.11), имеет следующий вид:

$$C(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (5.12)$$

Полагая $x=0$, получим величину поверхностной концентрации

$$C_s = C(0, t) = S/\sqrt{\pi Dt}. \quad (5.13)$$

Уравнение (5.12) называют *гауссовым распределением*, а условие, при котором происходит диффузия, относят к диффузии с предварительным осаждением.

Перераспределение в диффузионных слоях. В технологии формирования биполярных линейных ИС важным этапом является диффузионное перераспределение примеси из сильнолегированных диффузионных слоев, полученных на предшествующем этапе. Диффузионное перераспределение в неокисляющей среде изучено достаточно широко. В технологии формирования СБИС с целью сохранения мелкой глубины диффузионных слоев процессы перераспределения интенсивно не используются. Однако некоторое диффузионное перераспределение может происходить во время отжига ионно-имплантированных слоев для электрической активации внедренной примеси при температуре

выше 1000°C . Было получено решение уравнения Фика (5.4) для процесса диффузионного перераспределения с начальным гауссовым распределением ионно-имплантированной примеси [6].

Решение уравнения процесса диффузионного перераспределения примеси в окислительной атмосфере осложняется необходимостью учета движущейся границы. Для этого случая не было обнаружено решения в аналитическом виде. Математическая формулировка диффузии в окислительной атмосфере получена из конкретных первоначальных профилей распределения [7], однако такое решение содержит выражения, которые требуют проведения численного интегрирования. Сегрегация примесных атомов в процессе окисления между растущим окислом и кремнием обсуждалась ранее в гл. 4. Так как процессы перераспределения практически не применяются в технологии формирования СБИС, в настоящей главе мы их обсуждать не будем.

5.3.2. Концентрационно-зависимые коэффициенты диффузии

При высокой концентрации примеси, как в случае диффузии в условиях постоянной поверхностной концентрации, так и в случае диффузии из ограниченного источника, измеряемые профили распределения концентрации примеси отклоняются от рассчитанных согласно уравнениям (5.8) и (5.12). В большинстве случаев профиль распределения примеси в областях с высокой концентрацией может быть описан с помощью концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Для определения концентрационной зависимости коэффициента диффузии из экспериментальных данных используют уравнение (5.3). В этом разделе, как и в предыдущем, процесс диффузии рассматривается при двух условиях: постоянной поверхностной концентрации диффузанта и постоянном общем числе атомов диффузанта.

Постоянная поверхностная концентрация. Уравнение (5.3) представляет собой одномерное уравнение диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации диффузанта. В тех случаях, когда D зависит только от концентрации диффузанта C и поверхностная концентрация поддерживается на постоянном уровне, уравнение (5.3) может быть преобразовано в обычное дифференциальное уравнение [4] с новой переменной η , где

$$\eta = x/\sqrt{t}. \quad (5.14)$$

Таким образом, как D , так и C зависят явным образом только от x . После замены переменной на η из уравнения (5.3) мож-

но получить уравнение

$$D(C) = \frac{-1/2 \int_{C_0}^C \eta dC}{dC/d\eta} \quad (5.15)$$

Уравнение (5.15) относится к бесконечной системе. Для того чтобы определить концентрационную зависимость коэффициента диффузии из уравнения (5.15), сначала необходимо графически отобразить измеренный профиль концентрации как зависимость концентрации (или нормализованной величины концентрации) от значения η (см. рис. 5.3). Начало координат выбра-

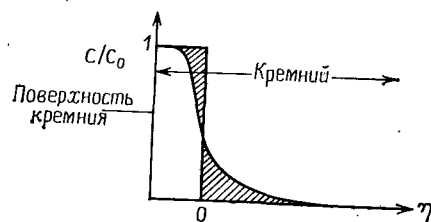


Рис. 5.3. Координаты диффузионного распределения для анализа по Больцману — Матано при коэффициенте диффузии, зависящем от концентрации, $D(C)$ для случая постоянной поверхностной концентрации.

но таким образом, что площадь под кривой, соответствующей профилю концентрации, слева равняется площади под продолжением кривой справа от начала координат. Теперь концентрационно-зависимый коэффициент диффузии может быть определен численным интегрированием

$$\int_{C_0}^C \eta dC \quad \text{или} \quad C_0 \int_1^{C/C_0} \eta d(C/C_0)$$

и путем расчета наклона $dC/d\eta$ для каждой величины η во всем диапазоне, где коэффициент диффузии не остается постоянным. Слева от начала координат величина η принимает отрицательные значения. Экспериментальное условие, когда C функционально зависит только от η , может быть проконтролировано путем построения зависимости x от $(t)^{1/2}$ для данного значения концентрации. В случае соответствия график будет выглядеть в виде прямой линии. Представленный выше способ обработки результатов называется преобразованием Больцмана. Матано использовал этот метод для изучения процессов взаимной диффузии сплавов через межфазную границу двух металлов. По-

этому указанный метод также называют анализом Больцмана — Матано.

Диффузия из ограниченного источника. Уравнение (5.15) подразумевает, что концентрация диффузанта на большом расстоянии влево от точки $\eta=0$ (рис. 5.3) остается неизменной во время протекания диффузионного процесса. В большинстве способов формирования полупроводниковых приборов диффузия осуществляется после введения примеси в кремний, поэтому уравнение (5.15) не может быть использовано для определения концентрационной зависимости коэффициента диффузии из экспериментально измеренных профилей концентрации. Например, уравнение (5.15) неприменимо к описанию процессов диффузионного перераспределения примеси из предварительно осажденных диффузионных слоев с высокой концентрацией примеси или ионно-имплантированных слоев с высокой дозой имплантированных ионов. В таких случаях приходится отказываться от условия постоянной поверхностной концентрации примеси и заменять его требованием неизменности общего количества диффузанта во время диффузии, т. е. условием диффузии из ограниченного источника [8, 9]. Это условие можно записать следующим образом:

$$S = \int_0^x C(x, t) dx = \text{const}, \quad (5.16)$$

где S — общее число атомов диффузанта на единицу площади в диффузионном слое, которое не зависит от времени диффузии. Уравнение (5.16) было применено для описания процесса диффузионного перераспределения мышьяка из ионно-имплантированных слоев [10]. Выражение для определения коэффициента диффузии по измеренному профилю концентрации записывается следующим образом:

$$D \left\{ \frac{C(x_0, t)}{C_s} \right\} = \frac{-C(x_0, t) x_0}{2t \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=x_0}}, \quad (5.17)$$

где C_s — поверхностная концентрация примеси, x_0 — положение, в котором определяется значение D , а $(dC/dx)_{x=x_0}$ — градиент концентрации в точке $x=x_0$.

Для диффузии в окислительной атмосфере, полагая, что скорость окисления является линейной функцией времени диффузии, уравнение (5.17) можно записать в виде

$$D \left\{ \frac{C(x_0, t)}{C_s} \right\} = \frac{-C(x_0, t) (x_0 + d)}{2t \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=x_0}}, \quad (5.17a)$$

где d — толщина окисла, которая равняется $2vt$, а v — скорость перемещения в глубь подложки окисленной поверхности кремния. Так как уравнение (5.17 а) получено в предположении постоянного общего числа атомов диффузанта, в тех случаях, когда примесные атомы захватываются окисным слоем, это предположение нарушается. Например, для процесса диффузионного перераспределения бора в окислительной атмосфере общее количество бора в кремнии не остается постоянным (см. гл. 4), и, следовательно, невозможно использовать для расчета уравнение (5.17 а).

5.3.3. Температурная зависимость коэффициента диффузии

Экспериментально определенные коэффициенты диффузии в диапазоне используемых для диффузии температур часто могут быть записаны в виде

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (5.18)$$

где D_0 (см²/с) — константа диффузии (частотный фактор), E (эВ) — энергия активации, T (К) — температура, k (эВ/К) — постоянная Больцмана. Следовательно, если графически отображать зависимость D от $1/T$ в полулогарифмических координатах, то график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен E/kT . Физический смысл величины D_0 можно получить исходя из атомистических моделей процесса диффузии. Согласно этим моделям, D_0 связано с частотой атомных скачков, или с частотой колебаний решетки (обычно 10^{13} Гц), и величиной скачка атомов примеси, дефектов или дефектно-примесных пар. При температурах диффузии величина D_0 может рассматриваться как не зависящая от температуры. Энергия активации E связана с энергиями, необходимыми для движения, и энергиями, требуемыми для формирования дефектно-примесных комплексов.

В металлах и для некоторых элементов в кремнии в случае простой вакансионной модели диффузии величина E лежит в интервале 3—4 эВ, в то время как в случае применения модели прямого перемещения атомов по междоузлиям величина E находится в интервале 0,6—1,2 эВ. Следовательно, путем измерения температурной зависимости коэффициента диффузии мы можем определить, какой из механизмов (вакансионный или межузельный) доминирует в каждом конкретном случае. Для быстро диффундирующих примесей измеренная энергия активации чаще всего не превышает 2 эВ, поэтому считается, что механизм их диффузии обусловлен перемещением межузельных атомов.

5.4. АТОМНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ДИФфуЗИИ

В данном разделе мы остановимся на дальнейших вопросах взаимодействия примесей с точечными дефектами и влияния последних на диффузию этих примесей. Экспериментальные результаты по диффузии примесей при низкой концентрации совпадают с феноменологическим описанием диффузионного процесса, следующим из закона диффузии Фика при постоянном значении коэффициента диффузии. Верхний предел концентрации легирующей примеси, для которого справедливо предположение о постоянстве коэффициента диффузии, может быть оценен по концентрации собственных носителей n_i при температуре диффузии. В тех случаях, когда концентрация примеси $C(x)$ меньше n_i , результаты диффузионного процесса могут быть описаны с помощью не зависящего от концентрации коэффициента диффузии, для определения которого из экспериментально измеренного диффузионного профиля можно использовать уравнения (5.8) и (5.12) с соответствующими граничными условиями. Поэтому коэффициент диффузии при низком уровне концентрации часто называют *собственным коэффициентом диффузии* D_i . Когда же концентрация примеси, включая уровень легирования подложки и концентрацию диффузанта, превышает $n_i(T)$, кремний рассматривается как примесный полупроводник, и коэффициент диффузии считается *несобственным коэффициентом диффузии* D_e . Экспериментально измеренные величины D_i и D_e для бора, фосфора, сурьмы и мышьяка приводятся в разд. 5.6.

Для того чтобы понять процесс диффузии при высоком уровне концентрации примеси и выявить физический механизм диффузии примеси при различном уровне концентрации, были предложены атомные модели процесса диффузии в твердом теле, которые сравнивались с экспериментальными данными. Атомные механизмы диффузии в твердом теле были разработаны для изучения диффузии в металлах. Например, вакансионный механизм наиболее вероятен при диффузии в кристаллах с градиентированной кубической решеткой [11]. Диффузия в кремнии может быть описана за счет механизма, предполагающего взаимодействие примеси и точечных дефектов с точечными дефектами, находящимися в различном заряженном состоянии.

Точечные дефекты могут стать электрически активными в тех случаях, когда они захватывают или теряют электроны. Вакансия может заряжаться, действуя как акцептор и приобретая при этом отрицательный заряд V^- :



Аналогично межузельный атом может заряжаться, действуя как

акцептор I^- :



Здесь символ V обозначает вакансию, а I — межузельный атом. Эти концепции ионизированных точечных дефектов с переменным успехом применялись к объяснению диффузии примесей в кремнии. Было установлено, что как вакансии, так и межузельные атомы могут находиться в нейтральном состоянии или быть однократно либо двукратно ионизированными. Вероятность существования на дефектах более чем двукратного заряда чрезвычайно мала. Точный механизм, определяющий характер протекания диффузионного процесса, зависит от вида рассматриваемых частиц. К настоящему времени общая точка зрения по этому вопросу еще не достигнута [12].

Уравнения (5.19) и (5.20) представляют собой равновесные реакции, и поэтому к ним может быть применен закон действия масс для определения константы равновесия. Закон действия масс утверждает, что константа равновесия химической реакции в газовой фазе может быть выражена в терминах химической активности реагентов и продуктов реакции. Рассмотрим простую обратимую химическую реакцию



Константа равновесия при протекании реакции слева направо определяется как

$$K_c = a_A^a a_B^b / a_C^c, \quad (5.22)$$

где K_c — константа равновесия, a_A — коэффициент химической активности элемента A , a_B — коэффициент химической активности элемента B , a_C — коэффициент химической активности продукта реакции C , а a , b и c — мольная концентрация элементов A , B и C для реакции (5.21). Для разбавленных (почти идеальных) растворов коэффициенты активности можно заменить концентрацией реагентов и продуктов реакции в соответствии с законом Рауля, в результате чего уравнение (5.22) выглядит следующим образом:

$$K_c = [A]^a [B]^b / [C]^c, \quad (5.23)$$

где $[A]$ — концентрация элемента A , $[B]$ — концентрация элемента B и $[C]$ — концентрация элемента C .

Закон действия масс может быть применен к разбавленным твердым растворам, где точечные дефекты рассматриваются как разбавленный твердый раствор дефектов в кристаллической решетке. Этот закон справедлив, если реакции находятся в термическом равновесии, и в некоторых случаях при квазитермическом равновесии.

Концентрацию вакансий и межузельных атомов можно определить методами статистической термодинамики. Для этого необходимо знать энтропию образования дефекта ΔS и энтальпию его образования ΔH . Для нейтральной моновакансии в кремнии концентрация C_V^* может быть определена согласно следующему выражению:

$$C_V^* = 5,5 \cdot 10^{20} \exp(\Delta S_V^*/k) \exp(-\Delta H_V^*/kT), \quad (5.24)$$

где ΔS_V^* — энтропия формирования нейтральной моновакансии, ΔH_V^* — энтальпия формирования нейтральной моновакансии (выраженная в электрон-вольтах). Индекс x соответствует нейтральному зарядовому состоянию дефекта. Индекс V обозначает принадлежность дефекта к вакансиям.

По оценкам для кремния установлено $\Delta H_V^* < 2,5$ эВ, а $\Delta S_V^* = 1,1 k$. Исходя из этого, можно заключить, что собственная концентрация моновакансий при интересующих нас температурах диффузии для кремния сравнительно низка.

В случае примесного кремния концентрация вакансий акцепторного типа может быть определена из следующего выражения [13]:

$$C_V^- = \frac{1 + 1/2 \exp[(E_V - E_i)/kT]}{1 + 1/2 \exp[(E_V - E_F)/kT]} C_i(V^-) \approx \frac{\exp[(E_V - E_i)/kT]}{\exp[(E_V - E_F)/kT]} C_i(V^-) \quad (5.25)$$

при условии, что $(E_V - E_F) \gg kT$ и $(E_V - E_i) \gg kT$. C_V^- — концентрация вакансий акцепторного типа в примесном кремнии, $C_i(V^-)$ — концентрация вакансий акцепторного типа в собственном кремнии, E_V (эВ) — энергетический уровень, создаваемый вакансией акцепторного типа в запрещенной зоне, E_i (эВ) — уровень Ферми в собственном кремнии и E_F (эВ) — уровень Ферми в примесном кремнии. Таким образом,

$$\frac{C_V^-}{C_i(V^-)} = \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right). \quad (5.26)$$

Однако в случае невырожденного полупроводника мы имеем

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)$$

для кремния n -типа проводимости, и уравнение (5.26) принимает вид

$$C_V^- / C_i(V^-) = n / n_i. \quad (5.27)$$

Если доминирующим механизмом диффузии примесей является взаимодействие с моновакансиями акцепторного типа, то

коэффициент диффузии примерно пропорционален концентрации этих моновакансий. Таким образом,

$$D/D_i = n/n_i, \quad (5.28)$$

где D — коэффициент диффузии в примесном кремнии, а D_i — коэффициент диффузии в собственном кремнии.

Собственная концентрация носителей n_i может быть рассчитана по следующей эмпирической формуле [14]:

$$n_i^2 = 1,5 \cdot 10^{23} T^3 \exp [(-1,21 + \Delta E_g)/kT], \quad (5.29)$$

где

$$\Delta E_g = -7,1 \cdot 10^{10} (n_i/T)^{1/2} \quad (5.30)$$

и предполагаемое значение $E_g = 1,21$ эВ.

Из уравнения (5.28) следует, что взаимодействие примесных атомов с заряженными вакансиями акцепторного типа приводит к возникновению зависимости коэффициента диффузии от положения уровня Ферми при температуре диффузии. Поскольку вакансии и межузельные атомы могут находиться в различных заряженных состояниях, уравнение (5.28) может быть записано в более общем виде для того, чтобы учесть все возможные варианты взаимодействия примесей с точечными дефектами [15]:

$$D = D^* + \sum_{r=1}^m (D^{-r}) (n/n_i)^r + \sum_{r=1}^m (D^{+r}) (n_i/n)^r, \quad (5.31)$$

где D^* и x относятся к нейтральным дефектам, (D^{-r}) и (D^{+r}) являются собственными коэффициентами диффузии, связанными с конкретной степенью ионизации r точечных дефектов, которые влияют на процесс диффузии примеси, а r есть целое число 1, 2, 3, ..., m . Например, D^* соответствует собственному коэффициенту диффузии, учитывающему взаимодействие примеси с нейтральным точечным дефектом; (D^{-r}) ($r=1$) соответствует собственному коэффициенту диффузии, учитывающему взаимодействие примеси с однократно ионизированным точечным дефектом акцепторного типа, и (D^{+r}) соответствует собственному коэффициенту диффузии, учитывающему взаимодействие примеси с однократно ионизированным точечным дефектом донорного типа. Индекс r в (D^{-r}) и (D^{+r}) показывает степени ионизации точечного дефекта. Например, (D^{-2}) или (D^{2-}) соответствуют собственному коэффициенту диффузии, учитывающему взаимодействие примеси с двукратно ионизированными точечными дефектами акцепторного типа, а вклад этого коэффициента в итоговый коэффициент диффузии составляет $D^{2-}(n/n_i)^2$. Индекс r в уравнении (5.31) не выступает в роли показателя степени для коэффициентов (D^{-r}) и (D^{+r}) , однако для членов $(n/n_i)^r$ и

(n_i/n^r) он является именно показателем степени. Таким образом, использование уравнения (5.31) для экспериментально определенных профилей распределения примесей при наличии дефектов с разной степенью ионизации не позволяет выявить доминирующий механизм (или механизмы) диффузии. Точный механизм, либо вакансионный, либо межузельный, соответствующий взаимодействию примеси и дефектов в процессе диффузии, должен быть определен из других экспериментальных результатов и (или) теоретических предположений. Поэтому мы можем рассматривать уравнение (5.31) как феноменологическое выражение зависимости коэффициента диффузии от концентрации примеси, которое описывает диффузионные явления за рамками уравнения диффузии Фика (5.3).

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии может быть определена из экспериментально полученных профилей распределения примеси при диффузии; знание механизмов атомной диффузии при этом не является обязательным. Однако температурную зависимость измеренных коэффициентов диффузии можно иногда привести в соответствие с принятыми моделями, учитывающими взаимодействие примеси с точечными дефектами.

Изолированные точечные дефекты в кремнии образуются при комнатной температуре или ниже за счет облучения материала электронами высокой энергии (≥ 1 МэВ), рентгеновскими лучами или нейтронами. Когда эти дефекты находятся в различных заряженных состояниях, степень их ионизации и поведение в процессе отжига могут быть исследованы с помощью электронного парамагнитного резонанса [16], спектрального анализа поглощения света в ИК-диапазоне [17] для нейтральных дефектов, а также других методов. Для изучения электрически активных дефектов в кремниевых кристаллах, подвергнутых бомбардировке протонами, был использован и метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней [18]. Кроме того, для объяснения экспериментально наблюдаемых явлений были проделаны расчеты возникающих дефектов, которые учитывали различную степень ионизации этих дефектов и их поведение в процессе отжига. Что касается вакансий, то исследования методами электронного парамагнитного резонанса и поглощения ИК-излучения определили наличие заряженных состояний V^+ , V^x , V^- и V^{2-} , где V^+ обозначает вакансию донорного типа, V^x — нейтральную вакансию, V^- — вакансию акцепторного типа и V^{2-} — двукратно ионизированную вакансию акцепторного типа [19].

На рис. 5.4 представлено несколько примеров геометрических конфигураций, соответствующих наличию в решетке кремния вакансии и межузельных точечных дефектов, которые были установлены с помощью теоретических и экспериментальных ис-

следований. Эти трехмерные модели могут быть использованы для расчета энергий активации и энтропии дефектов с различной степенью ионизации. На рис. 5.4, а показано расположение атомов в двух тетраэдрах кристаллической решетки кремния, а на рис. 5.4, б представлен случай, соответствующий наличию

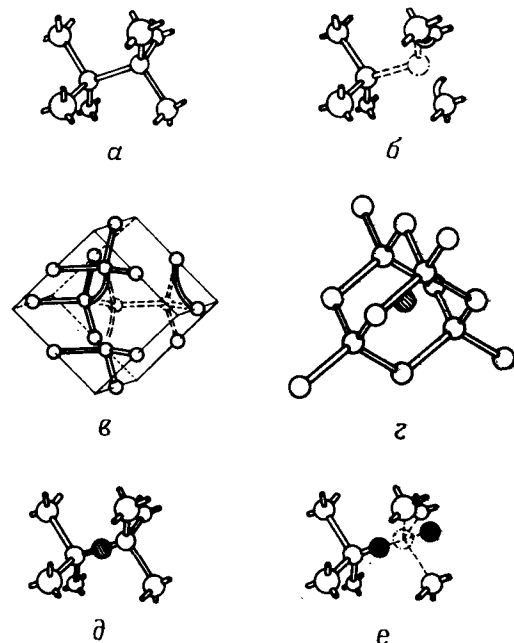


Рис. 5.4. Геометрические конфигурации вакансионных и межузельных точечных дефектов.

а — восемь атомов Si из двух соседних тетраэдрически ориентированных связей; б — простая вакансия; в — дивакансия; г — межузельный атом в тетраэдрической пустоте; д — межузельный атом в центре ковалентной связи двух атомов кремния; е — расщепленная вдоль направления $\langle 110 \rangle$ межузельная конфигурация.

простой вакансии. На рис. 5.4, в дан пример возможной конфигурации дивакансии, когда в двух соседних связях кристаллической решетки атомов не хватает [19] (недостающие атомы изображены прерывистой линией в виде шариков). Для теоретического расчета характеристик наблюдаемых дефектных конфигураций были использованы три разных положения межузельных атомов, а именно: расположение межузельного атома в тетраэдрической пустоте (рис. 5.4, г), его размещение между двумя узлами решетки (рис. 5.4, д) и расщепленная вдоль направления $\langle 110 \rangle$ межузельная конфигурация (рис. 5.4, е). В элементарной ячейке позиции пяти межузельных положений

обозначаются как $(1/2, 1/2, 1/2)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$, $(3/4, 1/4, 3/4)$ и $(3/4, 3/4, 1/4)$.

Исследования формирования точечных дефектов посредством изучения радиационных эффектов предоставили фундаментальную информацию по конфигурации дефектов, энергии и энтропии их формирования, а также по явлениям миграции дефектов. Эта информация используется для анализа атомных механизмов диффузии в кремнии на основе температурной зависимости измеряемых коэффициентов диффузии.

Исследователи пришли к выводу, что кремний и элементы III и V групп периодической системы должны диффундировать в кремнии по аналогичному механизму. Поэтому были приложены большие усилия для изучения вопроса о механизме самодиффузии кремния. Измеренный коэффициент самодиффузии кремния D_{Si} может быть объяснен на основе вакансионной модели [21], учитывающей наличие нейтральных вакансий V^{\times} однократно ионизированных вакансий акцепторного типа V^{-} , двукратно ионизированных вакансий акцепторного типа V^{2-} и однократно ионизированных вакансий донорного типа V^{+} :

$$D_{Si} = D_{Si^{\times}} + D_{Si^{-}} (n/n_i) + D_{Si^{2-}} (n/n_i)^2 + D_{Si^{+}} (n_i/n), \quad (5.32)$$

где

$$D_{Si^{\times}} = 0,015 \exp \left(\frac{-3,89 \text{ эВ}}{kT} \right), \quad (5.33)$$

$$D_{Si^{-}} = 16 \exp \left(\frac{-4,54 \text{ эВ}}{kT} \right), \quad (5.34)$$

$$D_{Si^{+}} = 1180 \exp \left(\frac{-5,09 \text{ эВ}}{kT} \right), \quad (5.35)$$

$$D_{Si^{2-}} \simeq 10 \exp \left(\frac{-5,1 \text{ эВ}}{kT} \right). \quad (5.36)$$

Параметры для $D_{Si^{2-}}$ в уравнении (5.36) представляют собой оценочные величины с энергией активации, близкой к энергии активации для $D_{Si^{+}}$ и $D_0 = 10$. Все коэффициенты диффузии в уравнениях (5.33)–(5.36) имеют размерность $\text{см}^2/\text{с}$. Из этих выражений следует, что вклад D^{2-} в уравнение (5.32) пренебрежимо мал. На рис. 5.5 представлена температурная зависимость коэффициента самодиффузии кремния.

Хотя исследование кремния, подвергнутого облучению, установило существование вакансий типа V^{2-} , их вклад в процесс самодиффузии кремния слишком мал. Эти вакансии начинают играть более существенную роль при диффузии фосфора в условиях высоких концентраций, однако этот вопрос мы обсудим ниже.

Аналогичным образом в узком диапазоне высоких температур процесс самодиффузии кремния может быть выражен в терминах D_{Si^x} , D_{Si^-} и D_{Si^+} с соответствующими значениями энергии активации 5,23; 4,84 и 3,91 эВ [15]. Заметим, что для D_{Si^x} и D_{Si^+} значения энергии активации почти противоположны.

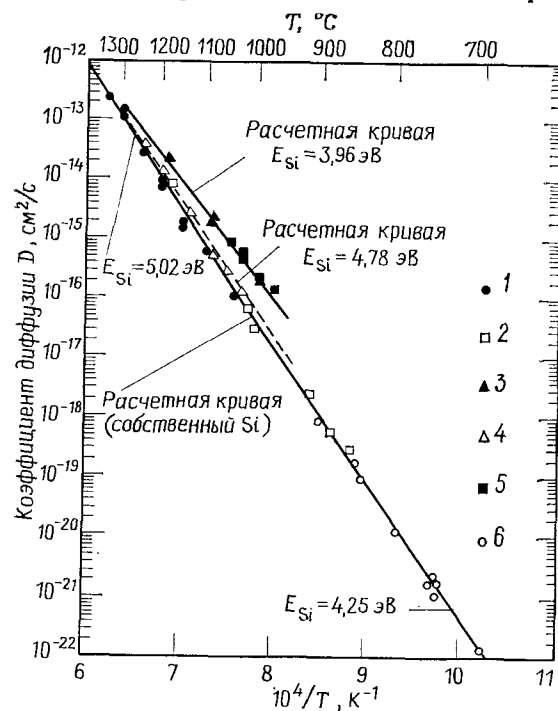


Рис. 5.5. Зависимость коэффициента самодиффузии кремния от температуры. 1 и 2 — собственный кремний; 3 — кремний, легированный бором до уровня $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 — кремний, легированный мышьяком до уровня $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 5 — кремний, легированный фосфором; 6 — собственный кремний, легированный никелем [21].

ны величинам, представленным в уравнениях (5.33) и (5.35). Расчеты коэффициентов диффузии с использованием экспериментальных данных и уравнения (5.31) сильно зависят от точности самих экспериментальных данных. Поэтому полученные результаты представляют собой аппроксимацию. С возрастанием точности экспериментальных измерений естественным образом улучшаются и теоретические модели. Отметим также, что был предложен чисто межузельный механизм, объясняющий процесс самодиффузии в кремнии в диапазоне температур $1050^\circ\text{—}1380^\circ\text{C}$ [22]. Однако вопрос о механизме самодиффузии в кремнии окончательно пока не решен.

5.5. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Коэффициент диффузии, как важнейший параметр при изучении процесса диффузии, должен определяться экспериментальным путем. В этом разделе мы обсудим методы измерений, обеспечивающие определение коэффициентов диффузии при исследовании диффузионных процессов.

5.5.1. Глубина p — n -перехода и поверхностное сопротивление

Результаты процесса диффузии можно проконтролировать простыми измерениями следующих параметров: глубины p — n -перехода и поверхностного сопротивления диффузионного слоя. Глубину p — n -перехода обычно определяют химическим окрашиванием отшлифованного под небольшим углом образца (угол косого шлифа составляет $1\text{—}5^\circ$) в смеси 100 мл плавиковой кислоты (49%) и нескольких капель азотной кислоты. Иногда для окрашивания достаточно только плавиковой кислоты. Если образец, погруженный в такую смесь, выдержать на ярком свете 1—2 мин, то область p -типа проводимости будет выглядеть темнее по сравнению с областью n -типа проводимости. С помощью интерферометрического метода Толанского [23] глубину p — n -перехода может быть измерена с высокой точностью в пределах от 0,5 до 100 мкм.

Величину поверхностного сопротивления диффузионного слоя можно измерить четырехзондовым методом (см. разд. 1.3). Для перевода измеренного сопротивления в виде V/I в поверхностное сопротивление, называемое также *удельным поверхностным сопротивлением*, необходимо ввести геометрический коэффициент коррекции. Этот коэффициент является функцией размеров образца, его формы и расстояния между зондами. Величину поверхностного сопротивления R_s определяют по нижеприведенной формуле:

$$R_s = \frac{V}{I} C.F., \quad (5.37)$$

где R_s (Ом/□) — поверхностное сопротивление диффузионного слоя, V (В) — измеренная величина постоянного напряжения между внутренними зондами, I (А) — величина постоянного тока, проходящего между внешними зондами, и $C.F.$ — коэффициент коррекции, который определяется геометрией образца и расстоянием между зондами.

Значения коэффициентов коррекции для простейших случаев круглого, прямоугольного и квадратного образцов приведены в табл. 5.1 [24].

Таблица 5.1. Значения коэффициента коррекции при измерении поверхностного сопротивления четырехзондовым методом [24]

Отношение d/s	Форма образца				
	Круг	Квадрат	Прямоугольник		
	диаметр d/s	$a/d=1$	$a/d=2$	$a/d=3$	$a/d=4$
1,0				0,9988	0,9994
1,25				1,2467	1,2248
1,5			1,4788	1,4893	1,4893
1,75			1,7196	1,7238	1,7238
2,0			1,9475	1,9475	1,9475
2,5			2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,2662	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	2,9289	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,3625	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	3,9273	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,1716	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3646	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4364	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5076	4,5120	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

a — сторона образца, параллельная линии расположения зондов; d — сторона, перпендикулярная ей; s — расстояние между зондами.

Отметим, что для больших значений отношения d/s (см. примечание к табл. 5.1), что соответствует увеличению размеров образца до бесконечности в обоих направлениях, коэффициент коррекции достигает 4,53. Поэтому, чтобы он не зависел от размеров образца и расположения зондов по отношению к краю образца, желательно использовать большие значения отношения d/s . Уравнение (5.37) и значения коэффициентов коррекции, приведенные в табл. 5.1, справедливы только для мелких p — n -переходов в случае, когда диффузия ведется только в одну сторону образца. При диффузии из химических источников диффузионная область будет охватывать всю поверхность образца, поэтому для проведения измерений необходимо либо удалить диффузионный слой с нерабочей стороны подложки, либо изолировать его от рабочей стороны. В противном случае следует использовать различные коэффициенты коррекции.

При измерении сопротивления мелких диффузионных слоев с низкой концентрацией примеси сложно получить надежные, свободные от шумовых помех результаты. Эту трудность иногда можно преодолеть путем измерения напряжения при протекании

тока в двух разных направлениях с последующим усреднением результатов проведенных измерений. Такое усреднение результатов позволяет устранить некоторые эффекты, накладываемые контактным сопротивлением. Однако, если разница измеренных напряжений становится слишком большой, необходимо провести контроль остроты зондов и чистоты поверхности образца. Для того чтобы быть уверенными, что результаты измерений правильны, можно провести измерения поверхностного сопротивления при двух или трех уровнях тока. Эти измерения показывают, являются ли измеренные величины поверхностного сопротивления постоянными во всем диапазоне использованных токов. В случае высокоомного кремния отжиг образцов в атмосфере N_2 в течение нескольких минут при температуре $150^\circ C$ улучшает точность измерений. При проведении измерений всегда необходимо стремиться использовать как можно более низкие уровни тока, для того чтобы избежать резистивного нагрева образца и не допустить, чтобы напряжение достигло напряжения прокола.

Средняя величина поверхностного сопротивления диффузионного слоя связана с глубиной p — n -перехода x_j , подвижностью носителей μ и распределением примеси по глубине диффузионного слоя $C(x)$ согласно следующему выражению:

$$R_s = \frac{1}{q \int_0^{x_j} \mu C(x) dx}. \quad (5.38)$$

В приведенном выражении можно пренебречь обеднением носителями заряда области вблизи x_j . В общем случае подвижность носителей является функцией общей концентрации примеси, и часто вводится эффективная подвижность, которая определяется как

$$\mu_{эфф} = \frac{\int_0^{x_j} \mu [C(x)] C(x) dx}{\int_0^{x_j} C(x) dx}. \quad (5.39)$$

Следовательно, уравнение (5.38) может быть записано в виде

$$R_s = \frac{1}{q \mu_{эфф} \int_0^{x_j} C(x) dx}. \quad (5.40)$$

Для данного диффузионного профиля средняя величина удельного сопротивления $\rho = R_s x$; однозначно связана с поверхностной концентрацией диффузионного слоя и уровнем легирования подложки при предполагаемом диффузионном профиле. Построенные кривые, связывающие поверхностную концентрацию и среднее удельное сопротивление (или среднюю удельную проводимость), были рассчитаны для простых диффузионных профилей, таких, как экспоненциальное и гауссово распределение, а также распределение по дополнительной функции ошибок. Соответствующие кривые часто называют *кривыми Ирвина* [25]. Для того чтобы использовать эти кривые, надо быть уверенным в том, что диффузионный профиль соответствует предполагаемому профилю распределения примеси. При высокой концентрации примеси и малой глубине диффузии невозможно представить диффузионный профиль этими простыми функциями. Поэтому измеренные поверхностное сопротивление и глубину $p-n$ -перехода нельзя использовать для определения поверхностной концентрации примеси или для расчета коэффициента диффузии в диффузионных слоях по кривым Ирвина.

Так как и измерение глубины $p-n$ -перехода, и измерение поверхностного сопротивления достаточно просты и дают важную информацию о диффузионном слое без использования сложных и трудоемких способов измерения профиля распределения, они обычно используются для контроля диффузионного процесса. Для ионно-имплантированных образцов измерение поверхностного сопротивления — простой метод контроля электрической активности (общего эффекта, обусловленного подвижностью и концентрацией носителей) после отжига образцов или диффузионной разгонки имплантированной примеси.

5.5.2. Способы измерения профиля концентрации примеси

Коэффициенты диффузии и модели, которые описывают результаты диффузионного процесса, находятся в соответствии с условиями проведения этого процесса, для которого известны профили диффузионного распределения. Точность упомянутой модели и определение связанных с ней коэффициентов диффузии зависят от правильности измерений профиля концентрации примеси, без которых нельзя обойтись при изучении диффузионных процессов. Простые измерения глубины $p-n$ -перехода и поверхностного сопротивления диффузионных слоев, хотя и полезны при контроле процесса, тем не менее не адекватны для изучения диффузии. В следующих разделах мы обсудим несколько наиболее часто используемых методов для измерения диффузионного профиля с учетом накладываемых ограничений.

Метод вольт-фарядных характеристик (C—V-метод). Согласно теории $p-n$ -перехода, емкость области пространственного заряда является функцией приложенного обратного напряжения. Используя приближение для области обеднения, эту емкость можно представить в виде плоскопараллельного конденсатора. В случае резкого $p-n$ -перехода, когда на одной стороне перехода концентрация примеси очень высока и резко уменьшается до небольшой величины на другой стороне перехода (т. е. n^+-p -или p^+-n -переход), можно получить следующие выражения [26]:

$$C(x) = \frac{2}{q\epsilon_s} \frac{d}{dV} \left(\frac{1}{C(V)} \right)^2 = \frac{C^3(V)}{q\epsilon_s} \frac{1}{dC/dV} \quad (5.41)$$

и

$$x = \frac{\epsilon_s}{C(V)}, \quad (5.42)$$

где $C(x)$ — концентрация примеси на краю области пространственного заряда, $C(V)$ — емкость обратно смещенного $p-n$ -перехода на единицу площади при величине обратного приложенного напряжения V и ϵ_s — диэлектрическая проницаемость кремния. Отметим, что

$$V = V_R + V_{bi}, \quad (5.43)$$

где V_R — величина приложенного обратного смещения, а V_{bi} — встроенный потенциал $p-n$ -перехода.

$$V_{bi} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{C_A C_D}{n_i^2}, \quad (5.44)$$

где C_A — концентрация акцепторов, а C_D — концентрация доноров. Таким образом,

$$C(V) = [(q\epsilon_s/2) C_B]^{1/2} (V_{bi} \pm V_R - 2kT/q)^{-1/2} = (\epsilon_s)/(V\sqrt{2} L_D) (\beta V_{bi} \pm \beta V_R - 2)^{-1/2}, \quad (5.45)$$

где C_B — уровень легирования подложки, $\beta = q/kT$, а L_D — дебаевская длина экранирования, которая равна

$$L_D = \left(\frac{\epsilon_s}{qC_B} \frac{kT}{q} \right)^{1/2}. \quad (5.46)$$

Из уравнения (5.45) видно, что величина встроенного потенциала V_{bi} может быть определена из емкости $p-n$ -перехода при нулевом смещении. Поэтому возможности $C-V$ -метода ограничены расстоянием в несколько L_D от края области обеднения, так как он способен определить распределение концентрации

только за пределами области пространственного заряда, существующей даже при нулевом обратном смещении. На основе уравнений (5.41), (5.42) и (5.45) профиль распределения примеси может быть определен путем измерения величины емкости обратно смещенного p — n -перехода как функции от приложенного напряжения.

На рис. 5.6 приведен пример измерения профиля распределения примеси C — V -методом с помощью диода Шоттки после

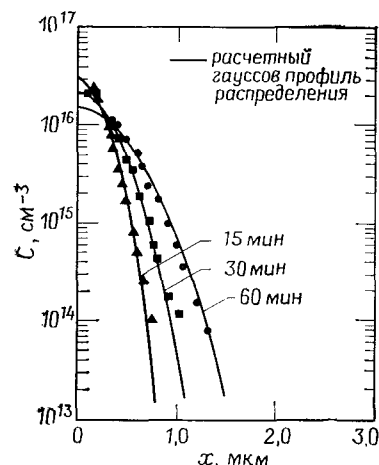


Рис. 5.6. Профили распределения фосфора, полученные с использованием C — V -метода.

Параметры процесса ионной имплантации: энергия ионов—30 кэВ, доза— 10^{12} см $^{-2}$. Диффузия проводилась при температуре 1100 °С в атмосфере кислорода. Расчетные параметры: $2Dt=1,7 \cdot 10^{-9}$ см 2 , $\Delta R_p^2=1,7 \cdot 10^{-12}$ см 2 , $S=8 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, $D=2,3 \cdot 10^{-13}$ см 2 /с.

диффузии ионно-имплантированного фосфора. Ширина области пространственного заряда при нулевом смещении составляет примерно 0,1 мкм. Концентрация фосфора в этой области не может быть измерена достаточно легко и поэтому подвергалась косвенной оценке. Диффузия проводилась при температуре 1100 °С в атмосфере O_2 . Заметим, что все три профиля (экспериментальные данные показаны на рис. 5.6 метками) могут быть описаны гауссовым распределением [уравнение (5.12)] с постоянным коэффициентом диффузии $D=2,34 \cdot 10^{-13}$ см 2 /с и общей концентрацией фосфора $S=8 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$, которая составляет более 80% дозы имплантированной примеси. ΔR_p^2 равна одной тысячной от $2Dt$, и поэтому профиль распределения имплантированной примеси можно считать дельта-функцией (т. е. все имплантированные атомы расположены в очень тонком приповерхностном слое с общей концентрацией фосфора S , а около 20% имплантированного фосфора переходит в окисную пленку, которая нарастала во время диффузии).

Метод дифференциальной проводимости. Этот метод является одним из старейших методов измерения диффузионных профилей в кремнии электрическим способом [27]. Он состоит в повторном измерении поверхностного сопротивления четырехзондовым методом после удаления тонкого поверхностного слоя кремния анодным окислением и травления этого окисла в растворе HF. Так как анодное окисление проводится при комнат-

ной температуре, примесные атомы не перемещаются в диффузионном слое и исключается эффект сегрегации. Таким образом удастся определить истинный профиль распределения примеси после диффузии. Для того чтобы пользоваться этим методом, необходимо измерить подвижность носителей с помощью эффекта Холла или воспользоваться зависимостью удельного сопротивления от концентрации примеси [28]. Результирующие кривые, показывающие зависимость удельного сопротивления кремния, легированного бором и фосфором, от концентрации примеси в широком диапазоне, представлены на рис. 1.22. Приближение полиномами для расчета концентрации примеси из данных по удельному сопротивлению приведено в работе [28]. Однако метод дифференциальной проводимости непригоден для изучения диффузии в технологических процессах формирования СБИС.

Метод сопротивления растекания. Ограничивающими факторами применения C — V -метода являются глубина залегания p — n -перехода и концентрация примеси, которые могут быть использованы для измерения диффузионного профиля. Метод дифференциальной проводимости очень трудоемок и требует больших затрат времени для построения профиля диффузионных слоев. Поэтому для улучшения пространственного разрешения и уменьшения времени, необходимого для проведения измерений, был разработан двухзондовый метод сопротивления растекания [29]. И поскольку при массовом производстве необходимы более совершенные и более точные измерительные приемы, метод измерения диффузионных профилей за счет сопротивления растекания становится стандартным методом оценки.

При наличии двух зондов сопротивление растекания определяется следующей формулой:

$$R_{sr} = \rho/2a, \quad (5.47)$$

где R_{sr} — сопротивление растекания, ρ — среднее удельное сопротивление вблизи контакта зонда с подложкой и a — радиус зонда. Метод сопротивления растекания очень чувствителен к локальным изменениям концентрации примеси. Другими словами, метод обладает высоким пространственным разрешением. Однако на результаты измерений большое влияние оказывают состояние поверхности образца и контакт зонда с подложкой. Если же сложные процедуры измерения и контроля не проводятся, этот метод лучше всего использовать для сравнения исследуемого образца с образцом, для которого профиль распределения известен точно. В таком случае достаточно использовать только данный метод. Однако профили распределения концентрации должны быть проверены другими методами, такими, например, как метод дифференциальной проводимости или ме-

тод масс-спектропии вторичных ионов, который обсуждается ниже. Чтобы перевести измеренные величины сопротивления растекания в термины концентрации примеси, для различных граничных условий были получены разные корректировочные коэффициенты. Некоторая неточность в определении величины этих коэффициентов и меняющиеся условия контакта зонда с

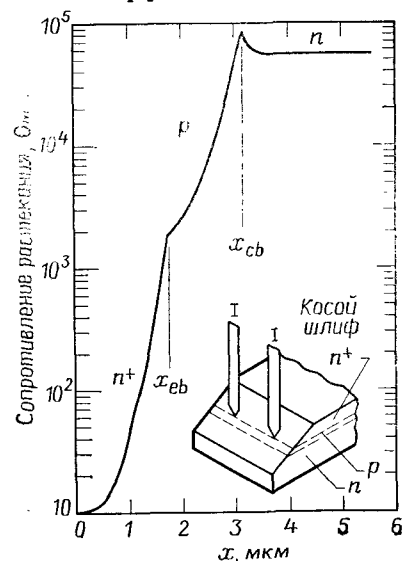


Рис. 5.7. Профиль распределения примеси в транзисторной $n-p-n$ -структуре, измеренный методом сопротивления растекания (x_{eb} — глубина перехода эмиттер — база = 1,7 мкм; x_{cb} — глубина перехода коллектор — база = 3,2 мкм.)

подложкой приводят к необходимости пользования эмпирическими калибровочными графиками. Тем не менее часто для сравнения результатов различных процессов пользуются только методом сопротивления растекания. На рис. 5.7 приведен пример профиля концентрации транзисторной структуры, измеренной методом сопротивления растекания, из которого ясно видна глубина залегания перехода коллектор — база x_{cb} и перехода эмиттер — база x_{eb} . n^+ -эмиттерная область получена диффузией фосфора, и на профиле распределения примеси ясно виден перегиб на глубине $\sim 1,2$ мкм от поверхности. Этот перегиб в диффузионном профиле фосфора является объектом многочисленных исследований и будет рассмотрен нами ниже.

Метод МСВИ. В гл. 12 будут рассмотрены принцип действия и конструкция оборудования для масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ) — важнейшего инструмента измерения диффузионного профиля [30]. Так как с помощью метода МСВИ непосредственно измеряют только сигнал, полученный от вторичных ионов, то для перевода этого сигнала в концентрацию примеси требуется либо применение эталонных образцов, либо использование стандартных процедур, описанных ниже.

Чаще всего для перевода сигнала вторичных ионов в концентрацию применяются два метода: 1) использование отношения выхода ионов от интересующего нас элемента к выходу ионов от основного элемента (в данном случае от ^{30}Si); 2) использование образцов с известной концентрацией в качестве ка-

либровочного эталона. Метод, основанный на отношении выхода ионов, достаточно точен и удобен при высокой концентрации примеси (10^{20} см^{-3}). Он обеспечивает наличие внутреннего эталона, так как ионные сигналы от элементов получают при одинаковых условиях измерения. Любое изменение в условиях проведения измерений или в оборудовании будет проявляться как изменение выхода ионов от основного элемента. В связи с ограничениями, накладываемыми системой регистрации час-

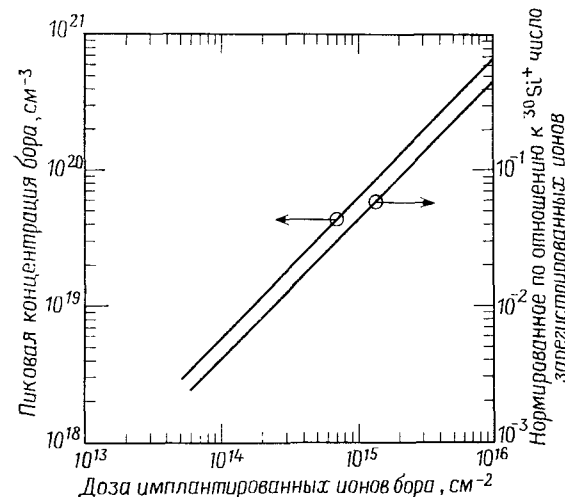


Рис. 5.8. Калибровочные кривые для анализа спектров МСВИ: пиковая концентрация бора в зависимости от дозы имплантированных ионов бора и нормированное максимальное число зарегистрированных ионов по отношению к максимальному числу зарегистрированных ионов $^{30}\text{Si}^+$ в зависимости от дозы имплантированных ионов бора.

тиц, и попаданием в счетчик фоновых ионов относительная точность измерения методом МСВИ лежит в интервале 10^{-3} — 10^{-4} . Например, если поверхностная концентрация бора находится в диапазоне 10^{20} см^{-3} , то предел измерений будет составлять 10^{16} — 10^{17} см^{-3} , хотя реальный предел определения концентрации бора в кремнии лежит ниже 10^{16} см^{-3} .

При использовании второго метода при одинаковых условиях измеряются образцы с известной концентрацией примесей и с исследуемым диффузионным профилем. Как предполагается, отношение числа ионов, попавших в счетчик, пропорционально отношению концентраций в образце и эталоне и пропорционально атомной концентрации. При оптимальных условиях проведения измерений оба предположения справедливы для основных примесных элементов в кремнии. В качестве набора эталонов удобно использовать ионно-имплантированные образцы с широ-

ким диапазоном доз имплантированных ионов. Эксперименты показывают, что число регистрируемых ионов для пиковой концентрации пропорционально дозе имплантированных ионов, а суммарное число регистрируемых ионов также является линейной функцией дозы имплантированных ионов, полученной при одинаковой энергии имплантации. Оба результата подтверждают тот факт, что число регистрируемых вторичных ионов явля-

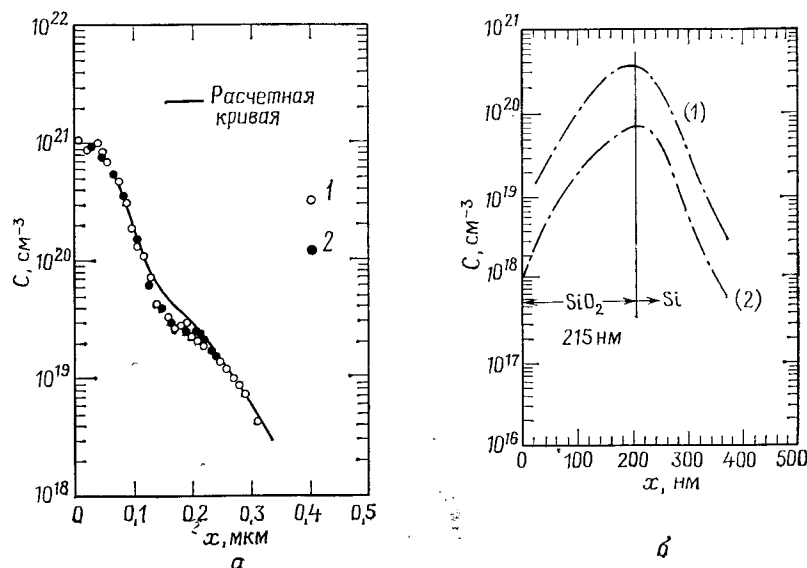


Рис. 5.9. Примеры профилей распределения примеси.

а — диффузионный профиль фосфора в кремнии (диффузия из POCl_3 при температуре 900°C в течение 30 мин): 1 — данные, полученные методом дифференциальной проводимости, 2 — данные, полученные методом МСВИ [21]; б — профиль распределения ионов бора, имплантированных в SiO_2 и Si: (1) — доза имплантированных ионов $= 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; (2) — доза имплантированных ионов $= 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$; энергия $= 50 \text{ кэВ}$.

ется линейной функцией атомной концентрации элемента. На рис. 5.8 приведены пример зависимости максимального числа регистрируемых ионов исследуемого элемента и отношение этого числа к числу регистрируемых ионов ^{30}Si от дозы ионов бора, имплантированных в кремнии. При измерениях диффузионного профиля в ионно-имплантированных образцах желательно использовать общее число регистрируемых вторичных ионов, а не их максимальное число, так как последнее более чувствительно к небольшим изменениям в условиях проведения измерений.

Метод МСВИ позволяет проанализировать общее число введенной примеси. Поэтому для определения электрически активной части примеси необходимо использовать другие электриче-

ские методы. Так как скорости распыления образца в основном лежат в пределах от менее $0,1 \text{ нм/с}$ до нескольких нанометров в секунду, метод МСВИ пригоден для измерения диффузионных профилей до глубины менее 1 или 2 мкм.

Несколько примеров измеренных профилей распределения примеси приведено на рис. 5.9. На рис. 5.9, а проводится сравнение профилей распределения фосфора в диффузионном слое, полученных методами МСВИ и дифференциальной проводимости. На рис. 5.9, б показано распределение бора в структуре Si/SiO_2 при толщине термического окисла 215 нм , в которую ионная имплантация бора проводилась при энергии ионов 50 кэВ . В этом случае концентрация бора на границе раздела фаз практически непрерывна и почти половина имплантированных атомов бора находится в слое окисла. Эти примеры показывают, что метод МСВИ является мощным исследовательским инструментом для определения профиля распределения концентрации и, следовательно, будет интенсивно использоваться при изучении процессов диффузии в технологии формирования СБИС.

Сравнение методов измерения профилей распределения. Для определения профилей распределения примесей наряду с описанными выше методами использовались и другие. Для применения последних зачастую требуется специальное лабораторное оборудование, однако эти методы очень полезны для независимого определения общего концентрационного профиля распределения примеси и для того, чтобы проверить результаты измерений, полученные электрическими методами или методами МСВИ. В табл. 5.2 сведены основные характеристики методов измерения профиля распределения примеси.

Метод резерфордовского обратного рассеяния используют для измерения профиля распределения тяжелых элементов (мышьяка, платины, золота и др.) в кремнии [32]. Однако этот метод нельзя применять для измерения профиля распределения бора или фосфора. В упомянутом методе в качестве зондирующего ионного пучка используются ионы гелия с высокой энергией ($1\text{--}3 \text{ МэВ}$), а анализу подвергается спектр энергетических потерь этих ионов, рассеянных в обратном направлении. Для неразрушающего анализа распределения атомов бора было использовано несколько процессов с протеканием ядерных реакций. Например, тепловые нейтроны, взаимодействуя с ^{10}B , вызывают эмиссию моноэнергетических ионов ^4He с энергией 1471 кэВ [33]. При анализе энергетических потерь ионов гелия можно определить глубину залегания атомов бора, используя при этом спектр характеристических энергетических потерь ионов ^4He в кремнии, который измеряется экспериментально. Концентрация бора может быть поставлена в соответствие с сигнала-

Таблица 5.2. Основные методы, используемые для измерения диффузионного профиля распределения примесей

Метод	Характеристика	Источник
Вольт-фарадные характеристики ($C-V$)	Концентрация носителей на краю обедненной области $p-n$ -перехода. Максимальное общее число легирующих атомов составляет $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$	[26]
Дифференциальная проводимость и эффект Холла	Удельное сопротивление и подвижность суммы электрически активных частиц. Необходимо удаление тонкого слоя. Измеряемая концентрация от 10^{20} до 10^{18} см^{-3}	[27]
Сопротивление растекания	Сопротивление на поверхности косых шлифов. Удобно применять для сравнения с известными профилями и для быстрого полук количественного анализа Глубина исследования $> 1 \text{ мкм}$	[29]
МСВИ	Высокочувствителен ко многим элементам. Для В и As предел чувствительности равен $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Позволяет определять профили распределения в пределах 100 нм. Необходимы эталоны	[30]
Анализ меченых атомов	Общая концентрация. Предел чувствительности составляет 10^{15} см^{-3} . Применение ограничено радиоактивными элементами с приемлемым периодом полураспада: P, As, Sb, Na, Cu, Au и др.	[31]
Резерфордовское обратное рассеяние	Применим только для элементов тяжелее Si	[32]
Ядерные реакции	Измеряет общее содержание бора за счет реакции $^{10}\text{B} (n, ^4\text{He}) ^7\text{Li}$ или $^{11}\text{B} (p, \alpha)$. Необходим генератор Ван де Граафа	[33] [34]

лами от частиц ^7Li с энергией 839 кэВ (94%) и 1014 кэВ (6%), которые образуются при ядерной реакции $^{10}\text{B} (n, ^4\text{He}) ^7\text{Li}$. Другим примером ядерной реакции, используемой для определения профилей распределения бора, может служить реакция атомов $^{11}\text{B} (p, \alpha)$ в кремнии с пучком протонов с энергией 400 кэВ [34]. Анализ подвергается энергетический спектр α -частиц, образующихся в результате этой реакции. Сама реакция записывается в виде $^{11}\text{B} (p, \alpha)$. Для профилей распределения имплантированных ионов бора результаты, полученные этим методом и методом МСВИ, хорошо совпадают.

5.6. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ В, Р, As и Sb

В технологии формирования СБИС в качестве легирующих элементов для создания $p-n$ -переходов используют бор, фосфор, мышьяк и иногда сурьму. Поэтому коэффициенты диффузии этих элементов в кремнии представляют особый интерес. Мы укажем здесь как собственные, так и примесные коэффициенты диффузии. Используя вакансионно-примесную диффузионную модель с учетом многозарядовых состояний, можно приблизительно определить группу точечных дефектов, оказывающих влияние на значение коэффициента диффузии. Так как диффузионная теория еще находится в состоянии развития, экспериментально идентифицировать эти группы еще не удалось. Кроме того, будет обсуждено влияние различных эффектов на протекание процесса диффузии при высоком уровне концентрации примеси и взаимодействии примесных атомов.

5.6.1 Процесс диффузии в собственный кремний при низкой концентрации примеси

В табл. 5.3 приведены собственные коэффициенты диффузии для бора, фосфора, мышьяка и сурьмы в виде константы диффузии D_0 и энергии активации E [21]. Выражение (5.18) определяет температурную зависимость коэффициента диффузии.

Таблица 5.3. Собственные коэффициенты диффузии элементов В, Р, As и Sb

	Размерность	Бор	Фосфор	Мышьяк ¹⁾			Сурьма
				ХИ	ПЗ	ИК	
D_0	$\text{см}^2/\text{с}$	$(D_i^+)_{\text{В}}$	$(D_i^*)_{\text{Р}}$		$(D_i^-)_{\text{As}}$		$(D_i^+)_{\text{Sb}}$
E	эВ	0,76	3,85	24	22,9	60	0,214
		3,46	3,66	4,08	4,1	4,2	3,65

¹⁾ ХИ — результаты, полученные при диффузии из химического источника, ПЗ — результаты в случае предварительной загонки ^{75}As ионной имплантацией с низкой концентрацией примеси в имплантированных слоях [10], ИК — результаты экспериментов по изоконцентрационной диффузии [35].

В соответствии с вакансионной моделью, учитывающей многозарядное состояние вакансий, собственный коэффициент диффузии бора в основном определяется взаимодействием бора с вакансией донорного типа V^+ и обозначается как $(D_i^+)_{\text{В}}$. Для фосфора собственный коэффициент диффузии определяется взаимодействием примесных атомов с нейтральными вакансиями V^* и обозначается как $(D_i^*)_{\text{Р}}$. Для мышьяка в табл. 5.3 приве-

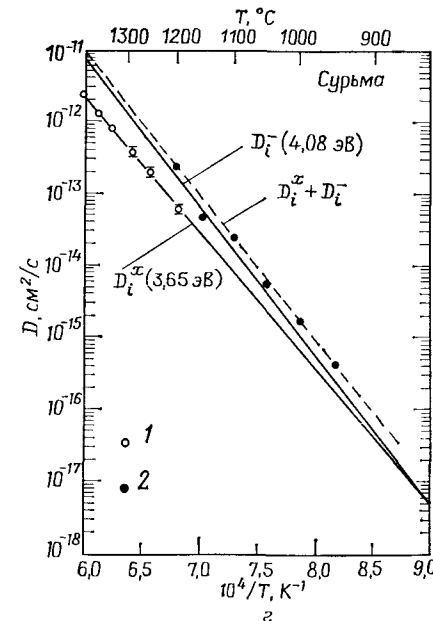
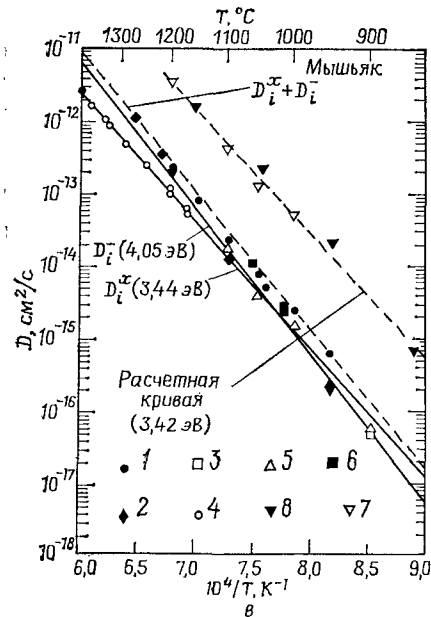
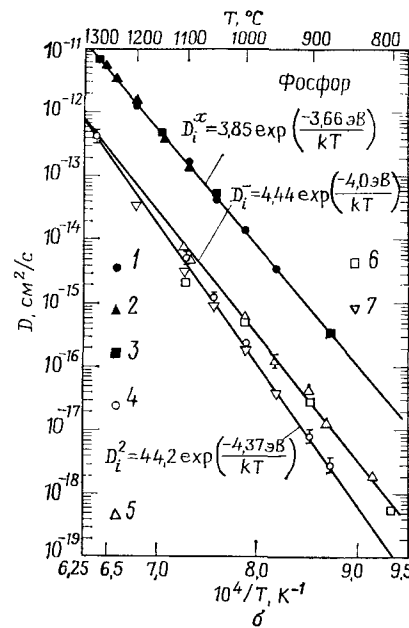
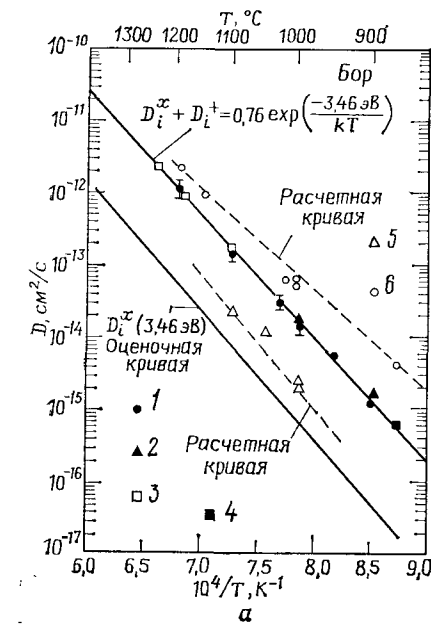


Рис. 5.10. Зависимость собственного коэффициента диффузии от температуры. а — бор: 1, 2, 3, 4 — данные по диффузии в собственном кремнии; 5 — данные по диффузии в кремнии с проводимостью n -типа, легированном до уровня $1.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 6 — данные по диффузии в кремнии с проводимостью p -типа, легированном до уровня $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; б — фосфор: 1, 2, 3 — данные по диффузии в собственном кремнии; 4, 5, 6 — данные по диффузии при высокой концентрации фосфора; 7 — данные по диффузии в примесном кремнии; 8 — данные по диффузии в примесном кремнии; в — мышьяк: 1, 2, 3, 4, 5, 6 — данные по диффузии в собственном кремнии; 7, 8 — данные по диффузии в примесном кремнии; г — сурьма: 1 — данные по диффузии в собственном кремнии; 2 — данные по диффузии в примесном кремнии [21].

дены три набора величин D_0 и E . Так как каждый набор данных представляет величины, полученные при разных экспериментальных условиях, и все они лежат в пределах разброса результатов измерений, мы не отдали предпочтение какому-либо из них. Величины D_i в табл. 5.3 соответствуют коэффициентам диффузии в примесном кремнии: $(D_i)_B$ для бора, $(D_i)_P$ для фосфора и т. д.

На рис. 5.10, а—г представлены зависимости коэффициентов диффузии бора, фосфора, мышьяка и сурьмы от температуры. Более детальное описание экспериментальных данных, на основе которых построены некоторые представленные на рис. 5.10 зависимости, содержится в работе [21].

5.6.2. Влияние электрического поля

Когда примесные атомы ионизированы при температуре диффузии, между ними и образующимися электронами и дырками возникает локальное электрическое поле. Градиент концентрации таких ионизированных атомов примеси (доноров или акцепторов) создает внутреннее электрическое поле, которое повышает коэффициент диффузии ионизированных примесных атомов. Это внутреннее электрическое поле связано с электрическим потенциалом $\phi(x)$ следующим образом:

$$E_x = -\frac{\partial}{\partial x} \phi(x, t). \quad (5.48)$$

Для донорной примеси электрический потенциал $\phi(x, t)$ можно записать в виде

$$\phi(x, t) = (E_C - E_F)/q, \quad (5.49)$$

где E_C — энергия края зоны проводимости, а E_F — уровень Ферми. Предполагая равенство между числом ионизированных доноров и электронов, обусловленное электрической нейтральностью полупроводника, а также считая, что все доноры ионизированы, имеем $np = n_i^2$ и $N_D \approx n$. Тогда

$$E_x = \frac{kT}{q} \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{N_D}{n_i} \right). \quad (5.50)$$

Диффузионный поток в электрическом поле можно записать в виде

$$I = -qD(\partial N_D / \partial x) - qZD(q/kT) N_D E_x, \quad (5.51)$$

где Z — заряд донорных атомов. Для однократно ионизированного донорного атома $Z=1$. Теперь, подставляя уравнение (5.50) в уравнение (5.51) и заменяя дифференциал $\partial/\partial x$ на

$(\partial/\partial N_D)(\partial N_D/\partial x)$, получим уравнение (5.51) в виде

$$J = -qDh(\partial N_D/\partial x),$$

$$h \equiv 1 + ZN_D \frac{\partial}{\partial N_D} \ln \frac{N_D}{n_i}, \quad (5.52)$$

где h — коэффициент ускорения диффузии при наличии электрического поля. Можно показать, что

$$h = 1 + \frac{N_D}{2n_i} \frac{1}{[(N_D/2n_i)^2 + 1]^{1/2}}. \quad (5.53)$$

В случае когда $N_D/2n_i \gg 1$, h равно 2. Это означает, что максимальное ускорение диффузии, выражающееся в повышении коэффициента диффузии при влиянии электрического поля, составляет 2. Для диффузии акцепторной примеси при наличии электрического поля N_D в уравнении (5.53) должно быть заменено на N_A .

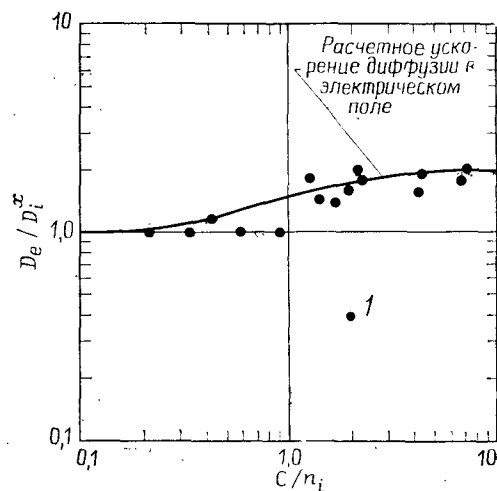


Рис. 5.11. Диффузия фосфора в кремнии, ускоренная электрическим полем при температуре 900 °C.

1 — экспериментальные данные по диффузии фосфора в кремнии в температурном диапазоне 875—900 °C [21].

Для диффузии фосфора при температуре ниже 900 °C, когда процесс диффузии определяется нейтральными вакансиями V^x , также наблюдалось увеличение коэффициента диффузии за счет электрического поля, а измеренное отношение D_e/D_i^x имеет сходство с h , рассчитанным по уравнению (5.53). Ускорение диффузии в электрическом поле при диффузии фосфора показано на рис. 5.11.

5.6.3. Влияние высокого уровня концентрации примеси на коэффициент диффузии

В настоящем разделе кратко рассматриваются особенности протекания процессов диффузии мышьяка, бора и фосфора при высоком уровне их концентрации, т. е. когда поверхностная концентрация выше n_i . Приводятся выражения для коэффициентов диффузии, которые получены из диффузионной модели, учитывающей взаимодействие атомов примеси с точечными дефектами. При рассмотрении диффузии мышьяка в условиях высокой концентрации примеси мы обсудим модель, учитывающую формирование кластеров примесных атомов. Эта модель позволяет ответить на вопрос, почему только часть продиффундировавших атомов мышьяка электрически активна при комнатной температуре. Аналогичные результаты наблюдаются для диффузионных слоев бора при высоком уровне концентрации примеси. Также приводятся результаты, связанные с построением теоретической модели диффузии фосфора.

Мышьяк. В соответствии с моделью взаимодействия примеси с точечными дефектами с различной степенью ионизации последних коэффициент диффузии мышьяка может быть записан в следующем виде [21]:

$$D_{As} = (2n/n_i)(D_i)_{As}. \quad (5.54)$$

Уравнение (5.54) аналогично уравнению (5.28), а коэффициент 2 учитывает влияние электрического поля. Аналогичное выражение, принимающее во внимание взаимодействие заряженной вакансии с мышьяком, имеет вид [36]

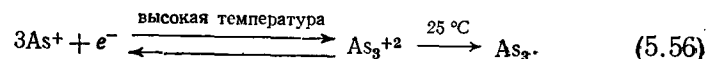
$$D_{As} = \frac{1 + \gamma n/n_i}{1 + \gamma} (D_i)_{As}, \quad (5.55)$$

где $\gamma \approx 100$ при диффузии донорной примеси. Таким образом, значение коэффициента D_{As} , полученное согласно уравнению (5.54), почти в два раза превышает значение того же коэффициента из уравнения (5.55).

Электрическая активность мышьяка в ионно-имплантированных образцах зависит от дозы имплантированных ионов и температуры отжига или диффузии. При дозе ионно-имплантированных атомов мышьяка ниже $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² и температуре диффузии выше 1000 °C почти все атомы мышьяка ионизированы и вносят свой вклад в электрическую активность [10]. Однако в тех случаях, когда температура диффузии ниже 1000 °C, а доза имплантированных атомов мышьяка выше 10^{16} см⁻², концентрация ионизированных атомов мышьяка составляет лишь часть общего количества атомов, а при снижении температуры диф-

фузии ниже 900 °С доля ионизированных атомов еще более уменьшается.

Разница между числом ионизированных и общим числом атомов мышьяка может быть объяснена с помощью кластерной модели атомов мышьяка в кремнии. Согласно этой модели, атомы мышьяка в тех случаях, когда их концентрация превышает 10^{20} см^{-3} , образуют частично активные кластеры. В соответствии с наиболее современной моделью кластер состоит из трех атомов мышьяка и одного электрона, которые электрически активны при температуре диффузии (или отжига) и электрически нейтральны при комнатной температуре [37]. Эту модель можно выразить в следующем виде:



Применив закон действия масс для высокотемпературной области, константу равновесия можно записать как

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{As}_3^{+2}]}{[\text{As}^+]^3 n}, \quad (5.57)$$

а концентрацию носителей при температуре отжига или диффузии как

$$n = [\text{As}^+] + 2[\text{As}_3^{+2}], \quad (5.58)$$

где $[\text{As}^+]$ — концентрация носителей, обусловленная отдельными атомами мышьяка, а $2[\text{As}_3^{+2}]$ — концентрация носителей, связанная с кластерами $[\text{As}_3^{+2}]$ при высокой температуре. При комнатной температуре кластер $[\text{As}_3^{+2}]$ электрически нейтрален и концентрация носителей составляет $[\text{As}^+] = C$. Таким образом, общее число атомов мышьяка может быть выражено в виде суммы отдельных атомов мышьяка $[\text{As}^+]$ и атомов мышьяка, входящих в кластеры, с учетом того, что на один кластер приходится три атома мышьяка:

$$C = [\text{As}^+] + 3[\text{As}_3^{+2}] = C + K_{\text{eq}} C^4 / (1 - 2K_{\text{eq}} C^3). \quad (5.59)$$

Второй член в правой части уравнения (5.59) может быть получен из уравнений (5.57) и (5.58). Положив

$$1 - 2K_{\text{eq}} C^3 = 0,$$

определяют максимальную величину концентрации электрически активного мышьяка:

$$C_{\text{макс}} = (2K_{\text{eq}})^{-1/3} = 1,584 \cdot 10^{23} \exp\left(-\frac{0,687}{kT}\right). \quad (5.60)$$

Была получена и более общая модель для формирования кластеров атомов мышьяка. С помощью этой модели рассмат-

ривают взаимодействие m атомов мышьяка с k электронами [38] и анализируют все возможные ситуации. Выводы подтверждают рассмотренную ранее модель, которая описывается уравнением (5.56), когда три атома мышьяка и один электрон образуют кластер при высоком уровне концентрации мышьяка. Согласно [38], выражение для $C_{\text{макс}}$ можно записать в виде

$$C_{\text{макс}} = 1,896 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{0,453}{kT}\right). \quad (5.61)$$

Уравнения (5.60) и (5.61) приводят к сравнимым результатам при температуре выше 900 °С, однако при более низкой тем-

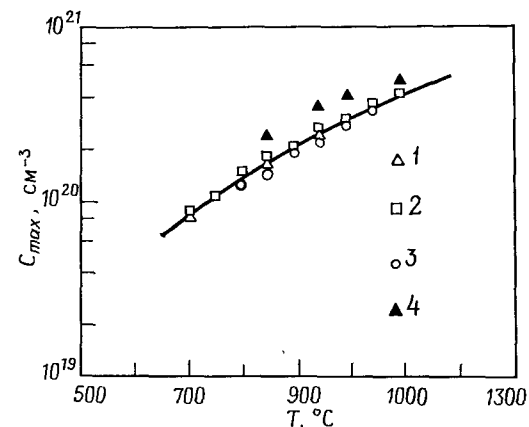


Рис. 5.12. Температурная зависимость максимальной концентрации носителей заряда при легировании кремния мышьяком.

1, 2, 3, 4 — экспериментальные данные. Кривая соответствует уравнению (5.61) [38].

пературе уравнение (5.61) дает лучшее соотношение с экспериментальными данными.

На рис. 5.12 приведена зависимость максимальной концентрации носителей $C_{\text{макс}}$ от температуры отжига или диффузии при высоком уровне концентрации атомов мышьяка. Как можно видеть, экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретической моделью.

При температуре ниже 1000 °С коэффициент диффузии кластеров мышьяка очень мал. При более высокой температуре эти кластеры распадаются и диффундируют в виде отдельных атомов. Для низких температур (< 1000 °С) уравнения (5.54) и (5.55) определяют коэффициент диффузии для той части атомов мышьяка, которая не участвовала в формировании кластеров.

Бор. При рассмотрении экспериментальных профилей распределения после диффузии бора на основе механизма, учитывающего взаимодействие в различной степени ионизированных точечных дефектов и примесных атомов, коэффициент диффузии в условиях высокой концентрации примеси может быть записан, согласно уравнению (5.31), для D^{+r} ($r=1$) следующим образом:

$$D_B = (D_i^+)_{\text{в}} \frac{p}{n_i}. \quad (5.62)$$

Когда концентрация ионно-имплантированного бора превышает 10^{20} см^{-3} , концентрация электрически активного бора

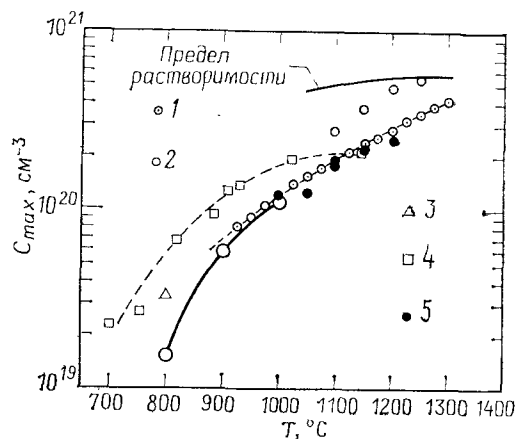


Рис. 5.13. Зависимость максимальной концентрации носителей заряда при легировании кремния бором от температуры.

1 — данные, полученные растровой электронной микроскопией; 2 — данные, полученные с помощью ядерных реакций; 3, 4, 5 — данные электрических измерений [39].

меньше общего числа атомов бора в области высокой концентрации [39], как и для случая мышьяка. Коэффициент диффузии бора в области с высокой концентрацией существенно уменьшается и становится почти равным нулю. Максимальные величины концентрации электрически активного бора были получены экспериментально, однако физическая модель для диффузии бора при высоком уровне концентрации пока не разработана. Температурная зависимость максимальной концентрации электрически активного бора, полученная экспериментальным путем, представлена на рис. 5.13 [39].

Фосфор. Фосфор используется не только для формирования эмиттерных и базовых областей биполярных транзисторов, но и для геттерирования быстродиффундирующих примесей, таких, как Си и Au. Эти примеси, высаживаясь на дефектах кристал-

лической структуры, приводят к возрастанию токов утечки обратно смещенных $p-n$ -переходов. Поэтому фосфор незаменим в технологии СБИС. Однако $n-p-n$ -транзисторы с эмиттерами, полученными диффузией мышьяка, имеют более высокий коэффициент усиления при низких уровнях тока и лучшую воспроизводимость ширины базовой области по сравнению с транзисторами, эмиттеры которых получены диффузией фосфора. По-

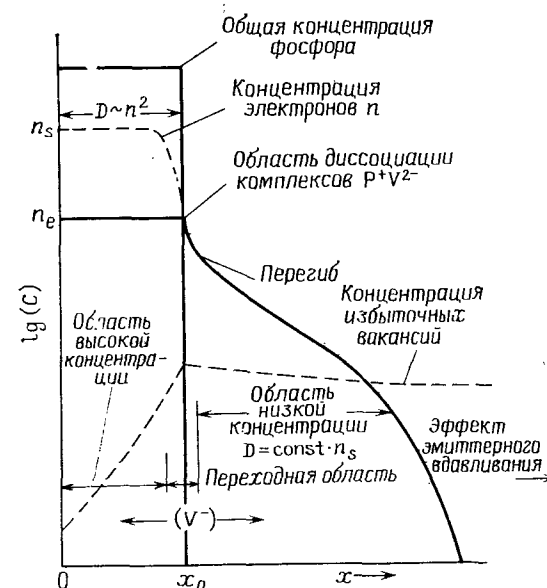


Рис. 5.14. Модель диффузии фосфора в кремнии [21].

этому в технологии СБИС применение фосфора в качестве активного легирующего элемента в мелких $p-n$ -переходах с малыми линейными размерами в низкотемпературных процессах ограничено использованием его для легирования базовых областей $p-n-p$ -транзисторов и для формирования геттера. Для создания областей истока и стока n -канальных МОП-транзисторов наиболее часто используют мышьяк.

Рассмотрим теоретическую модель диффузии фосфора. Характерный диффузионный профиль легирования фосфором можно разделить на три области (рис. 5.14): область высокой концентрации, переходную область, называемую также «областью перегиба диффузионного профиля», и область низкой концентрации.

В области высокой концентрации часть ионов фосфора (P^+), объединяясь с вакансиями V^{2-} , формирует комплексы $(PV)^-$.

Концентрация комплексов $(PV)^-$ пропорциональна n_s^3 , где n_s — поверхностная концентрация электронов или максимальная концентрация имплантированной примеси для гауссова профиля распределения. Величина n_s должна определяться экспериментально. Коэффициент диффузии фосфора D_p в этой области пропорционален n^2 , где n — концентрация электронов, и определяется следующим выражением:

$$D_p = [D_i^x + D_i^{2-} (n/n_i)^2], \quad (5.63)$$

где

$$D_i^x = 3,85 \exp(-3,66/kT), \quad (5.64)$$

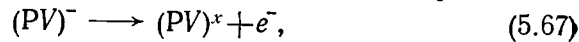
и

$$D_i^{2-} = 44,2 \exp(-4,37/kT). \quad (5.65)$$

Вблизи переходной области концентрация электронов снижается, и когда уровень Ферми достигает величины $E_c = 0,11$ эВ (E_c — энергетический уровень края зоны проводимости), начинается быстрый распад комплексов $(PV)^-$. Концентрация электронов в этой переходной области составляет

$$n_e = 4,65 \cdot 10^{21} \exp(0,39/kT). \quad (5.66)$$

Диссоциация комплексов $(PV)^-$ приводит к возрастанию концентрации вакансий в области низкой концентрации. Процесс диссоциации можно представить следующим образом:



и



Стрелки у символа (V^-) на рис. 5.14 означают, что при $n = n_e$ избыточные вакансии диффундируют в обе стороны от положения $x = x_0$. Коэффициент диффузии в области низкой концентрации возрастает с увеличением V^- и определяется следующим выражением:

$$D_{\text{вк}} = D_i^x + D_i^- \frac{n_s^3}{n_e^2 n_i} [1 + \exp(0,3 \text{ эВ}/kT)], \quad (5.69)$$

где

$$D_i^- = 4,44 \exp(-4 \text{ эВ}/kT). \quad (5.70)$$

Выражение для общей концентрации фосфора и концентрации электрически активного фосфора в диапазоне температур 900—1050 °C записывается в виде

$$C_T = n + 2,4 \cdot 10^{-41} n^3. \quad (5.71)$$

Эффект эмиттерного выдавливания. В n - p - n -транзисторах с узкой базовой областью при формировании эмиттера путем

диффузии фосфора базовая область под эмиттером углубляется на 0,2—0,6 мкм. Это явление называют *эффектом эмиттерного выдавливания*. Со времени открытия этого эффекта было предложено немало физических механизмов, объясняющих его происхождение. Однако адекватное объяснение эффекта эмиттерного выдавливания удалось получить лишь при рассмотрении явления сужения ширины запрещенной зоны совместно с моделью диффузии фосфора (рис. 5.14). Основные положения этой теории изложены ниже, однако вывод уравнений мы не приводим.

Диссоциация комплексов $P+V^{2-}$ в переходной области диффузионного профиля распределения концентрации фосфора (рис. 5.14) служит основным механизмом, ускоряющим диффузию фосфора в области с низкой концентрацией. За счет диссоциации комплексов $P+V^{2-}$ повышается и коэффициент диффузии бора под эмиттерной областью во внутренней области базы. Однако при концентрации фосфора выше $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ разница между размерами атомов кремния и фосфора вызывает деформацию решетки (так называемую *деформацию несоответствия*) и снижает концентрацию комплексов $P+V^{2-}$. Такое уменьшение концентрации связано с эффектом сужения ширины запрещенной зоны [40] и диссоциации комплексов $P+V^{2-}$ позволяет объяснить эффект эмиттерного выдавливания при хорошем совпадении теоретических расчетов с экспериментальными результатами. Зависимость глубины эмиттерного выдавливания от поверхностной концентрации фосфора представлена на рис. 5.15. Основанное на механизме диссоциации комплексов $P+V^{2-}$ увеличение глубины внутренней области базы (выдавливание части базовой области, расположенной под областью эмиттера) монотонно зависит от поверхностной концентрации фосфора согласно следующему уравнению:

$$\delta(t) = W_0 [(1 + 2D_{\text{лн}}^{Bt}/W_0^2)^{1/2} - (1 + 2D_i^{Bt}/W_0^2)^{1/2}]. \quad (5.72)$$

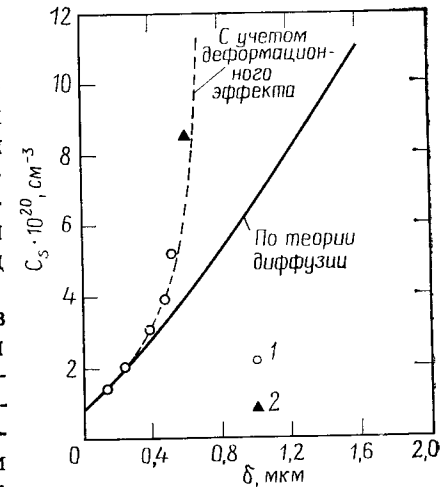


Рис. 5.15. Зависимость глубины выдавливания внутренней части области базы от общей поверхностной концентрации фосфора.

1 — измерения положения p - n -перехода; 2 — измерения методом МСВИ при диффузии фосфора из POCl_3 при температуре 1000 °C в течение 60 мин. Первоначальный суммарный уровень легирования базовой области $Q_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $C_{p0} = 1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [21].

Здесь $\delta(t)$ — разность по глубине между внутренней и внешней областями базы, W_0 — величина, связанная с суммарным легированием базовой области с гауссовым профилем распределения примеси перед диффузией эмиттера:

$$W_0 = 0,4 (Q_0/C_{p0}), \quad (5.73)$$

а D_{in}^B — коэффициент диффузии во внутренней области базы, который, как предполагают, увеличивается от своего собственного значения в той же пропорции, что и коэффициенты диффузии в области с низкой концентрацией фосфора:

$$D_{in}^B = (D_i)_B \frac{(D_i^x)_P + (D^-)_P}{(D_i^x)_P}. \quad (5.74)$$

D_i^B тождественно равен собственному коэффициенту диффузии бора $(D_i)_B$, Q_0 — суммарное легирование базовой области и C_{p0} — максимальная концентрация легирующей примеси в базовой области перед диффузией фосфора. Однако уменьшение концентрации комплексов, обусловленное эффектом сужения ширины запрещенной зоны, которое вызвано деформацией кристаллической решетки, ограничивает максимальную глубину $\delta(t)$. Согласно экспериментальным результатам, максимальная глубина выдавливания базовой области под эмиттером составляет $\sim 0,6$ мкм при температуре диффузии фосфора в эмиттерную область 1000°C (рис. 5.15).

Поскольку при диффузии фосфора в области с низкой концентрацией примеси коэффициент диффузии $(D^-)_P$ в уравнении (5.74) пропорционален $(n_s/n_e)^3$, можно оценить деформацию кристаллической решетки, исходя из эффекта сужения ширины запрещенной зоны по коэффициенту диффузии бора D_{in} . Влияние сужения ширины запрещенной зоны на коэффициент диффузии учитывается в уравнении (5.74) [40], где

$$(D^-)_P \equiv (D^-)_s = D_i^- \frac{n_s^3}{n_e^2} \frac{1}{n_i} \left(1 + \exp \frac{0,3 \text{ эВ}}{kT} \right) \exp \left(-\frac{3\Delta E_g}{kT} \right). \quad (5.75)$$

Здесь $(D^-)_s$ представляет эффект деформации кристаллической решетки, а D_i^- определяет уравнение (5.70).

5.6.4. Аналитические выражения для диффузии мышьяка

Хотя концентрационную зависимость коэффициентов диффузии мышьяка можно определить путем численного анализа экспериментальных профилей распределения примеси после диффузии, в некоторых случаях аналитические выражения хорошо соответствуют экспериментальным данным. Эти выражения представляют собой полезные упрощения для оценки небольших

технологических изменений, что позволяет не прибегать к сложной процедуре численного анализа на ЭВМ. Для аналитического представления диффузионных профилей ионно-имплантированных атомов As можно воспользоваться ортогональными полиномами Чебышева [10]. Следующие уравнения описывают диффузионный профиль мышьяка:

$$\frac{C}{C_s} = 1 - 0,87Y - 0,45Y^2, \quad (5.76)$$

$$Y = x [8 (C_s/n_i) (D_i)_{As} t]^{-1/2}. \quad (5.77)$$

Исходя из этих уравнений, можно получить выражения для x_j , R_s , C_s и Q_T :

$$x_j = 2 [(Q_T/n_i) (D_i)_{As} t]^{1/3}, \quad (5.78)$$

$$R_s = \frac{1,76 \cdot 10^{10}}{Q_T^{2/3}} \left(\frac{n_i}{(D_i)_{As} t} \right)^{1/3}, \quad (5.79)$$

$$C_s = 0,91 (Q_T^2 n_i / (D_i)_{As} t)^{1/3}, \quad (5.80)$$

$$Q_T = 0,55 C_s x_j, \quad (5.81)$$

где x_j — положение p — n -перехода при концентрации, равной $0,01 C_s$, Q_T (см⁻²) — доза имплантированных ионов, $(D_i)_{As}$ (см²/с) — собственный коэффициент диффузии мышьяка, R_s (Ом/□) — поверхностное сопротивление, а C_s (см⁻³) — поверхностная концентрация. Для того чтобы рассчитать R_s и Q_T , мы произвольно приняли $0,01 C_s$ за положение x_j . Так как профиль распределения мышьяка характеризуется большим градиентом концентрации при значении концентрации ниже $0,1 C_s$, то, положив глубину p — n -перехода на уровне $0,01 C_s$, мы не внесем большой ошибки в оценочные значения поверхностного сопротивления R_s и дозы имплантированной примеси Q_T .

Уравнение (5.78) дает только примерное положение p — n -перехода, в то время как более точные результаты можно получить методами косого шлифа и окрашивания перехода. Во всяком случае, глубина зависит от уровня концентрации примеси в том месте, где сформирован p — n -переход.

По экспериментальным данным для подложек с ориентацией (100) построены кривые, описывающие диффузионный профиль распределения концентрации мышьяка из слоев, имплантированных в произвольном эквивалентном направлении при энергии ионов 100 кэВ [41]. Такие кривые построены для доз имплантированной примеси в диапазоне от $1,2 \cdot 10^{15}$ до $2,4 \cdot 10^{16}$ см⁻² и области температур диффузии 925 — 1000°C . Выражение для x_j совпадает с уравнением (5.78), а выражение для поверхностной концентрации записывается как

$$C_s = 0,86 Q_T^{2/3} (n_i / D_i t)^{1/3}. \quad (5.82)$$

Полагая, что подвижность носителей пропорциональна $C^{-1/3}$, выражение для R_s записывается в виде

$$R_s = 1/(K_\mu q Q_T^{2/3} x_j^{1/3}), \quad (5.83)$$

где K_μ — константа, пропорциональная подвижности и равная $2,82 \cdot 10^8$ см/В·с, а Q_T — общая доза имплантированных ионов мышьяка. Уравнения (5.82) и (5.83) расширяют температурный диапазон отжига имплантированных слоев As до 925 °С. В тех случаях, когда рассчитанное из уравнений (5.80) или (5.82) значение C_s превышает величину, полученную из уравнения (5.61), возникает необходимость учета процесса формирования кластеров атомов мышьяка, а приближения, полученные в этом разделе, будут ошибочными.

5.7. ДИФфуЗИЯ В SiO₂

Технология кремниевых планарных приборов и СБИС основана на термическом окисле кремния, который является маской, предотвращающей диффузию примесных атомов в кремний. В связи с этим очень важно иметь представление о процессах диффузии в SiO₂. Коэффициенты диффузии примесей в SiO₂ были рассчитаны по результатам измерений легирования кремния через пленки окисла с использованием закона диффузии Фика при соответствующих начальных и граничных условиях. Предполагается, что распределение примеси на границе раздела фаз Si—SiO₂ находится в состоянии равновесия, а отношение концентраций определяется коэффициентом сегрегации (см. гл. 4). Как коэффициент диффузии, так и коэффициент сегрегации неизвестны. Коэффициент диффузии рассчитывают, а коэффициент сегрегации либо полагают равным некоторой величине, либо выводят из уравнений.

Поскольку элементы III и V групп периодической системы способствуют стеклообразованию в решетке SiO₂, они приводят к снижению температуры плавления окисной пленки. Коэффициенты диффузии этих элементов в большой степени зависят от их концентрации. Например, концентрация фосфора на уровне 3—6% приводит к образованию вязких пленок SiO₂, которые начинают растекаться при температуре 800—900 °С. (Поэтому фосфор используется для планаризации поверхности структур СБИС — этот вопрос обсуждался в гл. 3.) Однако за границей жидкой фазы концентрация фосфора становится настолько низкой, что ни о каком процессе диффузии не может идти и речи. При использовании в качестве источника диффузии P₂O₅ на поверхности термического окисла, который применяется как маскирующее покрытие при диффузии фосфора, образуется слой с высокой концентрацией примеси. Этот слой может рассматри-

ваться как жидкий, и процесс диффузии в SiO₂ происходит из границы раздела жидкой и твердой фаз.

При диффузии фосфора в SiO₂ из легированного источника в окисле процессы внешней диффузии из легированной области окисла в окружающую его нелегированную область и внутренней диффузии из легированной области в лежащую под ней нелегированную область окисла описываются двумя разными коэффициентами диффузии [42]. Коэффициент диффузии в глубь окисла вблизи границы раздела фаз окисла и кремния зависит от мольного процента (концентрации) фосфора в легированном окисле. Хотя профиль распределения концентрации при диффузии в глубь окисла может находиться в хорошем соответствии с дополнительной функцией ошибок, коэффициент диффузии в этом случае зависит от концентрации фосфора в окисле. Кроме того, коэффициент диффузии зависит от структуры окисла: коэффициент диффузии в окисле, полученном во влажной атмосфере, почти в два раза превышает коэффициент диффузии в окисле, полученном в сухом кислороде [42]. Как предполагается, совпадение измеренного профиля распределения концентрации с дополнительной функцией ошибок [уравнение (5.8)] при зависящем от концентрации коэффициенте диффузии связано с погрешностями в определении диффузионного профиля.

Коэффициент внешней диффузии на границе раздела легированного и нелегированного окисла гораздо больше по сравнению с коэффициентом диффузии в глубь окисла. При концентрации фосфора ниже 0,5 мол. % P₂O₅ в SiO₂ коэффициент диффузии не зависит от концентрации фосфора. Процесс внешней диффузии, который может быть описан следующим коэффициентом диффузии:

$$D_j = 7,23 \exp(-4,44/kT), \quad (5.84)$$

не приводит к нарушению маскирующих свойств окисла. Процесс диффузии, вызывающий нарушение маскирующих свойств окисла, происходит при значительно меньших коэффициентах диффузии и зависит от концентрации фосфора и свойств окисла. Влага оказывает значительное влияние на маскирующие свойства SiO₂, предотвращая диффузию фосфора.

Аналогичная концентрационная зависимость наблюдалась при диффузии бора в SiO₂ [43]. Как правило, в диапазоне температур, используемых в технологии формирования СБИС, коэффициенты диффузии элементов основных легирующих примесей (B, As, P и Sb) в тех случаях, когда их концентрация ниже 1 ат. %, очень низки¹⁾. Такие элементы, как H₂, He, OH, Na, O₂

¹⁾ Более подробно о процессах взаимодействия в системе Si—O—P и Si—O—B см. книгу [2] из списка дополнительной литературы к предисловию редактора перевода. — Прим. ред.

Таблица 5.4. Коэффициенты диффузии в SiO₂

Элемент	Литературный источник	D_0 , см ² /с	E , эВ	D (при 900°С), см ² /с	C_s^1 см ⁻³	Источник примеси и среда
Бор	44	$7,23 \cdot 10^{-6}$	2,38	$4,4 \cdot 10^{-16}$	10^{19} — $2 \cdot 10^{20}$	B ₂ O ₃ в виде паров; O ₂ +N ₂
	44	$1,23 \cdot 10^{-4}$	3,39	$3,4 \cdot 10^{-19}$	$6 \cdot 10^{18}$	B ₂ O ₃ в виде паров; Ag
	44	$3,16 \cdot 10^{-4}$	3,53	$2,2 \cdot 10^{-19}$	Ниже $3 \cdot 10^{20}$	Боросиликат
Галлий	44	$1,04 \cdot 10^5$	4,17	$1,3 \cdot 10^{-18}$...	Ga ₂ O ₃ в виде паров; H ₂ +N ₂ +H ₂ O
Фосфор	44	$5,73 \cdot 10^{-5}$	2,30	$7,7 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{20}$ — 10^{21}	P ₂ O ₅ в виде паров; N ₂
	42	$1,86 \cdot 10^{-1}$	4,03	$9,3 \cdot 10^{-19}$	$8 \cdot 10^{17}$ — $8 \cdot 10^{19}$	Фосфоросиликат; N ₂
Мышьяк	45	67,25	4,7	$4,5 \cdot 10^{-19}$	$< 5 \cdot 10^{20}$	Ионная имплантация; N ₂
	45	$3,7 \cdot 10^{-2}$	3,7	$4,8 \cdot 10^{-18}$	$< 5 \cdot 10^{20}$	Ионная имплантация; O ₂
Сурьма	44	$1,31 \cdot 10^{16}$	8,75	$3,6 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{19}$	Sb ₂ O ₅ в виде паров; O ₂ +N ₂
Водород (H ₂)		$5,65 \cdot 10^{-4}$	0,446	$7 \cdot 10^{-6}$		
Гелий		$3 \cdot 10^{-4}$	0,24	$2,8 \cdot 10^{-5}$		
Вода		10^{-6}	0,79	$4 \cdot 10^{-10}$		
Кислород		$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,16	$2,8 \cdot 10^{-9}$		
Золото		$8,2 \cdot 10^{-10}$	0,8	$3 \cdot 10^{-13}$		
Золото		$1,52 \cdot 10^{-7}$	2,14	10^{-16}		
Платина		$1,2 \cdot 10^{-13}$	0,75	$7,2 \cdot 10^{-17}$		
Натрий		6,9	1,3	$1,8 \cdot 10^{-15}$		

¹⁾ C_s — поверхностная концентрация примеси в кремнии после диффузии из определенного источника в данной атмосфере в отсутствие окисного барьера.

и Ga, представляют собой быстрые диффузаны в SiO₂. При температуре 900°С коэффициенты диффузии этих элементов превышают 10^{-13} см²/с. В табл. 5.4 приведены коэффициенты диффузии некоторых элементов, используемых в технологии формирования СБИС [44]. Эти величины соответствуют вычисленным значениям коэффициентов диффузии при заданных условиях диффузионного процесса. Приведенные в таблице коэффициенты диффузии для температуры 900°С, рассчитанные по D_0 и E с использованием уравнения (5.18), содержат погрешности. Величины коэффициентов диффузии мышьяка в SiO₂ рассчита-

ны из экспериментально определенных профилей распределения мышьяка в SiO₂, а не путем измерения диффузии в кремнии [45]. Большинство значений коэффициентов диффузии в SiO₂, полученных расчетным путем, являются довольно точными.

5.8. БЫСТРОДИФФУНДИРУЮЩИЕ ПРИМЕСИ В КРЕМНИИ

Элементы I и VIII групп периодической системы являются быстро диффундирующими примесями в кремнии. Они образуют глубокие уровни в запрещенной зоне и захватывают на этих уровнях носители заряда, приводя тем самым к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда и к увеличению токов утечки обратно смещенных p — n -переходов. В то же время золото и платина используются, например, для снижения времени срабатывания переключающих транзисторов. Процесс диффузии быстро диффундирующих примесей происходит в основном по межузельному механизму, который видоизменяется в соответствии с экспериментальными результатами. На распределение и скорость диффузии этих элементов влияет много различных факторов. К ним относятся плотность дислокаций, процессы преципитации и образования кластеров этих элементов вблизи дислокаций и точечных дефектов, скорость охлаждения, наличие областей с высокой концентрацией таких легирующих элементов, как бор и фосфор, а также термическая предыстория монокристаллических кремниевых подложек. Практически невозможно измерить коэффициенты диффузии этих элементов при любой их концентрации. Одной из причин этого является, например, то, что распределение золота по глубине кремниевой подложки имеет U-образную форму, обладая высоким уровнем концентрации вблизи верхней и нижней поверхностей кремниевой подложки и почти однородным уровнем распределения с низкой концентрацией в середине подложки.

В табл. 5.5 указаны коэффициенты диффузии, энергия активации диффузии, предельная растворимость и коэффициенты перераспределения при температуре плавления для быстро диффундирующих примесей в кремнии [46]. Кроме того, приведены коэффициенты диффузии водорода и кислорода и последние данные по Pt, Сг и Со.

5.9. ДИФфуЗИЯ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Пленки поликристаллического кремния в технологии СБИС используются для двух основных целей: 1) для формирования поликремниевых затворов в самосовмещенных структурах и

Таблица 5.5. Коэффициент диффузии, энергия активации, предел растворимости и коэффициенты перераспределения при температуре плавления для быстродиффундирующих примесей в кремнии

Элемент	Литературный источник	Коэффициент диффузии D_0 , см ² /с	Энергия активации E , эВ	Предел растворимости, см ⁻³	Коэффициент перераспределения
Li (25—1350 °C)	46	$2,3 \cdot 10^{-3}$ — $9,4 \cdot 10^{-4}$	0,63— 0,78	Максимум $7 \cdot 10^{19}$ (1200 °C)	10^{-2}
Na (800—1100 °C)	46	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,76	10^{18} — $9 \cdot 10^{18}$ (600—1200 °C)	
K (800—1100 °C)	46	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,76	$9 \cdot 10^{17}$ — $7 \cdot 10^{18}$ (600—1200 °C)	
(Cu) (800—1100 °C)	46	$4 \cdot 10^{-2}$	1,0	$5 \cdot 10^{15}$ — $3 \cdot 10^{18}$ (600—1300 °C)	$4 \cdot 10^{-4}$
(Cu) _i (300—700 °C)	46	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,43		
Ag (1100—1350 °C)	46	$2 \cdot 10^{-3}$	1,6	$6,5 \cdot 10^{15}$ — $2 \cdot 10^{17}$ (1200—1350 °C)	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Au (800—1200 °C)	46	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,12	$5 \cdot 10^{14}$ — $5 \cdot 10^{16}$ (900—1300 °C)	$2,5 \cdot 10^{-5}$
(Au) _i (Au) _s (700—1300 °C)		$2,4 \cdot 10^{-4}$ $2,8 \cdot 10^{-3}$	0,39 2,04		
Pt 800—1000 °C	47	$1,5 \cdot 10^{-2}$ — $1,7 \cdot 10^2$	2,22— 2,15	$4 \cdot 10^{16}$ — $5 \cdot 10^{17}$ (800—1000 °C)	
Fe (1100—1250 °C)	46	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,87	10^{13} — $5 \cdot 10^{16}$ (900—1300 °C)	$8 \cdot 10^{-6}$
Ni (450—800 °C)	46	0,1	1,9	$6 \cdot 10^{18}$ (1200—1300 °C)	10^{-4}
Cr (1100—1250 °C)	48	0,01	1,0	$2 \cdot 10^{13}$ — $2,5 \cdot 10^{15}$ (900—1280 °C)	
Co (900—1200 °C)	49	$9,2 \cdot 10^4$	2,8	Максимум $2,5 \cdot 10^{16}$ (1300 °C)	$8 \cdot 10^{-6}$
O ₂ (700—1240 °C)	50	$7 \cdot 10^{-2}$	2,44	$1,5 \cdot 10^{17}$ — $2 \cdot 10^{18}$ (1000—1400 °C)	$5 \cdot 10^{-1}$
H ₂	46	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,48	$2,4 \cdot 10^{21} \exp \frac{-1,86}{kT}$ при давлении 10^5 Па	

2) в качестве межсоединений (проводников) в двуслойных структурах. Для снижения удельного сопротивления поликремния его часто легируют бором, фосфором или мышьяком. В связи с тем что электрод затвора располагается на поверхности очень тонкого окисла (обычно толщина окисла под затвором составляет 25—50 нм), очень важно предотвратить диффузию легирующих атомов из пленки поликремния через окисел под затвором и не вызвать ухудшения его характеристик. Поэтому, чтобы свести к минимуму эту проблему, пленки поликремния осаждают при низких температурах без легирующих элементов. Лишь после того, как определяются области затворов, пленки поликремния подвергаются легированию. Атомы легирующей примеси вводятся посредством диффузии из легированных окисных источников, химических источников или путем ионной имплантации.

Количественно диффузия примесей в пленках поликремния может быть объяснена на основе модели диффузии по границам зерен [51]. Коэффициент диффузии примесных атомов, диффундирующих вдоль межзеренных границ, может почти в 100 раз превышать коэффициент диффузии в решетке монокристалла. Поликристаллическую пленку представляют в виде набора отдельных кристаллитов переменного размера (от менее чем 100 нм до нескольких десятков микрометров), которые разделены межзеренными границами. Экспериментальные результаты показывают, что внутри каждого кристаллита коэффициенты диффузии примесных атомов сравнимы с коэффициентами диффузии, определенными для монокристалла. Так как примесные атомы также диффундируют вдоль границ зерен, коэффициент их диффузии в пленках поликремния сильно зависит от текстуры пленки. На текстуру пленок влияют температура и скорость осаждения пленок поликремния, их толщина и химический состав поверхности подложки, т. е. наличие на поверхности подложки пленок окисла или нитрида кремния.

Хотя в каждом конкретном случае результаты диффузионного процесса предсказать очень трудно, можно выявить некоторые общие закономерности диффузии в поликремнии. Экспериментально определенные профили распределения легирующей примеси в пленках поликремния хорошо описываются теоретическими расчетами на основе дополнительной функции ошибок или гауссова распределения при соответствующих условиях проведения процесса диффузии. Благодаря этому коэффициенты диффузии можно определять по результатам измерения глубины p — n -перехода и поверхностной концентрации примеси согласно формулам (5.8) и (5.12).

Положение p — n -перехода определяется методом химического окрашивания косых шлифов с использованием того же тра-

вящего раствора, что и в случае монокристаллического Si (несколько капель HNO_3 в 100 мл HF), или с использованием раствора хлорплатиновой кислоты, который состоит из 0,5—1 г H_2PtCl_6 в 100 мл HF (49%). Поверхностную концентрацию можно полагать равной измеренной поверхностной концентрации соседних участков монокристаллического кремния, которые одновременно легируются диффузионным путем. Зависимость удельного сопротивления пленок поликремния от концентрации бора была определена эмпирическим путем [52]. Для измерения диффузионного профиля распределения примеси и определения коэффициента диффузии мышьяка использовался метод резерфордовского обратного рассеяния [53].

Таблица 5.6. Значения коэффициента диффузии в пленках поликремния

Элемент	D_0 , см ² /с	E , эВ	D , см ² /с	T , °C	Литературный источник
As	$8,6 \cdot 10^4$	3,9	$2,4 \cdot 10^{-14}$	800	53
As	0,63	3,2	$3,2 \cdot 10^{-14}$	950	55
З	$(1,5-6) \cdot 10^{-8}$	2,4—2,5	$9 \cdot 10^{-14}$	900	56
В			$4 \cdot 10^{-14}$	925	52
Р			$6,9 \cdot 10^{-13}$	1000	51
Р			$7 \cdot 10^{-13}$	1000	51

При температуре подложки выше 800 °C пленки поликремния, осажденные из парогазовых смесей или методом испарения, растут с предпочтительной ориентацией зерен. Ниже этой температуры рост зерен происходит со значительной разориентацией. Толстые поликристаллические пленки имеют столбчатую структуру зерен, столбики которой ориентированы вдоль направления $\langle 110 \rangle$ (текстура). Тонкие пленки, осажденные при низкой температуре, состоят из небольших зерен, ориентированных случайным образом. После термообработки при высокой температуре зерна в тонких пленках разрастаются и ориентируются вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Исследование структуры таких пленок на сколе методом избирательного травления установило наличие межзеренных границ, почти параллельных друг другу и распространяющихся под косым углом к поверхности подложки, т. е. рост зерен осуществляется в направлении, перпендикулярном поверхности подложки.

Исследование электрических свойств поликристаллических пленок, легированных As и P, показывает, что в процессе диффузии происходит сегрегация этих элементов на межзеренных границах. Термообработка таких пленок при температурах 800—900 °C приводит к обратимым изменениям удельного со-

противления [54]. На величину удельного сопротивления поликристаллических пленок, легированных As и P, оказывает влияние захват как носителей заряда (электронов), так и атомов легирующей примеси межзеренными границами. В тех случаях, когда на межзеренных границах происходит захват легирующих атомов (As и P), удельное сопротивление поликристаллических пленок возрастает. Следует заметить, что атомы бора не подвержены явлениям сегрегации на границах зерен.

В табл. 5.6 дано несколько примеров значений коэффициентов диффузии As, В и Р в пленках поликремния, используемых при производстве СБИС. В таблице приведено по два значения коэффициента, чтобы показать зависимость последнего от текстуры поликристаллических пленок и других факторов.

5.10. УСКОРЕНИЕ И ЗАМЕДЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ

Изучение диффузионных процессов осложняется не только наличием дефектов или возникновением эффектов, связанных с высоким уровнем концентрации примеси, но также и другими технологическими факторами. Проведение диффузии в окисляющей среде и горизонтальное ускорение диффузионных процессов за счет повышения коэффициента диффузии могут значительно повлиять на структуру СБИС.

5.10.1. Диффузия в окисляющей среде

Как было установлено, помимо эффектов, связанных с высоким уровнем концентрации легирующей примеси и обусловленных взаимодействием между элементами III и V групп периодической системы, а также сужением ширины запрещенной зоны, некоторые технологические условия проведения процесса могут приводить к ускорению или замедлению диффузии. К таким процессам относится наиболее широко изученный процесс диффузии бора, фосфора и мышьяка в окисляющей среде. Большинство экспериментальных данных было получено на образцах, которые обрабатывались в условиях, аналогичных формированию самосовмещенных затворов МОП-приборов и ИС.

Ускоренную окислением диффузию (УОД) бора впервые наблюдали в процессах диффузии при высоком уровне концентрации примеси в подложках кремния, ориентированных как по плоскости (100), так и по плоскости (111) [57]. В некоторых экспериментах были предприняты попытки отделить эффект, обусловленный окислением, от эффекта, связанного с высоким уровнем концентрации легирующей примеси, за счет проведения при соответствующей температуре диффузии легирующих ато-

мов с уровнем концентрации ниже n_i . В этих экспериментах введенные на первом этапе процесса диффузии из химических источников или методом ионной имплантации примеси создают низкую концентрацию лигатуры в приповерхностных слоях кремния. Затем при низкой температуре выращивают тонкие окисные слои (10–50 нм), для того чтобы защитить поверхность подложки, и проводится осаждение пленки нитрида кремния толщиной 0,1–0,2 мкм. Тонкий окисный слой между нитридом

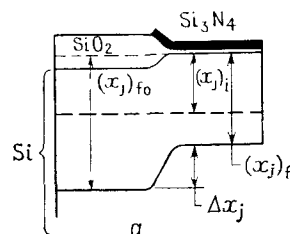
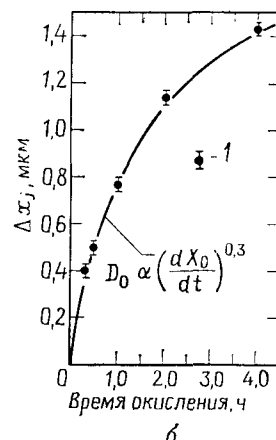


Рис. 5.16. Диффузия, ускоренная окислением.

а — разрез экспериментальной структуры; б — зависимость Δx_j от времени окисления; диффузия бора при температуре 1100 °С во влажном кислороде; 1 — измеренная величина и разброс [58].



кремния и поверхностью кремниевой подложки, кроме того, служит для создания соответствующих свойств межфазной границы. Граница раздела между пленкой Si_3N_4 и поверхностью кремниевой подложки обладает свойством захватывать постоянный заряд, который приводит к возникновению поверхностного тока утечки и нестабильности характеристик полупроводниковых приборов. Полоски нитрида кремния и окисла удаляются путем селективной фотолитографии и последующего травления. Такие образцы, состоящие из чередующихся областей чистой поверхности кремния и поверхности, маскированной двуслойной пленкой нитрида и окисла кремния, подвергают окислению при разной температуре в различной среде в течение изменяемых промежутков времени. Иногда такие исследования проводятся на подложках, ориентированных как по плоскости (100), так и по плоскости (111). Однако большинство данных получено при исследовании ориентированных по плоскости (100) подложек

кремния. Ускорение или замедление процесса диффузии оценивается путем измерения глубины p — n -перехода, профиля изменения сопротивления растекания или профиля изменения концентрации, полученного методом дифференциальной проводимости.

На рис. 5.16, а показано сечение диффузионной структуры с окисленной и маскированной областями [58]. Как можно видеть, глубина p — n -перехода в правой части структуры под маской нитрида кремния меньше по сравнению с глубиной перехода под окислом в левой части рисунка. Все измерения глубины залегания p — n -перехода проводятся от первоначальной поверхности образца, которая образовалась после осаждения нитрида кремния. Повышенная или пониженная глубина залегания p — n -перехода может быть выражена следующей формулой:

$$\Delta x_j = (x_j)_{i0} - (x_j)_f, \quad (5.85)$$

где $(x_j)_i$ — первоначальная глубина перехода (см. рис. 5.16, а), $(x_j)_{i0}$ — окончательная глубина перехода под окисленной областью и $(x_j)_f$ — окончательная глубина перехода под маской нитрида кремния. На рис. 5.16, б приведен пример измеренной величины Δx_j как функция времени окисления для диффузии бора при температуре 1100 °С. Так как уровень концентрации примеси лежит ниже величины n_i , диффузия под маскирующей пленкой нитрида кремния идет с собственным коэффициентом диффузии и коэффициент диффузии под окислом может быть записан в виде

$$D_{\text{уод}} = D_i + \Delta D(T, t, P_{\text{O}_2}, \text{ориентация}), \quad (5.86)$$

где $D_{\text{уод}}$ — коэффициент диффузии для процесса ускоренной окислением диффузии, D_i — собственный коэффициент диффузии, т. е. коэффициент диффузии в нейтральной атмосфере, а ΔD — коэффициент ускоренной диффузии, который может зависеть от температуры процесса, времени диффузии, парциального давления кислорода и ориентации кристалла.

В связи с тем что наблюдаемое ускорение диффузионного процесса сильно зависит от времени диффузии, а измерения всегда проводятся после определенного периода диффузии в окисляющей атмосфере, используют эффективный коэффициент диффузии, который иногда называют *усредненным по времени коэффициентом диффузии* [59]. Временная зависимость ускорения диффузионного процесса аппроксимируется следующим образом:

$$\langle D_A \rangle_{\text{эфф}} = (1/t) \int_0^t D_A dt, \quad (5.87)$$

где D_A — коэффициент диффузии примеси в момент времени t после начала диффузии, являющийся функцией скорости окисления.

Коэффициент ускоренной диффузии пропорционален дробной степени скорости окисления [60]:

$$\Delta D = \alpha \left[\frac{dX_{\text{ок}}}{dt} \right]^n, \quad (5.88)$$

где α — коэффициент пропорциональности, который может быть вычислен из предполагаемой диффузионной модели, а n лежит в интервале 0,4—0,6. Результаты, полученные для диффузии мышьяка и фосфора в атмосфере сухого кислорода, показали, что ΔD уменьшается с повышением температуры окисления [61].

Ускорение диффузии As и P при окислении было исследовано на образцах с предварительной загонкой примеси [62]. В этом случае уравнение диффузии с учетом движущейся границы решалось численным методом, исходя из предварительно измеренного диффузионного профиля после стадии загонки примеси и в предположении параболической зависимости скорости окисления [7]. В этом приближении скорость окисления выражается следующей формулой:

$$\frac{dX_{\text{ок}}}{dt} = \frac{B}{2} (t)^{-1/2}. \quad (5.89)$$

При этом предполагается, что первоначальной тонкой окисной пленкой (2—3 нм) и линейным членом в уравнении, описывающем скорость роста окисной пленки, можно пренебречь (см. гл. 4). Обобщим результаты исследований.

1. В атмосфере сухого азота коэффициенты диффузии как для мышьяка, так и для фосфора не отличаются при диффузии в подложках, ориентированных по плоскостям (100) и (111). Эти результаты подтверждаются и другими исследованиями [58, 60].

2. В атмосфере сухого кислорода наблюдается увеличение коэффициентов диффузии As и P в подложках, ориентированных по плоскости (111), однако при диффузии As в подложках, ориентированных по (111), увеличение коэффициента диффузии очень мало.

3. Увеличение коэффициента диффузии Si в подложках, ориентированных по плоскости (100), больше, чем в подложках, ориентированных по плоскости (111).

4. Поскольку скорость окисления выше на начальных этапах окисления, увеличение коэффициентов диффузии больше при малом времени окисления и снижается по мере роста окисной пленки.

5. Увеличение коэффициента диффузии $\Delta D = (D)_{\text{O}_2} - (D)_{\text{N}_2}$ может быть выражено через эффективную скорость окисления $(X_{\text{ок}}/t)^n$.

В процессе окисления наблюдалось замедление диффузии сурьмы в кремнии [63]. Кроме того, упругие напряжения в кремнии на границе с пленкой нитрида кремния вызывали замедление диффузии под пленкой нитрида кремния на расстоянии до 20—30 мкм в горизонтальном направлении от края пленки нитрида кремния. Форма образующегося p — n -перехода показана на рис. 5.17. Рисунок сделан по фотографии с химически окрашенного косо́го шлифа. Запаздывание диффузионного про-

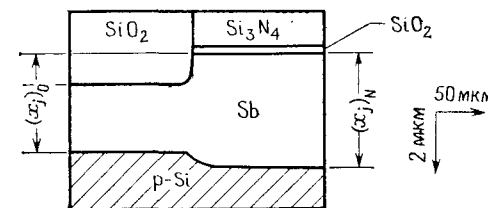


Рис. 5.17. Отставание диффузионного фронта сурьмы в ходе окисления, сопровождающееся горизонтальным эффектом, показанным под слоем Si_3N_4 [63].

филя составляет доли микрометра для p — n -переходов глубиной 3—6 мкм при температуре диффузии 1000—1200 °С.

Возникновение окислительных дефектов упаковки и ускоренной окислением диффузии привело к предположению о двойственном механизме диффузии. Предполагается, что под пленкой нитрида кремния диффузия примеси определяется вакансионным механизмом, а ускоренная окислением диффузия связана с присутствием межузельных атомов кремния, которые также способствуют росту дефектов упаковки типа внедрения [60]. Межузельные атомы образуются на границе раздела Si — SiO_2 в процессе окисления. Если предположить, что концентрация вакансий остается постоянной в процессе окисления, то повышение коэффициентов диффузии бора и фосфора в ходе окисления происходит только благодаря избытку межузельных атомов, диффундирующих в глубь подложки от границы раздела окисел — кремний. Соотношение концентраций вакансий и межузельных атомов, приводящее к двойственному механизму диффузии, и управляет процессом диффузии этих элементов [58, 64].

Явление замедления диффузии сурьмы в ходе окисления объясняется тем, что при диффузии и окислении существует термическое равновесие между вакансиями и межузельными атомами. Образование межузельных атомов на границе раздела

кремний — окисел приводит к снижению концентрации вакансий [63]. Замедление диффузии сурьмы могло быть связано с уменьшением концентрации вакансий, так как диффузия сурьмы происходит по вакансионному механизму. По тем же причинам, учитывая, что на границе раздела окисел — кремний происходит повышение концентрации межузельных атомов, можно сделать вывод о том, что диффузия бора и фосфора происходит по межузельному механизму как в окислительной, так и в нейтральной атмосфере.

5.10.2. Горизонтальное увеличение коэффициента диффузии

Горизонтальное ускорение диффузии вблизи краев пленок окисла или нитрида кремния является другим эффектом, играющим важную роль при создании приборов СБИС. Диффузия

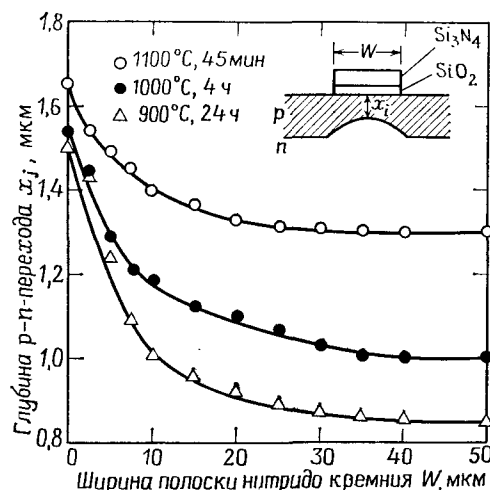


Рис. 5.18. Горизонтальное увеличение глубины $p-n$ -перехода под пленкой Si_3N_4 в ходе окисления [66].

примеси в узкие окна, вскрытые в пленке окисла, может привести к аномальной глубине перехода [65]. При этом в экспериментах наблюдалось как ускорение, так и замедление скорости распространения глубины $p-n$ -перехода вблизи краев окошек в окисной пленке. Эти явления обусловлены наличием полей упругой деформации вблизи краев окон.

При диффузии бора в структуре, аналогичной представленной на рис. 5.18, горизонтальное ускорение диффузии происхо-

дит на расстоянии до 30 мкм от края пленки нитрида кремния [66]. При эксперименте полоски нитрида кремния шириной от 2,5 до 100 мкм, сформированные на расстоянии 100 мкм друг от друга травлением, после удаления окисла, ионной имплантации бора в образовавшиеся окна и отжига при температуре 900 °C вновь подвергались окислению. На рис. 5.18 представлены результаты измерения глубины залегания $p-n$ -перехода в центре полосок из окисла и нитрида кремния в зависимости от ширины этих полосок. Как видно, горизонтальное увеличение коэффициента диффузии при малой ширине полосок играет существенную роль при проектировании приборов СБИС. В структуре с малыми размерами глубина $p-n$ -переходов завышена и неоднородна.

5.11. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

В этой главе обсуждены процессы диффузии применительно к технологии формирования СБИС. Рассмотрены различные факторы, управляющие диффузионным процессом. Элементы III и V групп периодической системы в тех случаях, когда их концентрация ниже концентрации собственных носителей, подчиняются классическим диффузионным законам Фика с постоянными коэффициентами диффузии. В тех же случаях, когда концентрация примеси высока, следует вводить концентрационно-зависимый коэффициент диффузии. Обобщенное уравнение диффузии Фика с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии может быть решено численными методами. Зависимый от концентрации примеси коэффициент диффузии может быть получен путем математической обработки измеренных профилей распределения концентрации примеси с использованием преобразования Больцмана или его модификаций.

В стадии разработки находятся механизмы атомной диффузии, призванные связать процесс диффузии примесей с дефектами кристаллической решеткой. Были предприняты попытки построить диффузионные модели, основанные на существовании взаимодействия между дефектами и примесью. Коэффициент диффузии является функцией концентрации ионизированных точечных дефектов, вакансий или межузельных атомов. Это приближение с успехом применено для объяснения процессов диффузии элементов III и V групп периодической системы при высоком уровне концентрации примеси и, в частности, диффузии фосфора в кремнии. Кроме того, предложены и проверены разнообразные другие модели процесса диффузии.

Диффузия в окислительной атмосфере проявляет временную зависимость, что связано с параболической зависимостью ско-

рости окисления от времени окисления. Экспериментальные результаты, указывающие на сосуществование ускоренной окислением диффузии с формированием окислительных дефектов упаковки, дают возможность предположить, что на коэффициент диффузии примесей может оказывать влияние также несвойственный равновесному состоянию механизм генерации межузельных атомов кремния вблизи границы раздела кремний — окисел. Окислительные дефекты упаковки по своей природе являются дефектами упаковки типа внедрения, поэтому они растут, поглощая межузельные атомы кремния. Эти наблюдения привели к предположению о двойственном вакансионно-межузельном механизме диффузии. Отсутствие однозначного механизма показывает, что поиски более общего механизма атомной диффузии остаются полем активной научной деятельности.

Достижения в области технологии формирования полупроводниковых приборов и разработка сложных схем нуждаются в более точных измерениях результатов диффузионного процесса и хороших теоретических моделях для его описания, что позволит моделировать характеристики схем, исходя из параметров технологического процесса. В области теоретического моделирования необходимо решить вопрос о доминирующем механизме диффузии элементов III и V групп. Кроме того, в дальнейшем развитии нуждается и механизм двойственной вакансионно-межузельной диффузии.

Теоретические исследования основываются на хороших экспериментальных данных. Однако по мере уменьшения размеров приборов необходимость в более точных методах измерения возрастает. В настоящее время для измерения профилей распределения концентрации диффундирующей примеси широко используется метод сопротивления растекания. Однако, к сожалению, этот метод основан на создании косых шлифов, что ограничивает глубину исследуемых p — n -переходов снизу до 1 мкм. Кроме того, метод является относительным и полуколичественным. Метод дифференциальной проводимости имеет сравнимый предел измерения по глубине p — n -перехода немногим менее 1 мкм. Поэтому по мере развития технологии СВИС эти методы утратят свою первостепенную значимость.

Метод МСВИ — мощный инструмент для измерения диффузионных профилей распределения примеси. Этот метод обеспечивает измерение такой низкой концентрации бора и мышьяка, как $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и обладает высоким разрешением по глубине, которое составляет величину порядка нескольких нанометров. В этом отношении метод МСВИ — идеальный инструмент для измерения мелких диффузионных профилей, который в дальнейшем обеспечит необходимую точность измерений профилей распределения примесей в структурах СВИС.

Предполагается, что в ближайшем будущем будут разработаны некоторые импульсные методы отжига ионно-имплантированных подложек, которые приведут к активации примеси в течение 5—20 с. Отжиг будет выполняться дугowymi лампами или графитовыми нагревателями в вакууме [67]. Не вызывает сомнения, что вскоре будут проведены экспериментальные и теоретические исследования по влиянию нестационарных температурных процессов при упомянутых способах диффузионного отжига образцов на свойства последних. С использованием этих методов можно получить глубину p — n -перехода $< 100 \text{ нм}$, в связи с чем возникает необходимость расчета профиля распределения примеси в течение коротких периодов отжига. Это еще раз указывает на важность метода МСВИ и необходимость его дальнейшего развития.

ЗАДАЧИ

1. а) Выведите выражение для градиента концентрации при распределении примеси по дополнительной функции ошибок и по функции Гаусса. Выведите выражение, определяющее положение p — n -перехода, для некоторого заданного уровня легирования подложки C_n .

б) Предположив, что $C_s = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при распределении примеси по дополнительной функции ошибок и $S = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ при гауссовом распределении примеси, $C_n = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $D = 1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ (соответствует коэффициенту диффузии бора при температуре 900°C), рассчитайте глубину p — n -перехода и градиенты концентрации для обоих видов распределения. Рассчитайте суммарный уровень легирования для распределения примеси по дополнительной функции ошибок и поверхностную концентрацию для гауссова распределения за время диффузии 10, 30 и 60 мин.

в) Сравните результаты, полученные в пп. а и б и сделайте соответствующие выводы.

2. Выведите уравнение (5.15) из уравнения (5.3).

3. Выведите уравнение (5.25), полагая, что концентрация ионизированных вакансий акцепторного типа может быть выражена в виде функции энергии уровня Ферми и энергии активации вакансий акцепторного типа E_v .

4. Для того чтобы определить возможность применения собственного коэффициента диффузии при данной температуре, необходимо знать собственную концентрацию носителей n_i . Поэтому график зависимости n_i от температуры представляется весьма полезным. Используя уравнения (5.29) и (5.30), воспроизведите зависимость n_i от T .

5. Используя уравнение (5.48), выведите выражение для коэффициента ускорения диффузии при наличии электрического поля (уравнение (5.53)).

6. Подложки кремния p -типа проводимости с ориентацией (100), легированные до уровня 10^{16} см^{-3} , подвергались ионной имплантации мышьяка с ионной дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при энергии ионов 30 кэВ и последующей диффузии при температуре 850°C в течение 30 мин в атмосфере азота.

а) Пользуясь уравнениями (5.79) и (5.83), рассчитайте поверхностное сопротивление.

б) Пользуясь уравнениями (5.80) и (5.82), рассчитайте поверхностную концентрацию.

в) Определите поверхностную концентрацию электрически активного мышьяка.

г) Исходя из полученных результатов, сделайте соответствующие выводы.

7. а) Используя уравнения (5.76) и (5.77) для диффузионных профилей распределения имплантированных атомов мышьяка, выведите аппроксимирующие выражения (5.78), (5.79) и (5.80).

б) Для дозы имплантированных ионов мышьяка менее 10^{16} см^{-2} и температуры диффузии более 1000°C , предполагая, что концентрация электрически активного мышьяка равна его общей концентрации (т. е. пренебрегая образованием кластеров атомов мышьяка), выведите выражение (5.79), используя уравнение (5.40) и эффективную подвижность

$$\mu_{\text{эфф}} \simeq \frac{28,2 \cdot 10^7}{C_A^{1/3}} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с},$$

для $10^{19} \text{ см}^{-3} < C_A < 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, где C_A — концентрация электрически активного As.

8. Для примеси акцепторного типа диффузионный поток с учетом вклада, определяемого наличием электрического поля, записывается в виде

$$J = qD_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + q\mu_A C_A E,$$

где D_A — коэффициент диффузии, C_A — концентрация акцепторов, μ_A — подвижность и E — напряженность электрического поля. Учитывая, что

$$D_A = D_i (p/n_i),$$

покажите, что

$$J = -q \frac{d}{dx} (D_A C_A).$$

Такое выражение снижает затраты машинного времени, когда используется численный анализ диффузионных профилей распределения примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pfann W. G., Semiconductor Signal Translating Device, U. S. Patent No. 2597028 (1952).
2. Tuck B., Introduction to Diffusion in Semiconductors, *IEE Mono Ser., London*, 16, 119 (1974).
3. Fick A., *Ann. Phys., Leipzig*, 170, 59 (1955).
4. Crank J., The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London, 1957.
5. Боллакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1961.
6. Douglas E. C., Dingwall A. G. F., Ion Implantation for Threshold Control in CMOS Circuits, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-21, 324 (1974).
7. Massetti G., Negrini P., Solmi S., Soncini G., Boron Drive-in in Silicon in Oxidizing Atmosphere, *Alta Preq.*, 42, 346 (1973).
8. Ghezze M., Diffusion from a Thin Layer into a Semi-Infinite Medium with Concentration Dependent Diffusion Coefficient, *J. Electrochem. Soc.*, 119, 977 (1972).
9. Ghezze M., Diffusion from a Thin Layer into a Semi-Infinite Medium with Concentration Dependent Diffusion Coefficient, Part II, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1123 (1975).
10. Fair R. B., Tsai J. C. C., The Diffusion of Ion Implanted Arsenic in Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1689 (1975).
11. Shewmon P. G., Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963.
12. Gösele U., Strunk H., High Temperature Diffusion of Phosphorus and Boron in Silicon Via Vacancies or Via Self-Interstitials, *Appl. Phys.*, 20, 265 (1979).
13. Longini R. L., Green R. F., Ionization interaction Between Impurities in Semiconductors and Insulators, *Phys. Rev.*, 102, 992 (1956).
14. Morin F. J., Maita J. P., Electrical Properties of Silicon Containing Arsenic and Boron, *Phys. Rev.*, 96, 28 (1954).
15. Shaw D., Self and Impurity Diffusion in Ge and Si, *Phys. Status Solidi B*, 72, 11 (1975).
16. Watkins G. D., Troxel J. R., Chatterjee H. P., Vacancies and Interstitials in Silicon, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 46, 16 (1979).
17. Whan R. E., Vook F. L., Infrared Studies of Defect Production in N-type Silicon: Irradiation-Temperature Dependence, *Phys. Rev.*, 153, 814 (1967).
18. Kimerling L. C., Blood P., Gibson W. M., Defect States in Proton-Bombarded Silicon at $T < 300 \text{ K}$, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 46, 273 (1979).
19. De Wit J. G., Ammerlaan C. A. J., Sieverts E. G., An ENDOR Study of the Divacancy in Silicon, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 23, 178 (1975).
20. Bourgoin J. C., Ionization Effects on Impurity and Defect Migration in Semiconductors, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 23, 149 (1975).
21. Fair R. B., Concentration Profiles of Diffused Dopants in Silicon, Wang F. F. Y. (ed.), Impurity Doping Processes in Silicon, North-Holland, New York, 1981, ch. 7.
22. Seeger A., Foll H., Frank W., Self-Interstitials, Vacancies and Their Clusters in Silicon and Germanium, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 31, 12 (1977).
23. Burger R. M., Donovan R. P. (eds.), Smith A. M., Diffusion, Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1967, pp. 309—324, vol. 1.

24. Smith F. M., Measurements of Sheet Resistivities with the Four Point Probe, *Bell Syst. Techn. J.*, **37**, 711 (1958).
25. Irvin J. C., Resistivity of Bulk Silicon and Diffused Layers in Silicon, *Bell Syst. Techn. J.*, **41**, 387 (1962).
26. Wu C. P., Douglas E. C., Mueller C. W., Limitations of the CV Technique for Ion Implanted Profiles, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-22**, 319 (1975).
27. Tannenbaum E., Detailed Analysis of Thin Phosphorus Diffused Layers in p-type Silicon, *Solid State Electronics*, **3**, 123 (1961).
28. Standard Practice for Conversion Between Resistivity and Dopant Density for Boron Doped and Phosphorus Doped Silicon, ASTM Book of Standards, Part 43, F723, ASTM, Philadelphia (1981).
29. Mazur R. G., Dickey D. H., A Spreading Resistance Technique for Resistivity Measurements on Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 255 (1966).
30. Hofker W. K., Implantation of Boron in Silicon, *Philips Res. Rep., Suppl.*, **8**, 1-121 (1975).
31. Kane P. F., Larrabee G. B., Characterization of Semiconductor Materials, McGraw-Hill, New York, 1970, ch. 9, p. 278.
32. Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M.-A., Buck T. M., Amsel G., Eisen F., Microanalysis of Surface, Thin Films and Layered Structures by Nuclear Backscattering and Reactions, *Semiconductor Silicon 1973*, Huff H. R., Burgess R. R. (eds.), Electrochem. Soc., New York, 1973, p. 416.
33. Ziegler J. F., Cole G. W., Baglin J. E. E., Technique for Determining Concentration Profiles of Boron Impurities in Substrates, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3809 (1972).
34. Combasson J. L., Bernard J., Guernet G., Hilleret N., Bruel M., Physical Profile Measurements in Insulating Layers Using the Ion Analyzer, Crowder B. L. (ed.), *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, Plenum Press, New York, 1973, p. 285.
35. Masters B. J., Fairfield J. M., Arsenic Isoconcentration Diffusion Studies in Silicon, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2390 (1969).
36. Hu S. M., Schmidt S., Interactions in Sequential Diffusion Processes in Semiconductors, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4272 (1968).
37. Tsai M. Y., Morehead F. F., Baglin J. E. E., Shallow Function by High Dose As Implants in Si: Experiments and Modeling, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3230 (1980).
38. Guerrero E., Pötl H., Tielert R., Grasserbauer M., Stingeder G., Generalized Model for the Clustering of As Dopants in Si, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1826 (1982).
39. Ryssel H., Muller K., Habberger K., Henkelmann R., Jahael F., High Concentration Effects of Ion Implanted Boron in Silicon, *Appl. Phys.*, **22**, 35 (1980).
40. Fair R. B., The Effect of Strain-Induced Bandgap Narrowing on High Concentration Phosphorus Diffusion in Silicon, *J. Appl. Phys.*, **50**, 860 (1979).
41. Liu T. M., Oldham W. G., Sheet Resistance-Junction Depth Relationships in Implanted Arsenic Diffusion, *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-2**, 275 (1981).
42. Ghoshtagore R. N., Silicon Dioxide Masking of Phosphorus Diffusion in Silicon, *Solid State Electron.*, **18**, 399 (1975).
43. Brown D. M., Kennicott P. R., Glass Source B Diffusion in Si and SiO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 293 (1971).
44. Ghezze M., Brown D. M., Diffusivity Summary of B, Ga, P, As, and Sb in SiO₂, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 146 (1973).
45. Wada Y., Antoniadis D. A., Anomalous Arsenic Diffusion in Silicon Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1317 (1981).
46. Sharma B. L., Diffusion in Semiconductors, Trans. Tech. Pub. Germany, 87 (1970).
47. Bailey R. F., Mills T. G., Diffusion Parameters of Platinum in Silicon, *Semiconductor Silicon 1969*, Habarecht R. R., Kern E. L. (eds.), Electrochem. Soc., New York, 1969, p. 481.
48. Wurker W., Roy K., Hesse J., Diffusion and Solubility of Chromium in Silicon, *Mater. Res. Bull.*, (USA), **9**, 971 (1974).
49. Kitagano H., Hashimoto K., Diffusion Coefficient of Cobalt in Silicon, *J. Appl. Phys. Jpn.*, **16**, 173 (1977).
50. Mikkelsen J. C., Jr., Diffusivity of Oxygen in Silicon During Steam Oxidation, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 336 (1982).
51. Kamins T. I., Manolin J., Tucker R. N., Diffusion of Impurities in Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **43**, 83 (1972).
52. Coe C. J., The Lateral Diffusion of Boron in Polycrystalline Silicon and Its Influence on the Fabrication of Sub-Micron Mosfets, *Solid State Electron.*, **20**, 985 (1977).
53. Swaminathan B., Saraswat K. C., Dutton R. W., Kamins T. I., Diffusion of Arsenic in Polycrystalline Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 795 (1982).
54. Mandurah M. M., Saraswat K. C., Helms C. R., Kamins T. I., Dopant Segregation in Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5755 (1980).
55. Tsukamoto K., Akasaka Y., Horie K., Arsenic Implantation into Polycrystalline Silicon and Diffusion to Silicon Substrate, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1815 (1977).
56. Horiuchi S., Blanchard R., Boron Diffusion in Polycrystalline Silicon Layers, *Solid State Electron.*, **18**, 529 (1975).
57. Allen W. G., Anand K. V., Orientation Dependence of the Diffusion of Boron in Silicon, *Solid State Electron.*, **14**, 397 (1971).
58. Taniguchi K., Kurosawa K., Kashiwagi M., Oxidation Enhanced Diffusion of Boron and Phosphorus in (100) Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2243 (1980).
59. Hu S. M., Formation of Stacking Faults and Enhanced Diffusion in the Oxidation of Silicon, *J. Appl. Phys.*, **45**, 1567 (1974).
60. Lin A. M. R., Antoniadis D. A., Dutton R. W., The Oxidation Rate Dependence of Oxidation-Enhanced Diffusion of Boron and Phosphorus in Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1131 (1981).
61. Antoniadis D. A., Lin A. M., Dutton R. W., Oxidation-Enhanced Diffusion of Arsenic and Phosphorus in Near Intrinsic (100) Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 1030 (1978).
62. Ishikawa Y., Sakina Y., Tanaka H., Matsumoto S., Niimi T., The Enhanced Diffusion of Arsenic and Phosphorus in Silicon by Thermal Oxidation, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 644 (1982).
63. Mizuo S., Higuchi H., Retardation of Sb Diffusion in Si During Thermal Oxidation, *J. Appl. Phys. Jpn.*, **20**, 739 (1981).
64. Tan T. Y., Gösele U., Oxidation-Enhanced or Retarded Diffusion and the Growth or Shrinkage of Oxidation-Induced Stacking Faults in Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 616 (1982).
65. Gibbon C. F., Povelonis E. I., Ketchow D. R., The Effect of Mask Edges on Dopant Diffusion into Semiconductors, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 767 (1972).
66. Lin A. M., Dutton R. W., Antoniadis D. A., The Lateral Effect of Oxidation on Boron Diffusion in (100) Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, & 799 (1979).
67. Downey D. F., Russo C. J., White J. T., Activation and Process Characteristics of Infrared Rapid Isothermal and Furnace Annealing Techniques, *Solid State Technol.*, **25**, No 9, 87 (1982).

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

СЕЙДЕЛ Т.¹⁾

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Ионной имплантацией называют процесс внедрения в мишень ионизированных атомов с энергией, достаточной для проникновения в ее приповерхностные области. Наиболее общим применением ионной имплантации является процесс ионного легирования кремния²⁾ при изготовлении приборов. Энергия легирующих ионов бора, фосфора или мышьяка в диапазоне 3—500 кэВ достаточна для их имплантации в приповерхностную область кремниевой подложки на глубину 10—1000 нм. На этой глубине атомы расположены под любыми поверхностными слоями естественного окисла толщиной до 3 нм, и, следовательно, при внедрении примеси отсутствуют всякие барьерные эффекты, связанные с наличием поверхностных окислов. Глубина залегания имплантированной примеси, которая пропорциональна энергии ионов, может быть выбрана исходя из требований конкретного применения имплантированной структуры.

Основным преимуществом технологии ионной имплантации является возможность точного управления количеством внедренных атомов примеси. Нужную концентрацию легирующей примеси в кремнии в диапазоне 10^{14} — 10^{21} см⁻³ получают после отжига мишени (нагрева до выбранной температуры в интервале 600—1000 °C). Кроме того, можно легко управлять профилем распределения внедренных ионов по глубине подложки.

В течение 60-х годов были проведены теоретические и экспериментальные исследования пробегов внедренных ионов [1],

¹⁾ Seidel T. E., Bell Laboratories, Murray-Hill, New Jersey.

²⁾ Процесс ионного легирования состоит из следующих элементарных операций: ионной имплантации (внедрения) и термической обработки, необходимой для устранения дефектов кристаллической структуры и создания области с заданным законом распределения легирующей примеси и определенной геометрии. Нагрев при термической обработке (модифицировании) можно осуществлять кроме обычных методов и методами поверхностного воздействия (эпитермической обработки) с помощью лазерного, фотонного, электронного и других видов лучевого воздействия. — Прим. ред.

эффекта возникновения радиационных дефектов и ионного каналирования [2]. К этому времени уже была определена природа многих точечных радиационных дефектов [3], что облегчило понимание явления ионной имплантации. В конце 60-х годов появились сообщения об использовании ионно-легируемых структур в производстве приборов. В 1968 г. на их основе были созданы диоды с p — n -переходом переменной емкости (варакторы) с резким профилем распределения легирующей примеси и первые МОП-транзисторы с самосовмещенными алюминиевыми затворами [4].

Потребовалось около шести лет (1969—1975 гг.) для удовлетворительного объяснения и разработки процесса ионной имплантации, так что его стало возможно применять на практике в производстве СБИС. Результаты исследований за указанный промежуток времени нашли отражение в собрании трудов конференций по ионной имплантации [5а—5е] и в обзорных статьях [6—8].

В более поздних работах рассмотрены вопросы, связанные с применением ионной имплантации в технологии СБИС [9—13]. При использовании технологии быстрого отжига имплантированных структур (например, лазерного отжига) [14], применяемой в твердофазной эпитаксии, были получены структуры с мелкими p — n -переходами и большой концентрацией легирующей примеси. С появлением в конце 70-х годов высокоэффективного промышленного оборудования для проведения процесса ионной имплантации возникли проблемы, связанные с нагревом мишени ионным пучком, обратным ионным распылением, созданием заряда на окисле во время процесса имплантации и взаимодействием ионов пучка с частицами газа.

С точки зрения управления концентрацией легирующей примеси в диапазоне 10^{14} — 10^{18} см⁻³ ионная имплантация имеет явное преимущество над методами химического осаждения. Маски для ионной имплантации могут быть изготовлены из любых материалов, используемых в производстве СБИС, таких, как фоторезист, окислы, нитриды, поликристаллический кремний и т. д. Процесс ионной имплантации, проводимый в вакууме, относится к категории «чистых и сухих процессов».

При высокой дозе имплантируемых ионов (например, аргона) могут зарождаться специфические виды дефектов. Последующий отжиг имплантированных структур приводит к образованию мелкозернистых поликристаллических слоев, а также областей с высокой плотностью дислокаций, к которым диффундируют нежелательные примеси. Кроме того, введенные ионной имплантацией дефекты могут захватывать нежелательные примеси, такие, как медь, из областей p — n -перехода. Такой процесс получил название *геттерирования*.

Настоящая глава посвящена описанию оборудования для проведения ионной имплантации, методов контроля дозы имплантируемых ионов, профилей распределения внедренных ионов и радиационных дефектов, процессов отжига и геттерирования. Кроме того, здесь рассматриваются эффекты, возникающие при внедрении ионов, и будущие тенденции развития процесса ионного легирования.

6.2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

В данном разделе будут освещены вопросы, связанные с применением ускорителей ионов и устройств для точного управления дозой имплантируемых ионов [15, 16]. На рис. 6.1 схе-

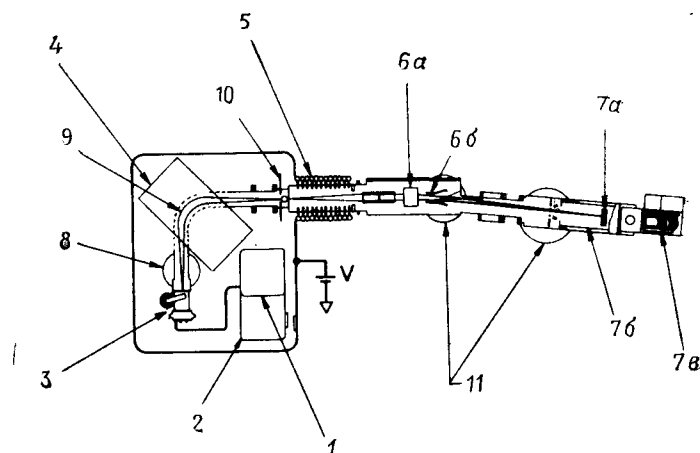


Рис. 6.1. Схема типичной промышленной установки ионной имплантации DF-3000 фирмы Varian Extrion.

1 — газовый источник; 2 — блок питания источника ионов; 3 — источник ионов; 4 — магнитный анализатор ионов по массе; 5 — ускоряющая трубка; 6a — отклоняющие пластины y; 6b — отклоняющие пластины x; 7a — пластина (положение мишени); 7b — ловушка Фарадея; 7в — механизм перемещения подложки; 8 — диффузионный насос источника ионов; 9 — ионный пучок; 10 — апертурная диафрагма; 11 — диффузионные насосы канала пучка и приемной камеры.

матически показана промышленная установка для проведения процесса ионной имплантации. Она состоит из следующих компонентов:

1. Газовый источник соответствующего вещества, такого, как BF_3 или AsH_3 , находящийся под высоким напряжением. Регулируемый вентиль, управляющий потоком газа, направляемого к источнику ионов.

2. Блок питания ионного источника, также находящийся под высоким напряжением.

3. Источник ионов, содержащий ионную плазму частиц $^+ \text{As}^{75}$, $^+ \text{B}^{11}$ или $^+ \text{BF}_2^{49}$ при давлении ~ 1 Па. Диффузионный насос для создания низкого давления, обеспечивающего перемещение ионов в пучке с малым рассеянием ионизированного газа.

4. Магнитный анализатор ионов по массе, отбирающий только нужные частицы. Эти ионные частицы проходят через разре-

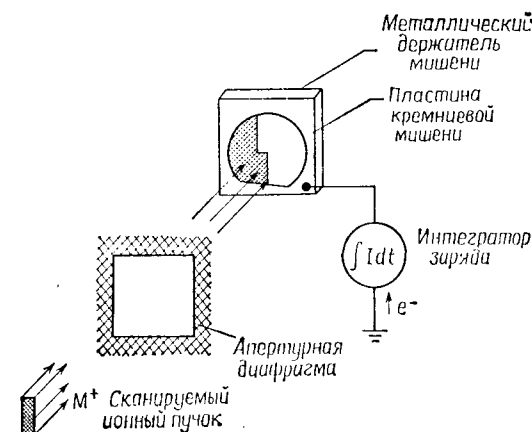


Рис. 6.2. Схема формирования раstra ионного пучка, включающая апертурную щель и мишень.

шающую щель (апертурную диафрагму) и затем попадают в ускоряющую трубку.

5. Ускоряющая трубка, после прохождения которой ионный пучок подготовлен к бомбардировке мишени.

6. Отклоняющие пластины по осям x и y , к которым приложено пилообразное напряжение, для сканирования ионного пучка и обеспечения однородности внедрения ионов по площади мишени. (Для поддержания пониженного давления на пути следования ионного пучка во избежание перераспределения зарядов применяют диффузионные насосы канала пучка и приемной камеры.)

7. Камера мишени, состоящая из апертурной диафрагмы, ловушки Фарадея и механизма перемещения подложки.

Введем понятие дозы. Для этого рассмотрим ионный пучок, имеющий массу M , заряд mq (m — кратность ионизации атома; q — заряд электрона) и энергию E во время его движения через вакуумное дрейфовое пространство по направлению к мишени (рис. 6.2). Сканирование ионного пучка производится схемой отклонения заряженных частиц для получения однородного рас-

пределения имплантируемых атомов по площади мишени. Сканирование пучка ограничено площадью апертурной диафрагмы A . За ней в пределах площади, которая спроецирована на металлический держатель мишени, помещают пластину кремния. Подложка имеет хороший электрический контакт с держателем мишени, который в свою очередь присоединен к интегратору заряда. Электроны проходят через интегратор заряда и нейтрализуют имплантированные ионы, когда те тормозятся в кремнии. Интегрированный заряд Q (кулон) определяет дозу имплантируемых ионов:

$$\phi = Q/mqA \text{ (см}^{-2}\text{)}. \quad (6.1)$$

Интегрированный заряд определяется как $Q = \int Idt$, где $I(A)$ — ток пучка ионов, протекающий в течение времени t (с). Например, при имплантации с плотностью тока пучка ионов 10^{-9} А/см² в течение 1 с получают дозу $0,6 \cdot 10^{10}$ см⁻² при $m=1$. При толщине имплантированных слоев 60 нм можно управлять концентрацией легирующей примеси на уровне 10^{15} см⁻³. Проведение процесса ионной имплантации с величиной тока ионного пучка в несколько миллиампер в течение 100 с позволяет получить концентрацию легирующей примеси $\sim 10^{20} - 10^{21}$ см⁻³ (что соответствует пределу растворимости примесей в кремнии) на пластинах диаметром 100 мм.

Управление дозой имплантированных ионов и ее однородностью по площади мишени затруднено присутствием в ионном пучке нейтральных частиц, обменом зарядами между ионами пучка и газовыми молекулами, вторичной электронной эмиссией из мишени и эффектами обратного ионного распыления. Влияние этих эффектов, которые будут описаны ниже, может быть сведено к минимуму путем тщательной отработки технологии ионной имплантации.

На нейтральные частицы пучка система отклонения заряженных ионов не действует. Если апертурная диафрагма и мишень расположены вне траектории нейтрального пучка, то последний будет поглощен замедлителем пучка или стенками камеры, и только заряженные частицы достигнут мишени.

В случае плохого вакуума в дрейфовом пространстве ионы пучка нейтрализуются за счет обмена зарядами с частицами газа. Ионы пучка переходят в нейтральное состояние во время столкновений с частицами газа за счет перераспределения электронов. Значительная нейтрализация ионного пучка может произойти при давлении в пространстве дрейфа пучка выше 10^{-2} Па.

Вторичная электронная эмиссия наблюдается при бомбардировке мишени ионами, когда ионы выбивают из нее электроны с малой энергией. Поглощение этих вторичных электронов стен-

ками камеры может привести к погрешности измерения дозы. Погрешности, связанные с вторичной электронной эмиссией, можно свести к минимуму. Для этого мишень следует поместить в ловушку Фарадея (металлический электрод определенной конфигурации), имеющую открытую с лицевой стороны апертурную диафрагму. (рис. 6.1). К ловушке Фарадея может быть приложено напряжение смещения относительно мишени в несколько сотен вольт, в результате чего большинство вторичных электронов вернется в мишень и схему интегратора заряда.

Практически всегда при ионной имплантации происходит распыление материала апертурной диафрагмы и попадание его на поверхность подложки. Этот эффект может быть уменьшен, если апертурную диафрагму изготовить из материала с низким коэффициентом распыления, такого, как графит или кремний. Изготовление апертурной диафрагмы из Fe или Ta приводит к тому, что небольшая часть атомов тяжелых металлов по отношению к дозе имплантирования может быть напылена на поверхность мишени.

При высокой дозе ($\sim 10^{16}$ см⁻²) может наблюдаться распыление атомов примеси из мишени. Теоретически можно было бы ожидать достижения предельной величины дозы, ограниченной процессами насыщения и распыления, когда каждый новый имплантированный атом удаляет из мишени один предварительно имплантированный ион. Однако на практике степень насыщения меньше ожидаемой вследствие воздействия эффектов каналирования и тепловой диффузии ионов, вызванной нагревом мишени пучком. За счет этих эффектов ранее имплантированные атомы перемещаются на большую глубину от поверхности мишени, чем это предполагается в соответствии с теорией пробега ионов, вследствие чего уменьшается распыление из подложки ранее имплантированных ионов.

В процессе высокоинтенсивной имплантации на поверхность мишени могут попадать и другие загрязнения, кроме упомянутых выше, в частности, может происходить физическая адсорбция углеводородов из диффузионного масла вакуумного насоса с их последующей полимеризацией, стимулированной радиацией [17]. Этот эффект может привести к высокому сопротивлению электрического контакта металл—полупроводник. Имплантация через тонкий защитный слой окисла (экран) и последующее травление отдельных областей окисла с применением метода контактной литографии позволяют избежать вредного воздействия полимеризации углеводородов на поверхности кремневой подложки.

На имплантируемые кремниевые пластины часто наносят тонкие защитные покрытия и толстые слои SiO₂ (маски). Заряд, созданный ионами в слое SiO₂, может отрицательно сказаться на

качестве окисла, вплоть до возникновения электрического пробоя в диэлектрическом слое ($\varepsilon \sim 10^7$ В/см). Для устранения этого явления используют ряд методов. К ним относятся применение дополнительного источника электронов для нейтрализации положительного заряда на поверхности окисла, созданного ионным пучком; нанесение тонких проводящих слоев на окисел, вызывающих избыточную проводимость SiO_2 , и изменение рисунка окисной пленки путем вскрытия отдельных областей кремния (например, в виде дорожек на пластине между кристаллами).

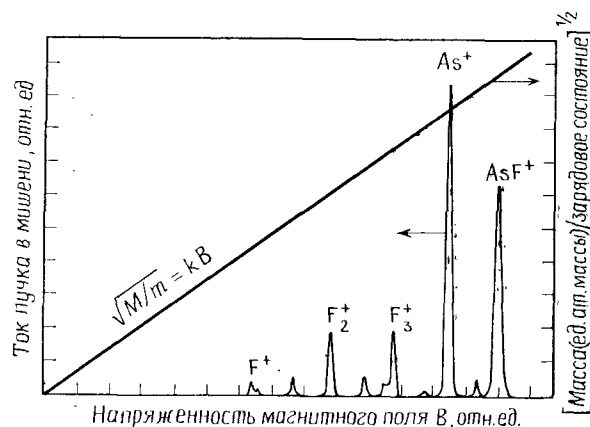


Рис. 6.3. Типичная масс-спектрограмма ионного пучка газового источника AsF_5 .

В заключение следует отметить, что для проведения высококачественного процесса ионной имплантации существенным является управление многими побочными отрицательными эффектами. Перейдем теперь к рассмотрению проблемы разделения ионов по массе.

Обычный ионный источник производит большое количество различных элементов, изотопов и частиц с разным зарядом. Разделение этих частиц выполняется масс-спектрометрическим анализатором. В магнитном поле B ионы двигаются по траекториям с радиусом кривизны R , который определяется согласно выражению $RB = \sqrt{2VM/mq}$, где V — ускоряющее напряжение. Регулируя величину магнитного поля, можно направить необходимые частицы в апертурную щель, положение которой определяется радиусом кривизны траектории ионов. В выборе необходимых имплантируемых частиц (элемент, изотоп или ион) убеждаются по полной масс-спектрограмме излучения ионного источника. На масс-спектрограмме, приведенной на рис. 6.3, по-

казана величина тока пучка ионов при различной напряженности магнитного поля.

Использование дважды ионизированных частиц расширяет возможности оборудования для проведения процесса ионной имплантации в два раза в отношении диапазона энергий имплантируемых частиц ($E = 2qV$). Для того чтобы определить дозу имплантации дважды ионизированных частиц, необходимо учитывать, что для нейтрализации введенного при имплантации заряда в мишень требуется два электрона, т. е. в уравнении (6.1) $m = 2$. Дважды ионизированные частицы обычно содержатся в пучке в меньшем количестве, чем однократно ионизированные, и это ограничение должно быть учтено при их использовании.

Во многих случаях для получения необходимого профиля распределения легирующей примеси в подложке применяют метод, основанный на предварительной загонке ионов с их последующей термической разгонкой в мишени. При этом имплантация проводится с малой энергией ионов. К классу ускорителей, предназначенных для предварительной загонки ионов с энергией 10—30 кэВ, может быть отнесено недорогое оборудование с ионным экстрактором, находящимся под номинальным напряжением, и магнитным масс-спектрометрическим разделением ионов по массе при малой напряженности магнитного поля. Ускорители, сообщающие ионам большую энергию, обычно изготавливают для различных энергетических диапазонов. Для разделения ионов по массе в таких установках необходимы дорогие магниты большого размера.

В настоящее время из промышленных установок ионной имплантации наиболее широко используются ускорители с большим током ионного пучка (~ 10 мА).

Для того чтобы избежать нагрева мишени, ионные пучки расфокусируются, а подложки помещаются на вращающихся держателях и (или) охлаждаются. Дозу имплантации для вращающихся мишеней определяют, интегрируя заряд с введением поправки на время, в течение которого мишень подвергается воздействию ионного пучка.

Разработаны различные системы ионных источников с использованием для ионизации нагревателей, высокочастотного плазменного разряда, накаливаемых катодов и дуговых разрядов. Создание больших потоков ионов обеспечивается за счет применения плазмы, возбуждаемой импульсным лазером и СВЧ-энергией [18]. Имплантация с последующим проведением процесса молекулярно-лучевой эпитаксии [19] позволяет создавать распределение легирующей примеси на большей глубине, чем это возможно только при ионной имплантации.

6.3. ПРОБЕГИ ИОНОВ

6.3.1. Распределение внедренных ионов

Отдельные имплантированные ионы при многократном столкновении с электронами и атомами мишени теряют свою энергию и останавливаются. Результатом этих столкновений является образование точечных дефектов в материале мишени и даже областей с аморфным разупорядоченным строением (рис. 6.4, а). Общая траектория движения иона называется *длиной пробега* R (рис. 6.4, б), а расстояние, проходимое внедряемым ионом до

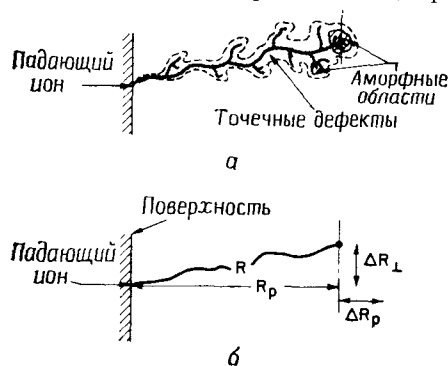


Рис. 6.4. а — «дерево» радиационных дефектов, вводимых имплантированным ионом; б — схематическое изображение полной длины пробега иона R , проецированной длины пробега R_p , проецированного рассеяния ΔR_p и бокового рассеяния ΔR_{\perp} .

остановки в направлении, перпендикулярном к поверхности мишени, проецированной длиной пробега R_p . Количество столкновений, которым подвергаются внедренные ионы, на определенном участке траектории в мишени статистически различно, поэтому разной является и проецированная длина пробега отдельных ионов до остановки. Флуктуации, или рассеяние, величины проецированного пробега обозначим через ΔR_p . Кроме того, существует флуктуация окончательного положения ионов относительно направления первоначального движения, называемая *боковым рассеянием* ΔR_{\perp} .

Распределение, или профиль, внедренных ионов по глубине мишени может быть оценено с помощью симметричной функции распределения Гаусса. Концентрация внедренных ионов в зависимости от положения иона в мишени определяется выражением

$$n(x) = n(R_p) \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right], \quad (6.2)$$

где максимальная концентрация внедренных ионов соответствует концентрации на расстоянии $x = R_p$, а ΔR_p — среднеквадратичное отклонение, или рассеяние распределения.

Величина интеграла $\int_0^\infty n(x) dx$ определяет дозу имплантации ϕ , а максимальная концентрация $n(R_p)$ может быть выра-

жена соотношением

$$n(R_p) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \approx \frac{0,4\phi}{\Delta R_p}. \quad (6.3)$$

В первом приближении распределение концентрации внедренных ионов в аморфной или мелкозернистой поликристаллической подложках определяется проекцией полной длины пробега R_p и ее нормальным (гауссовым) рассеянием. Некоторые экспериментальные распределения внедрения достаточно хорошо описываются функцией распределения Гаусса, значения которой приведены в табл. 6.1. Несмотря на то что совпадение

Таблица 6.1. Значения параметров гауссова и erfc-распределений

$\frac{x-R_p}{\Delta R_p}$	$\exp \frac{-(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}$	$\frac{y-a}{\Delta R_{\perp}}$	$0,5 \operatorname{erfc} \frac{y-a}{\sqrt{2}\Delta R_{\perp}}$
0	1,00	0	0,50
1,0	0,61	0,28	0,39
1,18	0,50	0,56	0,28
1,5	0,325	0,70	0,24
2,0	0,14	1,00	0,16
2,14	0,10	1,26	0,10
2,5	0,044	1,4	0,078
3,04	0,01	2,0	0,022
3,5	0,0022	2,33	0,01
3,72	0,001	2,4	0,008
4,0	0,00034	3,07	10^{-3}
4,3	10^{-4}	3,7	10^{-4}
4,8	10^{-5}	4,3	10^{-5}
5,25	10^{-6}	4,8	10^{-6}
5,67	10^{-7}	5,2	10^{-7}

вблизи максимума распределения почти всегда удовлетворительное, существует несимметричность реальных имплантационных распределений. Для учета несимметричности, а также характера спада концентрации необходимо более тщательное исследование профилей распределения имплантированных ионов.

В приближении, учитывающем три параметра [20], используют два гауссовых распределения, каждое из которых имеет свое собственное рассеяние ΔR_{p1} и ΔR_{p2} . Гауссовы распределения объединяются при «модальной длине пробега» R_M . Исходя из трех основных параметров R_p , ΔR_p и CM_{3p} , можно определить величины ΔR_{p1} , ΔR_{p2} и R_M . Тогда распределение имплан-

тированных ионов получают путем объединения двух гауссовых распределений

$$n(x) = \frac{2\phi}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[-\frac{(x - R_M)^2}{2\Delta R_{p1}^2}\right] \quad x \geq R_M; \quad (6.4a)$$

$$n(x) = \frac{2\phi}{\sqrt{2\pi}(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})} \exp\left[-\frac{(x - R_M)^2}{2\Delta R_{p2}^2}\right] \quad x \leq R_M. \quad (6.4b)$$

При более точном описании [21] используют приближение, учитывающее четыре параметра: R_p , ΔR_p , несимметричность γ и затухание β . Затухание описывает характер спада максимума распределения. Решение нескольких уравнений приводит к распределению Пирсона в приближении четырех параметров. Распределения Пирсона основываются на дифференциальном уравнении

$$\frac{dh(x)}{dx} = \frac{(x' - a)h(x')}{b_2 x'^2 + b_1 x' + b_0}, \quad (6.5)$$

где h — нормированная функция распределения, $h(x)$ удовлетворяет условию $\int_{-\infty}^{+\infty} h(x) dx = 1$; $x' \equiv x - R_p$. Четыре константы a , b_0 , b_1 , b_2 можно определить, используя следующие четыре параметра:

$$\mu_1 (\text{средний пробег}) = R_p = \int_{-\infty}^{+\infty} x h(x) dx, \quad (6.6a)$$

$$\mu_2 (\text{рассеяние}) = \Delta R_p = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^2 h(x) dx, \quad (6.6b)$$

$$\gamma_1 (\text{нормированная несимметричность}) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^3 h(x) dx / \Delta R_p^3, \quad (6.6в)$$

$$\beta (\text{нормированное затухание}) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^4 h(x) dx / \Delta R_p^4. \quad (6.6г)$$

Упомянутые константы, выраженные через эти параметры, имеют следующий вид:

$$a = -\gamma_1 \mu_2 (\beta + 3) / A, \quad (6.7a)$$

$$b_0 = -\mu_2^2 (4\beta - 3\gamma_1^2) / A, \quad (6.7б)$$

$$b_1 = a, \quad (6.7в)$$

$$b_2 = -(2\beta - 3\gamma_1^2 - 6) / A, \quad (6.7г)$$

где $A = 10\beta - 12\gamma_1^2 - 18$.

Только решение уравнения Пирсона для четырех параметров пригодно для описания профилей распределения имплантированных ионов. Это решение может быть представлено в виде

$$\ln \frac{n(x)}{n_0} = \frac{1}{2b_2} \ln [b_2 x'^2 + b_1 x' + b_0] - \frac{b_1/b_2 + 2a}{(4b_2b_0 - b_1^2)^{1/2}} \arctg \frac{2b_2 x' + b_1}{(4b_2b_0 - b_1^2)^{1/2}}, \quad (6.8)$$

где $n_0 = \phi / \int_0^\infty h dx$.

На рис. 6.5 показаны экспериментальные несимметричные профили распределения атомов бора, имплантированных в кремний, и соответствующие теоретические профили, рассчитанные с

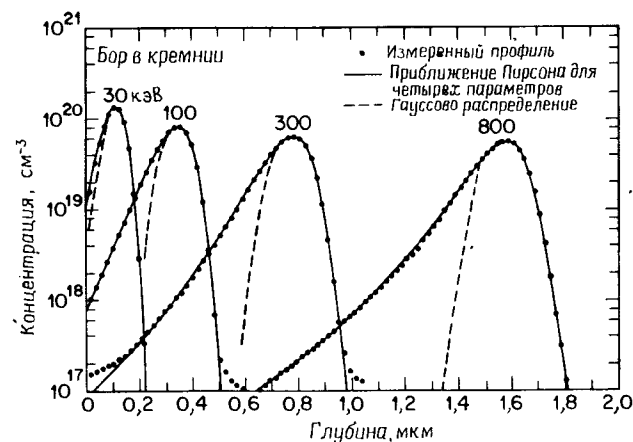


Рис. 6.5. Измеренные и рассчитанные с использованием приближения Пирсона для четырех параметров и симметричного гауссова распределения профили распределения имплантированных атомов бора. Бор имплантировали в аморфный кремний без проведения отжига [21].

использованием приближения Пирсона для четырех параметров в диапазоне энергий ионов 30—800 кэВ [21]. Имплантация ионов бора была проведена в подложку мелкозернистого поликристаллического кремния для исключения эффекта каналирования (рассмотренного в разд. 6.3.3). Распределение Гаусса хорошо описывает определенный участок профиля имплантированного бора только для малых величин энергии ионов. Резко выраженная несимметричность профиля распределения проявляется по направлению к поверхности подложки (поскольку коэффициент γ_1 отрицательный, максимум концентрации соответствует глубине, большей чем средняя длина пробега R_p). Одна-

ко для профилей распределения мышьяка несимметричность обнаруживается на части профиля, удаленной от поверхности подложки (коэффициент γ_1 положительный). Различная форма несимметричности может быть объяснена, если принять во внимание характер передачи импульса. При столкновении легких ио-

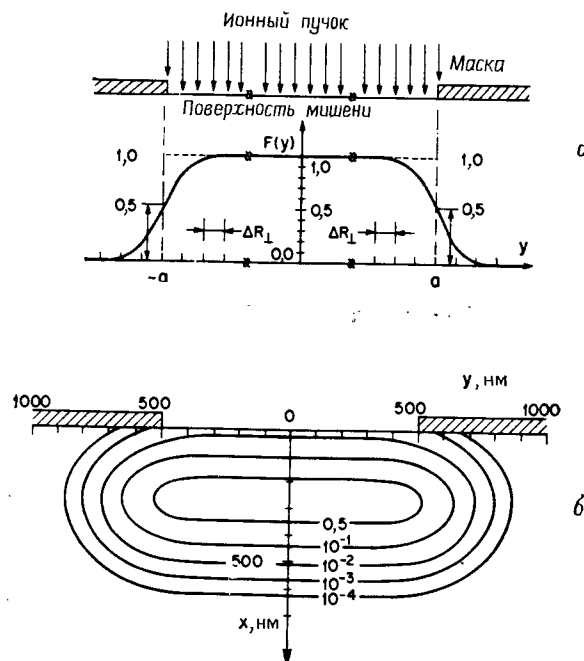


Рис. 6.6. Схема образования боковых профилей распределения имплантированной примеси.

а — распределение концентрации ионов вдоль направления y для маски с прямоугольным отверстием, имеющим размер $a \gg \Delta R_{\perp}$ и неопределенный размер в направлении z ; б — линии равной концентрации ионов B^+ с энергией 70 кэВ ($R_p = 271$ нм, $\Delta R_p = 82,4$ нм и $\Delta R_{\perp} = 100,6$ нм), имплантированных в кремний через щель размером 1 мкм [22].

нов с атомами мишени величина обратного ионного распыления относительно велика. В результате происходит увеличение концентрации на ниспадающем участке профиля распределения со стороны поверхности подложки, как в случае имплантации бора. При столкновении тяжелых ионов с атомами мишени возникает непропорционально большое количество атомов, распыляемых в прямом направлении. При этом концентрация имплантированных атомов повышается на участке профиля, удаленном от поверхности подложки, что и наблюдается при имплантации мышьяка.

Очень важными практическими аспектами торможения ионов являются эффекты бокового рассеяния ионов. Боковое ионное рассеяние играет роль основного лимитирующего фактора, определяющего легирование между областями истока и стока, а следовательно, и длину канала в МОП-транзисторах с самосовмещенным затвором, формируемых с помощью ионной имплантации.

На рис. 6.6, а показан толстый маскирующий слой для ионной имплантации (толщина маски $\gg R_p + \Delta R_p$) с вертикально вскрытым прямоугольным окном. На указанном рисунке координата z , направленная перпендикулярно плоскости рисунка, определяет длину большей стороны окна, координата y характеризует ширину окна, равную $2a$, а координата x направлена в глубь образца. Профиль имплантированных ионов описывается формулой

$$n(x, y) = \frac{n(x)}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{y-a}{\sqrt{2} \Delta R_{\perp}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{y+a}{\sqrt{2} \Delta R_{\perp}} \right) \right], \quad (6.9)$$

где $n(x)$ — плотность распределения по глубине подложки на большом расстоянии от края маски. Для $a \gg \Delta R_{\perp}$ $n(x, a) \approx n(x)/2$, что характерно для полуограниченного источника [22]. На рис. 6.6, а $a \gg \Delta R_{\perp}$, т. е. края маски находятся на большом расстоянии друг от друга. На рис. 6.6, б приведены линии равной концентрации ионов бора после имплантации ионов с энергией 70 кэВ через щель размером 1 мкм. За счет бокового легирования примесь проникает на значительное расстояние под края маски и влияет на длину канала в МОП-транзисторе с коротким затвором.

6.3.2. Теория ионного торможения

Длина пробега иона определяется по теории Линдхарда, Шарфа и Шютта (ЛШШ) [1], согласно которой механизмы потери энергии ионом предполагаются независимыми друг от друга и аддитивными.

Для электронного и ядерного торможений потери энергии иона на единицу длины пробега в мишени определяются выражением

$$\left| \frac{dE}{dx} \right|_t = \left| \frac{dE}{dx} \right|_n + \left| \frac{dE}{dx} \right|_e, \quad (6.10)$$

где $\left| \frac{dE}{dx} \right|_t$ — суммарная потеря энергии; $\left| \frac{dE}{dx} \right|_n$ — потеря энергии за счет ядерного торможения; $\left| \frac{dE}{dx} \right|_e$ — потеря энергии за

счет электронного торможения. Как ядерное, так и электронное торможения зависят от энергии иона.

Полная длина пробега иона определяется выражением

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{(dE/dx)_t} \equiv \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S(E)}, \quad (6.11)$$

где N — плотность атомов мишени, см^{-3} , $S(E)$ — степень торможения, E — первоначальная энергия иона.

Физическое объяснение процесса рассеяния ионов может быть получено на основании представлений классической механики [23]. Передаваемая энергия T в системе падающий ион (с энергией E_1 , массой M_1 и атомным номером Z_1) — атом мишени (с массой M_2 и атомным номером Z_2) при угле рассеяния θ в системе центра масс рассчитывается по формуле

$$T = [(E_1 4 M_1 M_2) / (M_1 + M_2)^2] \sin^2(\theta/2) \equiv \gamma E_1 \sin^2(\theta/2), \quad (6.12)$$

где $\theta = 180^\circ$, а T — максимальная величина передаваемой энергии. Величину угла рассеяния получают интегрированием уравнения движения для траектории рассеяния с использованием потенциала рассеяния V , равного

$$V(r) = [(q^2 Z_1 Z_2) / r] f_s(r), \quad (6.13)$$

где $V(r)$ — кулоновский потенциал (потенциал Резерфорда) и f_s — функция экранирования. Одним из примеров функции экранирования является функция Томаса — Ферми.

Потеря энергии ионом, обусловленная ядерным торможением, определяется выражением

$$\frac{dE}{dx} = N \int_0^{T_m} T d\sigma \equiv NS(E), \quad (6.14)$$

где $d\sigma$ — дифференциальное поперечное сечение взаимодействия.

В теории ЛШШ введены безразмерные переменные, использование которых позволяет провести интегрирование уравнения (6.14) и приводит к построению универсальной кривой для потери энергии ионом за счет ядерного торможения. Безразмерные величины ε , ρ и t определяются следующим образом:

$$\varepsilon (\text{энергия}) = \left[\frac{M_2}{M_1 + M_2} / \frac{Z_1 Z_2 q^2}{a} \right] E \equiv \varepsilon_1 E, \quad (6.15)$$

где a — длина экранирования, равная $0,88 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ (a_0 — радиус Бора),

$$\rho (\text{пробег}) = N \pi a^2 \gamma x \equiv \rho_1 x, \quad (6.16)$$

$$t (\text{параметр рассеяния}) = \varepsilon^2 T / \gamma E. \quad (6.17)$$

Величина $t^{1/2}$ также используется в качестве параметра интегрирования для определения потери энергии иона. Потеря энергии за счет ядерного торможения может быть выражена через безразмерные величины ε , ρ , t :

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \frac{\varepsilon_1}{\rho_1} \frac{dE}{dx} = \frac{\varepsilon_1}{\rho_1} N \int_0^{T_m} T d\sigma = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} f(t^{1/2}) dt^{1/2}, \quad (6.18)$$

где использованы следующие соотношения:

$$d\sigma = \pi a^2 f(t^{1/2}) dt^{1/2}, \quad (6.19a)$$

$$N d\sigma = \frac{\rho_1}{\gamma} \frac{dt}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}), \quad (6.19b)$$

$$t^{1/2} = \varepsilon \sin \frac{\theta}{2}. \quad (6.19b)$$

Функция рассеяния $f(t^{1/2})$ зависит от вида потенциала $V(r)$. Использование функции экранирования Томаса — Ферми во всем диапазоне величины t позволяет построить универсальную кривую потери энергии $d\varepsilon/d\rho$ за счет ядерного торможения [1]. Более точная физическая оценка пробегов ионов, рассеяния и т. д. может быть сделана с применением других функций. Универсальная потеря энергии, обусловленная ядерным торможением, не зависит от Z_1 , Z_2 , M_1 , M_2 или N . В общем случае она относительно мала при высокой энергии иона. Быстрые частицы имеют меньшее время взаимодействия с центром рассеяния, т. е. поперечное сечение рассеяния для них уменьшено. При средних значениях энергии иона потеря энергии за счет ядерного торможения $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$ повышается, а для самых низких значений энергии ионов, когда эффекты экранирования снижают эффективную величину кулоновского заряда мишени Z_2 , величина $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$ опять уменьшается.

Согласно теории, потеря энергии за счет электронного торможения, которое подобно торможению в вязкой среде, пропорциональна скорости иона, а следовательно, \sqrt{E} :

$$dE/dx|_e = k_e \sqrt{E}. \quad (6.20)$$

Коэффициент k_e является относительно слабой функцией параметров Z_1 , Z_2 , M_1 и M_2 (атомных зарядов и масс). Значения действительной потери энергии ионом, обусловленной ядерным и электронным торможением, dE/dx (кэВ/мкм), для В, Р и Аs приведены на рис. 6.7. Зависимость потери энергии за счет электронного торможения не является монотонной функцией

массы падающего иона, тем не менее кривые, построенные на основе экспериментальных данных (рис. 6.7), носят монотонный характер [24]. Следует отметить, что при сложении кривых потери энергии за счет ядерного и электронного торможений суммарная величина потери энергии постоянна в очень широком диапазоне энергий падающих ионов (см. задачу 5). В результате этого полная длина пробега ионов [уравнение (6.11)] при-

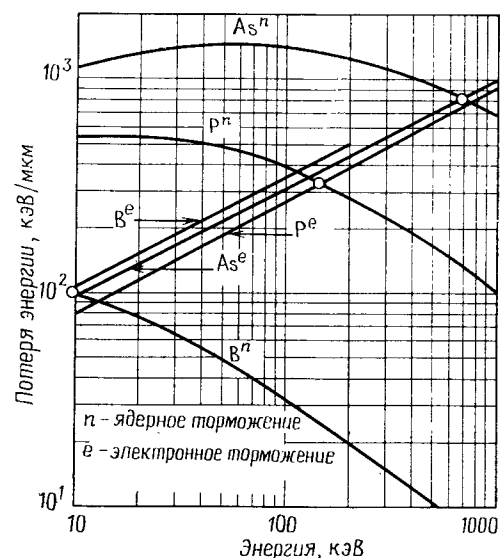


Рис. 6.7. Зависимость dE/dx от величины энергии, полученная расчетным путем, для As, P и B (знаком O отмечены величины энергии ионов, при которых составляющие ядерного и электронного торможения равны) [24].

близительно пропорциональна первоначальной энергии падающего иона.

Зависимости проецированной длины пробега R_p в кремнии и термическом SiO_2 от энергии ионов для B, P, As приведены на рис. 6.8. На рис. 6.9 показаны аналогичные зависимости для рассеяния величин проецированного пробега ΔR_p и поперечного рассеяния ΔR_\perp тех же элементов [24].

Приближение с учетом двух параметров позволяет определить местоположение ионов и грубо оценить ширину пика профиля распределения имплантированной примеси. Подробная форма профиля распределения может быть получена с учетом большего числа параметров (несимметричность и затухание). На практике для быстрой оценки профиля распределения примеси используют гауссово распределение в приближении двух парамет-

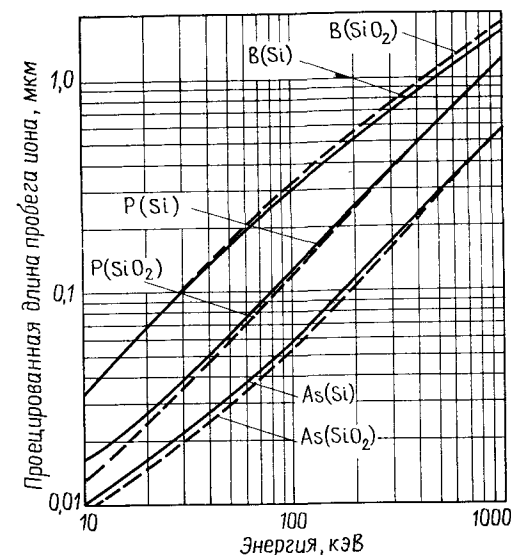


Рис. 6.8. Зависимость проецированной длины пробега R_p ионов B, P и As от величины энергии, полученная расчетным путем. Представлены результаты имплантации в аморфную кремниевую мишень и термический окисел SiO_2 (плотность $2,27 \text{ г/см}^3$) [24].

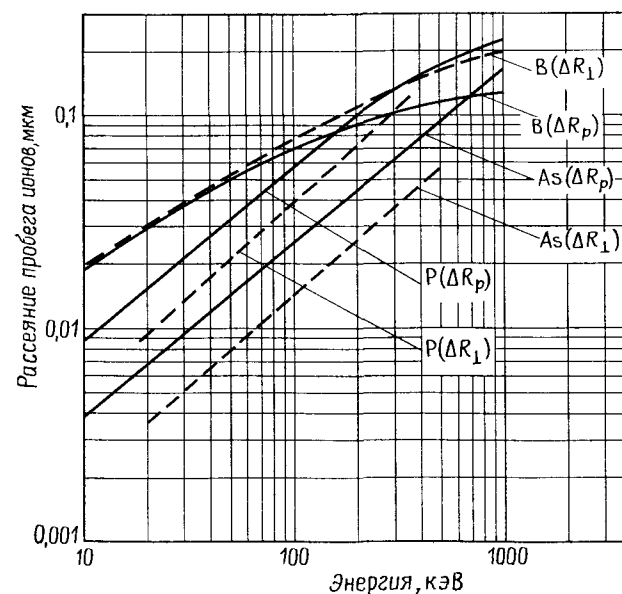


Рис. 6.9. Зависимость рассеяния ΔR_p и ΔR_\perp от величины энергии, полученная расчетным путем, для ионов As, P и B, имплантированных в кремний [24].

Таблица 6.2. Значения четырех параметров и ΔR_{\perp} *)

Ион	Параметр	E, кэВ			
		10	30	100	300
В	R_p	382	1065	3070	6620
	ΔR_p	190	390	690	1050
	γ	-0,32	-0,85	-1,12	-1,59
	β_2	3,2	4,49	5,49	8,35
	ΔR_{\perp}	190	465	871	1523
Р	R_p	150	420	1350	4060
	ΔR_p	78	195	535	1150
	γ	0,45	0,20	-0,37	-0,91
	β_2	3,4	3,1	3,26	4,89
	ΔR_{\perp}	61	168	471	1097
As	R_p	110	233	678	1946
	ΔR_p	40	90	261	667
	γ	0,57	0,46	0,45	0,30
	β_2	3,6	3,4	3,4	3,16
	ΔR_{\perp}	33	64	187	481
Sb	R_p	100	208	507	1303
	ΔR_p	30	62	158	390
	γ	0,54	0,51	0,40	0,18
	β_2	3,5	3,5	3,3	3,1
	ΔR_{\perp}	23	46	108	266

*) Значения ΔR_{\perp} , определенные Фурукавой [22], сопоставимы со значениями ΔR_p , приведенными в работе Фичтнера [25].

ров, а затем подбирают дозу и энергию ионов для получения лучших результатов имплантации. Однако можно ожидать влияния отклонения реального профиля распределения имплантированной примеси от распределения Гаусса на характеристики приборов. Например, несимметричность профиля распределения имплантированного бора приводит к высокой концентрации бора у поверхности подложки при создании глубокой p-области в КМОП-приборах, а несимметричная имплантация мышьяка вызывает появление глубоких переходов при создании n^+ -источка и n^+ -стока в МОП-транзисторах. Эффекты отклонения реальных профилей от распределения Гаусса характерны для профиля распределения имплантированных атомов и должны учитываться при разработке технологии СБИС.

Для расчета гистограмм представленных профилей, которые соответствуют решению уравнения Пирсона для четырех пара-

метров (6.8), был использован метод Монте-Карло. В табл. 6.2 приведены значения R_p , ΔR_p , γ , ΔR_{\perp} и β [25].

Как указывалось выше, профили распределения имплантированных атомов в аморфном и поликристаллическом кремнии с малыми размерами зерна (~ 10 нм) одинаковы. Все рассмотренные результаты относятся к этому случаю. Однако распределение примесей, имплантированных в монокристаллические и крупнозернистые поликристаллические подложки, отличается от распределения в аморфных подложках из-за каналирования ионов.

6.3.3. Ионное качалирование

Эффект каналирования наблюдается при попадании иона в свободное пространство между рядами атомов [26]. Как только ион попадает в это пространство, на него начинают действовать потенциальные силы атомных рядов и направлять его в центр канала. В результате этого ион стабильно продвигается вдоль канала на значительные расстояния. Он постепенно теряет энергию за счет слабых скользящих столкновений со стенками канала и в конце концов покидает канал. Расстояние, проходимое ионом в канале, может в несколько раз превышать длину пробега иона в аморфной мишени вследствие значительно-

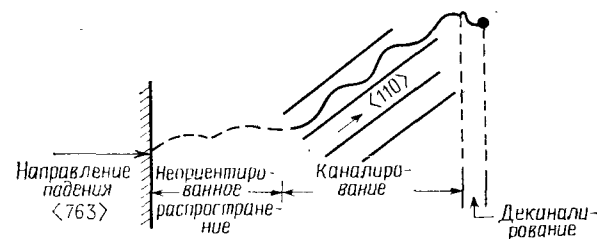


Рис. 6.10. Схематическое изображение в монокристаллической подложке траектории иона, падающего на мишень в направлении плотной упаковки $\langle 763 \rangle$. (Траектория ионов имеет два участка: неориентированный и каналируемый.)

меньшей потери энергии каналируемым ионом. Попытки устранения эффекта каналирования путем ориентации кремниевой монокристаллической подложки в наиболее плотноупакованных направлениях (например, $\langle 763 \rangle$) сводят его к минимуму, но не исключают полностью (рис. 6.10).

Профили распределения, полученные имплантацией ионов в монокристаллическую подложку, при таких попытках устранить эффект каналирования характеризуются наличием «хвостов» концентрации атомов, выявляемых с помощью метода масс-

спектрометрии вторичных ионов (см. гл. 12) и «хвостов» концентрации свободных носителей зарядов, обнаруживаемых при проведении электрических измерений. Распределение атомов в «хвостах» концентрации в результате каналирования часто можно описать экспоненциальной функцией расстояния $\exp(-x/\lambda)$, где λ обычно равна $\sim 0,1$ мкм. Эти «хвосты» более характерны для имплантации фосфора по сравнению с бором, поскольку вероятность вхождения иона в канал или критический угол каналирования увеличивается по мере возрастания массы внедряемых ионов. Критический угол падения иона при каналировании пропорционален $Z_1^{1/2}$. Для ионов фосфора с энергией 50 кэВ $\psi_{\text{крит}} = 5,9^\circ$, тогда как для ионов бора с энергией 50 кэВ $\psi_{\text{крит}} = 4,8^\circ$ относительно направления $\langle 110 \rangle$. Критический угол каналирования (при относительно высокой энергии ионов) [26] определяется выражением

$$\psi_{\text{крит}} = [2Z_1 Z_2 q^2 / Ed]^{1/2}, \quad (6.21)$$

где d — расстояние между соседними атомами в ряду.

Предполагают, что основным механизмом образования «хвостов» в профиле распределения атомов, внедренных в монокристаллические подложки, разориентированные относительно основных кристаллографических направлений, является каналирование ионов вдоль основных кристаллографических осей кристалла. (В качестве другого объяснения предлагается механизм диффузии по междоузлиям при температурах имплантации.) Экспериментальные исследования имплантации фосфора доказывают, что «хвост» в профиле распределения образуется благодаря эффекту каналирования [27]. Было обнаружено, что после пропускания ионов фосфора через тонкую кремниевую пластину они обладают измеримыми величинами энергий и, следовательно, проходят через пластину благодаря каналированию. Толщина монокристаллической пластины кремния в эксперименте была равна $\sim 0,5$ мкм; имплантируемой частицей служил радиоактивный изотоп ^{32}P . Ионы, соответствующие глубоким «хвостам» в имплантационном профиле распределения, собирались во второй мишени, расположенной под первой тонкой кремниевой пластиной. Такие результаты при имплантации в подложки, разориентированные от основных кристаллографических направлений, могут быть получены только при условии каналирования ионов, создающих «хвосты» в профиле распределения имплантированной примеси (диффузии по междоузлиям не происходит).

Были сделаны попытки практического использования эффекта каналирования при имплантации примеси на большую глубину. Однако в этом случае значительно затруднены управление профилем распределения имплантируемой примеси и по-

лучение воспроизводимых результатов из-за очень высоких требований к точности разориентации ионного пучка относительно основных кристаллографических направлений в подложке. На рис. 6.11а и 6.11б показано влияние угла разориентации подложки на профиль распределения при имплантации ионов фосфора и бора на большую глубину. Ионы были имплантирова-

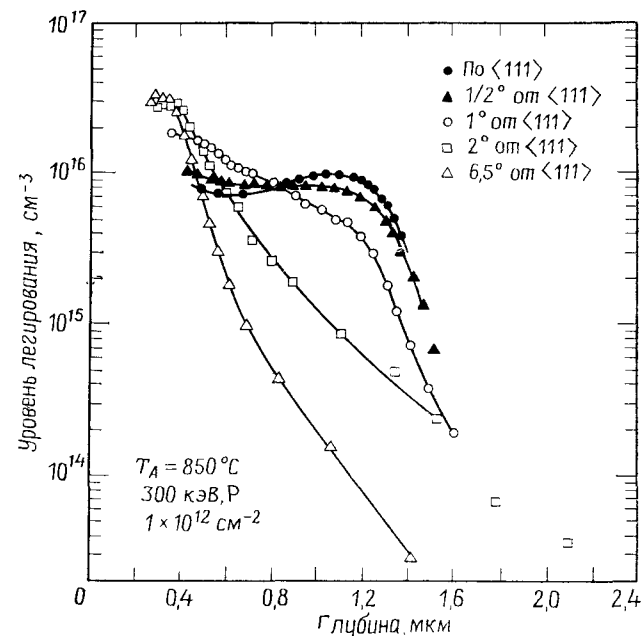


Рис. 6.11а. Профили распределения концентрации свободных носителей заряда (доноров) для различной разориентации от направления $\langle 111 \rangle$ для ионов фосфора ^{31}P с энергией 300 кэВ [5б].

ны в кремниевые подложки с различной разориентацией поверхности от кристаллографических направлений с малыми индексами. Профили распределения свободных носителей заряда измерялись с использованием $C-V$ -метода после отжига структуры при относительно низкой температуре (850°C). Как видно из рисунков, отклонение угла разориентации на 1° приводит к значительным изменениям имплантационных профилей распределения [5б].

При изготовлении МОП-транзистора с самосовмещенным затвором в качестве маски при ионной имплантации часто используют слой поликристаллического кремния (или другие поликристаллические слои). Если длина пробега каналируемых

ионов значительно больше, чем толщина области затвора, то каналируемые ионы могут достигать поверхности раздела «затвор — окисел» с энергией, достаточной для проникновения через окисел затвора [28], приводя к низкой плотности носителей заряда в каналах полевых МОП-транзисторов, работающих в режиме обеднения, когда размер зерна поликремния сравним с

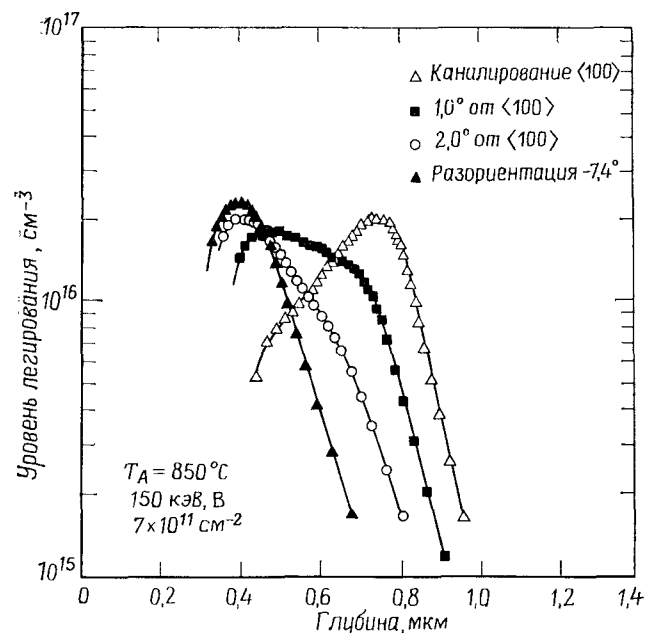


Рис. 6.116. Профили распределения концентрации акцепторов для различной разориентации от направления $\langle 100 \rangle$ для ионов бора ^{11}B с энергией 150 кэВ [6].

длиной этих каналов. Влияние этого эффекта можно избежать подбором толщины затвора, которая должна быть больше, чем максимальная длина пробега каналируемых ионов с учетом ее рассеяния.

6.3.4. Пробеги атомов отдачи

При изготовлении приборов на поверхности мишени часто создают пассивирующие покрытия. Во время имплантации ионов через пленки SiO_2 атомы кислорода и кремния могут быть выбиты из пленки окисла и внедрены в кремниевую подложку. Длина пробега и количество атомов кислорода, выбитых из по-

верхностного покрытия, сравнимы с длиной пробега и концентрацией имплантированных атомов мышьяка. На основании экспериментальных данных показано, что при имплантации мышьяка в кремниевую подложку с ориентацией поверхности в направлении $\langle 100 \rangle$ через слой SiO_2 уменьшения подвижности свободных носителей заряда не происходит, хотя такое уменьшение обнаружено при имплантации мышьяка в подложку, ориентированную в направлении $\langle 111 \rangle$ [29]. Основная часть радиационных дефектов при имплантации ионов образуется за счет эффекта смещения атомов мишени. Распределение радиационных дефектов в имплантационной структуре определяется многократным рассеянием и окончательным устойчивым положением смещенных атомов.

6.4. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

При внедрении ионов в кремниевую кристаллическую подложку они подвергаются электронным и ядерным столкновениям, однако только ядерные взаимодействия приводят к смещению атомов кремния. Внедрение ионов в кремниевую подложку происходит следующим образом: в течение $\sim 10^{-13}$ с ион останавливается (это время может быть приблизительно определено путем деления длины пробега иона на среднюю скорость его движения $R_p/\sqrt{E/2M}$); в течение $\sim 10^{-12}$ с тепловые колебания решетки возвращаются к равновесным значениям, за 10^{-9} с релаксируют нестабильные нарушения кристаллической структуры и происходит некоторое упорядочение благодаря процессу локальной диффузии.

Легкие и тяжелые ионы производят качественно различное «дерево радиационных дефектов». Легкие ионы (например ^{11}B) при внедрении в мишень первоначально испытывают в основном электронное торможение. Они теряют большую часть энергии до того, как начинает преобладать ядерное торможение, в процессе которого ионы смещают атомы кремния и изменяют направление своего движения. На профиле распределения смещенных атомов по глубине подложки существует скрытый максимум концентрации. В противоположность этому при внедрении тяжелых ионов (^{31}P или ^{75}As) они сразу начинают сильно тормозиться атомами кремния. Тяжелые ионы смещают большое количество атомов мишени из узлов кристаллической решетки вблизи поверхности подложки. Так как они замедляются, то степень ядерного торможения первичных падающих ионов близка к постоянной величине в большом диапазоне энергий ионов, но смещенные атомы переносят переданную им энергию на большую глубину. На окончательном профиле распределения плот-

ности радиационных дефектов, который повторяет распределение длин пробега выбитых атомов кремния, существует широкий скрытый пик.

Конкретный процесс переноса энергии может приводить к различным распределениям смещенных атомов кремния. Если ΔE — энергия, переданная атому кремния, меньше, чем E_d — энергия смещения атома, то смещения атома не происходит. При $\Delta E > E_d$ атом кремния смещается и образуются простые точечные дефекты. В случае $\Delta E \geq 2E_d$ происходят формирование стабильных дефектов и вторичные перемещения атомов кремния. Передача атому кремния энергии $\Delta E \gg E_d$ приводит к многочисленным вторичным перемещениям атомов (атомы отдачи или выбитые атомы), сопровождающимся образованием кластеров дефектов. Эти области с высокой плотностью нарушений кристаллической структуры могут быть локально аморфными, особенно при имплантации тяжелых ионов.

Сложная структура различных типов дефектов вдоль траектории движения иона вызвана распределением смещенных атомов кремния. Вводимые в процессе ионной имплантации дефекты состоят из вакансий (V) и дивакансий (V^2), по крайней мере перед тем, как произойдет релаксация тепловых колебаний кристаллической решетки кремния до равновесного состояния при типичной температуре имплантации 300 К; вакансий более высокого порядка (V^3 , V^4) или комплексов «вакансия — примесный атом» (V -донор, V -акцептор, V -кислород). Кроме того, при нагреве мишени пучком ионов в процессе имплантации до температуры выше 500 °С будут образовываться дислокации. Исследование радиационных дефектов довольно сложно и зависит от положения относительно поверхности подложки, характера термообработки и вида внедряемых примесных частиц. Количество атомов примеси, замещающих в кристаллической решетке атомы кремния, соответствует точному числу падающих на мишень ионов после их торможения в подложке. Однако радиационные дефекты создают большее число энергетических состояний с глубокими уровнями, чем количество имплантированных ионов, если не проводить отжига структур после имплантации.

Природа реальных нарушений кристаллической структуры подложки сложна и определяется многими факторами, такими, как кристаллографическая ориентация и температура мишени. Общая энергия ионов, вносящая вклад в смещение атомов (Q_d эВ/нм на ион), была рассчитана с использованием предположения, заключающегося в том, что каналирование ионов, тепловая диффузия и эффекты насыщения незначительны в процессе торможения [30]. На рис. 6.12 показаны профили распределения плотности дефектов ($Q_d R_p / E_d$) в зависимости от

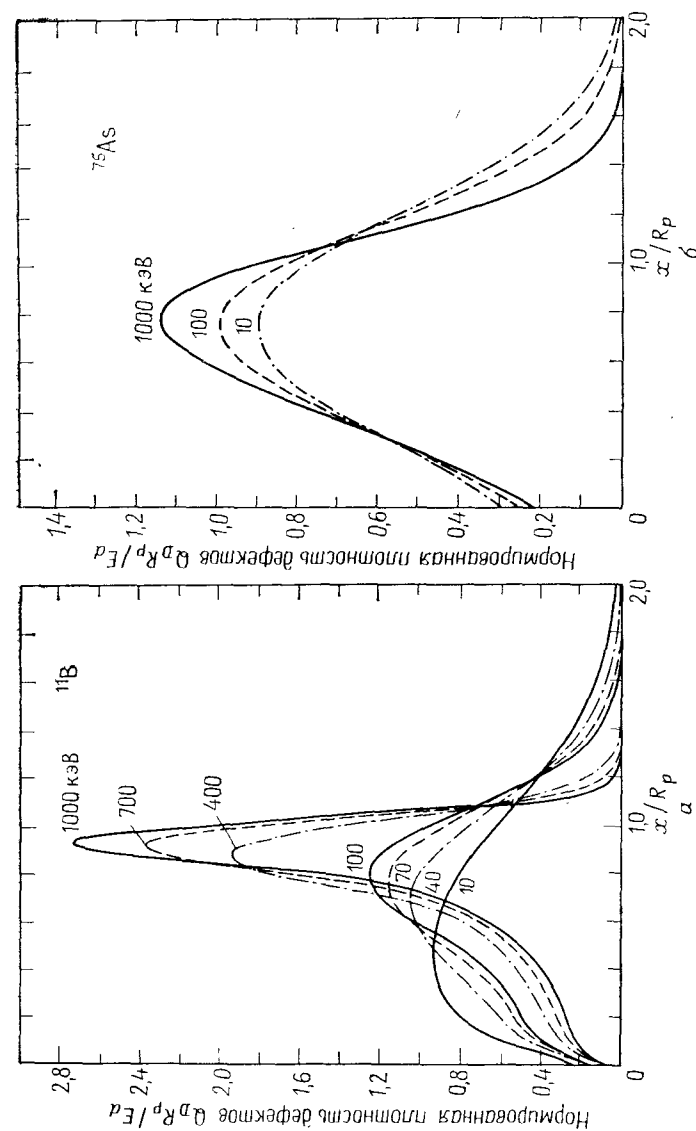


Рис. 6.12. Профили распределения плотности дефектов, вводимых имплантацией а) бора и б) мышьяка, полученные расчетным путем [30]. Значения энергии осаждения Q_d получены умножением нормированной величины плотности дефектов на E_d/R_p (эВ/нм). Значение E_d/R_p для В равно 129 при 10 кэВ и 61 при 100 кэВ; для As — 914 при 10 кэВ и 993 при 100 кэВ.

расстояния (x/R_p) для имплантации бора и мышьяка в кремний. Величины плотности дефектов и расстояния нормированы. Плотность смещенных атомов кремния N_{dis} (см^{-3}) приблизительно равна $\phi Q_D/E_{d0}$, где ϕ — доза имплантации ($\text{ион}/\text{см}^2$), а E_{d0} — энергия смещения атомов мишени. Для кремния E_{d0} принимают равной ~ 15 эВ.

Можно попытаться упростить оценку числа смещенных атомов кремния как на поверхности, так и на глубине максимального ядерного торможения. В этом случае

$$N_{dis}(\text{см}^{-3}) = \frac{\phi}{E_{d0}} \left. \frac{dE}{dx} \right|_n. \quad (6.22)$$

Величина степени ядерного торможения $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$ может быть определена из данных, приведенных на рис. 6.7. Для энергии ионов бора 300 кэВ, дозы имплантации 10^{13} см^{-2} и $E_{d0} = 15$ эВ получим концентрацию дефектов кристаллической решетки $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и максимальную концентрацию радиационных дефектов $\sim 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При имплантации ионов мышьяка концентрация дефектов на поверхности равна $\sim 8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, а максимальная концентрация дефектов составляет $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. На основании этих результатов очевидно, что имплантация тяжелых ионов создает радиационные дефекты с плотностью, примерно равной плотности атомов кремния при дозе имплантации $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, это значение отличается от величины плотности, полученной путем более детальных расчетов [30], в 2—5 раз.

Общее число смещенных атомов кремния на один падающий ион равно [31]

$$N(E)_{\text{общее}} \approx E_n/2E_{d0}, \quad (6.23)$$

где E_n — энергия, достаточная для прохождения процессов ядерного торможения (т. е. область под кривой $\left. \frac{dE}{dx} \right|_n$). Количество радиационных дефектов линейно растет с увеличением дозы имплантации до наступления насыщения, когда ранее смещенные атомы опять поглощают энергию от других имплантированных ионов. Если число смещенных в устойчивое положение атомов достигает величины $N_{S1} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т. е. каждый атом мишени смещен в устойчивое положение (естественно, в течение определенного времени), то материал мишени меняет свое состояние и становится аморфным.

Согласно другим гипотезам, существует критическая плотность энергии [32, 33], которую необходимо сообщить кристаллу для того, чтобы сделать его аморфным. Критическую энергию

можно определить по выражению

$$E_c = f N_{S1} E_{d0} \approx f \cdot 10^{24} \text{ (эВ/см}^3\text{)}. \quad (6.24)$$

Это выражение применимо для низкотемпературной имплантации и в случае, когда коэффициент f для кремния равен $\sim 0,1$ — $0,5$. Вероятно, материал мишени будет переходить в аморфное состояние до того, как будет смещен каждый атом

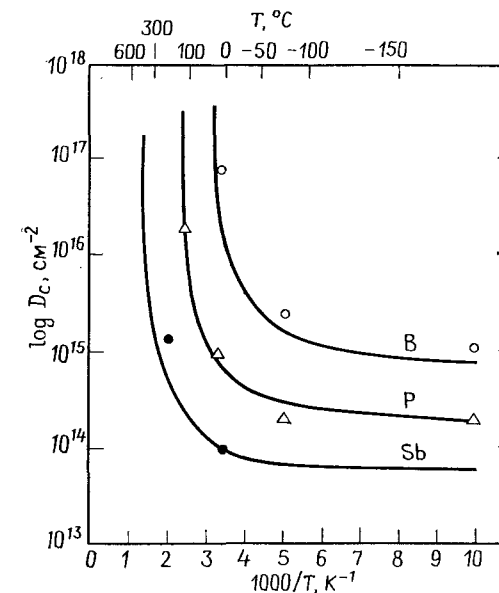


Рис. 6.13. Зависимость величины критической дозы D_c , необходимой для создания непрерывного аморфного слоя кремния, от температуры мишени для различных ионов [34]. (Кривая зависимости для мышьяка расположена между кривыми для P и Sb. Температура мишени, при которой кремний не переходит в аморфное состояние, выше для ионов с более высокой массой.)

мишени. Этот переход произойдет при условии равенства свободных энергий Гиббса вещества с нарушенной структурой и аморфного вещества. Критическая доза имплантации для образования аморфного слоя равна

$$D_c = E_c / \left(\left. \frac{dE}{dx} \right|_n \right).$$

На накопление радиационных дефектов значительное влияние оказывает температура подложки. В качестве примера рассмотрим отдельную траекторию иона и окружающую эту траекторию локально разупорядоченную аморфную область. Такая об-

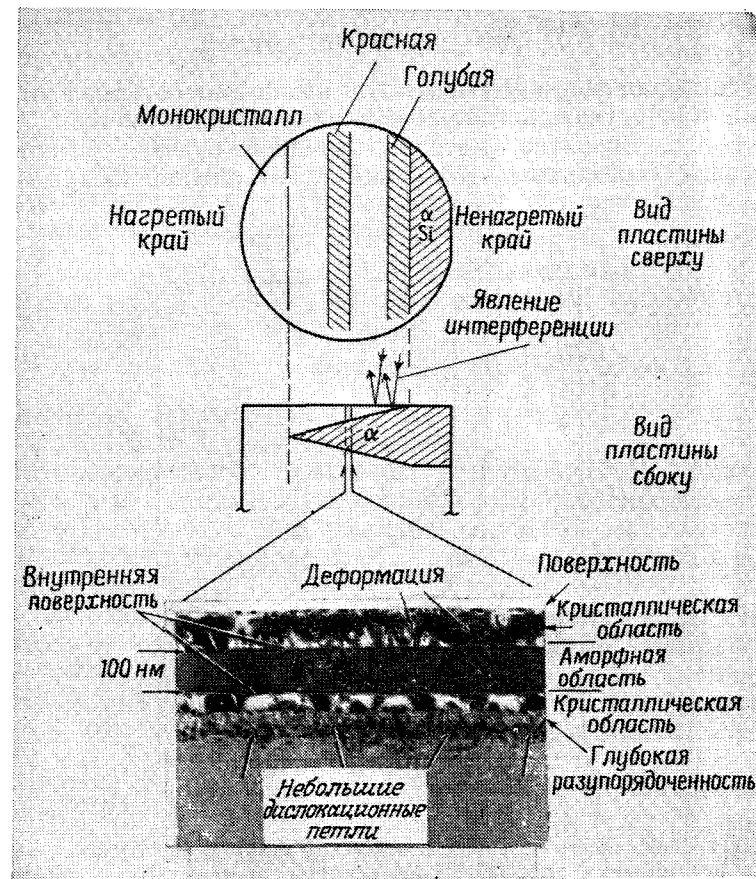


Рис. 6.14. Схема образования цветной интерференционной картины. (На микрофотографии поперечного сечения образца виден скрытый аморфный слой. Микрофотография относится к дозе имплантации аргона 10^{16} см^{-2} с энергией ионов 200 кэВ и током пучка 0,5 мА.) [Неопубликованная работа Шенга и Сейдела.]

ласть может быть представлена в виде цилиндра аморфного материала с первоначальным радиусом основания R_0 . Этот радиус может сокращаться благодаря тепловому движению вакансий от оси цилиндра [34]. Температурная зависимость критической дозы имплантации для образования аморфного слоя может быть оценена с использованием механизма диффузии вакансий из нарушенной области. Для легких ионов, таких, как ^{11}B превышение температуры подложки над комнатной темпе-

ратурой на 50°C предотвращает образование аморфного материала при любой дозе имплантации (рис. 6.13). Это происходит вследствие того, что имплантируемый при комнатной температуре бор приводит к смещению только нескольких атомов кремния, а при небольшом повышении температуры подложки идет рекомбинация вакансий с межузельными атомами кремния.

Заслуживает внимания рассмотрение влияния неоднородности нагрева мишени ионным пучком на образование радиационных дефектов. Если в процессе имплантации подложка нагревается однородно, то накопление радиационных дефектов также будет однородным, и это приведет в конечном счете к образованию однородного скрытого аморфного слоя. Так как коэффициент преломления аморфных слоев выше, чем кристаллических, можно наблюдать явление интерференции (окраска поверхности) при отражении лучей от скрытых аморфных слоев. Однако, если пластина нагрета неоднородно (в направлении, параллельном поверхности пластины), менее нагретые области подложки будут иметь скрытые аморфные слои большей толщины. На такой неоднородно нагретой пластине во время ионной имплантации при интерференции можно наблюдать картину цветных полос [35]. На рис. 6.14 показаны подложка с краями, нагретыми до разных температур, схематический вид скрытого разупорядоченного слоя и микрофотография поперечного сечения тонкого слоя, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографии отчетливо видны черно-белые полосы в деформированной поверхностной монокристаллической области, скрытый аморфный слой, скрытый дислокационный слой, лежащий под аморфным, и дислокационные петли небольшого размера в области, примыкающей к области с разупорядоченной кристаллической структурой. В аморфных поверхностных слоях также наблюдается явление интерференции. Высокое оптическое поглощение в видимом диапазоне спектра приводит к тому, что цветную интерференционную картину можно получить только для очень тонких аморфных слоев. Видимый интерференционный эффект проявляется для разупорядоченных слоев со смешанными аморфной и кристаллической структурами [36].

6.5. ОТЖИГ ЛЕГИРОВАННЫХ СТРУКТУР

В этом разделе рассмотрено влияние температуры отжига на увеличение содержания свободных носителей заряда и уменьшение разупорядочения кристаллической структуры подложки при имплантации ионов бора и фосфора. Тщательное исследование процесса отжига имплантированных структур приводит

к выводу о том, что влияние отжига на аморфные слои и на точечные и линейные радиационные дефекты различно.

Одной из основных проблем технологии ионного легирования является определение минимальных температуры и времени отжига, необходимых для полной активации доноров и акцепторов при условии полного устранения остаточных дефектов. В связи с этим возникает и другая проблема — достижение полной электрической активности легирующих примесей без значительного протекания диффузии атомов примеси. Вторая проблема связана с необходимостью получения очень мелких p — n -переходов для элементов СБИС с микронными размерами.

Параметры процесса отжига определяются дозой и видом имплантированных ионов. В этом разделе процесс отжига будет рассмотрен на основании значений величины суммарного электрически активного заряда (доноров или акцепторов) N (см^{-2}) $\approx \int n$ (см^{-3}) dx . Эти данные (усредненная плотность) получены с использованием метода измерения эффекта Холла. Измерения эффекта Холла дают среднюю эффективную концентрацию легирующей примеси, которую определяют как отношение интегралов локальной плотности легирующей примеси и локальной подвижности носителей заряда:

$$N_{\text{Холл}} = \frac{\left[\int_0^{x_j} \mu n dx \right]^2}{\int_0^{x_j} n \mu^2 dx} \quad (6.25)$$

Здесь μ — подвижность носителей заряда и x_j — глубина перехода [37]. Для однородно легированных слоев или для слоев, в которых подвижность носителей заряда слабо зависит от расстояния, соотношение (6.25) упрощается до $N_{\text{Холл}} \approx \int_0^{x_j} n dx$.

В представленных ниже данных измеренная по методу Холла плотность свободных носителей заряда нормирована по отношению к дозе имплантированной примеси ϕ . Если все атомы легирующей примеси становятся электрически активными, то $N_{\text{Холл}} \approx \phi$, что принимается за условие полной электрической активности имплантированных атомов. Измерения эффекта Холла позволяют определить равновесную концентрацию основных носителей заряда, но не содержат непосредственной информации о концентрации неосновных носителей.

Число смещенных атомов кремния почти всегда больше числа имплантированных ионов. Таким образом, в электрически активном слое неотожженного образца обычно преобладают ловушки с глубокими энергетическими уровнями. Внедрение ионов

в подложки n - или p -типа со средней концентрацией легирующей примеси 10^{16} см^{-3} приводит к образованию слоя с высоким удельным сопротивлением. При этом возникают ловушки как для электронов, так и для дырок.

6.5.1. Изохронный отжиг структур, имплантированных бором

На рис. 6.15 приведены результаты изохронного отжига (неизменное время отжига, различные температуры) пластин, в которые проведена имплантация ионов бора с энергией 150 кэВ при трех различных дозах имплантированной примеси. Весь

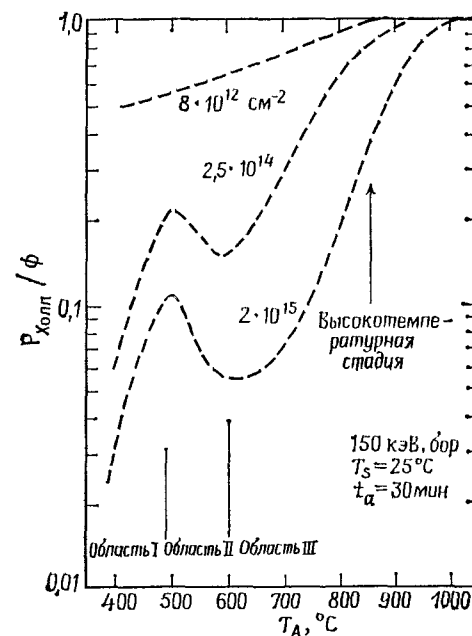


Рис. 6.15. Зависимость отношения концентрации свободных носителей заряда ($R_{\text{Холл}}$) к дозе имплантации бора (ϕ) от температуры отжига (T_A) для трех величин дозы бора (при $T_A \geq 900^\circ\text{C}$ концентрация свободных носителей приближается к величине дозы) [5a].

диапазон температур отжига разбит на три области. В случае ионной имплантации с малой дозой электрическая активность внедренной примеси монотонно возрастает с увеличением температуры отжига, для двух более высоких доз наблюдается так называемый отрицательный отжиг, т. е. уменьшение электрической активности имплантированного бора в области II при возрастании температуры отжига от 500 до 600 $^\circ\text{C}$.

Для области I характерно наличие точечных радиационных дефектов, концентрация которых больше концентрации свободных носителей заряда. В результате анализа имплантированных структур методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что в этой области отсутствуют линейные дефекты (дислокации). Повышение температуры отжига от комнатной до $\sim 500^\circ\text{C}$ приводит к ликвидации таких точечных дефектов, как дивакансии. При этом концентрация бора в узлах кристаллической решетки также уменьшается при увеличении температуры до $\sim 500^\circ\text{C}$ [38]. Однако если концентрация бора снижается примерно в два раза, то концентрация свободных носителей заряда увеличивается на порядок величины, что приводит к уничтожению дефектов-ловушек.

Для области II, как обнаружено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, характерна структура, содержащая дислокации, что объясняется удалением атомов замещения [39]. Дислокации образуются при температуре выше 500°C . По сравнению с областью, соответствующей температуре 500°C , область II при 600°C содержит меньшую концентрацию атомов бора в узлах кристаллической решетки кремния и большую концентрацию межузельных атомов бора с неопределенным положением в кристаллической решетке [38]. Следовательно, атомы бора могут образовывать преципитаты или локализоваться вблизи дислокаций.

В области III концентрация активных атомов бора увеличивается. Энергия активации этого процесса равна ~ 5 эВ [40]. Такая величина энергии активации соответствует генерации и миграции собственных вакансий кремния при повышенных температурах. После генерации вакансий двигаются к межузельным атомам бора (преципитатам), что приводит к распаду преципитатов. В случае имплантации бора с меньшими дозами, когда не происходит уменьшения концентрации активных атомов примеси с увеличением температуры отжига в области II, атомы бора замещают кремний в узлах кристаллической решетки без участия термически генерированных вакансий. При дозах имплантированных ионов $\sim 10^{12}$ см $^{-2}$ полный отжиг происходит при температуре 800°C в течение нескольких минут. Имплантация бора с малой энергией ионов, когда рассеяние пробега составляет величину всего 25 нм, приводит главным образом к небольшой, но измеримой диффузии примесных атомов. При более высоких дозах, когда процесс имплантации проводится при комнатной температуре, для достижения полной электрической активности атомов бора необходимы более высокие температуры отжига. Аморфные слои в этом случае не образуются вплоть до дозы $\sim 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$. Однако при уменьшении температуры мишени возможно формирование аморфных слоев при дозе имплантированных ионов $\sim 10^{15}$ см $^{-2}$.

6.5.2. Изохронный отжиг структур, имплантированных фосфором

Отжиг слоев фосфора, имплантированных при комнатной температуре мишени, производится качественно отличным способом [41]. При дозе $\sim 10^{14}$ см $^{-2}$ имплантированные слои не являются аморфными. Увеличение дозы имплантируемого фосфора от $3 \cdot 10^{12}$ до $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ требует проведения отжига при

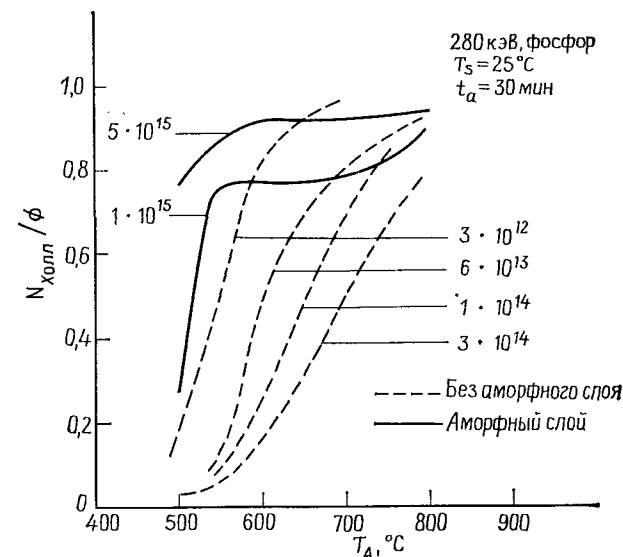


Рис. 6.16. Зависимость концентрации свободных носителей заряда от температуры отжига для различной дозы имплантации фосфора [41].

более высоких температурах для устранения более сложных радиационных дефектов по сравнению с отжигом слоев, имплантированных бором. На рис. 6.16 прерывистые кривые соответствуют имплантированным слоям без аморфной структуры, а сплошные кривые относятся к отжигу аморфных имплантированных слоев. После того как имплантированный слой фосфора становится аморфным при дозе выше $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, начинает действовать другой механизм отжига. Для больших доз имплантации температура отжига в основном постоянна и равна $\sim 600^\circ\text{C}$. Эта температура ниже температуры отжига кристаллических имплантированных слоев (доза $\sim 10^{14}$ см $^{-2}$). Такой эффект связан с протеканием процесса твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации аморфных имплантированных слоев на монокристаллической подложке. Поскольку в процессе пере-

кристаллизации атомы примесей V группы в основном не отличаются от атомов кремния, имплантированные атомы внедряются в узлы кристаллической решетки кремния.

Более сложные процессы происходят при отжиге скрытых слоев с аморфной структурой, расположенных на определенной глубине под поверхностью подложки. Эпитаксиальная перекристаллизация начинается на обеих поверхностях раздела аморфных и монокристаллических областей. Соединение этих двух фронтов кристаллизации может привести к нестыковке кристаллических решеток. Другая особенность отжига возникает при эпитаксиальной перекристаллизации непрерывного аморфного слоя, например, при температуре 600 °С. Рассмотрим влияние процесса отжига на различные участки профиля распределения имплантированных атомов. Слои с низкой концентрацией легирующей примеси ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), эквивалентной величине дозы 10^{12} см^{-2} , соответствующие «хвосту» в профиле распределения имплантированного фосфора, легко подвергаются отжигу, однако в слоях со слабо выраженной аморфной структурой (средняя концентрация фосфора $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) атомы фосфора обладают низкой электрической активностью. Низкая электрическая активность атомов фосфора обусловлена высокой концентрацией дефектов в верхней граничной области аморфный слой — кристаллическая подложка и низкой концентрацией атомов фосфора в этой области, соответствующей «хвосту» в имплантационном профиле распределения. Эта особенность отжига будет подробнее рассмотрена ниже при сравнении процесса термообработки слоев, имплантированных фосфором и BF_2 .

Ионно-имплантированные при комнатной температуре мышьяком или сурьмой слои ведут себя при отжиге подобно слоям, ионно-имплантированным фосфором, за исключением того, что образование областей с аморфной структурой происходит при меньших дозах имплантированного мышьяка или сурьмы.

6.5.3. Обобщение результатов исследования поведения имплантированных примесей при отжиге структур

Для проверки основных предположений, объясняющих поведение примесей бора и фосфора в кремнии при отжиге имплантированных структур, можно провести процесс имплантации бора в ненагретые подложки для формирования аморфных слоев, а фосфора в нагретые подложки для предотвращения образования аморфных слоев [42]. Полученные результаты представлены на рис. 6.17. Характер поведения бора и фосфора во время отжига аморфных имплантированных слоев идентичен. При дозе имплантации бора в кремний 10^{15} см^{-2} , когда им-

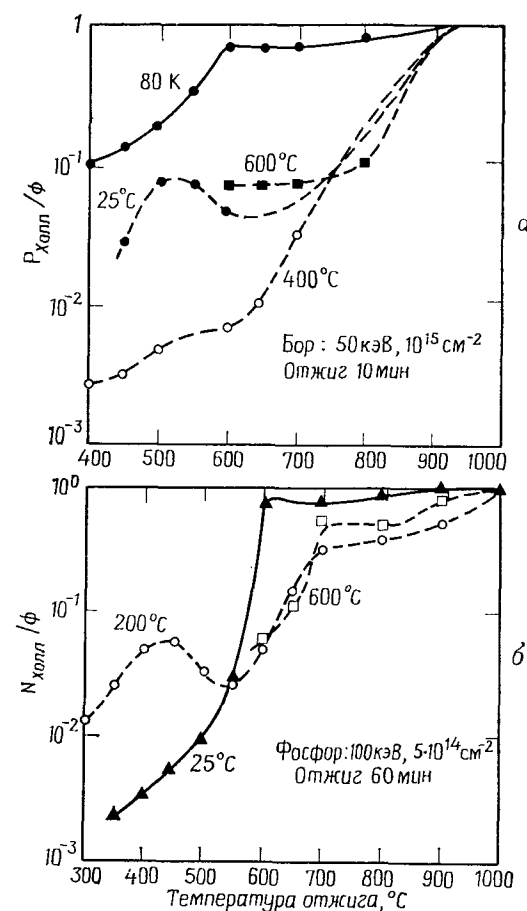


Рис. 6.17. а — кривые изохронного отжига для бора, имплантированного при различных температурах подложки [42]; б — кривые изохронного отжига для фосфора, имплантированного при различных температурах подложки [56].

плантированный слой имеет аморфную структуру, не наблюдается явления отрицательного отжига, т. е. уменьшения концентрации свободных носителей заряда во время отжига. Отжиг при температуре 600 °С, когда протекает процесс эпитаксиальной перекристаллизации, приводит к достаточно полной электрической активации атомов бора. Поведение атомов бора и фосфора в процессе отжига идентично и в случае ионной имплантации без образования аморфного слоя. На рис. 6.17, б показано влияние отрицательного отжига на электрическую активность атомов фосфора, имплантированных при температуре 200 °С с высокой дозой ($5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Такой отжиг не сопровождается перекри-

сталлизацией аморфных слоев по твердофазному эпитаксиальному механизму. Как установлено методом просвечивающей электронной микроскопии, отрицательный отжиг структур, полученных при имплантации фосфора в нагретые мишени, приводит к появлению дислокаций.

В заключение следует отметить, что характер поведения имплантированных атомов бора и фосфора идентичен и в случае образования при внедрении ионов аморфных слоев с их последующей твердофазной перекристаллизацией. При отсутствии аморфизации монокристаллической подложки в процессе имплантации отжиг, уменьшающий электрическую активность имплантированных атомов, проходит при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ и сопровождается образованием линейных дефектов. Для устранения дислокаций необходима термообработка при температуре в диапазоне $900\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Еще одной особенностью отжига имплантированных слоев является возникновение дислокаций небольшого размера в области, соответствующей «хвосту» в профиле распределения, обращенному от поверхности подложки [43]. Для твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации аморфных имплантированных слоев, образующихся при создании областей истока и стока в МОП-транзисторах путем имплантации мышьяка, необходимо проведение отжига в температурном диапазоне $600\text{--}850^\circ\text{C}$; при этом появляются небольшие (~ 5 нм) дислокации в области, соответствующей «хвосту» в профиле распределения имплантированного мышьяка.

6.5.4. Изотермический (кинетический) отжиг

Дополнительная информация о характере распределения имплантированных примесей может быть получена при проведении отжига при постоянной температуре, но в течение различного времени. Прежде всего рассмотрим процесс отжига монокристаллических имплантированных бором с дозой $10^{14}\text{--}10^{15}\text{ см}^{-2}$ слоев при температуре отжига выше 600°C . По мере увеличения времени отжига электрическая активность легирующей примеси возрастает относительно медленно; при этом доля электрически активных атомов бора повышается от начального значения до величины, составляющей более 90% этого значения в течение нескольких порядков величины времени (рис. 6.18). Это происходит вследствие того, что прежде всего отжигаются области, соответствующие участку профиля распределения с низкой концентрацией имплантированных атомов, а затем уже область, соответствующая центральной части профиля распределения имплантированной примеси. После отжига в течение ~ 35 мин имплантированные атомы бора, соответствующие

«хвостам» профиля распределения с концентрацией бора 10^{15} см^{-2} , становятся электрически активными, тогда как атомы бора центрального участка профиля распределения остаются неактивными (рис. 6.19) [21]. Если константу времени отжига представить в координатах Аррениуса $\log \tau - T^{-1}$ [предполагая, что $\tau \sim \exp(-E_a/T)$], то наклон зависимости $\log \tau = f(T^{-1})$ позволит определить энергию активации $\sim 5,0$ эВ [40].

Эта большая величина энергии активации соответствует генерации и миграции термически введенных вакансий с энергией

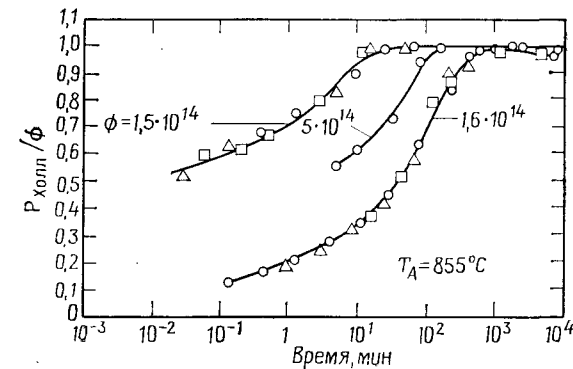


Рис. 6.18. Изотермический отжиг структур, имплантированных бором [40].

активации 3,4 и 1,6 эВ соответственно. Самодиффузия атомов кремния, определяемая генерацией и миграцией вакансий, была измерена радиоизотопным методом [44]. Существование межузельных атомов бора, соответствующих центральной части профиля имплантационного распределения, связывают с образованием комплексов примесных атомов бора (с дефектами кристаллической структуры) и локализацией их по краям дислокаций. Термически генерированные вакансии мигрируют к этим межузельным образованиям. При этом происходит внедрение атомов бора в узлы кристаллической решетки.

Для объяснения упомянутых эффектов предложены различные математические модели с учетом специфики точечных дефектов [45]. В одной из таких моделей использованы уравнения совместной диффузии трех частиц: атомов бора, находящихся в узлах кристаллической решетки (B^-); положительно заряженных вакансий (V^+) и нейтральных комплексов активный атом бора — вакансии ($B-V^+$). Этот комплекс считают нейтральной, но быстродиффундирующей частицей. Сравнение результатов измерений эффекта каналирования и электрической активности имплантированных атомов приводит к выводу, что большинство, если не все атомы бора, в узлах кристаллической решетки ста-

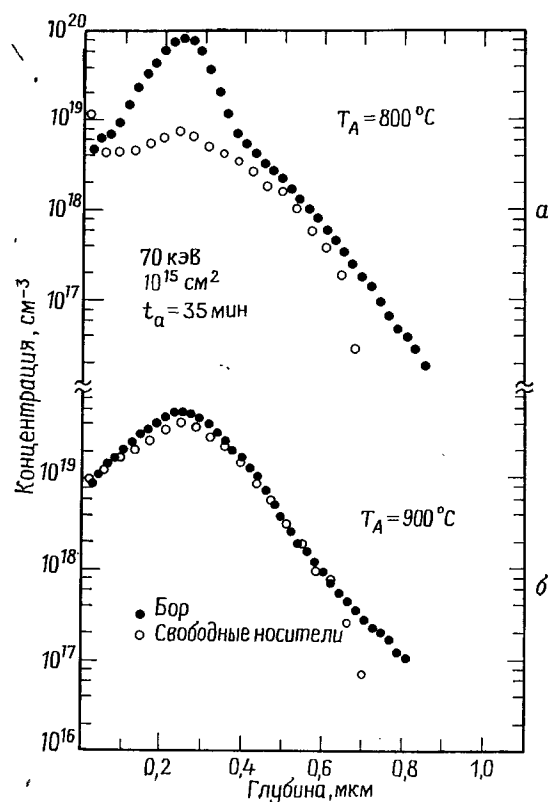


Рис. 6.19. Концентрационные профили атомов бора (получены методом масс-спектрометрии вторичных ионов) и соответствующие профили концентрации свободных носителей заряда (данные холловских измерений) для температуры отжига 800 °C (а) и 900 °C (б) [21].

новятся электрически активными после отжига в температурном диапазоне 700—1000 °C. При расчете количества межузельных атомов бора эта модель может быть дополнена с учетом преципитации атомов бора на дислокациях.

Аморфные имплантированные слои могут быть перекристаллизованы с использованием процесса твердофазной эпитаксии. Скорость перекристаллизации подробно изучена для различных кристаллографических ориентаций подложки и условий ионного легирования [46]. При имплантации кремния в кремний с образованием аморфного слоя скорость перекристаллизации при температуре 550 °C для кристаллографической ориентации поверхности подложки по плоскости (100) составляет ~10 нм/мин, а для ориентации по плоскости (111) — ~0,3 нм/мин

(рис. 6.20); перекристаллизация с меньшей скоростью сопровождается образованием дефектного (двойникового) слоя. Предполагают, что это происходит благодаря эпитаксиальному росту вдоль наклонных плоскостей (111).

Энергия активации процесса перекристаллизации, определяемая из зависимости скорости перекристаллизации от обратной температуры, составляет величину 2,3 эВ. Рассматриваемый низкотемпературный процесс основан на разрыве атомных связей, позволяющем упорядочить кристаллическую структуру на границе раздела аморфной и монокристаллической областей. Введение таких примесей, как О, С, N или Ag, замедляет или расстраивает процесс перекристаллизации, вероятно, вследствие того, что примеси связывают (устраняют) эти разорванные связи. Такие примеси, как В, Р или As, увеличивают скорость роста монокристаллического слоя (примерно в два раза при концентрации примеси 10^{20} см $^{-3}$), поскольку примеси, внедренные в узлы кристаллической решетки, ослабляют атомные связи и повышают вероятность их разрыва.

В некоторых случаях, таких, как имплантация мышьяка с высокой дозой, отжиг при температуре ~550 °C с последующей высокотемпературной обработкой приводит к протеканию более упорядоченной перекристаллизации [47]. Если можно избежать образования поликристаллического слоя или слоя с высокой концентрацией дислокаций (что может произойти при быстром высокотемпературном отжиге), то отдельные дислокации могут быть устранены повторным отжигом при температуре ~1000 °C [48].

6.5.5. Диффузия имплантированных примесей

Диффузия имплантированных примесей в кремнии является сложным процессом даже при отсутствии радиационных дефектов. Важную роль при этом играют термические вакансии крем-

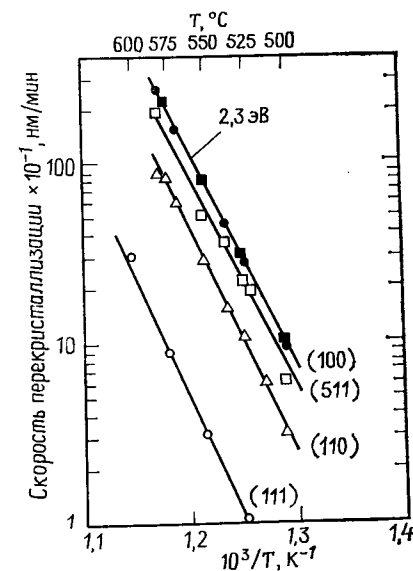


Рис. 6.20. Зависимость скорости твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации аморфного кремния от температуры для различной кристаллографической ориентации [46].

ния (их ассоциированные заряженные состояния) и межузельные атомы кремния, поскольку они действуют в качестве стоков примесных частиц (гл. 5). При исследовании диффузии имплантированных примесей необходимо принимать во внимание образование на дефектах вакансий, межузельных атомов, комплексов вакансия — примесь и линейных дефектов.

Рассмотрим структуру, полученную ионной имплантацией бора с дозой 10^{15} см^{-2} при комнатной температуре без образо-

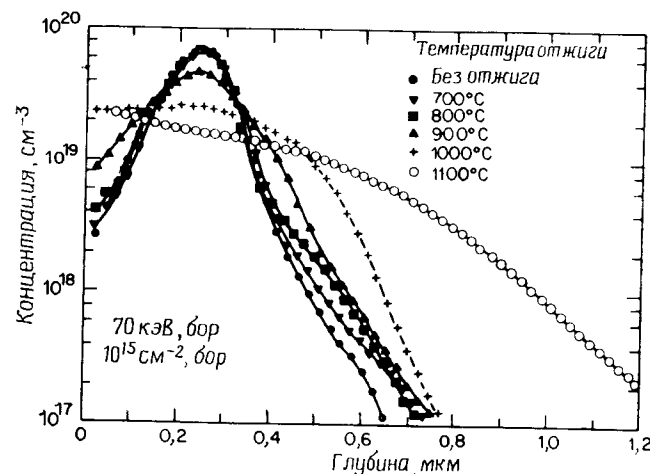


Рис. 6.21. Зависимость концентрации атомов бора от температуры отжига; время отжига 35 мин [21].

вания аморфного слоя [21]. На рис. 6.21 показано, что профиль имплантационного распределения расширяется в области «хвоста» (отжиг в температурном диапазоне 700–800 °C в течение 35 мин), тогда как концентрационный пик остается резким. Этот диффузионный «хвост» в профиле распределения аномально велик по сравнению с расчетным, полученным на основании опубликованных значений коэффициента диффузии бора в кремнии. Коэффициент диффузии бора может быть повышен за счет уничтожения кремниевых вакансий и межузельных кластеров, при этом вакансии могут увеличить коэффициент диффузии по узлам кристаллической решетки, а межузельные атомы кремния могут вытеснять атомы бора из узлов кристаллической решетки, что приведет к быстрой диффузии комплексов межузельный атом кремния — атом бора. Неразмытому пику концентрации в профиле распределения соответствует область с неупорядоченной структурой, которая не устраняется при отжиге в температурном интервале 700–800 °C.

Во время отжига при температуре 900 °C происходит размытие концентрационного пика, тогда как атомы бора, соответствующие ниспадающим участкам профиля распределения, занимают достаточно устойчивые положения. Это явление можно объяснить тем, что дислокации, располагающиеся в области пиковой концентрации примеси в профиле распределения, начинают отжигаться с образованием кремниевых вакансий и межузельных атомов, которые могут ускорять диффузию атомов бора. Профиль распределения имплантированного бора после отжига структуры при температуре 900 °C в течение 35 мин может быть описан с помощью эффективного коэффициента диффузии, который в ~3 раза превышает нормальную величину коэффициента диффузии бора в кремнии при температуре 900 °C ($3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ и соответственно $1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$).

Во время отжига при температуре 1000 °C происходит дополнительное термическое размытие профиля распределения легирующей примеси, однако это размытие может быть объяснено обычной теорией диффузии. Коэффициент диффузии примеси не зависит от концентрации имплантированных атомов. Термические вакансии и межузельные атомы во время диффузионного перемещения могут образовывать преципитаты.

Если предположить, что коэффициент диффузии является постоянным и, следовательно, не зависит от расстояния, времени, концентрации дефектов и т. д., то можно записать простое решение гауссова распределения имплантированной примеси [49]. При гауссовом первоначальном распределении имплантированной примеси решение диффузионного уравнения для диффузии из ограниченного источника также описывается функцией Гаусса. Таким образом, если заменить ΔR_p^2 на $\Delta R_p^2 + 2Dt$, решение уравнения Фика $dn/dt = Dd^2n/dx^2$ может быть представлено в следующем виде:

$$n(x, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\Delta R_p^2 + 2Dt}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p^2 + 2Dt)}\right]. \quad (6.26)$$

Граничным условием, например, может являться отсутствие обратной диффузии примеси с поверхности подложки. Получены также решения уравнения диффузии для случая, когда поверхность подложки покрыта слоем окисла [50].

6.5.6. Быстрый отжиг

Имплантированные слои могут быть подвергнуты лазерному отжигу с плотностью энергии в диапазоне ~1–100 Дж/см². Этот метод имеет много преимуществ перед термической обработкой. Вследствие короткого времени нагрева имплантированные слои могут быть термообработаны без заметной диффузии.

имплантированной примеси. Имплантированные аморфные слои толщиной 100 нм перекристаллизуются в течение нескольких секунд при температуре 800 °С по механизму твердофазной эпитаксии. Диффузионная длина легирующих примесей \sqrt{Dt} составляет величину только в несколько десятых долей нанометра.

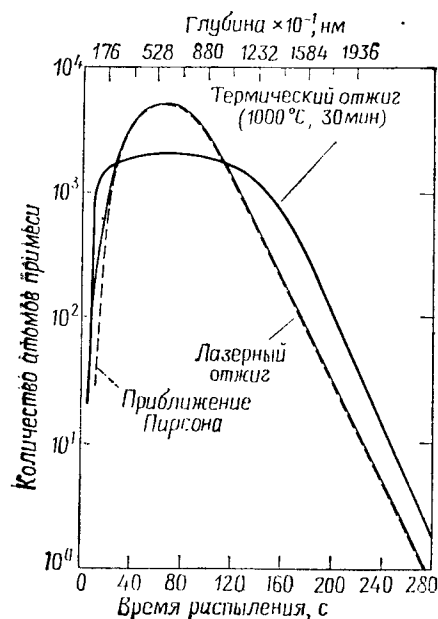


Рис. 6.22. Профиль распределения мышьяка, имплантированного в кремний и термообработанного с использованием лазера непрерывного действия и с применением стандартной методики отжига [52].

Процесс быстрого отжига относится к категории чистых процессов, и загрязнения от элементов конструкции оборудования не создают серьезной проблемы. Лазерная энергия может быть локализована на отдельной части кристалла ИС, так что некоторые $p-n$ -переходы схемы могут размываться во время отжига за счет диффузии в большей степени, тогда как другие не претерпевают изменений. Лазерный отжиг может быть использован, например при создании перехода с локально регулируемой глубиной или $p-n$ -переходов с различными значениями пробивных напряжений на одном кристалле.

Значительным преимуществом метода термообработки импульсным лазером является то, что после расплавления и кри-

сталлизации аморфных слоев по методу жидкофазной эпитаксии в них, как установлено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, отсутствуют линейные дефекты. Полагают, что в процессе импульсного лазерного отжига происходит расплавление аморфного кремния и его кристаллизация из жидкой фазы на монокристаллической подложке. Однако в перекристаллизованных после ионной имплантации слоях содержатся точечные дефекты значительной плотности, появление которых связано с протеканием быстрого процесса кристаллиза-

сталлизации аморфных слоев по методу жидкофазной эпитаксии в них, как установлено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, отсутствуют линейные дефекты. Полагают, что в процессе импульсного лазерного отжига происходит расплавление аморфного кремния и его кристаллизация из жидкой фазы на монокристаллической подложке. Однако в перекристаллизованных после ионной имплантации слоях содержатся точечные дефекты значительной плотности, появление которых связано с протеканием быстрого процесса кристаллиза-

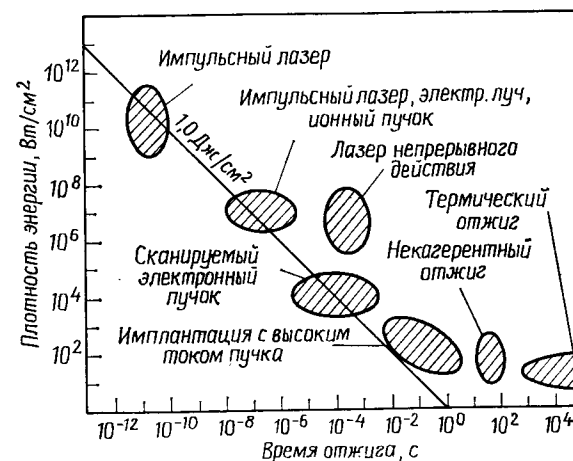


Рис. 6.23. Зависимость плотности энергии от времени отжига (продолжительности импульса) для различных методов быстрого термического отжига [11].

ции. Применение отжига при низких температурах (400 °С) в среде водородной плазмы уменьшает плотность точечных дефектов. С использованием технологии лазерного отжига создают биполярные и МОП-транзисторы, кремниевые солнечные батареи. Рабочие характеристики этих приборов сравнимы, но существенно не превышают характеристик аналогичных приборов, при изготовлении которых был использован термический отжиг имплантированных слоев.

В технологии быстрого термического отжига в настоящее время нагрев осуществляют лучом импульсного лазера (с временем обработки в несколько пикосекунд), импульсными электронными и ионными пучками, сканируемым электронным лучом, сканируемым лучом лазера непрерывного действия, высокоинтенсивной имплантацией и широкополосными спектральными источниками (высокоинтенсивными лампами [52]) с быстрым (~ 50 с) программируемым отжигом. Диапазон плотности энергии каждого источника (Вт/см²) в зависимости от времени от-

жига показан на рис. 6.23. Величины плотности энергии многих источников локализуются вдоль линии, соответствующей 1 Дж/см².

При использовании широкополосных спектральных источников и нагреве электронными и ионными пучками отсутствуют эффекты оптической интерференции и тем не менее сохраняются преимущества быстрого термического отжига. Быстрый термический отжиг, по-видимому, в ближайшем будущем будет широко применяться на практике.

6.5.7. Отжиг в атмосфере кислорода

Процессы отжига, в результате которых все имплантированные ионы занимают электрически активные положения в узлах кристаллической решетки, обычно приводят к возникновению

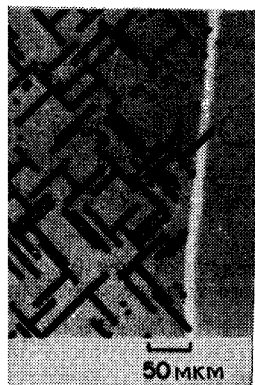


Рис. 6.24. Микрофотография поверхности имплантированной бором (доза 10^{14} см⁻²) кремниевой подложки (левая часть микрофотографии), окисленной при температуре 1150 °С в течение 6 ч в атмосфере кислорода и затем протравленной в травителе Секко [53, 54].

микродефектов. Эти микродефекты, наблюдаемые методом просвечивающей электронной микроскопии, называют *вторичными дефектами*. Исследования показывают, что любые внешние микродефекты развиваются в большие дислокации и дефекты упаковки, если процесс имплантации (В или Р), проведенный при комнатной температуре, сопровождается термическим окислением. Эти дефекты, называемые *третичными дефектами* [53], имеют достаточно большие размеры, так что их можно обнаружить с применением оптического микроскопа после химического травления (рис. 6.24) [54]. В процессе окисления образуется избыточная плотность межузельных атомов кремния на поверхности раздела Si—SiO₂ или вблизи нее. Эти межузельные атомы локализуются на любых микродефектах (центрах), что приводит к образованию дефектов упаковки. Таким образом, процесс ионной имплантации сопровождается появлением центров дефектов, которые растут по мере конденсации на них большого количества межузельных атомов кремния. Эти дефекты ухудшают рабочие характеристики приборов.

Для того чтобы избежать их образования, можно проводить отжиг в нейтральной среде (например, в среде N₂, Ar) с последующей стадией окисления.

6.6. СОЗДАНИЕ МЕЛКИХ ПЕРЕХОДОВ

Требование формирования n^+ -слоев, залегающих на небольшой глубине, для СБИС можно легко удовлетворить с помощью процесса ионной имплантации As. Мышьяк имеет очень малую длину проецированного пробега R_p (~ 30 нм) при проведении обычной имплантации с энергией ионов 50 кэВ. Относительно высокоинтенсивный пучок ионов, обладающих такой средней величиной энергии, может быть создан в большинстве ускорителей. Внедрение тяжелых ионов приводит к образованию аморфного слоя, так что для получения легированных слоев без заметной диффузии примесных атомов может быть использован метод низкотемпературной твердофазной эпитаксии. При необходимости легированный мышьяком слой может быть подвергнут термообработке при температуре 900 °С с очень малым диффузионным размытием перехода.

Одной из прогрессивных тенденций развития технологии СБИС является создание КМОП-транзисторов. В связи с этим большое значение имеет получение мелких p^+ -слоев. Такие слои очень сложно сформировать путем имплантации ионов В⁺, так как ионная имплантация В⁺ с высокой дозой при комнатной температуре мишени не сопровождается образованием аморфных слоев. Для достижения полной электрической активности бора в имплантированных слоях необходима термообработка при температуре ≥ 900 °С; при этом происходит значительная диффузия атомов бора. Имплантация с энергией ионов 30 кэВ, являющейся минимальной величиной энергии для получения высокого тока пучка ионов, приводит к образованию имплантированного слоя на слишком большой глубине (100 нм).

Решение проблемы, связанной с имплантацией бора на небольшую глубину, на практике облегчается использованием в качестве имплантируемых частиц BF₂ [55]. Диссоциация молекулы BF₂⁺ при первом ядерном столкновении приводит к образованию низкоэнергетических атомов бора. Энергия атомов бора определяется из соотношения $(M_B/M_{BF_2})E_0 = (11/49)E_0$, где M_B и M_{BF_2} — массы атома бора и молекулы BF₂ соответственно, а E_0 — энергия внедрения молекулы BF₂. Таким образом, имплантация молекул с энергией 50 кэВ происходит при длине проецированного пробега бора ~ 30 нм.

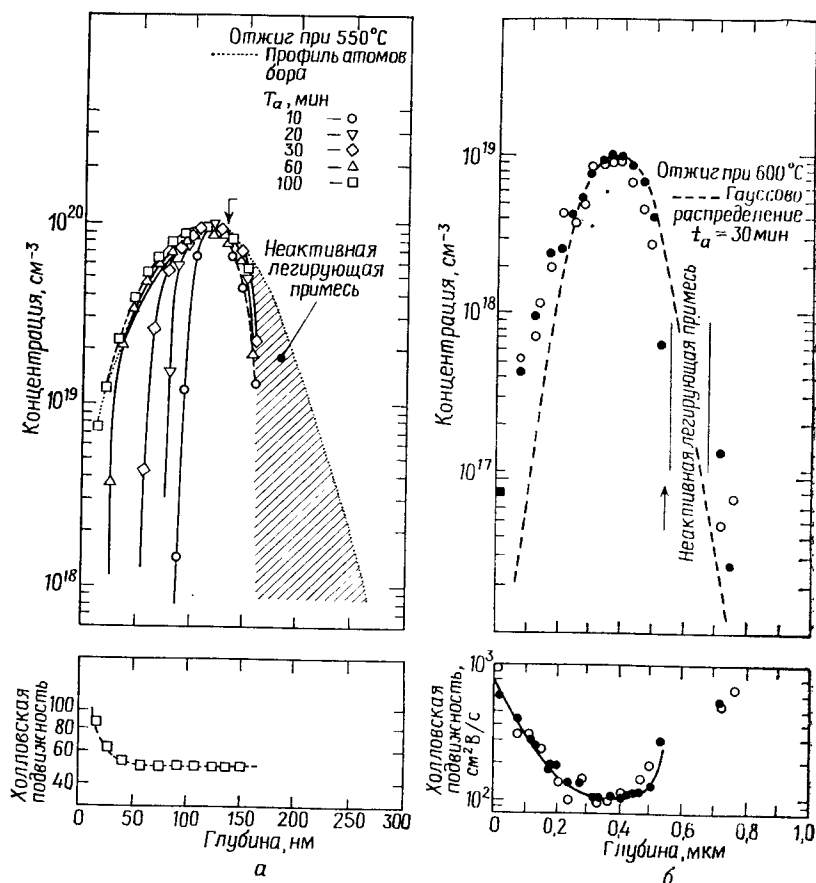


Рис. 6.25. Профили распределения концентраций свободных носителей заряда и подвижности для имплантированных слоев, которые иллюстрируют внедрение легирующей примеси по механизму твердофазной эпитаксии.

а — профили распределения, соответствующие имплантации ионов BF_2^+ в кремниевую подложку в направлении $\langle 100 \rangle$ с энергией ионов 150 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} после изотермического отжига. Кривая, образованная точками, соответствует профилю распределения имплантированных атомов бора, измеренному методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Первоначальная граница раздела аморфной и кристаллической областей указана стрелкой, процесс твердофазной эпитаксии завершается после 100 мин. Заштрихованный участок соответствует электрически неактивной области [55]; б — профиль распределения концентрации фосфора, имплантированного в кремний с энергией 280 кэВ и дозой имплантации ионов P^+ $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Первоначальная граница раздела аморфных и кристаллических областей указана стрелкой [56].

Кроме того, использование молекул BF_2 при ионной имплантации имеет преимущество при проведении процесса отжига структур. Внедрение в мишень относительно тяжелых ионов фтора приводит к образованию аморфной области, в которой сосредоточено большинство, хотя и не все атомы бора

(рис. 6.25, а). Для отжига аморфных слоев может быть использован метод твердофазной эпитаксии при температуре в диапазоне 550—700 °С в течение нескольких минут. Атомы бора, находящиеся в аморфизованной области, являются электрически активными. В области, соответствующей участку профиля между «хвостом» имплантационного распределения (неизмеренная часть профиля на рис. 6.25, а) и аморфным слоем, содержатся свободные носители заряда, связанные ловушками, роль которых играют дефекты. Для устранения дефектов необходимо проведение более высокотемпературного отжига. Подобные эффекты обнаружены и в рассмотренных ранее процессах имплантации фосфора (P^+) (рис. 6.25, б) [56]. Следует отметить подобие двух имплантационных профилей распределения, представленных на рисунке. При имплантации частиц BF_2^+ меньше проявляется эффект каналирования, чем при имплантации ионов бора из-за образования аморфных областей, а бор перераспределяется в дефектных областях и областях с высоким содержанием фтора во время отжига.

6.7. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Различные методы измерений позволили исследовать воздействие остаточной неупорядоченности кристаллической структуры на неосновные носители заряда в имплантированных структурах. Были использованы такие средства, как измерение токов утечки перехода, коэффициента усиления биполярного транзистора, времени восстановления при изменении смещения перехода с прямого на обратное; методика импульсного переходного режима в МОП-транзисторах; измерение термически стимулированных токов; метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней [57] и измерение токов, наведенных электронным лучом.

Токи утечки перехода снижаются до одного порядка величины, присущей неимплантационному переходу, после отжига дефектов, введенных при имплантации, при температуре выше 800 °С [58]. Это неполное восстановление параметра утечки перехода вполне отвечает требованиям для цифровых и биполярных МОП-схем, а также большинства схем памяти. В современной технологии СБИС используют такие режимы отжига, при которых почти не происходит размытия первоначальных профилей распределения ионов и дефектов. Для приборов, где требуется большое время жизни неосновных носителей, необходимо проведение дополнительных исследований относительно возможности применения минимального отжига и термической диффузии.

6.8. ГЕТТЕРИРОВАНИЕ

Физические явления, основанные на эффекте *геттерирования* (удаления нежелательных примесей и дефектов из области перехода), помогают управлять токами утечки в очень мелких переходах при использовании технологии СБИС. Как известно, дефекты, вводимые ионной имплантацией, используются для геттерирования примесей тяжелых металлов. Процесс геттерирования основан на трех физических эффектах: 1) освобождении примесей или разложении протяженных дефектов на составные части (следует различать удаление примесей и удаление дефектов); 2) диффузии примесей или составных частей дислокаций (т. е. собственных межузельных атомов кремния) к области их захвата и 3) поглощении примесей или собственных межузельных атомов некоторым стоком.

Таким образом, для эффективного геттерирования атомы примеси должны высвободиться, диффундировать и быть захвачены. Если любой из трех механизмов не действует, то геттерирование не эффективно. Например, механизм поглощения примеси может быть совершенным, так что каждый примесный атом, попадающий в среду ловушек, захватывается ими и ни одна частица не выходит из области ловушек. Однако если нет высвобожденных примесей или они не диффундируют, то геттерирование будет недостаточным. В неупорядоченных слоях, образованных в процессе имплантации, стоком геттеризируемых частиц являются сетки дислокаций и границы зерен поликристаллического кремния.

Рассмотрим четыре основных механизма геттерирования примесей.

6.8.1. Образование пар ионов

Диффузия фосфора является эффективным методом геттерирования. Профиль распределения таких примесей, как медь, которая, как известно, в основном находится в межузлиях в решетке нелегированного кремния и диффундирует по межузельному механизму, принимает форму диффузионного профиля распределения фосфора [59]. Таким образом, процессы диффузии фосфора и меди в кремнии взаимосвязаны. Кроме того, известно, что все атомы меди занимают положения в узлах кристаллической решетки кремния в области, легированной фосфором. Это было доказано путем измерения обратного рассеяния ионов Не атомами меди. В этом эксперименте образец первоначально загрязнялся медью, которая затем диффундировала совместно с фосфором, при этом геттерированная медь и фосфор располагались вблизи поверхности образца. «Анализирующий

ион» Не каналировал в кремниевой подложке. На рис. 6.26, а приведена зависимость выхода обратного рассеяния ионов Не от энергии обратного рассеяния. Выход обратного рассеяния каналируемых ионов Не уменьшается по сравнению с выходом обратного рассеяния неориентированного пучка гелия в случае, если отсутствуют условия для каналирования анализируемых

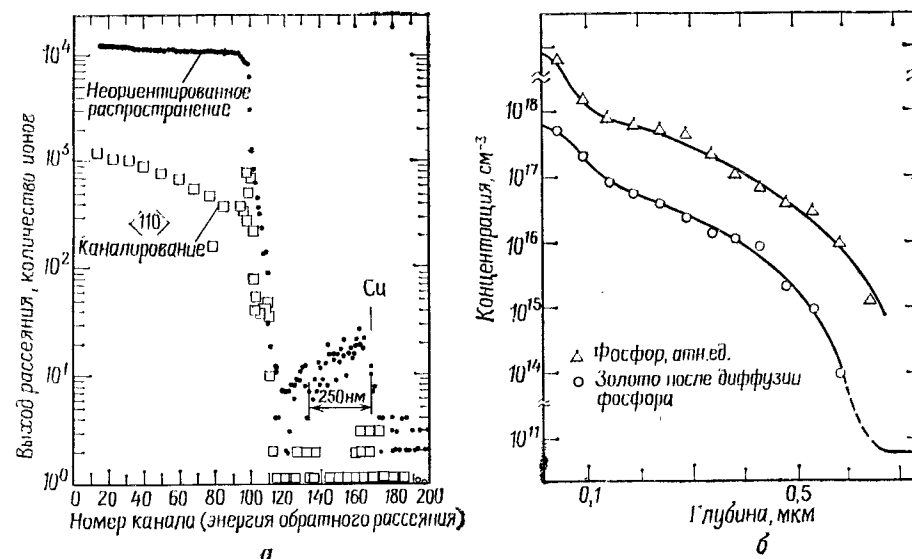


Рис. 6.26. Данные для Cu и Au, геттерированных при диффузии фосфора в кремний.

а — спектр обратного рассеяния Резерфорда для образцов с примесью меди, геттерированной при диффузии фосфора при температуре 1100 °С. Спектр каналирования (□) указывает на то, что атомы Cu находятся в узлах кристаллической решетки [59]; б — профили распределения атомов золота и фосфора, полученные методом нейтронно-активационного анализа для образцов, где в качестве геттера использовали фосфор при температуре 900 °С [60].

ионов. Поскольку атомы меди находятся в решетке кремния в положении замещения, то каналируемые ионы Не не рассеиваются медью. Из спектра неканалируемого или неориентированного пучка ионов видно, что геттерированные атомы меди с концентрацией $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ локализованы в слое толщиной $\sim 250 \text{ нм}$, который соответствует части профиля распределения фосфора с высокой концентрацией. Атомы фосфора отдают большое число электронов акцепторным атомам меди, находящимся в положении замещения, переводя их в трижды ионизированное состояние Cu^{3+} . В результате энергия кулоновской связи между атомами Cu и P в положении замещения сильно возрастает.

В заключение следует отметить, что атомы меди диффундируют по междоузлиям с очень большим коэффициентом диффузии с тем, чтобы приблизиться к атомам фосфора в соответствии с профилем их распределения, а затем захватываются вакансиями, расположенными около атомов фосфора, образуя пары $P+Cu^{2+}$. Энергия связи и коэффициент диффузии ионных пар определяются обоими ионами.

Механизм геттерирования атомов железа или золота отличается от приведенного только количественно вследствие их однократной ионизации (—) и более низкого коэффициента тепловой диффузии. Атомы золота, геттерируемые в соответствии с диффузионным профилем фосфора, распределяются аналогично профилю распределения фосфора не только вблизи поверхности образца, но также и в области «хвоста» диффузионного профиля распределения фосфора (рис. 6.26, б) [60].

Для геттерирующей диффузии фосфора необходимо создание слоя большой толщины с высокой концентрацией фосфора. Уменьшение температуры диффузии в соответствии с требованиями технологии СВИС приводит к снижению концентрации и глубины залегания фосфора. При температуре ниже $\sim 900^\circ\text{C}$ механизмы захвата примесей дефектами преобладают над механизмами геттерирования при диффузии фосфора [61].

6.8.2. Геттерирование с использованием нарушенных слоев

Геттерирующее действие дефектов было исследовано с использованием пескоструйной обработки, механического абразивного воздействия ультразвуком или шлифованием, а также путем введения дефектов лазерным лучом или ионной имплантацией.

При высокой дозе определенных имплантированных ионов (10^{16} см^{-2}) невозможно проведение качественной твердофазной эпитаксиальной обработки. Во время термообработки присутствие деформаций, преципитатов или других дефектов приводит к возникновению дислокаций и поликристаллического материала с образованием границ зерен. В частности, при имплантации ионов инертных газов (Ne, Ar и Kr) и отжиге возникают внутренние пузырьки газа, ограниченные кристаллографическими поверхностями [62]. Эти поверхности образуют многочисленные плоскости, на которых происходит твердофазный эпитаксиальный рост, приводящий к формированию поликристаллической структуры. Особенности дефектов зависят от концентрации и вида имплантированных частиц.

Несмотря на то что геттерирование границами зерен достаточно эффективно, показано, что изолированные дислокации с большими векторами Бюргерса $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ действуют эффективнее

в качестве геттера при малой дозе имплантации [63] (рис. 6.27). Когда дислокации перекрываются и снимают деформацию, их способность к геттерированию уменьшается. Этот эффект наблюдается при дозе имплантации $\sim 3 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}$ (рис. 6.27).

Оптимальная температура геттерирования была определена для каждого конкретного случая. При выборе температуры гет-

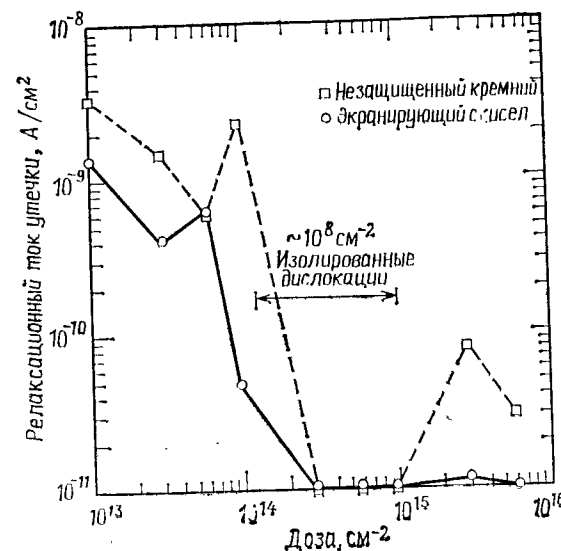


Рис. 6.27. Зависимость релаксационного тока утечки от дозы имплантации ^{132}Xe в незащищенную кремниевую подложку и слой SiO_2 на обратной стороне пластины.

Отжиг проводился при температуре 1000°C в атмосфере сухого кислорода в течение 80 мин. Оптимальное геттерирование происходит при дозе имплантации ксенона в диапазоне $3 \cdot 10^{14} - 9 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ [63].

терирования следует учитывать, что слишком низкая температура приводит к ограничению геттерирования стадией диффузии, а при слишком высокой температуре необходима значительно большая величина тепловой энергии для удержания геттерированной примеси в геттере [64] (рис. 6.28). Время жизни неосновных носителей в слое, имплантированном аргоном, существенно увеличивается после отжига при температуре 850°C (рис. 6.28).

6.8.3. Внутреннее геттерирование

Геттером могут служить преципитаты SiO_x и комплексы дислокаций, присутствующие в объеме кремниевой подложки. Образование такого геттера происходит при концентрации кислорода, близкой к пределу растворимости в кремнии ($\sim 10^{18}\text{ см}^{-3}$)

[65]. После термообработки в нейтральной или окислительной среде при температуре $\sim 1100^\circ\text{C}$ поверхностные области подложки обедняются кислородом за счет его диффузии наружу из подложки. Затем образец отжигают при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$, при этом происходит пересыщение кислородом внутренних областей образца и образование преципитатов SiO_x .

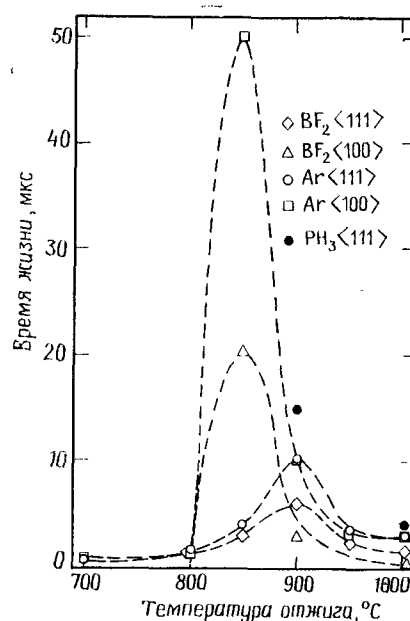


Рис. 6.28. Зависимость времени жизни неосновных носителей тока от температуры геттерирования для диффузии аргона, BF_2 и PH_3 в кремний в направлении $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$.

Имплантация проводилась при энергии ионов 150 кэВ и дозе 10^{16} см^{-2} , а отжиг или процесс диффузии продолжался 30 мин [64].

6.9. ЭФФЕКТЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИИ СБИС

В технологии СБИС играют роль многие эффекты процесса имплантации. После проведения процесса имплантации кремний, окись кремния, фоторезист и металлическая мишень могут изменить свои свойства и повлиять на проведение последующих стадий процесса изготовления СБИС. Кратко рассмотрим некоторые из этих эффектов.

Воздействие этих преципитатов на дислокации приводит к тому, что дислокации действуют в качестве стока для примесей тяжелых металлов, тогда как поверхностные области становятся свободными от дефектов. Области перехода вблизи поверхности образца не содержат дефектов, при этом во внутренних областях кремниевой подложки сконцентрировано большое количество стоков для геттерируемых частиц.

6.8.4. Внешнее геттерирование

Во время окисления поверхности образца в присутствии паров HCl возможна очистка поверхностей реакционной трубы и подложек от загрязнений тяжелыми металлами. Хлориды тяжелых металлов (например, CuCl) летучи и удаляются от пластин и из реакционной трубы. При окислении в присутствии Cl обнаружено также уменьшение плотности и размеров окислительных дефектов упаковки.

При высокой дозе имплантированного азота скорость окисления кремния уменьшается из-за образования нитрида кремния, тогда как появление дефектов, вводимых при имплантации В, Аг, As и Sb, может привести к увеличению скорости окисления [66]. С помощью этих эффектов можно изменять толщину окисла в различных областях приборов СБИС. В другом случае окислы с поврежденной поверхностью используют для уменьшения толщины маски по краям вытравленных в маске окон, при этом поверхностная область стравливается быстрее, чем бездефектные участки.

Имплантация в окисел приводит к разрыву связей со смещением атомов кислорода и кремния. После отжига наблюдается эффект захвата электронов, зависящий от типа имплантированных частиц. Понимание эффектов захвата электронов [67] имеет важное значение, так как повышение плотности компоновки приборов ведет к возникновению электрического поля высокой напряженности в области стока МОП-транзистора. Некоторые приборы СБИС будут работать в режиме лавинного умножения, который может обеспечить приток электронов к ловушкам.

При использовании фоторезиста в качестве маски при имплантации происходит его разрушение. Это приводит к разрыву связей и испарению таких летучих компонент, как водород и азот. При этом образуется слой, богатый углеродом, который может быть удален с использованием кислородной плазмы, озона или окислением.

Ионная имплантация через поверхность раздела металл — кремний характеризуется протеканием реакций на поверхности раздела. Например, пленки Мо на кремнии переходят в MoSi при высокой дозе имплантированного фосфора [68]. При этом уменьшается сопротивление контакта. По-видимому, это происходит благодаря эффекту выбивания атомов на поверхности раздела, что приводит к так называемому ионно-лучевому перемешиванию.

Образование некоторых силицидов способствует сегрегации предварительно имплантированных легирующих примесей. Например, атомы мышьяка начинают двигаться перед платиной или палладием во время образования PtSi и Pd_2Si [69]. Проявление эффекта сегрегации может уменьшить сопротивление контактов СБИС.

6.10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Ионная имплантация в настоящее время применяется на любой стадии легирования в технологии СБИС. Области применения ионной имплантации различают по величине дозы. Им-

плантацию с малой дозой используют для управления пороговым напряжением МОП-приборов, формирования резисторов, легирования *n*- и *p*-каналов в КМОП-приборах, управления шириной пространственного заряда в вертикальном направлении и легирования базовой области в биполярных транзисторах.

В ближайшем будущем следует ожидать расширения использования ионной имплантации для создания мелких переходов (глубиной ~ 100 нм) в МОП-приборах, где большая часть легирующей примеси сосредоточена в слое толщиной 20 нм. С использованием описанных принципов ионной имплантации возможно получение МОП-приборов с длиной электрического канала до 0,5 мкм. Для создания мелких управляемых переходов должны быть сведены к минимуму эффекты каналирования. Уменьшение влияния эффектов каналирования на имплантационный профиль может быть достигнуто при предварительной аморфизации кремния. Характер диффузии примеси может быть изменен, а сама диффузия уменьшена за счет взаимодействия примесей с точечными и линейными дефектами.

В приборах со сверхмалой шириной области обеднения ~ 20 нм обнаружены эффекты горячих электронов. Если порядок величины длины свободного пробега электрона (~ 10 нм) тот же, что и ширины области обеднения, то начинают действовать баллистические эффекты. Электроны ускоряются в тонких слоях без рассеяния, приобретая высокую скорость. Предложены конструкции различных транзисторов, действие которых основано на использовании эффектов горячих электронов. Очень мелкие имплантированные слои могут понизить и сделать более узким барьер Шоттки в приборах на его основе [70]. В биполярных СБИС продолжают использовать видоизменения барьера Шоттки, поскольку разница логических уровней вызывается непосредственно разницей высот барьера Шоттки.

Кроме того, создание высокой концентрации примеси в узких каналах может дать возможность получения монокристаллических резисторов с низким коэффициентом термического расширения и высокой величиной поверхностного сопротивления. Температурные зависимости ионизации примеси и рассеяния решетки компенсируют друг друга, благодаря чему получены резисторы с величиной поверхностного сопротивления ~ 4 кОм/□ и температурным коэффициентом расширения $< 3 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. При малой толщине области обеднения в МОП-приборах, работающих в режиме обеднения, поведение большинства носителей может легко управляться затвором для получения относительно высокой проводимости канала [70].

В настоящее время предельные размеры элементов приборов не известны. Однако для размеров затвора $0,1 \times 0,1$ мкм при уровне легирования в области канала 10^{18} см^{-3} в полевых тран-

зисторах, работающих в режиме обогащения, проявляются статистические эффекты легирования. Для слоя обеднения толщиной 20 нм число атомов под затвором равно только 40. Флуктуации, определяемые соотношением \sqrt{N}/N , составляют величину $\sim 20\%$.

Как указано в начале главы, одно из преимуществ ионной имплантации состоит в устранении действия поверхностных эффектов. Для этого необходима кинетическая энергия. При создании по возможности мелких переходов преимущество применения имплантации с низкой энергией ионов (~ 3 кэВ) по сравнению с термической диффузией не является очевидным. При термической диффузии проблемы, связанные с чистотой поверхности, поверхностными окислами и управлением профилем концентрации легирующей примеси, не существенны. Наиболее мелкие переходы, по-видимому, можно получать с использованием термической, а не кинетической энергии. Однако ионная имплантация, обладающая рядом очевидных преимуществ, будет продолжать играть основную роль в технологии СБИС в обозримом будущем.

ЗАДАЧИ

1. Ионный пучок с величиной тока 10 мкА имеет полуугловое расхождение 10° после прохождения квадратной апертурной диафрагмы (8×8 см), расположенной на расстоянии 6 см от мишени. Используя измеритель тока, определите время процесса, необходимое для ионной имплантации с дозой 10^{13} см^{-2} а) для однократно ионизированных моноатомных частиц, б) для трижды ионизированных двухатомных частиц,

в) Используя интегратор заряда (измеряющий It), калиброванный для однократно ионизированных моноатомных частиц, определите дозу, соответствующую дозе трижды ионизированных двухатомных частиц 10^{13} см^{-2} .

2. Давление в дрейфовом пространстве между масс-спектрометрическим магнитным анализатором ионов и мишенью равно $1,33 \cdot 10^{-8}$ Па. Оцените возможность протекания нейтрализационной реакции обмена зарядом $I^+ + N_2 \rightarrow I_0 + N_2^+$ при поперечном сечении атомов 10^{-6} см^2 . Какова доля ионов, которые подвергнутся обмену заряда на расстоянии 1 м? Примите долю непрореагировавших частиц (вероятность) равной $\exp(-x/\lambda)$, где λ — длина свободного пробега.

3. а) Идентифицируйте три пика неосновных частиц на спектрограмме, приведенной на рис. 6.3, при относительной величине напряженности магнитного поля 7,7; 8,9 и 13,3. Пики

частиц F_2^+ и As^+ соответствуют напряженности магнитного поля 8,9 и 12,5 (в относительных единицах). Составьте список ионных частиц.

б) Могут ли частицы AsF_4^{++} и F_4^+ быть отделены от частиц As^+ ?

в) Оцените однородность ионного пучка.

г) Предложите способы повышения однородности пучка.

4. Величина тока ионного пучка ускорителя составляет 10 мкА. Расстояние между отклоняющими пластинами (система сканирования в плоскости x, y) равно 2 см, на них подается пилообразное напряжение развертки величиной 2 кВ. Энергия имплантируемых ионов ^{75}As равна 10 кэВ. За счет плотности заряда ионного пучка может быть снижена напряженность электрического поля для сканирования пучка.

а) Какова величина снижения напряженности электрического поля в центре пучка?

б) Может ли эта установка быть перенастроена на величину тока пучка ионов 1,0 мА без изменения ее размеров?

в) Оцените варианты сканирования пучков с большой величиной тока.

5. а) Используя рис. 6.7, рассчитайте длину пробега R , приняв в первом приближении dE/dx за постоянную величину. Сравните величины потери энергии ионами As , P и B с энергией 30 и 300 кэВ с величинами R_p , приведенными на рис. 6.8.

б) Рассчитайте величины поверхностного сопротивления структур, полученных имплантацией ^{75}As и $^{49}BF_2$ с энергией 30 кэВ и дозой 10^{15} см $^{-2}$ с учетом предположения полной активности примеси, внедренной в соответствии с неразмытым профилем распределения Гаусса. Профиль может быть аппроксимирован участками постоянной концентрации и подвижности легирующей примеси.

6. а) Постройте профили вертикального и бокового легирования при $x=R_p$ для дозы имплантации 10^{15} см $^{-2}$ с энергией 60 кэВ. Используйте соответственно гауссово распределение и распределение дополнительной функции ошибок с учетом резкости края маски большой толщины в вертикальном направлении.

б) Покажите, что глубина перехода в вертикальном направлении определяется соотношением

$$x_j = R_p + \Delta R_p \sqrt{2 \ln (\phi / (\sqrt{2\pi} \Delta R_p n_B))},$$

где n_B — фоновая концентрация легирующей примеси. Примите $n_B = 10^{16}$ см $^{-3}$.

в) Постройте профили распределения легирующей примеси в вертикальном направлении для отжига в течение 30 мин при

температуре 850 и 1000 °С, используя соответственно коэффициенты диффузии примеси $D = 5 \cdot 10^{-16}$ см 2 /с и $8 \cdot 10^{-15}$ см 2 /с и предполагая, что уравнение (6.26) справедливо.

г) Покажите, что маска толщиной d обладает коэффициентом пропускания

$$T = \phi_2 / \phi = 1/2 \operatorname{erfc} [(d - R_p) / (\sqrt{2} \Delta R_p)],$$

где ϕ_2 — число ионов, проникающих через маску на площади 1 см 2 . Какова должна быть толщина аморфной поликремниевой маски, чтобы T было равно 10^{-4} для ионов бора с энергией 150 кэВ?

д) Предположите, что направление падения ионного пучка с энергией 150 кэВ точно совпадает с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$ грани кристаллизованной поликремниевой маски. Определите, какая толщина слоя поликристалла требуется для получения $T = 10^{-4}$, используя величину $\Delta R_p \approx 80$ нм и рис. 6.11, б.

7. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии показывает, что дефектная область, формируемая одиночным ионом, имеет диаметр 3 нм. Используя значение длины пробега и величины $(dE/dx)_n$ для ионов ^{75}As с энергией 30 кэВ, докажете, что дефектная область траектории иона является аморфным слоем.

8. Предположите, что при имплантации ионов ^{31}P с энергией 100 кэВ и дозой 10^{15} атом/см 2 они однородно распределены по неоднородно нагретой кремниевой мишени. После имплантации менее нагретая часть подложки становится аморфной и обнаруживает большую отражательную способность, при этом между аморфной и кристаллической областями наблюдается явление интерференции. Определите приблизительно, какая часть имплантированных ионов становится электрически активной после отжига в течение 30 мин при температуре 600, 900 и 1100 °С в нагретой и ненагретой частях мишени.

9. а) Рассмотрите следующие вопросы, связанные с получением мелких бездефектных переходов: «хвосты» каналирования, механизм твердофазной эпитаксии, температурные циклы и атмосферу отжига.

б) Рассмотрите аналогичные вопросы для случая мелких переходов, характеризующихся отсутствием дефектов в области пространственного заряда, но наличием линейных дефектов вблизи поверхности. Предложите оптимальные параметры процесса имплантации для случаев а и б.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindhard J., Scharff M., Schiott H., Range Concepts and Heavy Ion Ranges, *Mat.-Fys. Med. Dan. Vid. Selsk* 33, No. 14, 1 (1963).
- 1a. Proc. International Conference on Atomic Collisions (Chalk River), *Can. J. Phys.*, 46, 449 (1968).
2. Mayer J. W., Eriksson L., Davies J. A., *Ion Implantation in Semiconductors*, Academic, New York, 1970, Chapter 4.
3. Corbett J. W., Radiation Damage in Silicon and Germanium, in Ref. 5a, p. 1.
4. Bower R. W., Dill H. G., Proc. International Electron Device Meeting, 1966, paper 16.6.
- 5a. Eisen F., Chadderton L., Eds., *First International Conference on Ion Implantation*, Thousand Oaks, Gordon and Breach, New York, 1971.
- 5b. Ruge I., Graul J., Eds., *Second International Conference on Ion Implantation*, Garmish, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- 5c. Crowder B. L., Ed., *Third International Conference on Ion Implantation*, Yorktown Heights, Plenum, New York, 1973.
- 5d. Namba S., Ed., *Fourth International Conference on Ion Implantation*, Osaka, Plenum, New York, 1975.
- 5e. Chernow F., Borders J., Bruce D., Eds., *Fifth International Conference on Ion Implantation*, Boulder, Plenum, New York, 1976.
6. Gibbons J. F., Ion Implantation in Semiconductors — Part I: Range Distribution Theory and Experiments, *Proc. IEEE*, 56, 295 (1968).
7. Gibbons J. F., Ion Implantation in Semiconductors — Part II: Damage Production and Annealing, *Proc. IEEE*, 66, 9 (1972).
8. Pickar K. A., Ion Implantation in Silicon — Physics, Processing and Microelectronic Devices, Wolfe R., Ed., *Applied Solid State Science*, Academic, New York, 1975, Vol. 5.
9. Rupprecht H., New Advances in Semiconductor Implantation, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 1669 (1978).
10. Hofker W. K., Politiek J., Ion Implantation in Semiconductors, *Philips Tech. Rev.*, 39, 1 (1980).
11. Current M. I., Pickar K. A., Ion Implantation Processing, Electrochemical Society Fall Meeting Montreal, May 1982, Vol. 82—1.
12. Gyulai J., Ed., *First International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Budapest (1978), Central Res. Inst. for Phys., H-1525 Budapest 114, POB49, Hungary, 1978.
13. Benenson R. E., Kaufman E. N., Miller G. L., Scholz W. W., Eds., *Second International Conference on Ion Beam Modification of Materials*, Albany (1980), North-Holland, New York, 1981.
14. Wittmer M., Rozgonyi G. A., Laser Annealing of Semiconductors: Mechanisms and Applications to Microelectronics, Kaldis E., Ed., *Current Topics in Materials Science*, North-Holland, New York, 1981.
15. Wilson R. G., Brewer G. R., *Ion Beams with Applications to Ion Implantation*, Wiley, New York, 1973; Wilson R. G., Brewer G. R., *Ion Beams: With Application to Ion Implantation*, Krieger, Huntington, New York, 1979; Ziegler J. F., *Ion Particle Accelerators — Applications*, Plenum, New York, 1975.
16. Wittkower A. B., Calibration of Ion Implantation Systems, *Solid State Technol.*, 61, p. 61, Nov. 1981.
17. Tsai M. Y., Streetman B. G., Blattner R. J., Evans C. A., Study of Surface Contamination Produced During High Dose Ion Implantation, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 98 (1979).
18. Alton G. D., Aspects of the Physics, Chemistry, and Technology of High Intensity Heavy Ion Sources, *Vac. Instrum. Methods*, 189, 15 (1981).
19. Ota Y., Silicon Molecular Beam Epitaxy with Simultaneous Ion Implant Doping, *J. Appl. Phys.*, 51, 1102 (1980), Bean J. C., Growth of Doped Silicon Layers by Molecular Beam Epitaxy, Wang F. F. Y. Ed., *Material Processing Theory and Practice*, Vol. 2, North-Holland (1981), p. 175.
20. Gibbons J. F., Johnson W. S., Mylroie S. W., in Dowden, Hutchinson, and Ross, Eds., *Projected Range in Semiconductors*, Academic, New York, 1975, Vol. 2.
21. Hofker W. K., Implantation of Boron in Silicon, *Philips Res. Repts. Suppl.*, No. 8 (1975).
22. Furukawa S., Matsumura H., Ishiwa H., Lateral Distribution Theory of Implanted Ions, Namba S., Ed., *Ion Implantation in Semiconductors*, Japanese Society for Promotion of Science, Kyoto, 1972, p. 73.
23. Townsend P. D., Kelly J. C., Hartly N. E. W., *Ion Implantation, Sputtering and Their Applications*, Academic, New York, 1976.
24. Smith B., *Ion Implantation Range Data for Silicon and Germanium Device Technologies*, Research Studies, Forest Grove, Oregon, 1977.
25. Fichtner W. (не опубликовано).
26. Morgan D. V., Ed., *Channeling: Theory, Observation and Applications*, Wiley, New York, 1973.
27. Blood P., Dearnaley G., Wilkins M. A., The Origin of Non-Gaussian Profiles in Phosphorus Implanted Silicon, *J. Appl. Phys.*, 45, 5123 (1974).
28. Seidel T. E., Channeling of Implanted Phosphorus Through Polycrystalline Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 447 (1980).
29. Hirao T., Fuse G., Inoue K., Takayanagi S., Yaegashi Y., Ichikawa S., Electrical Properties of Si Implanted with As through SiO₂ Films, *J. Appl. Phys.*, 51, 262 (1980).
30. Brice D. K., Recoil Contribution to Ion Implantation Energy Deposition Distributions, *J. Appl. Phys.*, 46, 3385 (1975).
31. Kinchin G. H., Pease R. S., The Displacement of Atoms in Solids by Radiation, *Rep. Prog. Phys.*, 18, 1 (1955).
32. Stein H. J., Vook F. L., Brice D. K., Borders J. A., Picreux S. T., Infrared Studies of the Crystallinity of Ion Implanted Silicon, in Ref. 5a, p. 17.
33. Christel L. A., Gibbons J. F., Mylroie S., An Application of the Boltzmann Transport Equation to Ion Range and Damage Distributions in Multilayered Targets, *J. Appl. Phys.*, 51, 6176 (1980).
34. Morehead F. F., Crowder B. L., A Model for the Formation of Amorphous Si by Ion Implantation, in Ref. 5a, p. 25.
35. Seidel T. E., Pasteur G. A., Tsai J. C. C., Visible Interference Effects in Silicon Caused by High-Current High-Dose Implantation, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 648 (1976).
36. Sadana D. K., Stratham M., Washburn J., Booker G. R., Transmission Electron Microscopy and Rutherford Backscattering Studies of Different Damage Structure in P⁺ Implanted Si, *J. Appl. Phys.*, 51, 5718 (1980).
37. Petritz R. L., Theory of an Experiment for Measuring Mobility and Density of Carriers..., *Phys. Rev.*, 110, 1254 (1958).
38. North J. C., Gibson W. N., Channeling Study of Boron Implanted Silicon, Ref. 5a, p. 143.
39. Bicknell R. W., Allen R. M., Correlation of Electron Microscope Studies with the Electrical Properties of Boron Implanted Silicon, Ref. 5a, p. 63.
40. Seidel T. E., MacRae A. U., The Isothermal Annealing of Boron Implanted Silicon, Ref. 5a, p. 149.
41. Crowder B. L., Morehead F. F., Jr., Annealing Characteristics of n-type Dopants in Ion Implanted Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 14, 313 (1969).
42. Yoshihiro N., Ikeda T., Tamura M., Tokuyama T., Tsuchimoto T., Reverse Annealing of Boron and Phosphorus Implanted Silicon, Namba S., Ed., *Ion Implantation in Semiconductors*, Japanese Society for Promotion of Science, Kyoto, 1972, p. 33.
43. Foell H., Tan T. Y., Krakow W., Undissociated Dislocations and Intermediate

- Defects, Narayan J., Tan T. Y., Eds., *Defects in Semiconductors*, North-Holland, New York, 1981, Vol. 2, p. 173.
44. Fairfield J. M., Masters B. J., Self-Diffusion in Intrinsic and Extrinsic Silicon, *J. Appl. Phys.*, 38, 3148 (1967).
 45. Chu A., Gibbons J. F., A Theoretical Approach to the Calculation of Impurity Profiles for Annealed Ion Implanted B in Si, Ref. 5c, p. 711.
 46. Csepregi L., Mayer J. W., Sigmon T. W., *Appl. Phys. Lett.*, 29, 92 (1976); Picreux S. T., Ion Channeling Analysis of Disorder, Narayan J., Tan T. Y., Eds., *Defects in Semiconductors*, North-Holland, New York, 1981, Vol. 2, p. 135.
 47. Csepregi L., Chu W. K., Muellor H., Mayer J. W., Influence of Thermal History on the Residual Disorder in Implanted $\langle 111 \rangle$ Silicon, *Radiat Eff.*, 28, 277 (1976).
 48. Alessandrini E. I., Chu W. K., Poponiak M. R., TEM Study of the Two Step Annealing of Arsenic-Implanted $\langle 100 \rangle$ Silicon, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 342 (1979).
 49. Seidel T. E., MacRae A. U., Some Properties of Ion Implanted Boron in Silicon, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 245, 491 (1969).
 50. Douglas E. C., Dingwall A. G. F., Ion Implantation for Threshold Control in CMOS Circuits, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-21, 324 (1974).
 51. Appleton B. R., Aller G. K., Eds., *Laser and Electron Beam Interactions with Solids*, North-Holland, New York, 1982.
 52. Gat A. et al., Physical and Electrical Properties of Laser-Annealed Ion Implanted Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 32, 276 (1978), Gat A., Heat Pulse Annealing of Arsenic-Implanted Silicon with a CW Arc Lamp, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-2, p. 85 (1981), and Sedgwick T. O., Short Time Annealing, Dell'Oca C. J., Bullis W. M., Eds., *VLSI Science and Technology*, Vol. 82-7, The Electrochemical Soc., Pennington, NJ 1982, p. 130.
 53. Prussin S., Role of Sequential Annealing, Oxidation and Diffusion Upon Defect Generation in Ion-Implanted Silicon Surfaces, *J. Appl. Phys.*, 45, 1635 (1974).
 54. Robinson McD., Rozgonyi G. A., Seidel T. E., Read M. H., Orientation and Implantation Effects on Stacking Faults During Silicon Buried Layer Processing, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 926 (1981).
 55. Tsai M. Y., Streetman B. G., Recrystallization of Implanted Amorphous Silicon Layers, I. Electrical Properties of Silicon Implanted with BF_2^+ or $\text{Si}^+ + \text{B}^+$, *J. Appl. Phys.*, 50, 183 (1979).
 56. Crowder B. L., Influence of Amorphous Phase on Ion Distributions and Annealing Behaviour of Group III and Group V Ions Implanted into Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 943 (1971).
 57. Kimmerling L. C., Defect Characterization by Junction Spectroscopy, Narayan J., Tan T. Y., Eds., *Defects in Semiconductors*, North-Holland, New York, 1981, Vol. 2, p. 85.
 58. Pickar K. A., Dalton J. V., Lifetime Effects in Ion Implanted Silicon, Ref. 5a, p. 125.
 59. Seidel T. E., Meek R. L., Ion Implantation Gettering and Phosphorous Diffusion Gettering of Cu and Au in Silicon, Ref. 5c, p. 305.
 60. Lecrosnier D., Paugam J., Richow F., Pelous G., Beniere F., Influence of Phosphorus-Induced Point Defects on a Gold-Gettering Mechanism in Silicon, *J. Appl. Phys.*, 51, 1036 (1980).
 61. Seidel T. E., Meek R. L., Cullis A. G., Direct Comparison of Ion Damage Gettering and Phosphorus-Diffusion Gettering of Au in Si, *J. Appl. Phys.*, 46, 600 (1975).
 62. Cullis A. G., Seidel T. E., Meek R. L., Comparative Study of Annealed Neon, Argon, and Krypton Ion Implantation Damage in Silicon, *J. Appl. Phys.*, 49, 5188 (1978).
 63. Geipel H. J., Tice W. K., Reduction of Leakage by Implantation Gettering in VLSI Circuit, *IBM J. Res. Dev.*, 24, 310 (1980).
 64. Ryssel H., Ruge I., New Applications of Ion Implantation in Semiconductor Technology, Kaiser W. A., Proebster W. E., Eds., *Electronics to Microelectronics*, North-Holland, New York, 1980, p. 63.
 65. Tan T. Y., Gardner E. E., Tice W. K., Intrinsic Gettering by Oxide Precipitate Induced Dislocations in Czochralski Si, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 175 (1977).
 - 65a. Shiraki H., Stacking Fault Generation Suppression and Grown-In Defect Elimination in Dislocation Free Silicon Wafers by HCl Oxidation, *Jap. Jour. Appl. Phys.*, 15, 1 (1976).
 66. Josquin W. J. M. J., The Oxidation Characteristics of Nitrogen Implanted Silicon, Ref. 12, p. 1433; Götzlich J. F. et al., Dopant Dependence of the Oxidation Rate of Ion Implanted Silicon, Ref. 12, p. 1419.
 67. DeKeersmaecker R. F., DiMaria D. J., Electron Trapping and Detrapping Characteristics of Arsenic-Implanted SiO_2 Layers, *J. Appl. Phys.*, 51, 1085 (1980).
 68. Chiang S. W., Chow T. P., Reihl R. F., Wang K. L., The Effect of Phosphorus Ion Implantations on Molybdenum/Silicon Contacts, *J. Appl. Phys.*, 52, 4027 (1981).
 69. Wittmer M., Seidel T. E., The Redistribution of Implanted Dopants After Metal-Silicides Formation, *J. Appl. Phys.*, 49, 5826 (1978).
 70. Shannon J. M., Shallow Implanted Layers in Advanced Silicon Devices, Ref. 13, p. 545.

ЛИТОГРАФИЯ

МАКГИЛЛИС Д.¹⁾

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Литографией, применяемой в производстве ИС, называют процесс переноса геометрического рисунка шаблона на поверхность кремниевой пластины. С помощью этого рисунка формируют такие элементы схемы, как электроды затвора, контактные окна, металлические межкомпонентные соединения и т. п. Большинство методов литографии, используемых в настоящее время, разработано за последние 20 лет, хотя процесс литографии известен давно — он был изобретен в 1798 г. В этом первом процессе литографии рисунок или изображение переносили с поверхности камня (lithos по-гречески «камень») [1].

На первой стадии процесса изготовления ИС после завершения испытаний схемы или моделирования с помощью ЭВМ формируют геометрический рисунок топологии схемы. Сложный процесс создания рисунка топологии разбивают на этапы для последующих стадий получения ИС: на одном этапе формируют электроды затвора, на другом — контактные окна и т. п. Этим этапам соответствуют различные уровни шаблона. Интерактивные графические дисплеи и цифровые преобразователи преобразуют геометрическую топологию в цифровые данные, которые используют для запуска генератора изображений, управляемого ЭВМ. В качестве генератора изображений часто используют электронно-лучевое устройство. С его помощью топологический рисунок схемы можно переносить непосредственно на поверхность кремниевой пластины, но чаще на фоточувствительные стеклянные пластины, называемые *фотошаблонами* или просто *шаблонами*.

Законченные ИС получают последовательным переносом топологического рисунка с каждого шаблона, уровень за уровнем на поверхность кремниевой пластины. Например, между переносом топологического рисунка с двух шаблонов могут быть проведены операции ионной имплантации, загонки, окисления или металлизации.

Литографический процесс изготовления ИС включает сле-

дующие этапы: нанесение фоточувствительной полимерной пленки на кремниевую пластину, сушку и последующее экспонирование пластины с определенным рисунком через фотошаблон с помощью ультрафиолетового или другого облучения. После экспонирования пластину помещают в раствор, который проявляет изображение в фоточувствительном материале. В зависимости от типа используемого полимера при проявлении удаляются экспонированные или неэкспонированные области пленки. Затем пластину помещают в травитель. Травлению подвергаются поверхностные области, которые не защищены полимерной пленкой со сформированным в ней изображением. Поскольку полимерные материалы не поддаются процессу травления, их называют *резистом*¹⁾, а при использовании видимого света для экспонирования топологического рисунка ИС — *фоторезистом*. Резисты изготавливают таким образом, чтобы они были чувствительны к ультрафиолетовому облучению, рентгеновскому облучению, воздействию электронных лучей или ионных пучков. Тип резиста, используемого в литографическом процессе при изготовлении СБИС, зависит от типа применяемого устройства экспонирования кремниевой пластины.

С помощью устройства экспонирования выполняют несколько операций. Во-первых, жестко закрепляют пластину и шаблон после того, как рисунок шаблона совмещен с предшествующим изображением, уже перенесенным на пластину. Так как экспонирующие устройства обеспечивают механическое перемещение пластины для выполнения операции совмещения, их иногда называют *установками совмещения*. Во-вторых, с помощью этих устройств операция экспонирования обеспечивается источником облучения. Применение некоторых экспонирующих устройств, например электронно-лучевых систем, позволяет выполнять третью операцию — проводить экспонирование пластин непосредственно, без использования шаблона. Рабочие характеристики экспонирующих устройств могут быть оценены по трем параметрам — разрешению, точности совмещения и производительности. *Разрешение* определяется минимальным размером элемента, который может быть неоднократно перенесен на резист толщиной не менее 1 мкм [2]. *Точность совмещения* является мерой плотности расположения последовательных уровней шаблона, а *производительность* определяется количеством кремниевых пластин, которые могут быть экспонированы в течение часа.

Большинство устройств экспонирования, применяемых в технологии СБИС, являются оптическими системами, в которых используется ультрафиолетовое излучение. Разрешающая способ-

¹⁾ McGillis D. A., Bell Laboratories, Allentown, Pennsylvania.

¹⁾ От английского слова resist — оказывать сопротивление. — Прим. перев.

ность этих устройств составляет величину ~ 1 мкм, точность совмещения $\pm 0,5$ мкм (3σ) и производительность 100 пластина/ч. Электронно-лучевые экспонирующие системы могут воспроизводить элементы ИС с разрешением менее $\sim 0,5$ мкм и с точностью совмещения $\pm 0,2$ мкм (3σ). Эти системы используются главным образом для производства фотошаблонов, и сравнительно немногие из них предназначены для непосредственного экспонирования пластин. Рентгеновские литографические системы обладают разрешением 0,5 мкм и точностью совмещения $\pm 0,5$ мкм (3σ). Для массового производства ИС эти системы пока не используют.

7.2. ПРОЦЕСС ЛИТОГРАФИИ

7.2.1. Шаблоны

На первой стадии изготовления шаблонов для производства ИС вычерчивают сложную конфигурацию шаблонов с высокой степенью интеграции обычно в увеличенном в 100—2000 раз размере [3]. Сложная топология затем переводится в увеличенный оригинал с топологическим рисунком каждого уровня шаблона.

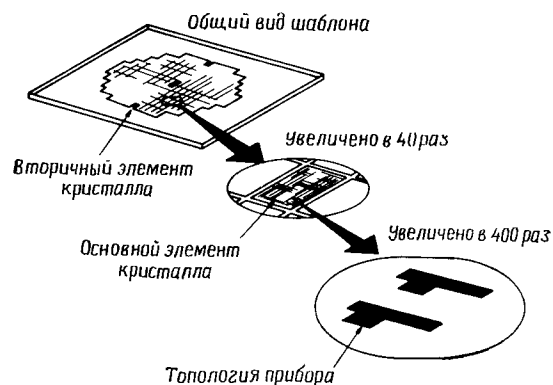


Рис. 7.1. Изображение стеклянного фотошаблона ИС.

Оригинал фотографическим методом уменьшается до размера, в десять раз превышающего размер стеклянной заготовки. Окончательный шаблон изготавливают из десятикратно увеличенной заготовки с использованием системы фоторедуцирования, которая уменьшает изображение до масштаба 1:1. С помощью этой системы происходит экспонирование элементов на последнем фоточувствительном стеклянном шаблоне, механическое удаление соседних полос с неоднократным повторением

операций. Каждый элемент содержит полную топологию схемы, соответствующую уровню шаблона. Как все идентичные чипы ИС, или кристаллы, расположены на фотошаблоне, так они будут воспроизведены и на кремниевой пластине. На рис. 7.1 показан шаблон, на который нанесена топология ИС. Шаблон содержит несколько вторичных элементов кристалла, с помощью которых будут изготовлены тестовые модули для контроля процесса производства ИС или для испытаний вариантов конструкции основной схемы.

Подход к изготовлению фотошаблона с помощью увеличенного оригинала относительно прост, но не практичен при создании СБИС. Значительные усилия были направлены на разработку интерактивных графических систем, с помощью которых можно электрически описать топологию схемы. Это так называемые *системы машинного проектирования*. Геометрическая топология воспроизводится на экране электронно-лучевой трубки и видоизменяется с помощью светового карандаша для формирования желаемых размеров элементов схемы. Система машинного проектирования выдает выходные результаты в виде цифровых данных, записанных на магнитной ленте. Последняя используется для управления генератором изображений, формирующим топологический рисунок в масштабе 1:1 или 10:1.

Шаблоны изготавливают из стеклянных, покрытых эмульсией пластин (например, пластин с высоким разрешением фирмы Кодак) или стеклянных пластин с твердым поверхностным покрытием. Эмульсионные шаблоны дешевы, но обычно используются для переноса изображения элементов размером не менее 5 мкм. Все шаблоны, сформированные электронным лучом, имеют покрытия из твердых материалов, таких, как хром, окись хрома, окись железа или кремний. Эти шаблоны дороже эмульсионных, но обладают разрешением 1 мкм.

7.2.2. Процесс переноса изображения

Целью литографического процесса является перенос деталей рисунка шаблона на поверхность кремниевой пластины (рис. 7.2). На рис. 7.3 показана последовательность обычного процесса переноса изображения [4]. Прежде всего кремниевую пластину окисляют с образованием слоя SiO_2 на ее поверхности. Толщина этого слоя находится в диапазоне 100—1000 нм. Далее наносят слой резиста в виде однородной пленки толщиной 1 мкм. После сушки резист экспонируют ультрафиолетовым (УФ) облучением через фотошаблон и проявляют в растворе, при этом неэкспонированный материал резиста растворяется. Затем пластину помещают в раствор, который стравливает вскрытые области SiO_2 и не оказывает влияния на резист. В ка-

честве травителя SiO_2 обычно используют разбавленную плавиковую кислоту. На заключительной стадии удаляют резист с получением изображения на окисле SiO_2 , который в последующих операциях используется как маска. Например, в процессе ионной имплантации происходит легирование областей кремния, не покрытых слоем окисла. После удаления SiO_2 топология легирования кремниевой поверхности повторяет рисунок шаблона. Полную схему получают последовательным совмещением следующих фотошаблонов с топологией на поверхности кремниевой пластины и повторением операций литографического пере-

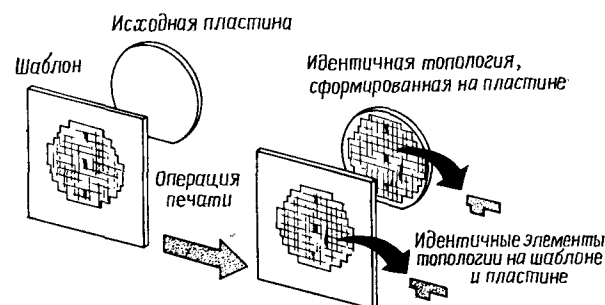


Рис. 7.2. Перенос топологии ИС с шаблона на кремниевую пластину.

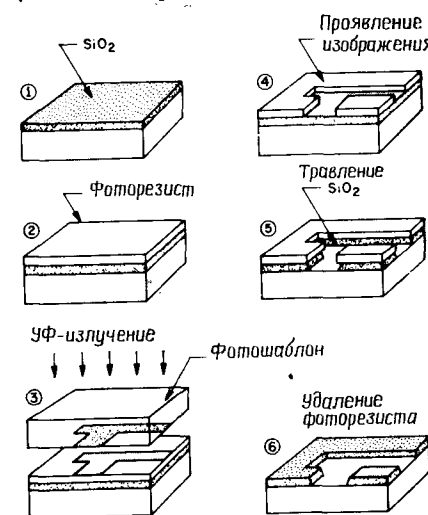
носа. Для создания функциональной схемы прибора по технологии СБИС выполняют от 5 до 11 стадий литографического переноса изображения.

Полный литографический процесс не должен приводить к появлению дефектных изделий. Если 10% кристаллов будут дефектными в каждом процессе переноса (т. е. выход годных кристаллов составит 90%), то после 11 литографических операций окажется годным только 31% кристаллов. Так как дефекты могут вводиться на всех других стадиях технологии, то выход годных кристаллов может упасть до нуля, если не будет уделено соответствующего внимания проблеме ограничения дефектов [5].

На рис. 7.4 показаны этапы фотолитографического процесса и направления перемещения кремниевых пластин в пределах и за пределами технологической зоны операции литографии. Помещение для работы с фоторезистом обычно освещено желтым светом, так как фоторезист не чувствителен к излучению с длиной волны > 500 нм. На первом этапе наносят фоторезист. Эту операцию обычно выполняют методом центрифугирования. Пластина закрепляется в центрифуге на вакуумном держателе, и несколько капель жидкого резиста распределяются на ее поверхности. Затем пластина вращается с постоянной скоростью

в течение 30 с. Толщина получаемой пленки фоторезиста пропорциональна доле твердого наполнителя в резисте и обратно пропорциональна квадрату корню скорости вращения [3]. После вращения пластина подвергается предэкспозиционной сушке для удаления растворителя из резиста и увеличения адгезии резиста к поверхности пластины. Далее пластина и соответствующий шаблон подвергаются воздействию ультрафиолетового облучения. Перед экспонированием фотошаблон должен быть совмещен с уже сформированной на пластине топологией. Затем проводят проявление изображения, отмывку пластины от проявителя и сушку. Термообработка после проявления улучшает адгезионные свойства пленки фоторезиста со сформированным в ней изображением, необходимые для противостояния воздействию травителей на последующих операциях травления [6]. После этого проверяется качество пластин и контролируются размеры топологического рисунка на резисте. Если качество невысокое или размеры элементов топологии не укладываются в установленные допуски, то резист может быть удален, и процесс фотолитографии повторяется. Годные пластины поступают на операции травления, удаления резиста, очистки и последующие стадии изготовления ИС. Полный процесс фотолитографии может занимать несколько часов. Возможна автоматизация этого процесса.

Рис. 7.3. Процесс литографического переноса изображения [4].



7.2.3. Резисты

Резисты могут быть как негативными, так и позитивными. После воздействия экспонирующего облучения растворимость негативных резистов в проявителе уменьшается (рис. 7.3), а позитивных увеличивается. На рис. 7.5, а показаны характеристики экспонирования типичных негативных и позитивных резистов. При малой величине энергии экспонирующего облучения негативный резист обладает полной растворимостью в проявителе. По мере увеличения энергии экспонирующего облучения выше порогового значения E_T большая часть пленки резиста остается

неотравленной после проявления. При величинах энергии, в 2—3 раза превышающих пороговое значение, растворяется очень незначительная часть пленки резиста. Растворимость позитивного резиста в проявителе имеется даже при нулевом значении энергии экспонирующего облучения. При увеличении энергии

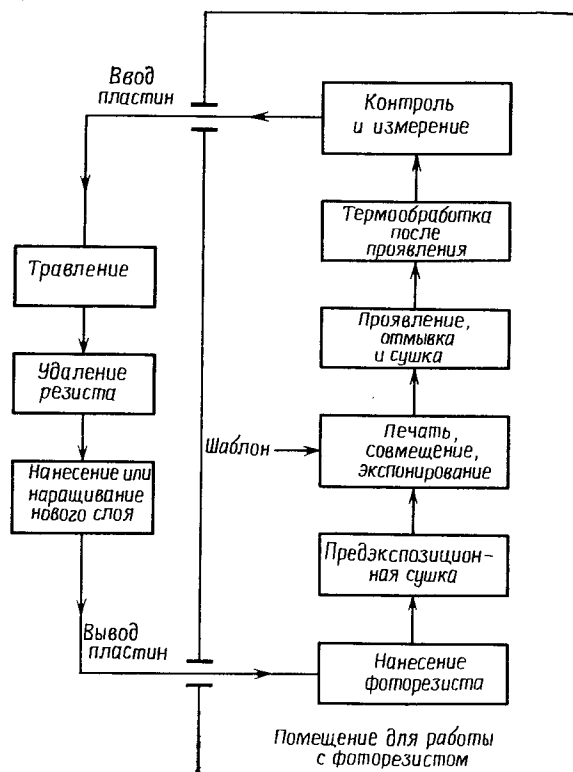


Рис. 7.4. Схематическое изображение этапов литографического процесса, используемого для производства ИС.

она значительно возрастает до тех пор, пока при некотором пороговом значении энергии не наступит полная растворимость резиста. Характер кривых, подобных приведенным на рис. 7.5, а, зависит от всех параметров технологических операций нанесения, экспонирования и проявления резиста, а именно: исходной толщины пленки резиста, спектральной характеристики экспонирующего облучения, условий процесса сушки, состава проявителя, времени проявления и т. п. Следовательно, эти кривые могут характеризовать весь процесс обработки фоторезиста [7]. Как

показано на рис. 7.5, а, при экспонировании позитивных резистов необходимо облучение с большей энергией (большее время экспонирования), чем для негативных резистов. Следовательно, эффективность экспонирования позитивных резистов меньше по сравнению с эффективностью экспонирования негативных резистов.

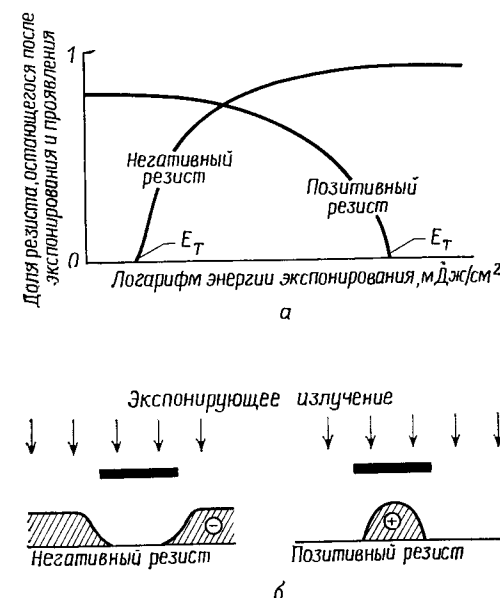


Рис. 7.5. а — характеристики экспонирования позитивного и негативного резистов, б — изображение резиста после проявления.

На рис. 7.5, б показано поперечное сечение пленки резиста со сформированным в ней изображением, иллюстрирующее взаимосвязь между изображением на фотошаблоне и пленке фоторезиста после проявления. Излишнее время проявления приводит к уменьшению размеров элементов изображения на резисте по сравнению с размерами на фотошаблоне для обоих типов фоторезиста. Размеры области, свободной от резиста, и соответственно области, которая будет вытравлена в кремниевой пластине, уменьшаются с увеличением времени экспонирования негативного резиста и увеличиваются при использовании позитивного резиста. Этот эффект в оптической литографии объясняется проникновением экспонирующего облучения под непрозрачные области шаблона, вызванным явлением дифракции света (см. разд. 7.3.3). Целью литографического процесса является

точное копирование размеров рисунка шаблона в изображении на пленке резиста и последующий перенос этого изображения на кремниевую пластину. Одна из основных проблем технологии литографического процесса — соблюдение жестких допусков на размеры элементов изображения, необходимых для СБИС, которые обычно не превышают 10% номинального значения ширины линий (например, 0,2 мкм для линий шириной 2 мкм).

7.2.4. Допустимые отклонения размеров элементов топологии

Элементы топологии последовательных уровней шаблона связаны друг с другом пространственными соотношениями: элементы металлизации должны полностью покрывать контактные окна, эмиттерные области должны располагаться внутри базовых областей и т. д. На рис. 7.6 приведен пример совмещения топологий двух уровней шаблона с ограничением, заключающимся в том, что край топологии уровня 1 не должен соприкасаться с краем топологии уровня 2. В топологии схемы допуск совмещения должен находиться в промежутке между краями

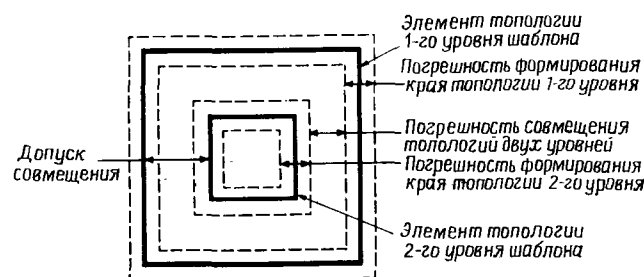


Рис. 7.6. Допуск совмещения топологий двух уровней шаблона.

уровней 1 и 2. Этот допуск является одним из условий конструирования топологии схемы.

Величина допуска совмещения определяется тремя факторами. Во-первых, положение краев элементов прибора на кремниевой пластине может отличаться от исходной топологии схемы. Размер элементов рисунка фотошаблона может быть разным для различных кристаллов из-за погрешностей экспонирования и других факторов. Абсолютное отклонение линейного размера элемента на квадратном шаблоне со стороной 125 мм часто составляет величину $\pm 0,2$ мкм. При литографическом переносе топологии с отклонением размеров на кремниевую пластину отклонение размеров элементов исходной топологии может еще более возрасти. Изображение на резисте может отли-

чаться от изображения на шаблоне вследствие влияния таких параметров литографического процесса, как толщина пленки резиста, температура сушки, условия экспонирования и проявления. На изменение размеров элементов сформированного изображения от пластины к пластине и во времени могут также оказывать воздействие условия проведения процесса травления, с помощью которого происходит окончательный перенос рисунка резиста, например, на слой SiO_2 . Абсолютное отклонение линейных размеров элементов конечного вытравленного изображения в течение полного цикла производства может достигать величины $\pm 0,4$ мкм.

Вторым фактором, оказывающим влияние на допуск совмещения, является погрешность, вызванная ошибками при совмещении рисунка шаблона 2 и сформированного на пластине изображения шаблона 1. При изготовлении шаблонов размеры элементов отдельных модулей могут отличаться друг от друга, поэтому устройства экспонирования, используемые для совмещения топологии шаблона с уже сформированной топологией пластины, обладают ограниченной точностью совмещения. Ошибки ручного совмещения изображений могут привести к суммарной погрешности $\pm 0,5$ мкм. Автоматизированное совмещение уменьшает ошибку, но не устраняет ее полностью. Третьим фактором, определяющим величину допуска, является размытие профилей распределения легирующей примеси в кремниевой подложке, вызванное, например, боковой диффузией.

Если известны распределение погрешностей размеров элементов вытравленного изображения на пластине (σ_{f1} для уровня 1 и σ_{f2} для уровня 2) и погрешности совмещения (σ_r), можно оценить величину допуска совмещения T (без учета фактора размытия профиля). Предполагая, что σ_{f1} , σ_{f2} и σ_r являются независимыми случайными переменными, имеющими нормальное распределение, величина T может быть определена из выражения

$$T = 3 [(\sigma_{f1}/2)^2 + (\sigma_{f2}/2)^2 + \sigma_r^2]^{1/2}. \quad (7.1)$$

При таком допуске совмещения вероятность того, что край топологии уровня 1 будет соприкасаться с краем топологии уровня 2, составляет только $\sim 0,1\%$. Типичные допуски литографического процесса в технологии СБИС составляют $\sigma_{f1} = \sigma_{f2} \pm 0,15$ и $\sigma_r = \pm 0,15$ мкм. Используя значения этих величин в уравнении (7.1), можно определить величину допуска совмещения ($T = \pm 0,6$ мкм). Как минимальный размер элемента, который может быть сформирован на пластине в литографическом процессе, так и величина допуска совмещения определяют степень интеграции приборов в СБИС.

Часто методикам измерения, позволяющим определить степень точности воспроизведения размеров элементов топологии

схемы, уделяют недостаточное внимание. Исследования, проводимые Национальным бюро стандартов, направлены на разработку методов измерения размеров элементов топологии фотошаблонов и приборов ИС с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии [8, 9]. К сожалению, результаты измерений размеров одного и того же элемента с помощью двух различных методик могут отличаться на 0,5 мкм.

7.3. ОПТИЧЕСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ

7.3.1. Методы оптической литографии

Основными методами оптического экспонирования являются контактный, бесконтактный (с зазором) и проекционный (рис. 7.7).

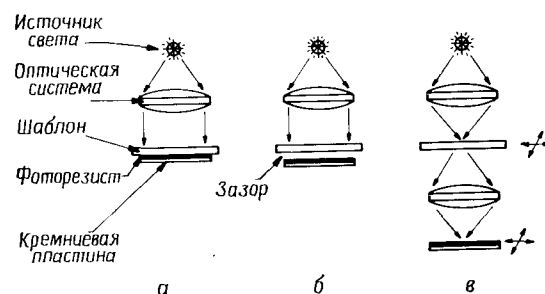


Рис. 7.7. Методы оптической литографии: а — контактный, б — бесконтактный, в — проекционный.

При *контактной печати* (рис. 7.7, а) пластина кремния, покрытая резистом, находится в непосредственном физическом контакте со стеклянным фотошаблоном. Пластина установлена на вакуумном держателе, который поднимает ее до тех пор, пока пластина и шаблон не придут в соприкосновение друг с другом; прикладываемое усилие составляет несколько килограммов. Для того чтобы провести совмещение топологического рисунка фотошаблона с предыдущим, вытравленным в кремнии топологическим рисунком, шаблон и пластину разводят на ~ 25 мкм, а пару объективов с сильным увеличением помещают сзади шаблона для одновременного наблюдения топологических рисунков шаблона и пластины с двух точек. Объективы принадлежат микроскопу с разведенным полем зрения, так что правый глаз видит точку на правой стороне шаблона и пластины, а левый — точку слева. Шаблон и пластину совмещают механическим перемещением и вращением вакуумного держателя до сов-

падения топологических рисунков шаблона и пластины. В этом положении пластина приводится в соприкосновение с шаблоном и проводится еще одна проверка на точность совмещения. При экспонировании микроскоп автоматически отводится, и коллимированный луч ультрафиолетового (УФ) облучения освещает весь шаблон в течение определенного времени экспонирования. Интенсивность экспонирования на поверхности пластины, умноженная на время экспонирования, дает энергию экспонирования или дозу облучения, получаемую резистом.

Вследствие тесного контакта между резистом и шаблоном при контактной печати достигаются очень высокие значения разрешения. В пленке позитивного резиста толщиной 0,5 мкм достаточно легко можно воспроизвести элементы схемы размером 1 мкм. Проблемы, возникающие при контактной печати, связаны с наличием загрязнений на поверхности кремниевой пластины. Кремниевая пылинка на пластине может привести к повреждению поверхности шаблона в момент его соприкосновения с пластиной. Поврежденный участок шаблона затем воспроизводится как дефектный топологический рисунок на всех других пластинах, при экспонировании которых использован этот шаблон. Каждая пластина добавляет свои собственные повреждения поверхности шаблона. Если при изготовлении ИС не обеспечивается необходимая чистота процесса и окружающей среды, то лишь несколько кристаллов ИС не будут иметь дефектов. Для обеспечения высокого выхода годных кристаллов СБИС плотность дефектов (число дефектов на 1 см^2) должна быть меньше 1 для каждого процесса литографического переноса [5].

Метод бесконтактного экспонирования схож с методом контактной печати, за исключением того, что во время экспонирования между пластиной и шаблоном поддерживается небольшой зазор (ширина 10—25 мкм). Этот зазор уменьшает (но не устраняет) возможность повреждения поверхности шаблона. При отсутствии физического контакта между шаблоном и пластиной перенос изображения осуществляется в дифракционной области Френеля, разрешение в которой пропорционально $(\lambda g)^{1/2}$, где λ — длина волны экспонирующего излучения, g — ширина зазора между шаблоном и пластиной [7]. При бесконтактной печати величина разрешения составляет 2—4 мкм.

Третий метод экспонирования — *проекционная печать* — позволяет полностью исключить повреждения поверхности шаблона. Изображение топологического рисунка шаблона проецируется на покрытую резистом пластину, которая расположена на расстоянии нескольких сантиметров от шаблона. Для достижения высокого разрешения отображается только небольшая часть рисунка шаблона. Эта небольшая отображаемая область

сканируется или перемещается по поверхности пластины. В сканирующих проекционных устройствах печати шаблон и пластина синхронно перемещаются. С помощью этого метода достигается разрешение порядка 1,5 мкм ширины линий и расстояния между ними. Проекционные устройства печати, в которых изображение на шаблоне перемещается над поверхностью пластины, называют *системами с непосредственным перемещением по пластине или фотоштампами*. При использовании этих устройств печати шаблон содержит топологию одного кристалла большого размера или нескольких кристаллов малых размеров, которые увеличены до десяти раз. Изображение этой топологии или структуры уменьшается и проецируется на поверхность пластины. После экспонирования одного элемента кристалла пластина сдвигается или перемещается на столике с интерферометрическим управлением по осям ХУ к следующему элементу одного кристалла, и процесс повторяется. С помощью уменьшающих проекционных фотоштампов можно получить разрешение ~ 1 мкм [10].

В большинстве современных проекционных систем печати оптические элементы являются настолько совершенными, что их характеристики точности отображения ограничены дифракционными эффектами, а не аберрацией линз. Эти устройства печати называют *системами с дифракционным ограничением*. Разрешение проекционных устройств печати с дифракционным ограничением может быть приближенно оценено величиной $0,5 (\lambda/NA)$, где NA — числовая апертура проекционной оптики, а λ — длина волны экспонирующего излучения [17]. Проекционные устройства печати имеют ограниченное фокусное расстояние, превышение которого приводит к ухудшению качества изображения. Фокусное расстояние равно $\sim \pm \lambda/2 (NA)^2$. Высокое разрешение (большая величина числовой апертуры) достигается при уменьшении фокусного расстояния. Например, проекционная система с $NA=0,17$ и длиной волны экспонирующего облучения 400 нм будет иметь предельное значение разрешения $\sim 1,2$ мкм и фокусное расстояние $\sim \pm 7$ мкм.

7.3.2. Оптические резисты

В качестве негативного резиста при оптической литографии применяют циклополиизопреновый полимер, смешанный с фоточувствительным соединением [11]. *Сенсибилизатор*, или фотoinициатор, активируется при поглощении энергии в диапазоне длин волн 200—450 нм. Активированный сенсибилизатор передает энергию молекулам полимера, что способствует образованию поперечных связей между цепочками полимера. Увеличение молекулярного веса полимера приводит к нерастворимости

резиста в проявителе. Многочисленные реакции, снижающие растворимость резиста, происходят при каждом поглощении сенсибилизатором фотона. Кислород препятствует протеканию реакций полимеризации, поэтому экспозицию поверхности негативного резиста часто проводят в атмосфере азота. При проявлении пленка негативного резиста разбухает и неэкспонированный резист с низким молекулярным весом растворяется в проявителе. Этот эффект разбухания пленки резиста уменьшает разрешающую способность негативных резистов. Как правило, минимальный разрешаемый размер элемента в три раза больше толщины пленки негативного резиста.

Оптические позитивные резисты также состоят из основного полимерного материала и фотосенсибилизатора, но абсолютно по-другому реагируют на воздействие экспонирующего облучения. Сенсибилизатор нерастворим в водном растворе проявителя и, следовательно, предотвращает растворение основного полимерного материала. В области экспонированного резиста, однако, сенсибилизатор поглощает энергию облучения и становится растворимым в водной среде [12]. Различие в растворимости экспонированных и неэкспонированных участков резиста приводит к проявлению изображения в позитивном резисте. В отличие от негативного резиста проявитель не пропитывает всю пленку резиста и она не набухает. В результате этого разрешающая способность позитивных резистов выше, чем негативных.

Негативные резисты, обладая меньшей разрешающей способностью по сравнению с позитивными, имеют высокую чувствительность, и их использование позволяет экспонировать большее количество пластин в час. Это повышение производительности экспонирующего оборудования может значительно уменьшить стоимость ИС. Позитивные резисты проявляются значительно медленнее, что приводит к уменьшению производительности и увеличению стоимости ИС, однако эти резисты обладают более высокой разрешающей способностью. Следовательно, при определении типа используемого резиста необходимо делать выбор между разрешением и производительностью.

7.3.3. Дифракция

Распространение экспонирующего излучения вблизи края непрозрачного участка фотошаблона не является прямолинейным. Часть излучения проникает в область геометрической тени. Такое явление называется *дифракцией*. В ряде работ [13] исследована теория распределения интенсивности излучения в соответствии с дифракционной картиной. На рис. 7.8 показана типичная дифракционная картина для контактной, бесконтактной и

проекционной печати. Поскольку распределение энергии излучения, падающего на пленку фоторезиста, равно распределению интенсивности излучения, умноженному на время экспозиции, то край изображения на резисте определяется краями дифракционной картины в положении, где энергия экспонирования равна предельному значению энергии для резиста (см. рис. 7.5). При изменении времени экспонирования или характера дифракционной картины изображение на резисте может быть увеличе-

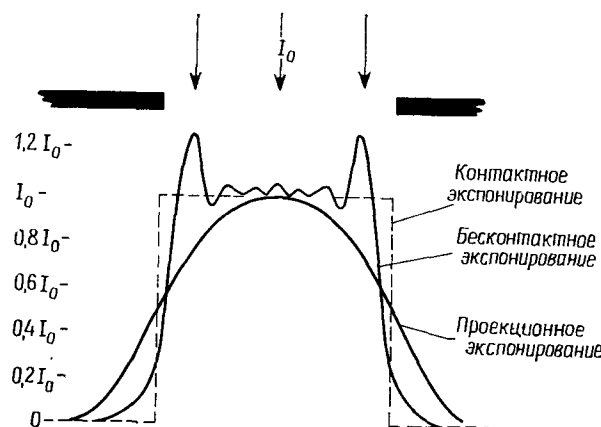


Рис. 7.8. Типичная дифракционная картина для разных способов литографии [14].

но или уменьшено по отношению к соответствующему изображению на шаблоне. Эти изменения часто являются неконтролируемыми.

Точная контактная печать часто выполняется в области геометрической тени, которая распространяется на расстояние, меньшее, чем длина волны излучения λ , используемая для экспонирования. Контакт между шаблоном и пластиной редко является достаточным для того, чтобы пластина действительно находилась в этой области. Бесконтактное экспонирование осуществляется в области Френеля, или ближней дифракционной области, которая распространяется на расстояние W^2/λ от фотошаблона, где W — характеристическая ширина шаблона [14]. Изменение расстояния между шаблоном и пластиной приводит к значительным изменениям ближней дифракционной картины изображения шаблона. Это в свою очередь вызывает изменения размеров элементов изображения на резисте.

Проекционная печать выполняется в области Фраунгофера, или дальней дифракционной области. Распределение интенсивности в дифракционной картине при проекционной печати

может быть изменено уже при отклонении фокусного расстояния системы на ± 2 мкм [15]. Поскольку кремниевые пластины могут иметь волнистую поверхность с высотой выступов более 6 мкм, большинство фотошаблонов проекционных систем обладает автоматическим фокусированием при отображении каждого элемента кристалла.

7.3.4. Функция модуляции передачи

Оптические литографические экспонирующие системы могут быть охарактеризованы *функцией модуляции передачи* (modulation transfer function — MTF). Качество изображения на резисте по отношению к изображению на шаблоне определяется функцией модуляции передачи (ФМП) устройства экспонирования. В принципе ФМП соответствует синусоидальному распределению интенсивности света при отображении рисунка шаблона в виде сетки, характеризующейся пространственной частотой ν , равной обратной величине шага сетки. Модуляция шаблона как функции ν определяется выражением

$$M_{\text{шабл}} = \frac{I_{\text{макс}} - I_{\text{мин}}}{I_{\text{макс}} + I_{\text{мин}}}, \quad (7.2)$$

где $I_{\text{макс}}$ и $I_{\text{мин}}$ — максимальное и минимальное значения локальной интенсивности изображения на шаблоне. Если определена соответствующая модуляция изображения на пленке резиста, то ФМП устройства экспонирования можно записать следующим образом:

$$\text{ФМП}(\nu) = \frac{M_{\text{изобр}}(\nu)}{M_{\text{шабл}}(\nu)}. \quad (7.3)$$

Отношение $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}}$ называют *контрастом* S . Литографическая характеристика устройства экспонирования может быть оценена при построении графика зависимости ФМП от пространственной частоты [16].

На характеристику переноса изображения устройством экспонирования влияет степень когерентности экспонирующего освещения. Степень оптической когерентности s сканирующих проекционных систем, передающих изображение в масштабе 1:1, определяется следующим соотношением [17]:

$$s = \frac{\text{Числовая апертура освещающей оптики}}{\text{Числовая апертура проекционной оптики}}.$$

Малая величина s указывает на то, что угловой диапазон волн экспонирующего освещения, падающего на шаблон, мал, так что освещение обладает высокой *когерентностью*. Большая величина s означает большой угловой диапазон волн, которые

уже не коллимируются проекционной оптикой. Эти волны обеспечивают так называемое *некогерентное освещение*.

Кривые ФМП, приведенные на рис. 7.9, соответствуют идеализированным оптическим экспонирующим системам, которые идеально сфокусированы. Изображенные на рисунке зависимости хорошо согласуются с величинами, измеренными для существующих оптических литографических систем. Значения ФМП приведены для различной степени когерентности освещения:

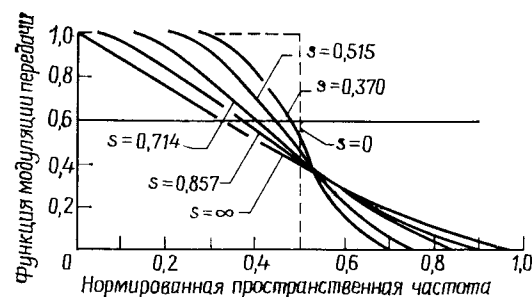


Рис. 7.9. Зависимость функции модуляции передачи идеальной отображающей системы от когерентности освещения [16].

ния: от $s=0$ для полностью когерентного освещения до $s=\infty$ для полностью некогерентного освещения. По оси абсцисс отложена нормированная пространственная частота $\nu\lambda f$, причем $1/2f$ равна числовой апертуре проекционной оптики. Когерентная оптическая система создает изображение всех синусоидальных распределений интенсивности сетки шаблона в равной степени до тех пор, пока шаг сетки не станет меньше $2\lambda f$. В этом случае изображение получить нельзя. Из рисунка следует, что с помощью полностью некогерентных оптических систем можно создавать изображение сетки с шагом, в два раза меньшим, чем при использовании когерентных систем, но с увеличением пространственной частоты контраст изображения монотонно уменьшается. Для формирования изображения на большинстве оптических резистов необходим контраст, соответствующий функции модуляции передачи, равной $\sim 0,6$. По этой причине в оптических экспонирующих устройствах используют частично когерентное освещение ($0 < s < \infty$). Это позволяет повысить разрешение изображения и одновременно избежать образования «колец изображения», что происходит при использовании полностью когерентного освещения. В диапазоне $0,5 < s < 0,9$ может быть сделан выбор между уменьшением минимального размера элементов и повышением резкости изображения. Процесс фотолитографии является оптимальным, когда размер элемен-

та проявленного на резисте изображения равен или несколько больше, чем соответствующий размер элемента на шаблоне [7, 17].

7.3.5. Стоячие волны

Кроме эффектов дифракции и функции модуляции передачи устройств экспонирования на формирование изображения влияет эффект *интерференции* в пленке фоторезиста [17]. Природу этого эффекта поясняет рис. 7.10. Монохроматическое излучение

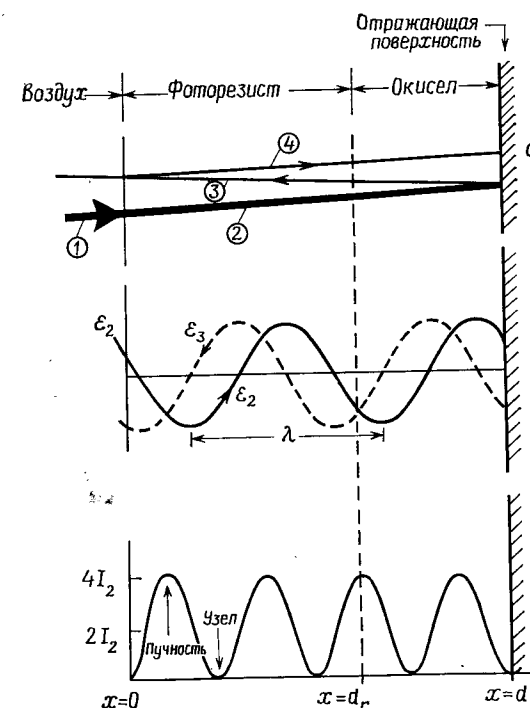


Рис. 7.10. Возникновение стоячей волны в пленке резиста в результате интерференции между падающим и отраженным светом [17].

с длиной волны λ (рис. 7.10, а) проникает в пленку фоторезиста слева (луч 1), проходит через резист и лежащую под ним пленку SiO_2 (луч 2) и отражается от поверхности кремниевой подложки (луч 3). Отраженный луч (луч 3) опять проходит через резист и выходит наружу. Небольшая часть излучения (луч 4) отражается от границы раздела резист — воздух, и процесс повторяется. На рис. 7.10, б показаны падающая E_2 и отраженная

e_3 волны экспонирующего излучения. При отражении от поверхности кремниевой пластины между указанными волнами возникает разность фаз π . Наложение волн e_2 и e_3 приводит к образованию стоячей волны экспонирующего излучения (рис. 7.10, в). Стоячая волна содержит пучности максимума интенсивности и узлы минимальной интенсивности, которые имеют периодический характер и проходят по всей пленке. С помощью стоячих волн можно определять размеры элементов проявленного изображения в фоторезисте.

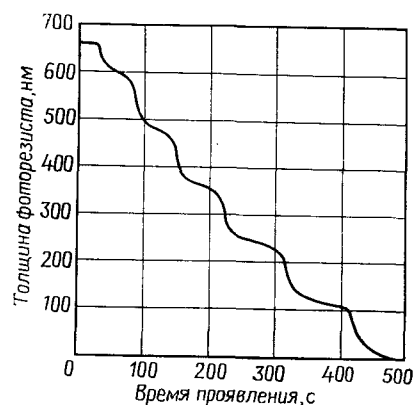


Рис. 7.11. Зависимость измеренной толщины фоторезиста от времени проявления пленки позитивного резиста на кремниевой пластине [18].

рис. 7.11, где приведена зависимость толщины пленки позитивного фоторезиста от времени проявления. Поскольку скорость проявления резиста меньше в области с низкой интенсивностью экспонирующего облучения и выше в областях с высокой интенсивностью, кривая, приведенная на рис. 7.11, имеет ступенчатый характер.

7.3.6. Заключение

Процессы и оборудование оптической литографии, используемые в настоящее время в технологии СБИС, позволяют воспроизводить элементы схемы с минимальными линейными размерами в диапазоне 1—1,5 мкм. Основные проблемы, стоящие перед разработчиками устройств экспонирования, связаны с совмещением шаблонов последовательных уровней и производительностью оборудования. Поставщики резистов разрабатывают системы резистов с повышенной фоточувствительностью и прочностью, способные противостоять воздействию окружающей среды при плазменном травлении, применяемом в современном тех-

нологическом процессе литографии. В научных и промышленных лабораториях разрабатываются системы многослойных резистов (см. разд. 7.6.2), использование которых может привести к повышению разрешения процесса оптической литографии до 0,5 мкм. Благодаря этим усилиям процесс оптической литографии, очевидно, будет являться основным литографическим методом формирования топологии СБИС на промышленном уровне в течение 80-х годов.

7.4. ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЛИТОГРАФИЯ

7.4.1. Введение

Электронно-лучевая технология, применяемая при создании ИС, обладает рядом преимуществ по сравнению с методом оптической литографии. Эти преимущества состоят в следующем: допускается толщина резиста менее 1 мкм, топология схемы может быть сформирована непосредственно на пластине без применения шаблона, высокая автоматизация технологии создания топологического рисунка. Кроме того, электронный луч имеет большую величину фокусного расстояния по сравнению с фокусным расстоянием оптических литографических систем. Электронный луч может быть использован для обнаружения элементов топологии на кремниевой пластине, что дает возможность получения очень точного межуровневого совмещения. Недостатком оборудования электронно-лучевой литографии является малая производительность — обеспечивается выход 5 пластина/ч при разрешении 1 мкм. В отношении производительности электронно-лучевое оборудование не может конкурировать с оптическим оборудованием, производительность которого составляет 40 пластина/ч при разрешении 1,5 мкм. Для создания субмикронной топологии на резисте электронный луч должен быть сфокусирован в пятно диаметром 0,01—0,5 мкм. Плотность тока в сфокусированном пятне должна быть высокой для уменьшения времени экспонирования резиста. Большинство термоэлектронных пушек при использовании катодов диаметром 10—100 мкм имеют плотность тока электронного пучка несколько ампер на квадратный сантиметр [19]. Следовательно для уменьшения диаметра электронного луча в 10^4 раз необходимо применение электронно-оптических немагнитных линз. Сфокусированный электронный луч должен иметь возможность быть направленным в любую точку сканируемого поля путем управления генератором изображений. Для этого необходимы управляемые ЭВМ системы отклонения и прерывания луча, которые могут действовать на частотах в несколько мегагерц. На рис. 7.12:

схематически показана электронно-лучевая литографическая установка. Сканирование луча ограничено абберациями линз обычно до величины <1 см. Пластину, на которой необходимо сформировать топологию, помещают под электронным лучом на столике с интерферометрическим контролем в плоскости XU . Совмещение с топологическим рисунком предыдущего уровня может быть выполнено для каждого элемента кристалла посредством сканирования электронного луча до знаков совмещения,

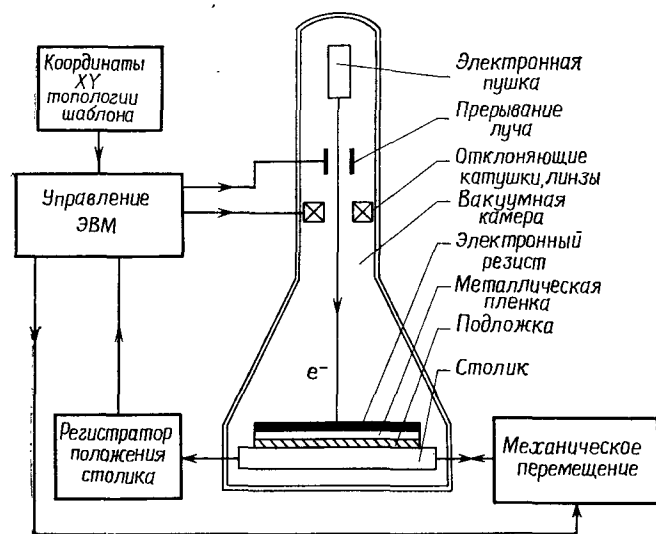


Рис. 7.12. Схема электронно-лучевой литографической установки.

вытравленных в подложке, положение которых определяется путем регистрации сигналов вторичных и обратно рассеянных электронов. Эти сигналы используются для автоматического размещения подложки под электронным лучом. При этом может быть достигнута точность совмещения $\pm 0,2$ мкм (3σ) [20].

Электронно-лучевые литографические установки обычно используются при проведении исследований и разработок, для производства фотошаблонов и при непосредственном формировании топологического рисунка на поверхности кремниевых пластин. Установки, применяемые с целью проведения научных исследований, должны обеспечивать минимально возможные размеры пятна электронного пучка для получения наивысшего разрешения. При вытравливании линий шириной 1,3 нм в кристаллах NaCl был использован луч диаметром до 0,5 нм. Производительность таких установок не является определяющим фактором. Установки, предназначенные для производства фото-

шаблонов или окулярных сеток с шагом 2—4 мкм, могут иметь луч относительно большого диаметра (0,25—1 мкм) и среднюю производительность. Удовлетворительной величиной производительности может быть 1 шаблон/ч. Однако установки, конструируемые для изготовления приборов ИС, должны иметь максимальную производительность и, следовательно, луч с наибольшим диаметром, согласующимся с минимальными размерами приборов. Как правило, минимальные размеры элементов приборов примерно в 4 раза больше диаметра луча, а площадь, которая может быть подвергнута воздействию электронного луча без перемещения его в плоскости XU , примерно в 2000 раз больше минимальной площади элемента прибора. Другими словами, чем меньше размеры элементов прибора, тем больше необходимое количество перемещений. А чем больше число перемещений, тем ниже производительность. Таким образом, опять необходимо делать выбор между уменьшением размеров элементов приборов и повышением производительности оборудования обработки пластин.

7.4.2. Электронные резисты

Радиационночувствительными резистами называют резисты, в которых химические или физические превращения вызываются ионизирующей радиацией, позволяющей сформировать изображение на резисте [22]. Молекула полимерного электронного резиста состоит из мономерных компонентов, которые должны быть полимеризованы в цепи. Облучение электронами приводит к двум характерным типам взаимодействий: разрыву химических связей и образованию поперечных связей в полимере, стимулированному радиацией.

При разрыве химических связей или расщеплении цепочки молекулы полимера его молекулярный вес уменьшается в экспонированной области. В случае достаточного уменьшения молекулярного веса полимера облученный материал резиста становится растворимым в растворителе, который не действует на высокомолекулярный материал. Полимеры, в которых происходит расщепление цепочек молекул, называют *позитивными электронными резистами*. Типичные позитивные резисты получают на основе полиметилметакрилата (ПММА) и полибутен-1 сульфата (ПБС). Типичный растворитель состоит из смеси метилизобутилового кетона (МИБК) и изопропилового спирта в соотношении 1 : 1.

Другим превращением, происходящим в полимерных электронных резистах, является стимулированное радиацией образование поперечных связей в молекулах полимера. При образовании поперечных связей происходит соединение соседних

цепочек молекул, в результате чего образуется сложная трехмерная структура с большим молекулярным весом, чем молекулярный вес полимера в необлученных участках резиста. Полимеры, в которых преобладает образование поперечных связей, называют *негативными электронными резистами*. Так же как в случае позитивных электронных резистов, проявление происходит путем растворения низкомолекулярного материала резиста. В качестве негативных электронных резистов обычно используют полиглицидилметакрилаткоэтилакрилат (ПГМАКЭА). Разбухание резиста при проявлении, присущее в большей степени негативным электронным резистам, ограничивает разрешающую

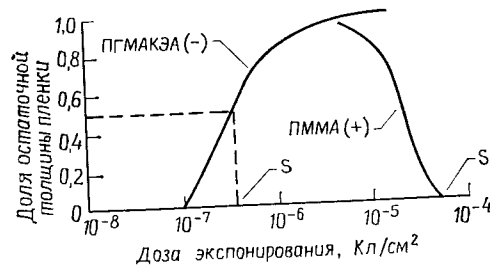


Рис. 7.13. Типичные характеристики экспонирования позитивного и негативного электронных резистов [23].

способность величиной ~ 1 мкм. Позитивные резисты имеют разрешающую способность менее 0,1 мкм.

На рис. 7.13 показаны характеристические кривые экспонирования типичных позитивных и негативных электронных резистов. Кривые, представляющие собой зависимости остаточной толщины пленки резиста от дозы экспонирования, подобны соответствующим кривым для оптических резистов (рис. 7.5). Чувствительность позитивных и негативных электронных резистов S определяется дозой электронов, необходимой для полного проявления 1 см² площади позитивного резиста или соответствующей 50%-ной остаточной толщине пленки в случае негативного резиста [23]. В соответствии с этим определением чувствительность является функцией всех параметров процесса обработки резиста, таких, как его толщина, активность проявителя и т. п. Из рис. 7.13 следует, что чувствительность позитивного резиста ПММА на три порядка меньше чувствительности негативного резиста ПГМАКЭА, и, следовательно, для формирования изображения на ПММА необходимо в 1000 раз большее время экспонирования. Как правило, резисты с большим временем экспонирования позволяют получить более высокое разрешение по сравнению с резистами с меньшим временем экспони-

рования. Выбор между чувствительностью и разрешением может быть осуществлен следующим образом [23].

Во-первых, изображение, которое должно быть сформировано на подложке электронным лучом, разбивается на сетку адресуемых участков. Каждый элемент в сетке называют *штрихом* (pixel). Штрих представляет собой элемент, имеющий минимальные, ограниченные разрешающей способностью устройства экспонирования размеры, и может быть определен полным наличием или отсутствием заряда. Штрихи объединяются для формирования очертаний топологического рисунка. Минимально различным топологическим рисунком является один экспонированный и один неэкспонированный штрих. Если ширина штриха равна 0,5 мкм, то на кремниевой пластине диаметром 125 мм содержится $\sim 5 \cdot 10^{10}$ штрихов. Для формирования необходимого изображения некоторое минимальное суммарное число электронов N_m должно бомбардировать каждый экспонируемый штрих. При данной чувствительности резиста S минимальная величина N_m равна

$$N_m = SL_p^2/q, \quad (7.4)$$

где L_p (см) — минимальный размер штриха, q (Кл) — заряд электрона, S (Кл/см²) — чувствительность резиста.

Эмиссия электронов с катода электронной пушки является случайным процессом, и число электронов, бомбардирующих данный элемент штриха в течение времени T , статистически переменн. Можно показать, что вероятность того, что 200 электронов ($N_m = 200$) не попадут на штрих, равна $\sim 10^{-12}$ [23]. Эта вероятность значительно меньше величины $5 \cdot 10^{10}$ — количества

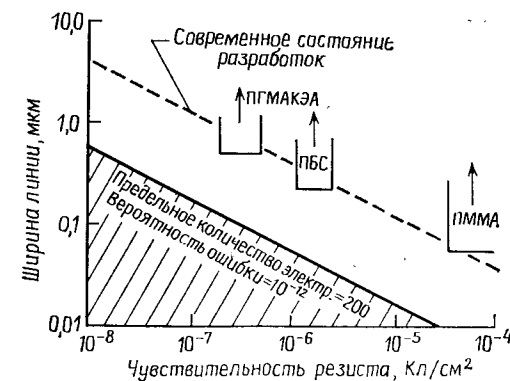


Рис. 7.14. Зависимость минимального размера штриха (разрешения) от чувствительности резиста (типичные сочетания чувствительность — разрешение дают представление о состоянии разработок процесса электронно-лучевой литографии) [23].

штрихов, имеющих возможность экспонирования без погрешности. Для $N_m = 200$ уравнение (7.4) примет вид

$$L_p = (200q/S)^{1/2}. \quad (7.5)$$

Его графическое представление дано на рис. 7.14. В заштрихованной области содержатся сочетания размера штриха и чувствительности резиста, при которых вероятность ошибки экспонирования неприемлемо высока. Уравнение (7.4) определяет основное соотношение резиста между чувствительностью и разрешением. Произведение чувствительности резиста на размер штриха является постоянной величиной, определяемой N_m .

На рис. 7.14 приведены данные по чувствительности и разрешению для нескольких типов электронных резистов. Эти данные представляют собой лучшие сочетания разрешения и чувствительности для указанных типов резистов, полученные при сканировании вдоль отдельной линии в типичных условиях экспонирования ИС. Штриховая линия соответствует современному состоянию разработок электронных резистов [23].

7.4.3. Рассеяние электронов и эффекты близости

При проникновении электронного луча в резист и расположенную под ним подложку электроны подвергаются упругому и неупругому рассеянию. Неупругие столкновения электронов с атомами резиста и подложки приводят к потере энергии, упругие столкновения вызывают изменение направления движения электронов. Следовательно, падающие на пластину электроны рассеиваются по мере их проникновения в подложку, покрытую резистом, до тех пор, пока не потеряют свою энергию или не покинут пластину в результате столкновений, приводящих к обратному рассеянию.

Электроны обратнорассеянные из подложки, передают резисту энергию излучения на расстоянии в несколько микрон от центра экспонирующего луча. Поскольку резист суммирует вклады энергии от всех окружающих областей, доза экспонирования, полученная одним штрихом, воздействует на процесс экспонирования соседних штрихов. Это явление называют *эффектом близости*. На рис. 7.15 показано действие этого эффекта. Линейная топология, представленная на рисунке заштрихованными областями, сформирована сканированием электронного луча вдоль трех линий. При проникновении электронов в резист их рассеяние приводит к размытию профиля распределения энергии экспонирования. Следовательно, изображение, проявленное в резисте, будет иметь размеры, большие по сравнению с размерами, определяемыми падающим электронным лучом. Явление рассеяния ограничивает минимальную воспроиз-

изводимую ширину линий. Поскольку обратнорассеянные электроны могут проходить большие расстояния перед повторным внедрением в пленку резиста, их некоторое количество внесет вклад в экспонирование областей резиста, расположенных в окрестности сформированного изображения. Другими словами, суммарная поглощенная резистом энергия зависит от близости соседних экспонируемых областей.

В экспонирование центральной области элемента большого размера (точка А на рис. 7.16) вносят вклад все электроны,

экспонирующие соседние области. Резист в точке В получает, однако, только половину энергии экспонирования точки А, а резист в точке С (в углу элемента) — только $1/4$ энергии экспонирования точки А. Изображение на резисте обычно проявляется до тех пор, пока ширина элемента рисунка не станет равной ширине, заложенной в конструкции схемы, т. е. до точки В. Заштрихованная область на рисунке представляет собой проявленное изображение элемента схемы. Из-за эффектов близости углы элемента не проявляются до положений, определенных конструкцией элемента. Такое явление называют *внутренним эффектом близости*. Воздействие этого эффекта приводит к тому, что элементы различного размера воспроизводят-ся по-разному. Элементы, обладающие большой длиной и малой шириной, после проявления имеют размеры, меньшие, чем это определено конструкцией схемы, так как доза экспонирования и условия проявления оптимизированы для получения требуемого положения края элемента в точке В. Кроме того, при экспонировании резиста проявляются эффекты, связанные с тем, что обратнорассеянные электроны проходят большие расстояния, так что элементы топологии, расположенные относительно близко друг к другу, подвергаются воздействию экспонирующего облучения соседних областей. Это так называемые *внешние эффекты близости*.

Для введения поправки на действие эффектов близости топологический рисунок может быть разбит на меньшие элементы. Доза экспонирования малых элементов подбирается такой, чтобы средняя доза экспонирования каждого топологического рисунка соответствовала величине, определенной при конструи-

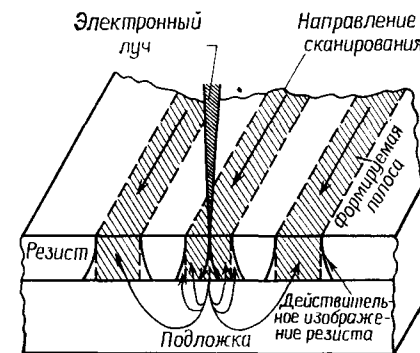


Рис. 7.15. Эффект рассеяния электронов в покрытой резистом подложке [23].

вании схемы [24]. Недостатком этого метода является то, что эта операция может уменьшить производительность электронно-лучевого оборудования вследствие увеличения машинного времени, необходимого для разбиения топологического рисунка на субэлементы и формирования их на резисте.

7.4.4. Технологические операции электронно-лучевой литографии

Для воспроизведения элементов топологии резиста минимальных размеров с малым отклонением от номинальных значений (менее $\pm 10\%$) обычно требуется несколько перемещений электронного луча. Как прави-

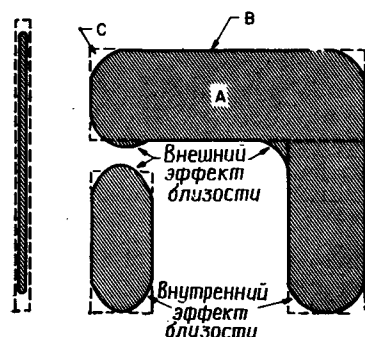


Рис. 7.16. Внешние и внутренние эффекты близости при экспонировании электронным лучом, вызванные рассеянием электронов [23].

ло, число перемещений электронного луча с гауссовым распределением интенсивности равно четырем и более, при этом промежутки между положениями луча равны половине ширины линии луча. При формировании топологии с помощью электронного луча используют два основных метода — *векторное* и *растровое сканирование* [19].

В типичной электронно-лучевой литографической системе с векторным сканированием цифровые данные, определяющие размеры элементов и их местоположение, используются для направления луча в определенное положение на схеме, запуска электронного луча, выявления топологического рисунка путем перемещения луча в пределах очертаний элемента, включения электронного луча, направления луча в местоположение следующего элемента схемы и повторения операции формирования изображения. По окончании сканирования определенного участка перемещением столика в плоскости XY под луч помещают новое поле сканирования. Этот метод приемлем только при формировании изображения незначительного числа топологических элементов, имеющих одинаковые размеры, например при создании изображения контактных окон. В противном случае операция экспонирования кремниевой пластины диаметром 125 мм может протекать в течение нескольких часов.

В системе растрового сканирования электронный луч непрерывно сканирует вперед и назад по полю малого размера (обычно 256 мкм), тогда как столик перемещается в плоско-

сти XY под прямым углом к направлению сканирования электронного луча. При формировании топологического рисунка производят включение и выключение луча. После первого воспроизведения полос топологии схемы на всей пластине столик возвращается в исходное положение и начинается сканирование следующей серии полос. В системах этого типа может быть использована менее сложная электронная оптика, чем в векторных сканирующих системах, но управление перемещением столика в плоскости XY должно быть прецизионным. Растровые сканирующие системы используют прежде всего для изготовления фотошаблонов, их производительность равна одному фотошаблону (со стороной 125 мм) в час.

Существует еще один метод формирования топологии с использованием электронного луча изменяемой формы в векторной сканирующей системе. Электронный луч проходит через апертуру, придающую ему определенную форму, и попадает на вторую формирующую апертуру. За счет отклонения изображения луча, прошедшего первую апертуру, в соответствии со второй апертурой луч переменной формы может быть сформирован и направлен на определенные участки схемы. С помощью этого способа может быть значительно увеличена производительность электронно-лучевого литографического оборудования, при этом изображение на пластине диаметром 125 мм может быть сформировано за несколько минут.

7.4.5. Предельные возможности и тенденции развития электронно-лучевой литографии

Основным преимуществом литографии с непосредственным формированием топологии электронным лучом являются возможность получения субмикронного разрешения и большая точность межузловое совмещения по сравнению с основными литографическими методами. Кроме того, электронно-лучевые системы могут быть легко перестроены для выполнения различных литографических операций. Изготавливаемые на заказ СБИС могут быть получены без выполнения первой технологической операции изготовления шаблона, которая приводит к погрешностям и дефектам формирования топологического рисунка схемы. Задачей, стоящей перед электронно-лучевой литографией, является получение субмикронного разрешения при экономически приемлемой производительности. Действие эффектов близости может быть скорректировано, но часто за счет снижения производительности выхода изделий вследствие увеличения машинного времени. Высокого разрешения можно достичь ценой снижения чувствительности резиста и уменьшения производительности. Для получения высокой производительности элек-

тронно-лучевого литографического оборудования в сочетании с высоким разрешением необходима разработка источников, обладающих большей яркостью и большей величиной тока электронного луча.

7.5. РЕНТГЕНОВСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ

7.5.1. Основные принципы

Рентгеновская литография является разновидностью оптической бесконтактной печати, в которой длина волны экспонирующего облучения лежит в диапазоне 0,4—5 нм. Несмотря на то что при рентгеновской литографии используется бесконтактная экспонирующая система, проявление дифракционных эффектов уменьшено за счет малой величины длины волны рентгеновско-

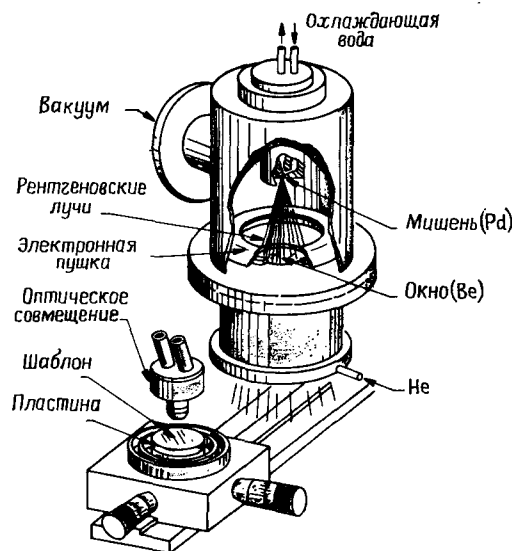


Рис. 7.17. Схема рентгеновской литографической установки [25].

го облучения. Так как изготовление рентгеновских оптических элементов связано с определенными трудностями, применение рентгеновской литографии ограничено теневой печатью. Рентгеновская литографическая установка показана на рис. 7.17. В этой системе кольцевая электронная пушка, сфокусированная на водоохлаждаемую палладиевую мишень, генерирует электронный пучок напряжением 25 кВ и мощностью 4—6 кВт [25]. В результате этого мишень испускает рентгеновские лучи с дли-

ной волны 0,437 нм, которые проходят через бериллиевое окно в камере экспонирования, заполненной гелием. (Гелий предотвращает поглощение рентгеновских лучей воздухом.) Шаблон с рисунком, поглощающим рентгеновские лучи, и пластина, покрытая чувствительным к рентгеновским лучам резистом, установлены на подвижной платформе, снабженной вакуумным приспособлением для удерживания пластины. Между шаблоном и пластиной существует зазор ~ 40 мкм. После совмещения шаблона с пластиной платформа передвигается в положение экспонирования, где рентгеновские лучи отбрасывают тень рисунка шаблона на рентгеновский резист. Вся пластина экспонируется в течение ~ 1 мин.

Основная причина разработки метода рентгеновской литографии заключается в возможности получения высокого разрешения и в то же время высокой производительности оборудования. Кроме того, существуют и другие преимущества этого метода. За счет малой величины энергии мягкого рентгеновского излучения уменьшается проявление эффектов рассеяния в резистах и подложке, поэтому нет необходимости в коррекции эффектов близости. Поскольку рентгеновские лучи практически не поглощаются загрязнениями, состоящими из компонентов с малым атомным номером, загрязнения на шаблоне не приводят к дефектам рисунка на резисте. И, кроме того, вследствие низкого поглощения рентгеновского излучения резистом рентгеновский резист большой толщины может быть однородно экспонирован на всю толщину, в результате чего в объеме резиста формируется изображение с вертикальными стенками окон, точно повторяющее рисунок шаблона.

Однако разрешение, получаемое при использовании метода рентгеновской литографии, может быть ограничено геометрическими эффектами [26]. На рис. 7.18 показан общий вид рентгеновской установки экспонирования. Точечный источник рентгеновских лучей диаметром ϕ расположен на расстоянии L от рентгеновского шаблона, который в свою очередь отстоит на расстоянии g от покрытой резистом пластины. Протяженность

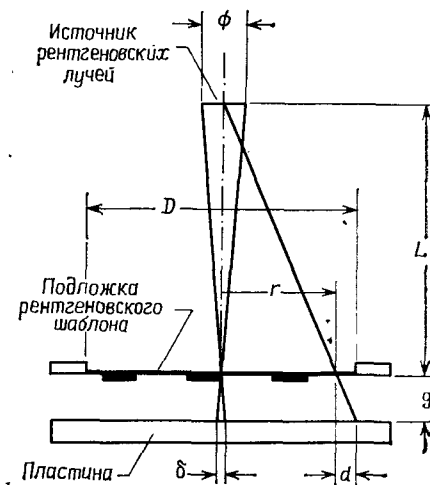


Рис. 7.18. Геометрические искажения при экспонировании в рентгенолитографии [26].

источника приводит к размытию δ края изображения на резисте:

$$\delta = \phi (g/L). \quad (7.6)$$

Для типичных величин $\phi = 3$ мм, $g = 40$ мкм и $L = 50$ см размытие изображения составляет величину порядка 0,2 мкм.

Другим геометрическим эффектом, проиллюстрированным на рис. 7.18, является погрешность, связанная с увеличением размеров элемента в боковом направлении, которая вызвана расходимостью рентгеновского луча от точечного источника и существованием зазора конечной величины между шаблоном и пластиной. Проецированное изображение шаблона сдвигается в боковом направлении на величину d , определяемую из соотношения

$$d = r (g/L), \quad (7.7)$$

где r — расстояние, измеренное в радиальном направлении от центра пластины. Погрешность равна нулю в центре пластины и линейно возрастает к краям пластины. Эта погрешность ухода изображения может достигать величины 5 мкм на краю пластины диаметром 125 мм при величинах $g = 40$ мкм и $L = 50$ см. В принципе ошибка может быть скомпенсирована во время процесса изготовления шаблона. Однако отклонения величины зазора между шаблоном и пластиной как вдоль пластины, так и от уровня к уровню шаблона вносят значительные погрешности ухода изображения. В связи с этим может возникнуть необходимость регулировки зазора перед каждым экспонированием.

7.5.2. Рентгеновские резисты

Рентгеновские лучи с длиной волны в диапазоне 0,1—5 нм (энергия фотонов в диапазоне 10—0,25 кэВ) испытывают незначительное рассеяние при прохождении через материал резиста. Рентгеновский луч движется по прямой траектории до тех пор, пока не захватится атомом, который испускает при этом фотоэлектрон. Энергия фотоэлектрона равна энергии фотона рентгеновского излучения за вычетом энергии связи в несколько электрон-вольт, необходимой для удаления электрона из электронной оболочки атома. Наиболее вероятным направлением движения электрона является направление, перпендикулярное к направлению движения фотона рентгеновского луча, т. е. в плоскости резиста [22]. Возбужденный атом возвращается в свое основное состояние, испуская флуоресцентное рентгеновское излучение, или оже-электроны. Флуоресцентное рентгеновское излучение поглощается другим атомом, и процесс повторяется. Поскольку все процессы заканчиваются эмиссией электронов, поглощение рентгеновского излучения материалом резиста может быть представлено как испускание потока вторичных электронов. Эти

электроны экспонируют резист, разрывая молекулярные цепи полимера или образуя между ними поперечные связи в зависимости от типа резиста. Все электронные резисты являются также и рентгеновскими резистами.

В табл. 7.1 представлены данные чувствительности рентгеновских резистов S , определенные выше на рис. 7.13, для элек-

Таблица 7.1. Свойства некоторых рентгеновских резистов [27]

Резист	Тип	Основные поглощающие элементы	λ	Чувствительность, мДж/см ²	Разрешение, мкм
ПГМАКЭА	Негативный	O	0,437 нм PdL α	175	1,0
ПБС	Позитивный	S	0,437 нм PdL α	94	0,5
ПММА	Позитивный	O	0,834 нм AlK α	600—1000	<0,1

тронных резистов ПГМАКЭА, ПБС и ПММА. Поскольку поток излучения, падающий на резист от точечного источника рентгеновской установки экспонирования, может находиться только в диапазоне 1—10 мДж/см² мин, чувствительность этих резистов недостаточна для достижения высоких значений разрешения и производительности устройства экспонирования [27].

Одним из путей повышения чувствительности резиста является увеличение поглощения резистом рентгеновского излучения. Поглощение рентгеновских лучей описывается уравнением

$$I = I_0 \exp(-\alpha t), \quad (7.8)$$

где t — толщина слоя резиста, α — линейный коэффициент поглощения, I_0 и I — интенсивность излучения до и после поглощения соответственно. На рис. 7.19 в графической форме представлена зависимость коэффициентов поглощения некоторых выбранных материалов [28] от длины волны рентгеновского излучения. Поглощение может повышаться с увеличением коэффициента поглощения, который связан с атомным поперечным сечением захвата рентгеновского излучения компонентами резиста. Поперечное сечение захвата рентгеновского излучения электронами в данной электронной оболочке атома изменяется с длиной волны излучения и резко увеличивается при определенных критических величинах длин волн. Критические величины длин волн соответствуют энергиям рентгеновского излучения, достаточным для удаления электронов из электронных оболочек атомов K , L_1 и т. п. Например, рентгеновское излучение с длиной волны немного более λ_K не может захватываться электронами K -оболочек, следовательно, в этой точке происходит рез-

кое падение поперечного сечения захвата. Материалы с длиной волны характеристического излучения, несколько большей, чем критическая, являются наиболее прозрачными для рентгеновского излучения, а наибольшим поглощением обладают материалы, у которых длина волны рентгеновского излучения немного меньше критической [22]. Следовательно, чувствительность рентгеновских резистов повышается при включении в состав ре-

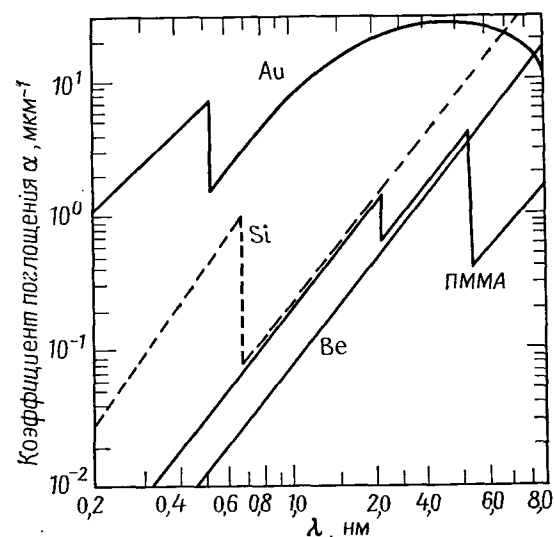


Рис. 7.19. Коэффициенты поглощения PMMA, Be, Si и Au в диапазоне рентгеновских длин волн, используемых в рентгенолитографии [28].

зистов компонент, у которых край поглощения лежит вблизи резонанса с длиной волны экспонирующего облучения. Хлор имеет длину волны характеристического K -излучения 0,44 нм и, следовательно, сильно поглощает излучение Pd_{La} с длиной волны 0,437 нм. Негативные рентгеновские резисты с чувствительностью выше 10 мДж/см² получены введением Cl в полимер-резиста [27].

Несмотря на высокую чувствительность и возможность обеспечения большой производительности установок экспонирования, негативные резисты имеют ограниченную разрешающую способность из-за разбухания резиста и уплотнения во время процесса проявления. Сухое проявление путем плазменной обработки позволяет избежать разбухания резиста. В последнее время было разработано несколько типов негативных резистов, проявляемых в плазме. Все резисты состоят из поглощающего

основного полимерного материала и полимеризуемой мономерной добавки, вводимой в структуру основного материала под воздействием рентгеновского излучения. Негативные рентгеновские резисты получают введением кремнийсодержащих металлоорганических мономеров в хлорированное полимерное поглощающее вещество. Эти резисты могут быть полностью экспони-

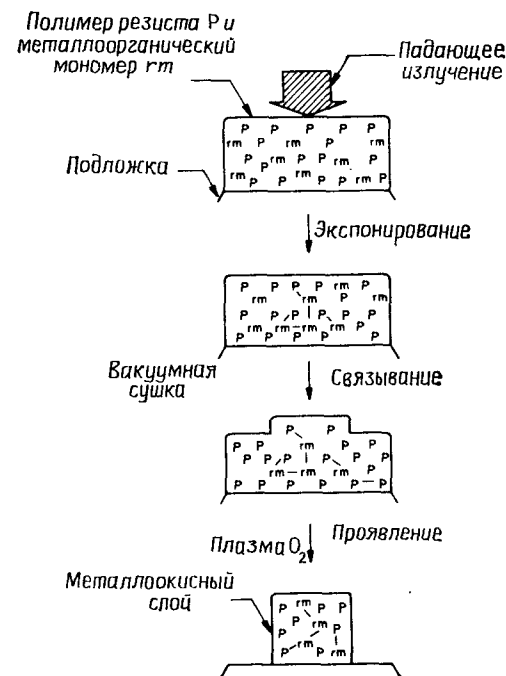


Рис. 7.20. Этапы обработки рентгеновского резиста, проявляемого в плазме [29].

рованы в течение ~1 мин и проявлены в кислородной плазме. Разрешающая способность резиста составляет величину $<0,5$ мкм [29]. На рис. 7.20 приведена последовательность этапов технологии обработки рентгеновского резиста, проявляемого в плазме. Резист состоит из основного полимерного вещества P и металлоорганического мономера rtm , где r — органическая компонента, а t — металлическая компонента мономерного включения. Излучение, падающее на резист, полимеризует мономер и основной полимер, включая в состав основного вещества металлоорганическую компоненту. После экспозиции пленка резиста высушивается в вакууме для удаления неполимеризованного мономера. Изображение на резисте проявляется

с использованием кислородной плазмы. Основным предполагаемым механизмом проявления является механизм, основанный на превращении металлоорганического мономера в окисел металла, который предохраняет остающийся резист от воздействия кислородной плазмы. Этот защитный слой далее увеличивает разницу в скорости удаления в плазме экспонированного и неэкспонированного резиста, и, таким образом, происходит проявление изображения. Такие системы резистов продолжают оставаться предметом активных исследований.

7.5.3. Рентгеновские шаблоны

Рентгеновские шаблоны состоят из поглощающих рентгеновское излучение металлических пленок с нанесенным на них рисунком и тонкой мембраны, пропускающей рентгеновские лучи. Толщина поглощающего материала определяется длиной волны рентгеновского излучения, коэффициентом поглощения материала и величиной контраста, необходимой для формирования изображения на резисте. Наиболее широко применяемым в настоящее время поглощающим материалом является золото. Рисунок на шаблоне обычно формируют с использованием электронно-лучевой литографии в сочетании с методами сухого травления. Для сохранения высокого разрешения и точного управления размерами элементов рисунок, сформированный в золотой пленке, должен иметь вертикальные стенки окон. Это требование легче всего выполняется при формировании рисунка в тонкой пленке золота, которая используется при большой длине волны экспонирующего облучения.

Мембрана, служащая подложкой для шаблона, должна обладать высокой прозрачностью для рентгеновских лучей, чтобы свести время экспонирования к минимуму. Она должна иметь стабильные размеры и достаточную прочность для многократного использования в технологическом процессе и быть прозрачной для видимого света, если применяется методика оптического совмещения. Для изготовления мембран используют такие материалы, как полиимид, Si, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃ и многослойные структуры Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄.

На рис. 7.21 показана структура рентгеновского шаблона, который успешно используют при изготовлении ИС. Он представляет собой многослойную структуру из нитрида бора и полиимида с пленкой золота толщиной 0,6 мкм, поглощающей рентгеновское излучение, в которой сформирован топологический рисунок схемы. Экспонирующим излучением при использовании этого шаблона служит характеристическое излучение Pd_{Lα} с длиной волны 0,437 нм. Изготовление шаблона начинают осаждением пленки нитрида бора толщиной 6 мкм на кремниевую подложку.

После осаждения центрифугированием наносят пленку полиимида толщиной 6 мкм на пленку нитрида бора для дополнительного упрочнения структуры. Затем на мембрану осаждают пленку Та, пленку золота толщиной 0,6 мкм и еще одну тонкую пленку Та. Вся структура покрывается пленкой электронного резиста, в которой методом электронно-лучевой литографии создают топологический рисунок схемы. Изображение, сформированное на резисте, переносят на пленку Та, которая впоследствии действует в качестве маскирующего слоя при травлении золота. После формирования рисунка в слое золота пленки Та

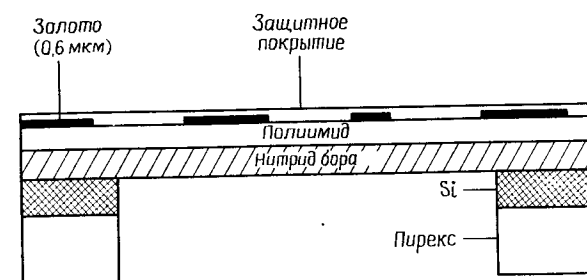


Рис. 7.21. Структура рентгеновского шаблона [25].

удаляют и наносят другое защитное полиимидное покрытие. Пластины с рисунком присоединяют к кольцу из пирекса и с обратной стороны стравливают кремний, что приводит к образованию структуры мембраны, показанной на рис. 7.21.

Технология изготовления рентгеновского шаблона разработана не окончательно. Еще предстоит решить ряд проблем: улучшение долгосрочной стабильности рисунка шаблона, исключение нерезкости краев элементов рисунка, ухудшающей разрешающую способность шаблона, и уменьшение плотности дефектов шаблона. От решения этих проблем зависит развитие субмикронной рентгеновской литографии [31].

7.5.4. Источники рентгеновского излучения

Простейшим источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка [26, 32]. В этом устройстве электроны с энергией в килоэлектронвольтном диапазоне фокусируются на металлической мишени. При этом они возбуждают рентгеновский спектр характеристических линий металла мишени и непрерывный фоновый спектр со значительно меньшей интенсивностью. Эффективность возбуждения рентгеновского излучения (к. п. д.) обычно составляет величину менее 1%. Большая часть энергии электронов рассеивается в виде тепла в мишени. По

приведенным выше причинам протяженность источника рентгеновского излучения может привести к значительному размытию изображения. Для уменьшения размытия электронный луч фокусируют в пятно площадью несколько квадратных миллиметров. Даже при принудительном охлаждении мишени максимально допустимая тепловая нагрузка составляет величину порядка 2 кВт/мм^2 , так что величина потока рентгеновского излучения, падающего на покрытую резистом пластину, должна быть небольшой, обычно не превышающей $0,1 \text{ мВт/см}^2$.

Имеется другой источник рентгеновского излучения, обеспечивающий создание почти коллимированного пучка (так что геометрические эффекты отсутствуют), широкий диапазон длин волн рентгеновского излучения и плотность потока излучения на поверхности пластины, превышающую 100 мВт/см^2 . Это излучение, называемое синхротронным излучением, представляет собой электромагнитные волны, испускаемые электронами под действием радиального ускорения, удерживающего их на орбите накопительного кольца синхротрона. В синхротроне пучок электронов непрерывно вводится в накопительное кольцо, где их энергия возрастает, откуда они удаляются обычно с частотой $50\text{--}60 \text{ Гц}$. Поток электронов, накопивший в кольце энергию, поддерживается стабильным в течение нескольких часов. Синхротронное излучение характеризуется широким диапазоном длин волн ($1\text{--}5 \text{ нм}$), которые сильно поглощаются пленкой шаблона со сформированным изображением, и, следовательно, является идеальным источником для получения высокого разрешения рентгеновской литографии. К недостаткам этого источника относится высокая стоимость оборудования.

Кроме этих источников существуют источники рентгеновского излучения, основанные на генерации плотной плазмы в небольшом объеме, обеспечивающей выброс интенсивного рентгеновского излучения. Использование этих источников включает применение методов лазерного и плазменного фокусирования и искрового разряда в вакууме. Однако пока рано говорить о практическом применении любого из этих источников в рентгеновской литографии.

7.5.5. Заключение

Рентгеновская литография обеспечивает наилучшие условия для достижения субмикронного разрешения при высокой производительности обработки пластин. При использовании существующих резистов и рентгеновских источников пластины полностью могут быть экспонированы за $\sim 1 \text{ мин}$ с разрешением $< 0,5 \text{ мкм}$. В будущем возможно осуществление экспонирования резистов методом мультиплицирования с помощью колли-

мированного рентгеновского излучения синхротрона. Однако, прежде чем рентгеновская литография найдет широкое промышленное применение, должны быть усовершенствованы методы автоматического совмещения и изготовления рентгеновских шаблонов.

7.6. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ЛИТОГРАФИИ

7.6.1. Литография в глубокой УФ-области

Стандартная фотолитография обычно проводится в спектральном диапазоне $310\text{--}450 \text{ нм}$ с фактическим разрешением $1\text{--}1,5 \text{ мкм}$. Разрешение может быть повышено путем уменьшения длины волны экспонирующего излучения до спектрального диапазона $200\text{--}300 \text{ нм}$, называемого глубокой УФ-областью [13]. Используя обычные оптические литографические установки, модернизированные для работы с более коротковолновым излучением, а также подложки шаблонов, выполненные из кварца вместо стекла, на резисте можно сформировать изображение с размерами элементов порядка $0,5 \text{ мкм}$ [13]. Основное преимущество этого метода заключается в применении разработанной электронно-лучевой литографической технологии изготовления шаблонов.

Для экспонирования можно использовать промышленные источники УФ-излучения. Ксеноно-ртутная лампа обладает излучением в глубокой УФ-области, но имеет меньшую интенсивность по сравнению со стандартной ртутной лампой. В качестве источника экспонирования также могут использоваться ртутные дуговые лампы с добавкой цинка либо кадмия или дейтериевые лампы.

Выбор источника глубокого УФ-излучения на практике зависит от наличия соответствующего фоторезиста. Соответствие между выходным спектром устройства экспонирования и спектром поглощения резиста определяет производительность данного метода литографии. Для предотвращения размытия профиля изображения резиста последний должен поглощать лишь незначительную часть падающего излучения, обычно $< 20\%$. Однако слишком малое поглощение значительно увеличивает время экспонирования. Практически любой электронный резист может быть использован в качестве резиста в глубокой УФ-области излучения. На рис. 7.22 показана спектральная характеристика пропускания неэкспонированного и экспонированного с интервалом 2 мин резиста ПММА толщиной $0,8 \text{ мкм}$ [13]. В резисте проявляется эффект фотоокрашивания, т. е. с увеличением

времени экспонирования поглощение возрастает. Вследствие малой величины поглощения на резисте ПММА формируется неразмытое изображение. Однако, поскольку спектр поглощения резиста ПММА плохо соответствует выходному спектру, например, ксеноно-ртутной лампы, время экспонирования с использованием этого источника велико — порядка 10 мин.

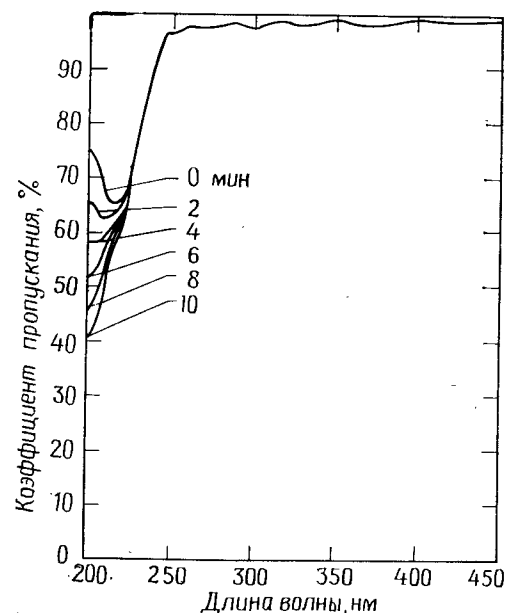


Рис. 7.22. Спектр пропускания резиста ПММА толщиной 0,8 мкм в глубокой УФ-области экспонирования [13].

При условии разработки устройств экспонирования в глубокой УФ-области и более чувствительных резистов метод оптической литографии может стать основным методом производства СБИС с разрешением порядка 1 мкм [33].

7.6.2. Многослойные резисты

Чтобы обеспечить неразмытое изображение с высокой степенью разрешения, резист должен получить одинаковую дозу экспонирования по всей глубине пленки. Использование тонких пленок резиста толщиной $< 0,3$ мкм позволяет намного повысить полезную разрешающую способность устройства экспонирования и значительно улучшить управление воспроизведением размеров элементов топологии [34]. Однако пленка резиста

должна быть достаточно толстой для покрытия элементов топологии, сформированной на кремниевой пластине на предыдущих стадиях. Элементы топологии приборов СБИС часто имеют ступеньки окисла или металла высотой ~ 1 мкм. Для покрытия такой ступеньки толщина резиста должна быть не менее 1 мкм. При покрытии такой ступеньки пленка резиста не только обладает большей толщиной, чем это необходимо для получения вы-

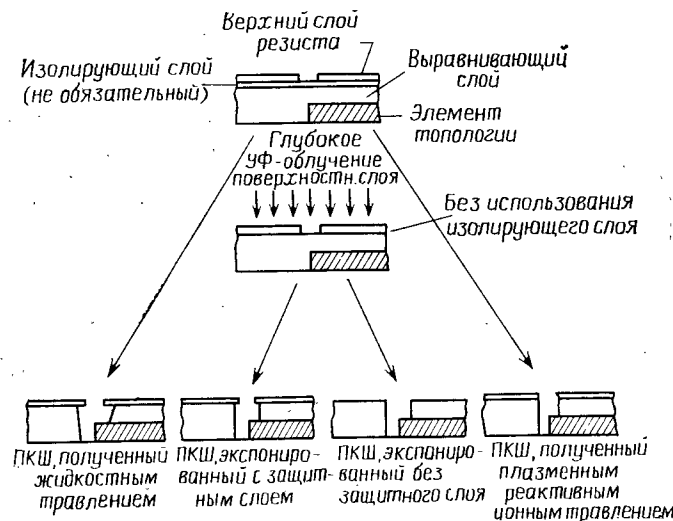


Рис. 7.23. Система многослойного резиста [35]. (ПКШ — переносный конформный шаблон.)

ского разрешения, но также имеет неоднородную толщину по ступеньке. В связи с тем что использование очень тонких пленок резиста приводит к улучшению разрешения, а согласно технологии ИС, требуется применение толстых пленок, возникает необходимость в разработке систем многослойных резистов.

Системы многослойных резистов могут быть подразделены на две категории: 1) когда не менее двух слоев используется в качестве резиста и эти слои экспонируются и проявляются, 2) когда только один верхний слой служит резистом, а другие слои удаляют, при этом верхний резист служит шаблоном. В обеих системах нижний слой обычно обладает очень большой толщиной, как правило в 2—4 раза большей, чем максимальная высота ступеньки прибора ИС. В случае если этот слой имеет достаточную толщину, он не только покрывает всю топо-

логию прибора, но также и образует плоскую поверхность резиста. Затем на верхнюю поверхность выравнивающего слоя с помощью центрифугирования наносят очень тонкий слой резиста для формирования изображения.

На рис. 7.23 схематически показана структура многослойного резиста. Ступеньки прибора покрыты, а поверхность выровнена толстым слоем полимера, который может быть светочувствительным. В верхней части структуры тонкий слой изолирующего материала, такого, как SiO_2 или Si_3N_4 , отделяет тонкий слой для формирования изображения от нижнего толстого слоя. Формирование изображения в резисте осуществляется с использованием оптической, электронно-лучевой или рентгеновской литографии. Поскольку толщина резиста мала, может быть достигнуто высокое разрешение. Так как верхний маскирующий слой подобен нижнему слою и переносится вместе с пластиной, его называют *переносным конформным шаблоном* [35]. Изображение резиста вытравливают в изолирующем слое, а затем резист удаляют (см. верхнюю часть рис. 7.23).

Изолирующий слой действует в качестве шаблона для переноса изображения в нижний толстый слой с использованием жидкостного химического изотропного травления или сухого анизотропного плазменного ионного травления (ПИТ). Толстый слойный резист со сформированным в нем изображением является в свою очередь шаблоном для получения топологии прибора ИС. Когда процесс переноса топологии включает в себя три уровня, его называют *процессом трехслойного резиста*. В середине рис. 7.23 показана структура, в которой промежуточный изолирующий слой отсутствует. Тонкопленочный резист нанесен непосредственно на верхнюю поверхность толстого слоя. Если материал нижнего толстого слоя чувствителен к глубокому УФ-излучению (например, ПММА), а верхний резист является оптическим позитивным резистом, в значительной степени поглощающим глубокое УФ-излучение, то верхний резист может служить переносным конформным шаблоном при экспонировании ПММА. При проявлении ПММА верхний слой резиста может удаляться или нет — это зависит от условий проявления [35].

Литографический процесс с использованием системы многослойного резиста значительно сложнее, чем процесс переноса изображения при помощи однослойного резиста. Разрешение и управление размером элементов изображения при экспонировании многослойного резиста, однако, далеки от совершенства. Использование многослойных резистов в оптической литографии позволяет устранить эффект стоячей волны, а в электронно-лучевой литографии — свести к минимуму обратное рассеяние электронов от подложки.

7.6.3. Неорганические резисты

Фоторезистами могут служить стеклообразные пленки селенида германия (GeSe) [36]. Эти пленки легко растворяются в щелочном растворе, но при введении серебра они становятся почти нерастворимыми. При покрытии пленки GeSe слоем серебра и воздействии УФ-излучения с помощью оптических экспонирующих устройств в экспонированных областях происходит вызванная облучением миграция серебра, называемая *фотолегированием*. На рис. 7.24 приведена последовательность процесса формирования изображения в неорганическом резисте на основе GeSe . Тонкая пленка GeSe ($\sim 0,2$ мкм) наносится методом испарения на подложку. Затем полученная структура погружается в водный раствор AgNO_3 для образования на ее поверхности слоя серебра толщиной в несколько десятков нанометров. После экспонирования УФ-излучением через фотошаблон немигрировавшее серебро в неэкспонированных областях растворяется в растворе $\text{HNO}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$. Области GeSe , непереведенные в нерастворимое состояние фотолегированием серебра, вытравливаются в водном растворе NH_4OH , KOH или NaOH .

Для большинства полимерных оптических резистов при формировании требуемого изображения необходим контраст, соответствующий функции модуляции передачи, равной $\sim 0,6$. При использовании GeSe в качестве неорганического резиста необходима функция модуляции передачи, равная $\sim 0,2$ [37]. Следствием этого требования низкого контраста является снижение предельного значения функции модуляции передачи (см. рис. 7.9), вследствие чего может разрешаться большая величина пространственной частоты. Это означает, что оптическое проекционное устройство экспонирования, которое обеспечивает

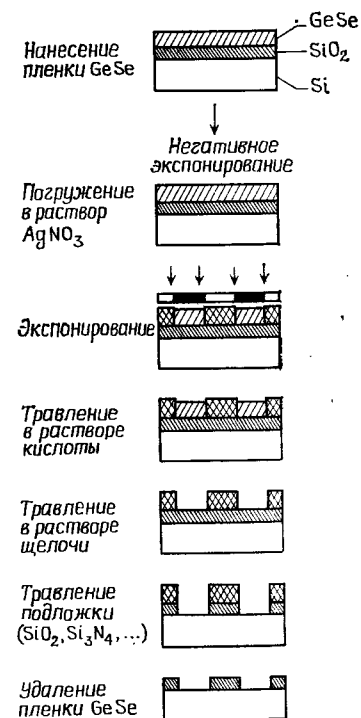


Рис. 7.24. Последовательность этапов формирования изображения в резисте на основе GeSe [36].

при использовании стандартного полимерного резиста разрешение 1 мкм, можно применить для формирования в резисте GeSe изображения элементов значительно меньшего размера. Действительно, в резисте на основе GeSe с помощью устройства оптического экспонирования с мультипликацией изображения может быть создано изображение линий с шириной и расстоянием между ними 0,5 мкм [37].

Для практического использования неорганических резистов необходимо проведение дополнительных исследований. Однако применение таких резистов в системе многослойных резистов позволяет создавать приборы СБИС субмикронного размера на существующих оптических литографических установках.

7.6.4. Ионно-лучевая литография

Ионы вследствие большой массы рассеиваются значительно меньше, чем электроны. Ионно-лучевая литография обладает возможностью получения более высокого разрешения по сравнению с электронно-лучевой литографией из-за отсутствия эффектов близости [38]. Сфокусированные ионные пучки, так же как и электронные, могут быть использованы для непосредственного формирования изображения в резистах (см. гл. 10). При ионно-лучевой литографии можно применять обычные резисты, но при этом достигается более высокое разрешение. В сущности любой полимер может быть использован в качестве негативного резиста при имплантации ионов, вследствие того что после ионнохимического травления резиста в соответствующей плазме имплантированные ионы образуют нелетучие соединения. Неимплантированные области резиста стравливаются. Экспонированию ионным пучком может подвергаться и неорганический резист на основе GeSe.

Ионно-лучевая литография находится пока на начальной стадии развития. Непосредственный перенос изображения на резист экономически невыгоден вследствие слишком большого времени процесса, однако этот метод в будущем может оказаться полезным при изготовлении шаблонов методом мультиплицирования в масштабе 1 : 1 для рентгеновской литографии.

7.7. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ЛИТОГРАФИИ

Все основные литографические методы (оптический, электронно-лучевой и рентгеновский) позволяют формировать элементы топологии размером 1—2 мкм, что необходимо для изготовления современных СБИС. В настоящее время в производ-

стве СБИС применяются только процессы оптической и электронно-лучевой литографии, причем подавляющее большинство процессов является оптическим. Каждый метод имеет свои ограничения, связанные с дифракционными эффектами в оптической литографии, эффектами близости в электронно-лучевой литографии и производством шаблонов в рентгеновской литографии. Электронно-лучевые экспонирующие системы в настоящее время могут быть использованы для получения топологических элементов субмикронного размера, но с очень низкой производительностью. Применение многослойных и неорга-

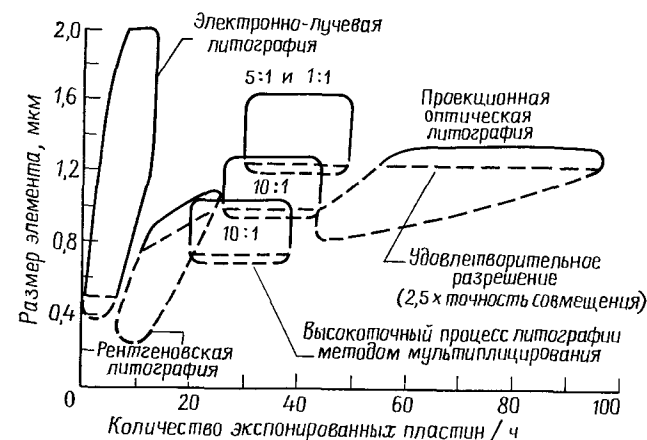


Рис. 7.25. Зависимость разрешающей способности от производительности обработки пластин для разных методов литографии [39].

нических резистов в оптической литографии переведет ее в недалеком будущем в область получения субмикронных размеров элементов. Любой из этих трех методов может быть использован при проведении исследований, связанных с созданием приборов субмикронных размеров.

Возможности применения процесса литографии определяются тремя параметрами: разрешением, точностью совмещения и производительностью. Существующая величина разрешения достаточна для производства СБИС, но требуемая точность совмещения может быть достигнута только за счет уменьшения производительности. На рис. 7.25 приведены расчетные данные по разрешению для всех современных систем экспонирования в зависимости от производительности обработки пластин диаметром 125 мм [39]. Выделенные области представляют максимальное ожидаемое разрешение каждой системы. Величина достаточного разрешения определена как значение, в 2,5 раза превышающее возможность машинного совмещения (3σ). Ожидает-

ся, что в 1980-х годах при производстве СБИС будут преобладать методы оптической литографии с мультипликацией изображения и проекционной оптической литографии с масштабом 1:1. Электронно-лучевые системы, обладающие превосходной точностью совмещения, но малой производительностью, будут по-прежнему играть важную роль в особых случаях непосредственного переноса изображения на пластину. При условии усовершенствования рентгеновских систем мультиплицирования и технологии изготовления шаблонов метод рентгеновской литографии явится промежуточным методом между электронно-лучевой и оптической литографией.

ЗАДАЧИ

1. Предположим, что необходимо определить толщину резиста, используемого в процессе литографии. Мы располагаем следующими данными:

— минимальный размер элемента топологии должен составлять величину 1,5 мкм. Удовлетворительное значение разрешения получается при толщине резиста в диапазоне 0,5—2,0 мкм, но точность воспроизведения размеров элемента выше при использовании более тонкой пленки резиста;

— каждая пластина содержит 150 кристаллов, каждый кристалл имеет активную площадь 0,2 см²;

— для завершения формирования ИС необходимо пять топологических слоев;

— в течение каждого дня должны быть полностью обработаны 2000 пластин (при работе в три смены, т. е. в течение 20 ч/день);

— плотность дефектов резиста D_0 увеличивается при уменьшении толщины резиста t (D_0 — число дефектов на 1 см²) и примерно равно $D_0 \approx 1,4 t^{-3}$ (мкм);

— выход годных кристаллов (процент выхода годных кристаллов) может быть определен для каждого уровня шаблона из соотношения $y = (1 + qD_0a)^{-1}$, где q — доля дефектов, которые превращают кристалл в негодный, и a — площадь кристалла;

— в среднем 50% дефектов приводят к неисправности кристалла ИС;

— для экспонирования толстого резиста необходимо большее время, чем в случае резиста с малой толщиной. Производительность устройства экспонирования (пластина/ч) может быть определена из соотношения $125-50t$ для $0,5 \leq t \leq 2,0$ мкм.

а) Определите толщину используемого резиста и подтвердите ваши расчеты табличными и графическими данными.

б) Определите разницу в стоимости оборудования для процесса с использованием резиста толщиной 1 и 1,5 мкм, если стоимость каждого устройства экспонирования равна 350 000 долл.

2. В соответствии с рис. 7.10 предположите, что амплитуда падающей световой волны равна

$$E_2(x) = E_2 \sin(\omega t - kx + \phi),$$

а амплитуда отраженной волны равна

$$E_3(x) = E_2 \sin[\omega t - k(2d - x) + \phi + \pi],$$

где $k = 2\pi n/\lambda$, n — действительная часть диэлектрической постоянной пленки, одинаковая для фоторезиста и SiO₂, а λ — длина волны экспонирующего излучения.

а) в соответствии с рис. 7.10, в выведите выражение для интенсивности стоячей волны, образующейся при интерференции волн E_2 и E_3 .

б) Выведите уравнения, определяющие положения минимума и максимума интенсивности по отношению к отражающей поверхности.

в) Рассмотрите структуру, состоящую из кремниевой подложки, пленки SiO₂ толщиной 125 нм и пленки позитивного фоторезиста. Обсудите влияние отклонения толщины пленки SiO₂ в пределах ± 25 нм на формирование изображения в резисте. Предположите, что $n = 1,6$ и $\lambda = 320$ нм.

3. В электронно-лучевой литографии диаметр луча с гауссовым распределением интенсивности (d_G) определяет диаметр электронного луча при отсутствии aberrаций системы экспонирования, т. е. луча, искажаемого только вследствие тепловых скоростей электронов. Плотность тока луча с гауссовым распределением интенсивности определяется выражением $J = J_p \exp[-(r/\sigma)^2]$, где J_p — максимальная плотность тока, r — расстояние от центра луча, σ — среднеквадратичное отклонение распределения электронов в пучке. Выведите выражение, связывающее d_G с максимальной плотностью тока и полным током электронного луча I при $d_G = 2\sigma$.

Ответ: $I = (\pi/4) J_p d_G^2$.

4. Максимальная плотность тока J_m , которая может быть получена при фокусировании луча в пятно с полуугловой сходимостью α , ограничена скоростями тепловой эмиссии электронов в поперечном направлении в электронном луче с гауссовым распределением интенсивности. J_m определяется граничным уравнением Ленгмюра:

$$J_m = J_c \left[1 + \frac{eV_0}{kT_c} \right] \sin^2 \alpha,$$

где J_c — плотность тока катода (источника), T_c — температура, соответствующая энергии электрона, k — константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), e — заряд электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Выведите выражение, связывающее диаметр луча с гауссовым распределением интенсивности d_0 с параметрами источника электронов J_c , T_c и V_0 для малых величин углов сходимости.

Ответ: $d_0^2 \geq I k T_c / [(\pi/4) J_c e V_0 \alpha^2]$.

5. а) Яркость B источника электронов определяется отношением плотности тока J к величине пространственного угла Ω , т. е. $B = J/\Omega$ (А/см \cdot ср). Предположите, что электронный пучок испускает источник с малой площадью (или луч сходится на малой площади) в конусе с половинным углом при вершине α и что угол α мал. Выведите выражение, связывающее максимальную яркость источника с параметрами источника J_c , T_c и V_0 .

Ответ: $B \approx J_c e V_0 / \pi k T_c$.

б) Предположите, что яркость в электронном луче постоянна. Покажите, как диаметр луча с гауссовым распределением интенсивности d_0 связан с яркостью источника.

Ответ: $d_0 \approx (2/\pi) (1/\alpha) (I/B)^{1/2}$.

6. Допустите, что для формирования полезного изображения в резисте перенос модуляции шаблона на рентгеновский резист равен или больше 0,6. Какова минимальная толщина слоя золота на шаблоне для рентгеновской литографии, необходимая для удовлетворения этого требования, при экспонирующем излучении с длиной волны 0,44 нм?

Ответ: $t \geq 0,31$ мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hefner M., The Photoresist Story, *J. Photog. Sci.*, 12, 181 (1964).
2. Hatzakis M., Lithographic Processes in VLSI Circuit Fabrication, *Scanning Electron Microscopy Meeting*, 1979, Washington, D. C., pt 1, pp. 275—284.
3. Colclaser R. A., *Microelectronics: Processing and Device Design*, Wiley, New York, 1980.
4. Till W. C., Luxon J. T., *Integrated Circuits: Materials, Devices, and Fabrication*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1982.
5. Glaser A. B., Subak-Sharpe G. E., *Integrated Circuit Engineering, Design, Fabrication, and Applications*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1979.
6. Elliott D. J., *Integrated Circuit Fabrication Technology*, McGraw-Hill, New York, 1982.
7. McGillis D. A., Fehrs D. L., Photolithographic Linewidth Control, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 471 (1975); Fehrs D. L., An Empirical Approach to Projection Lithography, *Proc. Kodak Interface'79*, 135 (1979).
8. Bullis W. M., Nyssonson D., Optical Linewidth Measurements on Photo-masks and Wafers, Einspruch N., Ed., *Microstructure Science and Engineering*, vol. 2, Academic, New York, 1981.
9. Jensen S., Hembree G., Marchiando J., Swyt D., Quantitative Sub-Microme-

- ter Linewidth Determination Using Electron Microscopy, *SPIE Semicon. Microlithog.*, 275, 100 (1981).
10. Watts R. K., Bruning J. H., A Review of Fine-Line Lithographic Techniques: Present and Future, *Solid State Technol.*, p. 99, May 1981.
11. Long M., Walker C., Stress Factors in Positive Photoresist, *Proc. Kodak Interface'79*, 125 (1979).
12. Frey D. W., Guild J. R., Hryhorenko E. B., Edge Profile and Dimensional Control for Positive Photoresist, *Proc. Kodak Interface'81* (1981).
13. Lin B. T., Optical Methods for Fine Line Lithography, Newman R., Ed., *Fine Line Lithography*, North-Holland, Amsterdam, 1980.
14. Skinner J. G., Some Relative Merits of Contact, Near-Contact, and Projection Printing, *Proc. Kodak Interface'73*, 53 (1973).
15. Ahlquist C. N., Oldham W. G., Schoen P., A Study of a High-Performance Projection Stepper Lens, *Proc. Kodak Interface'79*, 94 (1979).
16. King M. C., Principles of Optical Lithography, Einspruch N. G., Ed., *VLSI Electronics Microstructure Science*, vol. 1, Academic, New York, 1981.
17. Cuthbert J. D., Optical Projection Printing, *Solid State Technol.*, p. 59, Aug. 1977.
18. Konnerth K. L., Dill F. H., In-Situ Measurement of Dielectric Thickness During Etching or Developing Processes, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 452 (1975); Dill F. H. et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 440—464 (1975).
19. Herriott D. R., Electron-Beam Lithography Machines, Brewer G. R., Ed., *Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication*, Academic, New York, 1980.
20. Shaw P., Pollack G., Miller R., Varnell G., Lee W., Loue R., Wood S., Robbins R., E-beam fabrication of 1.25- μ m 4K Static Memory, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 905 (1981).
21. Isaacson M., Murray A., In-situ Vaporization of Very Low Molecular Weight Resists Using 1/2 nm Diameter Electron Beams, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 1117 (1981).
22. Wittels N. D., Fundamentals of Electron and X-Ray Lithography, Newman R., Ed., *Fine Line Lithography*, North-Holland, Amsterdam, 1980.
23. Greeneich J. S., Electron-Beam Processes in Brewer G. R. (ed.), *Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication*, Academic, New York, 1980.
24. Kratschmer E., Verification of a Proximity Effect Correction Program in Electron-Beam Lithography, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 1264 (1981).
25. Maydan D., X-Ray Lithography for Microfabrication, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 1164 (1980).
26. Fay B., X-Ray Techniques and Registration Methods (Micro-Lithography), Ahmed H., Nixon C., Eds., *Microcircuit Engineering*, Cambridge University Press, London, 1980.
27. Taylor G. N., X-Ray Resist Materials, *Solid State Technol.*, p. 73, May 1980.
28. Spiller E., Feder R., X-Ray Lithography, in Queisser H. J., Ed., *X-Ray Optics*, Springer-Verlag, New York, 1977.
29. Taylor G. N., Wolf T. M., Moran J. M., Organosilicon Monomers for Plasma-Developed X-Ray Resists, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 872 (1981).
30. Watts R. K., X-Ray Lithography, *Solid State Technol.*, p. 68, May 1979.
31. See, for example, the series of papers by Buckley W. D. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1106—1120 (1981).
32. Heuberger A., Betz H., Pongratz S., Present Status and Problems of X-Ray Lithography, Truesch J., Ed., *Advances in Solid State Physics*, Plenary Lectures of the German Physical Society, March, 1980.
33. Chandross E., Reichmanis E., Wilkins C., Jr., Hartless R., Photoresists for Deep-UV Lithography, *Solid State Technol.*, p. 81, Aug. 1981.
34. Hatzakis M., Multilayer Resist Systems for Lithography, *Solid State Technol.*, p. 74, Aug. 1981.

35. Lin B. J., Bassous E., Chao V., Petrillo K., Practicing the Novolac Deep-UV Portable Conformable Masking Technique, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19, 1313 (1981).
36. Yoshikawa A., Ochi O., Nagai H., Mizushima Y., A Novel Inorganic Photoresist Utilizing Ag Photodoping in SeGe Glass Film, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 677 (1976).
37. Tai K. L., Vadimsky R., Kemmerer C., Wagner J., Lamberti V., Timko A., Submicron Optical Lithography Using an Inorganic Resist/Polymer Bilevel Scheme, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 1169 (1980).
38. Brown W. L., Venkatesan T., Wagner A., Ion Beam Lithography, *Solid State Technol.*, p. 60, Aug. 1981.
39. Eklund M. H., Landrum G., 1982 Forecast on Processing, *Semiconductor Int.*, p. 43, Jan. 1982.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
Развитие электронной промышленности	9
Миниатюризация электронных приборов	11
Эра информации	12
Содержание книги	14
1. РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ПОДГОТОВКА ПОДЛОЖЕК. Пирс К.	17
1.1. Введение	17
1.2. Электронный кремний	19
1.3. Выращивание кристаллов по методу Чохральского	23
1.4. Обработка кремниевых подложек	48
1.5. Технологический аспект изготовления подложек	62
1.6. Совершенствование подложек для СБИС	66
Задачи	67
Литература	69
2. ЭПИТАКСИЯ. Пирс К.	72
2.1. Введение	72
2.2. Эпитаксия из газовой фазы	74
2.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия	102
2.4. Кремний на изолирующей подложке	109
2.5. Оценка параметров эпитаксиальных структур	114
2.6. Тенденции развития эпитаксиальной технологии	119
Задачи	120
Литература	121
3. ОСАЖДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ. Адамс А.	125
3.1. Введение	125
3.2. Процесс осаждения пленок	127
3.3. Поликремний	133
3.4. Двуокись кремния	143
3.5. Нитрид кремния	160
3.6. Плазмохимическое осаждение	162
3.7. Другие материалы	166
3.8. Выводы и перспективы развития	168
Задачи	170
Литература	171

4. ОКИСЛЕНИЕ. Кац Л.	174
4.1. Введение	174
4.2. Механизм роста и кинетика окисления	175
4.3. Методы окисления и оборудование	199
4.4. Свойства окисных пленок	205
4.5. Перераспределение легирующих примесей на границе раздела фаз	211
4.6. Окисление полнокристаллического кремния	215
4.7. Дефекты, возникающие при окислении	217
4.8. Выводы и перспективы развития	221
Задачи	223
Литература	224
5. ДИФФУЗИЯ. Цай Дж.	227
5.1. Введение	227
5.2. Модели диффузии в твердом теле	229
5.3. Одномерное уравнение диффузии Фика	231
5.4. Атомные механизмы диффузии	239
5.5. Методы измерений	247
5.6. Коэффициенты диффузии элементов В, Р, As и Sb	259
5.7. Диффузия в SiO_2	272
5.8. Быстродиффундирующие примеси в кремнии	275
5.9. Диффузия в поликристаллическом кремнии	275
5.10. Ускорение и замедление процесса диффузии	279
5.11. Выводы и перспективы развития	285
Задачи	287
Литература	289
6. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ. Сейдел Т.	292
6.1. Введение	292
6.2. Оборудование для проведения процесса ионной имплантации	294
6.3. Пробеги ионов	300
6.4. Образование радиационных дефектов	315
6.5. Отжиг легированных структур	321
6.6. Создание мелких переходов	337
6.7. Особенности поведения неосновных носителей заряда	339
6.8. Геттерирование	340
6.9. Эффекты, используемые в технологии СБИС	344
6.10. Заключение и тенденции развития процесса ионной имплантации	345
Задачи	347
Литература	350
7. ЛИТОГРАФИЯ. Макгиллис Д.	354
7.1. Введение	354
7.2. Процесс литографии	356
7.3. Оптическая литография	364
7.4. Электронно-лучевая литография	373
7.5. Рентгеновская литография	382
7.6. Другие методы литографии	391
7.7. Тенденции развития процесса литографии	396
Задачи	398
Литература	400

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, качестве перевода, ее оформлении и другие просим присылать по адресу: 129820, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир»