В.Н.Черняев

Физико-химические процессы в технологии РЭА

Допущено

Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Конструирование и производство РЭА»



МОСКВА •ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1987 ББК **32** Ч-49 УДК 621.37/39

Рецензенты:

кафедра «Микроэлектроника» Московского института электронной техники (зав. кафедрой д-р техн. наук Л. А. Коледов), кафедра «Технология радиоэлектронной аппаратуры» Таганрогского радиогехнического института им. В. Д. Калмыкова (зав. кафедрой д-р техн. наук Д. А. Сеченов)

Черняев В. Н.

Ч-49 Физико-химические процессы в технологии РЭА: Учеб. для вузов по спец. «Конструирование и пр-во РЭА» — М.: Высш. шк., 1987. — 376 с.: ил.

В книге рассматриваются физико-химические основы технологических процессов производства РЭА, начиная с интегральных элементов и кончая сложными функциональными устройствами и комплексами; описываются теоретические закономерности основных процессов, на которых базируются современные методы формирования микроэлектронных структур и печатных узлов РЭА.

$$4 \frac{2402020000 - 135}{001(01) - 87} 202 - 87$$

ББК 32

6Φ2

© Издательство «Высшая школа», 1987

Основные направления экономического и социального развития СССР на 1986-1990 годы и на период до 2000 года, принятые XXVII съездом КПСС, поставили задачи расширения исследований по созданию принципиально новых видов продукции, техники и технологии. При этом радиоэлектронике и вычислительной технике отводится роль катализатора научно-технического прогресса. Решение этих проблем можно осуществить только наращиванием производства радиоэлектронной (РЭА) и электронно-вычислительной (ЭВА) аппаратуры высокого качества. Разработка наиболее эффективных технологических процессов (ТП) и внедрение их производство РЭА есть важнейшее средство решения поставленной задачи. Большое число физико-химических явлений, которые реализуются в технологии производства РЭА, делает невозможным эффективное исследование и разработку ТП изготовления РЭА и ЭВА без знания физико-химических основ этих процессов. Структура ТП и конструкции технологических установок во многом зависят от происходящих в них физических и химических процессов. В последние десятилетия во многих оригинальных публикациях были описаны и обобщены экспериментальные и теоретические исследования в этой области. В результате возникла самостоятельная научная дисциплина «Физико-химические процессы в технологии РЭА», без изучения которой невозможно стать квалифицированным инженером-технологом РЭА. Эта дисциплина стала базовой дисциплиной учебного плана подготовки инженеров-конструкторов и технологов РЭА и ЭВА.

Основной вклад в формирование и развитие этой дисциплины внесли советские ученые: проф. В. М. Глазов, Б. Г. Грибов, И. Н. Воженин, Г. А. Куров, В. З. Петрова, Е. Б. Соколов и др.

В основу данной книги положен курс лекций, читаемый автором с 1969 г. в Московском авиационном технологическом институте им. К. Э. Циолковского.

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам — научным сотрудникам кафедры «Технология производства РЭА» МАТИ им. К. Э. Циолковского И. А. Котиковой, И. В. Соловьевой, Н. Н. Дреминой, Н. Н. Синицыной и Л. А. Путята за большую помощь в работе над книгой, а сотрудникам НИЦЭВТ канд. техн. наук Н. И. Четверикову и А. В. Черняеву — за представленные материалы.

Автор благодарен рецензентам, сделавшим ряд важных замечаний по тексту рукописи. Исправления, внесенные в книгу в соответствии с этими замечаниями, несомненно улучшили ее качество.

Пожслания и замечания по книге автор просит направлять по адресу: 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14, издательство «Высшая школа». Предмет и задачи курса «Физико-химические процессы в технологии РЭА». В отраслях промышленности, производящих радиоэлектронные, в том числе микроэлектронные устройства, используют разнообразные технологические процессы (ТП), в которых исходные материалы и полуфабрикаты преобразуются в сложные изделия, выполняющие различные радио-, опто- или акустоэлектронные функции. Большинство элементов этих изделий изготавливают в виде тонких пленок и (или) их сложных комбинаций. К основным ТП производства РЭА относятся: осаждение пленок и формирование слоев из паровой, жидкой, газовой, ионно-плазменной фаз; травление (растворение) пленок; литографические процессы с применением оптического, электронного, ионного и рентгеновского излучений; электрохимические, диффузионные и имплантационные процессы; сборка, монтаж, контроль, испытания и др.

Физико-химические процессы изготовления РЭА, общие для различных технологий производства РЭА и ЭВА, называют базовыми (основными). Такими процессами можно считать получение пленок термовакуумным испарением, ионно-плазменное нанесение и травление пленок, диффузионные и литографические процессы, электрохимические процессы осаждения медных слоев на печатные платы (ПП) и т. п. Уровень понимания природы этих процессов во многих случаях определяет способы их осуществления, техникоэкономическую эффективность технологии и рентабельность производства в целом.

В технологии РЭА трудно выделить процессы, которые можно однозначно отнести к чисто физическим или чисто химическим. Как правило, на химические процессы накладываются физические (адсорбция, диффузия, тепло- и массоперенос и др.), а на чисто физические процессы влияют химические (межмолекулярное взаимодействие, хемосорбция, реактивная диффузия, реактивное испарение, химико-кинетические механизмы захвата частиц и др.). Поэтому изучают и анализируют физико-химические основы ТП. Они могут быть представлены в виде определенных закономерностей и уравнений. В них решающую роль играют химический потенциал и такие параметры состояния, как температура, давление, состав, поверхностная энергия, а также электрические, магнитные, электромагнитные потенциалы и др.

В курсе «Физико-химические процессы в технологии РЭА» рассматриваются теория основных ТП производства РЭА, способы их осуществления и методы расчета, а в ряде случаев и принципы устройства базовых технологических установок. Этот курс является научно-инженерной дисциплиной, представляющей собой важный раздел теоретических основ технологии РЭА и ЭВА. Его можно считать составной частью комплекса дисциплин, освещающих различные аспекты технологии РЭА как науки. К этому комплексу относятся курсы: «Технология радиоаппаратостроения», «Технология микросхем и микропроцессоров», «Диагностика, неразрушающий контроль и управление качеством», «Автоматизация технологических процессов», а также ряд других, обеспечивающих целенаправленную подготовку инженеров-конструкторов и технологов РЭА.

Настоящий курс преследует три цели: 1) дать общее представление о ТП производства РЭА, в основе которых лежат физикохимические явления и процессы, что облегчит усвоение специальных дисциплин конструкторско-технологического профиля; 2) рассмотреть основы теории и анализа базовых ТП производства РЭА; 3) научить студентов элементам исследования физико-химических процессов технологии РЭА.

Возникновение и развитие курса как научной дисциплины. Любая технология производства, в том числе и технология РЭА, характеризуется определенными физическими, химическими и экономическими закономерностями. Накопление инженерного опыта, его систематизация, анализ и описание с помощью фундаментальных наук представляют собой совокупность новых закономерностей, которые и составляют самостоятельную научную дисциплину. Этот вывод справедлив для всех технических наук. Приведем некоторые из них в исторической последовательности их возникновения и формирования: строительная техника и технология; гидравлика и газодинамика; машиноведение и технология машиностроения; химия, химическая технология и металлургия; энергетика; ядерная техника и технология; радиоэлектроника и технология радиоэлектронных устройств. Данные прикладные науки являются специальными областями инженерных знаний. В каждой из них для описания основных ТП и функциональных показателей качества изделий (материалов) используются характерные параметры.

Из истории науки известно, что отдельные прикладные науки, появившиеся в результате производственной деятельности человека и требований повседневной жизни, обобщаются в ходе экспериментальных и теоретических исследований. Эти обобщения перерастают в закономерности и законы, которые с той или иной степенью достоверности описывают анализируемые процессы и явления, приводя к образованию научной дисциплины. Опыт производства РЭА и ЭВА дал такой обширный материал, что стала возможной его систематизация в отдельную научную дисциплину под общим названием «Теоретические основы технологии радиоэлектронных устройств» (ТОТ РЭУ). Эта дисциплина состоит из трех основных частей: 1) физико-химических основ ТП; 2) методологии описания, анализа и моделирования ТП; 3) научных основ диагностики и оптимизации процессов, а также управления ими. В данной книге рассмотрена только первая часть этой дисциплины.

Радиоэлектронная промышленность начала создаваться в 20-е годы текущего столетия и за короткий исторический период, уже к началу 70-х годов, развилась в комплекс крупных отраслей промышленности: электронной, радиотехнической, средств связи, приборостроительной и средств автоматизации и др. Эти отрасли в большинстве промышленно развитых стран стали крупнейшими, составляя значительную долю в национальном производстве, а в нашей стране — одними из ведущих в народном хозяйстве. С развитием отраслей промышленного производства РЭА и ЭВА технология их изготовления выделяется в отдельную область науки и техники, обобщающую основные закономерности ТП, разрабатывающую способы их осуществления и методологию проектных расчетов как самих процессов, так и оборудования (агрегатов и линий). Появляются новые процессы и аппараты, отличные от тех, которые используются в других отраслях промышленности. Исследование этих процессов и их внедрение в производство позволяют достигать большей производительности и лучшего качества изделий. Наряду с развитием новых ТП совершенствуются классические физико-химические процессы формирования и обработки исходных материалов и полуфабрикатов.

Одним из основных направлений современных исследований и разработок ТП производства РЭА являются исследования их точности и стабильности функционирования. Формирование элементов изделий микроэлектронной аппаратуры (МРЭА) микронных и субмикронных размеров, супергрупповые методы обработки, когда в одном процессе или операции, на одной установке или позиции обрабатываются или формируются одновременно миллионы приборов или их элементов, ставят перед технологией РЭА как наукой совершенно новые проблемы, не встречавшиеся ранее ни в одной из прикладных областей науки, а также отраслей промышленного производства изделий.

Для современной технологии РЭА характерно большое число (несколько сотен) сложных операций, на каждую из которых влияет ряд технологических факторов, обусловливающих результаты обработки полуфабрикатов. Даже совершенное знание физико-химических параметров операций не позволяет точно определить конечный результат ТП, который в значительной степени зависит от характера распределений влияющих факторов на всех операциях. Поэтому для исследования и анализа таких ТП необходимо более широкое привлечение вероятностных и статистических методов; теорий массового обслуживания, информации, систем и т. п. Однако при любом методе исследования процесса основой является физико-химическая сущность процесса, так как каждый элементарный ТП в первом приближении можно с достаточной степенью достоверности рассматривать как процесс, не осложненный возмущающим влиянием случайных факторов. Поэтому использование теории физико-химических процессов оказывается эффективным при анализе ТП, разрабатываемых или (и) реализуемых в промышленной практике производства РЭА.

Без учета физико-химического механизма ТП формирования рабочих структур РЭА невозможно правильно описать и с минимальными затратами интеллектуальных и вычислительных ресурсов анализировать, а следовательно, и оптимизировать процессы производства. Таким образом, знание физико-химических основ технологии РЭА способствует повышению технико-экономической эффективности разрабатываемых и реализуемых ТП. Следует подчеркнуть, что затраты на исследования и совершенствование экспериментальной техники, как правило, быстро окупаются за счет роста эффективности усовершенствованных процессов производства изделий.

Теория ТП производства РЭА и ЭВА, конечно, должна учитывать (уметь описать и анализировать) не только влияние физикохимических факторов процесса на характер его осуществления, но и всю совокупность стохастических факторов.

Методология исследования и анализа связей точностных характеристик физико-химических и механических процессов обработки с параметрами качества изделий впервые была разработана в 20-х годах С. А. Векшинским применительно к технологии производства электронных ламп^{*}. В 40-х и 50-х годах она получила развитие в трудах Н. А. Бородачева, Н. Г. Бруевича и А. Б. Яхина.

Научные основы технологии РЭА методологически базировались, с одной стороны, на основах химической технологии, развитых в работах академиков Н. М. Жаворонкова, Г. Г. Девятых, В. В. Кафарова, а с другой — на кибернетических принципах, рассмотренных в трудах академиков Ю. Н. Глушкова, В. М. Семенихина, В. А. Мельникова.

Дальнейшее развитие физико-химических процессов в технологии РЭА как научной дисциплины идет по пути определения и исследования явлений и процессов, протекающих на атомарном уровне при формировании элементов изделий РЭА, когда влиянием даже самых незначительных флуктуаций факторов и параметров уже нельзя пренебрегать. Для решения возникающих при этом проблем привлекается широкий арсенал новейших физико-химических методов: электронная микроскопия, Оже- и масс-спектроскопия, фото- и эллипсометрия, спектрометрия, радиометрия и многие другие методы. Перед студентами, изучающими данный курс, стоят серьезные задачи по исследованию природы и характера межмолекулярпых взаимодействий при формировании рабочих областей радиоэлектронных устройств в процессе их изготов тения и

^{*} Векшинский С. А. К вопросу о долговечности усилительных ламп. Телеграфия и телефония без проводов. 1928. Т. IX. № 1/46.

составлению на базе этих исследований адекватных физико-химических моделей основных ТП производства РЭА.

Методы исследования ТП. В технологии РЭА, как отмечалось ранее, реализуется большое число различных физико-химических процессов, связанных со сложными физическими явлениями, происходящими в паровой, газовой и жидкой фазах, а также в вакууме, на поверхности и внутри твердых тел, на границах раздела сосуществующих твердых, жидких, паровых и плазменных фаз. Протекание этих процессов, их механизм и конечные результаты определяются прежде всего характером межмолекулярного взаимодействия сосуществующих сред. Различают два типа сред: обрабатываемую (обычно твердую, реже жидкую) и обрабатывающую, которая может находиться в любом из агрегатных состояний. В общем случае цели технологической обработки могут быть

В общем случае цели технологической обработки могут быть различными: получение твердых слоев различных материалов, очистка поверхности, травление, легирование, формообразование и т. п. Однако во всех случаях эти цели определяются или задаются параметрами качества (электрофизическими, механическими, геометрическими, оптическими, химическими и др.) изделия и (или) полуфабриката. Основная особенность технологии РЭА состоит в том, что полученные электрофизические характеристики должны обеспечивать заданные электронные или радиотехнические функции изделия, которые, в свою очередь, зависят от сложного комплекса физических явлений.

Технология РЭА — от получения исходных материалов до испытания готовых изделий — предназначена для изготовления такого устройства, которое отвечало бы поставленным техническим и экономическим требованиям. При анализе и исследовании ТП инженер-технолог может либо усовершенствовать этот процесс, либо предложить новый вариант. Рассмотрим основные принципы анализа применительно к первому случаю (действующему производству). Для этого ТП представляют в виде большой системы, описываемой определенным числом детерминированных и стохастических закономерностей. Анализируемая система разбивается на ряд подсистем, состоящих из аппаратурно-процессных единиц (АПЕ), обслуживающих коммуникаций и контрольно-измерительных комплексов. В каждой подсистеме производятся определенные (детерминированные) технологические процедуры при заданных граничных условиях на параметры качества обрабатываемого полуфабриката на ее входе и выходе. Параметры полуфабриката на входе и выходе АПЕ проверяют с определенной степенью точности на соответствие своему назначению. Системный анализ и исследование АПЕ рациональнее проводить тремя методами: термодинамическим *Термодинамический метод исследования* применяют для опре-

Термодинамический метод исследования применяют для определения классических термодинамических характеристик ТП, т. е. оптимальных значений термодинамических параметров состояния системы (температуры, давления, состава, дисперсности, энергии и т. п.) для заданных параметров качества изделия и экономических показателей; а также его информационно-энтропийных характеристик, т. е. флуктуаций параметров качества исходных материалов и термодинамических факторов процесса, влияющих на конечные значения параметров качества полуфабриката и (или) изделия.

Таким образом находят оптимальную область параметров качества изделий в пространстве термодинамических факторов, влияющих на значения этих параметров. В результате проведенного исследования строят физико-математическую модель, детерминированно связывающую параметры качества изделия и воздействующие термодинамические факторы ТП. Подобные исследования осуществляют обычно методами планирования экстремальных экспериментов, что позволяет получить функциональные зависимости параметров качества от технологических факторов в виде уравнений регрессий.

Существенным недостатком таких исследований является резкое изменение коэффициентов уравнения регрессии при смене материала, технологической установки или ее конструктивных элементов.

Молекулярно-кинетический метод исследования позволяет определить кинетические характеристики потоков массы (газов, паров, твердых и жидких частиц) и параметров состояния (температуры, концентраций, давлений, полей и т. п.) и исследовать механизмы молекулярного взаимодействия сред и возникающие в результате этого структурные изменения в системе.

Целью кинетических исследований является установление закономерностей, связывающих изменение параметров качества полуфабрикатов во времени с факторами ТП, а также определение максимальной скорости его протекания при различных условиях, т. е. максимальной производительности процесса.

Стохастический метод исследования применяется для определения места и причин возникновения флуктуаций параметров полуфабрикатов и факторов ТП, их значений и влияния на качественные (точностные) характеристики полуфабрикатов или изделия в целом. Результатом стохастического анализа является построение точностных диаграмм АПЕ и технологических линий при заданных параметрах полуфабрикатов и факторах ТП. Если в начале такого исследования степень неопределенности (информационная энтропия) ТП обычно велика, то после получения теоретических и экспериментальных данных она резко снижается. Степень уменьшения энтропии (энтропийного фактора) характеризует результаты исследований и анализа ТП.

Выбор количественной оценки энтропии ТП в общем сбучае задача нетривиальная, так как она характеризует степень нашего незнания (степень неизученности) процесса, поэтому может выражаться различными функциями. В технологии РЭА значение энтропии S (энтропийного фактора) принимают равным логарифму выхода годных изделий (Γ) при заданных параметрах качества изделий или полуфабрикатов в течение всего ТП, в аппаратурно-процессной единице или на одной операции:

 $S = k \lg \Gamma$,

где k — коэффициент пропорциональности.

Выход годных изделий Γ , который можно интерпретировать как статистический вес состояния системы, есть вероятностная величина, равная отношению числа годных изделий ко всей совокупности изделий или полуфабрикатов. Логарифм выхода годных изделий изменяется от нуля (при $\Gamma = 1$) до бесконечности (при $\Gamma = 0$).

Поскольку энтропия — величина аддитивная, сумма значений энтропий отдельных АПЕ, составляющих технологическую систему, равна энтропии этой системы:

 $S_{\Sigma} = S_{A\Pi E_1} + S_{A\Pi E_2} + \ldots + S_{A\Pi E_l} + \ldots + S_{A\Pi E_l}$

или

$$S_{\Sigma} = \sum_{i=1}^{l=n} S_{A\Pi E_i} = \sum_{l=1}^{l=n} k \lg \Gamma_{A\Pi E_i},$$

где S_{Σ} — энтропия (информационная) технологической системы; $S_{A\Pi E_i}$ — энтропия отдельной (*i*-й) АПЕ; *n* — число АПЕ; $\Gamma_{A\Pi E_i}$ — выход годных изделий на отдельной (*i*-й) АПЕ.

Из анализа данных уравнений следует, что суммарная энтропия ТП может возрастать за счет увеличения энтропии какой-либо одной или нескольких АПЕ, что заставляет исследователя сконцентрировать внимание на изучении этих аппаратурно-процессных единиц.

Предположим, что требуется изменить (улучшить) параметры изделия, т. е. изменить условия его годности. В этом случае при существующем процессе заведомо значение выхода годных будет меньше, а энтропии больше, чем в предыдущем случае. При недостаточном количестве или полном отсутствии годных изделий получают соответственно большее или равное бесконечности значение энтропии. Следовательно, данный ТП неприемлем для достижения поставленных целей.

Принципы анализа физико-химических процессов технологии РЭА. Методы физической химии позволяют приближенно оценить направление многих процессов при заданных параметрах состояния, а следовательно, и при выбранных режимах ТП. Такой анализ применительно к различным ТП изготовления РЭА рассмаривается в соответствующих дисциплинах. Однако при этом часто не принимают во внимание флуктуационные явления. Между тем при изготовлении приборов с микронными и субмикронными размерами элементов флуктуации играют решающую роль.

Во многих процессах, например при получении и травлении тонких пленок, легировании методами диффузии и имплантации, фотолитографии и др., в результате флуктуаций технологических режимов (факторов) обработки, а также характеристик обрабатывающей среды (растворов, паров, газов, плазмы, лучей и т. п.) появляются статистически распределенные неоднородности свойств обрабатываемой среды, т. е. флуктуации свойств в пределах данного микроансамбля (структуры, платы, кристалла и т. п.) Используя методы статистической термодинамики, удобно анализировать процессы, протекающие при формировании элементов радиоэлектронных устройств микронных и субмикронных размеров.

Основными понятиями статистической термодинамики являются: большой канонический ансамбль, микроканонический ансамбль, фазовое пространство импульсов и координат, энергия. Аналогами этих понятий в технологии РЭА могут служить соответственно генеральная совокупность изделий*, выборка, число степеней свободы изменения параметров изделия и технологических факторов и т. п.

Однако есть существенное различие в принципах применения математической статистики к равновесной термодинамике и технологии. Если любая термодинамическая система описывается тремя основными параметрами (энергией, импульсом и моментом импульса), то в случае технологической системы таких параметров (влияющих факторов) значительно больше. Поэтому статистический анализ целесообразно применять лишь для исследования флуктуаций процесса и воздействий на него. При этом анализ позволяет решить проблемы точности и стабильности (устойчивости) ТП.

Как в статистической термодинамике, чтобы начать статистическое описание системы, следует задать ее состояние, так и при статистическом исследовании технологической системы нужно сначала выбрать конкретный детерминированный физико-химический процесс, оценить степень его стохастичности и только затем приступать к его статистическому описанию и анализу. Фактически такой анализ сводится к исследованию влияния флуктуаций технологических факторов на распределение параметров качества изделий в выбранной совокупности (выборке). При этом *технологическими* считают термодинамические, кинетические и стохастические факторы. Среди них определяют значащие, незначащие и, главное, доминирующие.

Для поддержания на заданном уровне значений тех или иных

^{*} Под изделиями здесь и далее следует понимать и полуфабрикаты, обрабатываемые на данной АПЕ технологической линии или комплексе технологического оборудования.

влияющих и, особенно, доминирующих технологических факторов разрабатывают системы контроля и управления и на их основе автоматизируют ТП.

Естественно, что автоматизировать управление ТП, в основе которого лежит тот или иной физико-химический процесс, невозможно без построения адекватной его математической модели. Резко повысить эффективность анализа физико-химических процессов технологии РЭА можно за счет разработки имитационных моделей, привлекая для работы с такими моделями средства информационновычислительной техники. Методика анализа таких моделей постоянно совершенствуется, разрабатываются автоматизированные системы анализа на базе новейших научных данных, которые ориентируются на использование программно-вычислительных возможностей современных ЭВМ.

Анализ физико-химических процессов должен быть причинным, т. е. выявлять причины того или иного явления, отклонений от найденных ранее закономерностей и т. п. Такой анализ применительно к физико-химическим процессам технологии РЭА только начинает развиваться. Таким образом, физико-химический анализ ТП, поскольку ТП является большой системой, должен быть системным, т. е. отражать всю совокупность связей между элементами системы (объектами, факторами, параметрами и т. п.).

Важно, чтобы анализ ТП как физико-химической системы осуществлялся в динамике, т. е. проявлении функций системы во времени. Поэтому, если равновесная система описывается фазовым пространством состояний, то функционирующую систему можно описать только уравнениями движения в пространстве состояний, что значительно затрудняет анализ ТП по сравнению с классическим физико-химическим анализом. Однако это дает большой простор инженеру-технологу для проявления своего творческого потенциала для повышения эффективности ТП, а, следовательно, и производства в целом.

1 Термодинамика и кинетика ТП

- Глава 1. Принципы термодинамического и физикостатистического описания и анализа технологических процессов
- Глава 2. Принципы кинетического описания и анализа технологических процессов
- Глава 3. Физико-химические основы зарождения и роста новой фазы
- Глава 4. Физико-химические основы поверхностных процессов



Глава 1

Принципы термодинамического и физико-статистического описания и анализа технологических процессов

§ 1.1. Основные понятия и способы описания термодинамической и технологической систем

В технологии РЭА используется большое количество процессов, описываемых с помощью термодинамических, кинетических и статистических законов. К таким процессам относятся физическое и физико-химическое осаждение и растворение слоев, электрохимические, плазменные, диффузионные процессы, создание контактов и др. Большинство технологий построено на процессах, связанных с высокими концентрациями энергий в обрабатываемых материалах, особенно в приповерхностных слоях, где формируются рабочие элементы РЭА. Это приводит к возникновению неравновесных состояний (напряжений). Электрофизические свойства твердых тел, реализуемых в РЭА, зависят от этих состояний, определяемых типом и концентрацией дефектов в твердом теле. Большинство электрофизических свойств полуфабрикатов РЭА, а следовательно, и выход годных изделий зависят от характера сил связей между атомами в слоях твердого тела и статистического распределения возможных дефектов в структуре этих слоев. Поэтому до описания физико-технологических процессов изготовления РЭА и ЭВА рассмотрим основы классической и статистической термодинамики, а также кинетические закономерности, необходимые для анализа и синтеза ТП производства РЭА.

Термодинамика как один из основных разделов теоретической физики изучает законы взаимных превращений энергии в равновесных процессах и направление самопроизвольных процессов в системе взаимодействующих макро- и микроскопических тел. При установлении основных термодинамических закономерностей, как правило, не детализируются сложные энергетические превращения, протекающие внутри тела. Не дифференцируются также виды энергии, присущие телу в данном состоянии. Совокупность этих видов энергии рассматривается как единая внутренняя энергия системы.

Положения классической термодинамики не применимы к отдельным атомам и молекулам, так как для них понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому в термодинамике анализируют лишь большие ансамбли атомов и молекул, составляющие системы. При этом свойства и поведение отдельных молекул не учитывают. Макроскопическую систему, выделяемую в термодинамическую, в дальнейшем будем называть просто системой. Она имеет определенные границы, отделяющие ее от окружающей среды.

Систему называют гомогенной, если все ее параметры одинаковы во всех частях или непрерывно меняются от точки к точке.

Систему называют *гетерогенной*, если она состоит из частей, разделенных видимыми * поверхностями раздела. На этих поверхностях некоторые параметры системы меняются скачкообразно.

Совокупность отдельных гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами, может условно считаться одной фазой (например, смесь кристаллов одного вещества или совокупность капелек жидкости, взвешенных в газе и составляющих туман, и т. п.).

Термодинамическое состояние системы определяется ее свойствами, т. е. термодинамическими параметрами состояния системы. Параметрами состояния системы в общем случае являются: температура, энтропия, объем, давление, состав, электрический заряд, площадь поверхности, внешние поля (электрическое, магнитное, гравитационное), интенсивность внешнего излучения и т. д. Соотношения, связывающие между собой эти параметры, называют уравнениями состояния системы:

 $f(p, V, T, C, C_e, U, S_{ii}) = 0,$

где p — давление; V — объем; T — температура; C — концентрация компонентов системы; C_e — концентрация носителей заряда; U электростатический потенциал системы; S_{π} — площадь поверхности системы. В классической термодинамике рассматривают только равновесные состояния системы, т. е. такие, при которых параметры состояния не изменяются самопроизвольно во времени, а для систем, находящихся в поле внешних сил (например, в электрическом или гравитационном), закономерно изменяются от точки к точке в направлении действия поля.

Состояния системы или фазы являются неравновесными, если их параметры (*p*, *V*, *T*, *C*, *U* и др.) изменяются во времени. Неравновесные состояния анализируются в термодинамике необратимых процессов.

Основные уравнения классической термодинамики можно вывести методами статистической физики (учитывая свойства отдельных молекул, составляющих ансамбль), используя математическую статистику. Этот раздел статистической физики называют статистической термодинамикой. Так как в ней определяются как термодинамические состояния, так и кинетические явления, то и область ее применения шире области применения классической термодинамики.

(1.1)

^{*} Поскольку это понятие условно и зависит от используемых методов исследования, то понятие гетерогенности системы в такой трактовке также условно. Поэтому точнее говорить о наличии поверхностей, на границах которых меняются свойства частей системы, называемых в этом случае фазами.

Состояние системы можно описать, не анализируя движение каждой частицы, а измеряя, например, ее температуру, объем, давление. Эти величины будут указывать на среднее значение энергии каждого атома.

Основные соотношения между параметрами термодинамических систем описываются двумя законами термодинамики.

Первый закон термодинамики, являясь законом сохранения энергии, определяет взаимосвязь между теплотой Q, поглощенной системой, ее внутренней энергией $E_{\rm BH}$ и работой A, совершаемой системой:

(1.2)

(1.3)

(1.5)

$$\delta Q = dE_{\rm BH} + \delta A$$
.

В этом уравнении бесконечно малые изменения работы и теплоты обозначают через δ , так как δA и δQ не являются полными дифференциалами в отличие от приращения внутренней энергии $dE_{\rm BH}$. Если внутренняя энергия определяется состоянием системы и ее изменение не зависит от характера процесса, т. е. от пути перехода из одного состояния в другое, то теплота и работа зависят от способа или формы передачи энергии и их значения зависят от характера процесса. Например, бесконечно малое расширение газа в цилиндре производит работу

$$\delta A = p S_{\rm u} dl = p dV,$$

где p — давление газа; S_n — площадь поперечного сечения цилиндра; dl — бесконечно малое перемещение поршня; dV — приращение объема газа.

Суммарная работа расширения

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p(V, T) \, dV. \tag{1.4}$$

В координатах p - V работа определяется площадью под кривой p = f(V), согласно которой система из состояния V_1 переходит в состояние V_2 .

Работа равновесного процесса

$$\delta A = \delta A_{\text{равн}} = \delta Q - dE_{\text{вн}}.$$

Эта работа максимальна, так как она больше работы любого неравновесного процесса, для которого $\delta A < \delta Q - dE_{\rm BH}$. Поскольку значения δQ и $dE_{\rm BH}$ равновесного процесса не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяются только начальным и конечным состояниями системы, и максимальная работа также не зависит от пути перехода и определяется лишь начальным и конечным состояниями системы, т. е. является полным дифференциалом.

Второй закон термодинамики вводит новую функцию для описания системы — энтропию. Математически энтропию мож-

$$\int_{1}^{2} (\delta Q/T)_{\text{pabh}} \approx S_2 - S_1 \tag{1.6}$$

или

$$(\delta Q/T)_{\text{pabh}} = dS,$$

где $(\delta Q/T)_{\text{равн}}$ — элементарная приведенная теплота в равновесном процессе; S_2 — S_1 — приращение некоторой функции состояния системы; dS — дифференциал функции состояния.

Таким образом, интеграл элементарных приведенных теплот в равновесном процессе равен приращению некоторой функции состояния системы, а подынтегральное выражение — дифференциалу этой функции.

Итак, энтропия есть функция состояния системы, изменение которой равно сумме приведенных теплот, поглощенных системой в равновесном процессе. Энтропия является однозначной, непрерывной и конечной функцией состояния. Ее выражают в Дж/(К моль). Эта единица называется энтропийной единицей.

Перепишем уравнение (1.5) следующим образом:

$$dE_{\rm BH} = \delta Q - \delta A. \tag{1.8}$$

Подставив
$$\delta A$$
 из (1.3) в (1.8), получим
 $dE_{\rm BH} = \delta Q - p dV.$ (1.9)

Тогда с учетом (1.7) выражение (1.9) примет вид $dE_{\rm BH} = TdS \rightarrow pdV$.

Таким образом, внутренняя энергия системы может изменяться за счет совершения работы и обмена теплотой.

Для механической системы при стремлении к равновесию характерно освобождение потенциальной энергии и переход ее в работу, совершаемую над средой. Аналогично этому термодинамическая система при стремлении к равновесию также высвобождает часть внутренней энергии, которая может передаваться среде в виде теплоты или работы. Эту составляющую внутренней энергии называют свободной энергией G.

Свободную энергию термодинамической системы, так же как и внутреннюю, можно разбить на тепловую и потенциальную составляющие. Тепловая составляющая зависит от степени упорядоченности теплового движения частиц, а потенциальная определяется силовым взаимодействием атомов без учета их теплового движения. Взаимосвязь между тепловой и потенциальной составляющими свободной энергии лежит в основе ряда физических явлений и превращений.

Так как изменение свободной энергии определяется только разностью состояний системы и не зависит от пути перехода из одного

(1.7)

(1.10)

состояния в другое, то оно является полным дифференциалом от параметров состояния системы:

 $G = f(p, T, V, S_u, C, C_e, S, E, H_m, g),$

где *Е* — электрический потенциал; *H_m* — магнитный потенциал; *g* — гравитационный потенциал.

Для упрощения записи обозначим параметры состояния следующим образом: $p = \Pi_1$, $T = \Pi_2$, $V = \Pi_3$, $S_{\pi} = \Pi_4$, $C = \Pi_5$, $C_e = \Pi_6$, $S = = \Pi_7$, $E = \Pi_8$, $H_m = \Pi_9$, $g = \Pi_{10}$.

Если параметры состояния термодинамической системы известны, то систему можно описать уравнением вида

$$dG = (\partial G/\partial p)_{\Pi_{3},\Pi_{3},\dots,\Pi_{10}}dp + (\partial G/\partial T)_{\Pi_{1},\Pi_{3},\dots,\Pi_{10}}dT + (\partial G/\partial V)_{\Pi_{1},\Pi_{3},\Pi_{4},\dots,\Pi_{10}}dV + + (\partial G/\partial S_{\mathfrak{n}})_{\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{5},\Pi_{5},\dots,\Pi_{10}}dS_{\mathfrak{n}} + (\partial G/\partial C)_{\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{4},\Pi_{6},\Pi_{5},\Pi_{10}}dC + + (\partial G/\partial C_{e})_{\Pi_{1},\Pi_{2},\dots,\Pi_{5},\Pi_{5},\Pi_{5},\dots,\Pi_{10}}dC_{e} + (dG/\partial S)_{\Pi_{1},\Pi_{2},\dots,\Pi_{6},\Pi_{6},\Pi_{6},\Pi_{5},\Pi_{10}}dS +$$
(1.11)

 $+(\partial G/\partial E)_{\Pi_1\Pi_2,\ldots,\Pi_1,\Pi_0,\Pi_1}dE+(\partial G/\partial H_m)_{\Pi_1,\Pi_2,\ldots,\Pi_0,\Pi_1}dH_m+$

 $+ (\partial G/\partial g)_{\Pi_1,\Pi_2,\ldots,\Pi_9} dg.$

Так как
$$C = C_1 + C_2 + ... + C_i + ... C_k$$
, то

$$(\partial G/\partial C)_{\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{4},\Pi_{1},...,\Pi_{10}}dC = (\partial G/\partial C_{1})_{C_{22}C_{3},...,C_{k}}; \Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{4},\Pi_{6},...,\Pi_{10}}dC_{1} + + (\partial G/\partial C_{2})_{C_{11}C_{22},...,C_{k}}; \Pi_{11},\Pi_{22},\Pi_{3},\Pi_{4},\Pi_{6},...,\Pi_{10}}dC_{2} + ... + + (\partial G/\partial C_{i})_{C_{11}C_{22},C_{33},...,C_{i-1}}; G_{i,..,1},...,G_{k}; \Pi_{11},\Pi_{22},\Pi_{33},\Pi_{43},\Pi_{6},...,\Pi_{10}}dC_{i} + + ... + (\partial G/\partial C_{k})_{C_{11}C_{22},C_{33},...,C_{k-1}}; \Pi_{12},\Pi_{22},\Pi_{33},\Pi_{43},\Pi_{6},...,\Pi_{10}}dC_{k},$$

где k — число компонентов.

Члены уравнения (1.11) могут быть представлены в виде

$$(\partial G/\partial p)_{\Pi_{2},\Pi_{3},...,\Pi_{10}} = V; (\partial G/\partial T)_{\Pi_{1},\Pi_{3},...,\Pi_{10}} = -S; (\partial G/\partial V)_{\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{4},...,\Pi_{10}} = -p; (\partial G/\partial S_{.l})_{\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{5},...,\Pi_{10}} = \sigma_{S}; (\partial G/\partial C_{l})_{C_{1},C_{2},...,C_{l-1},C_{l+1},...,C_{k};\Pi_{1},\Pi_{2},\Pi_{3},\Pi_{4},\Pi_{c},...,\Pi_{10}} = \mu_{l}; (\partial G/\partial C_{e})_{\Pi_{1},\Pi_{2},...,\Pi_{10},\Pi_{10},...,\Pi_{10}} = F; (\partial G/\partial S)_{\Pi_{1},\Pi_{2},...,\Pi_{c},\Pi_{c},\Pi_{c},\Pi_{c}} = T$$

и т. д. где оз — поверхностная энергия; µ_i — химический потенциал *i*-го компонента; *F* — уровень Ферми. В общем случае движущей силой процесса является градиент свободной энергии по тому параметру состояния Π , который переносится в процессе. Поэтому $\partial G/\partial \Pi$ называют параметрическим потенциалом и обозначают Π_i . Если Π — концентрация компонента *i*, то Π_i — его химический потенциал μ_i ; если Π — площадь поверхности, то Π_i — поверхностная энергия σ_s и т. д.

В дальнейшем рассмотрим отдельные составляющие уравнения (1.12), способы их определения расчетным или экспериментальным путем, а также их вклад в физико-технологические характеристики процессов, используемых при изготовлении РЭА.

Далеко не для всех технологических систем нужно знать все параметры состояния. Достаточно знать лишь те из них, которые оказывают существенное влияние на изменение свободной энергии данного процесса. Если для конкретной термодинамической системы некоторые параметры состояния можно признать незначащими, то уравнение (1.11) можно значительно упростить. Так, в отсутствие электрического, магнитного и гравитационного полей изменение свободной энергии

$$dG = Vdp - SdT - pdV + TdS.$$

Часть свободной энергии системы, которая может превращаться в работу, является функцией состояния системы:

$$dG_H = -SdT - pdV.$$

Функцию G_н называют свободной энергией Гельмгольца.

Аналогично, когда кроме работы расширения имеют место другие виды работы, соответствующую функцию состояния можно записать как

$$dG_{q} = -SdT + Vdp.$$

Функцию G_G называют свободной энергией Гиббса. При вычислении свободной энергии часто используют функцию состояния, называемую теплосодержанием или энтальпией:

$$dH = TdS + Vdp.$$

Эта функция Н численно равна количеству теплоты, выделяемой или поглощаемой системой в данном процессе при постоянном давлении.

Связь между свободной энергией Гельмгольца и внутренней энергией определяется уравнением

$$G_H = E_{\rm BH} - TS,$$

связь между свободной энергией Гиббса и энтальпией — уравнением

$$G_{q} = H - TS.$$

Однако в выражениях (1.17) и (1.18) связь между указанными величинами не является явной, поскольку в них входит энтропия *S*, которая является термодинамической функцией состояния.

(1.18)

(1.17)

(1.13)

(1.14)

(1.15)

(1.16)

Подставив соотношения

$$(\partial G_H / \partial T)_V = -S; \ (\partial G_G / \partial T)_\rho = -S$$
 (1.19)
в (1.17) и (1.18), получим
 $G_H = E_{\text{вн}} + T (\partial G_H / \partial T)_V;$ (1.20)
 $G_G = H + T (\partial G_G / \partial T)_\rho.$ (1.21)

Уравнения (1.20) и (1.21) называют уравнениями Гиббса — Гельмгольца. Они имеют важное значение в практике термодинамических расчетов. Приведенные функции состояния ($E_{\rm BH}$, G_H , G_G , H), через производные которых просто и в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы, называют характеристическими функциями или термодинамическими потенциалами.

Из соотношений (1.10), (1.14) — (1.16) следует, что систему могут характеризовать не только функции $E_{\text{вн}}$, G_H , G_G , H, но и параметры состояния T, p, S, V, если их выразить через характеристические функции, например, $T = f(G_H, V)$; $p = f(G_G, T)$; S = = f(H, p); $V = f(E_{\text{вн}}, S)$. Этот вывод важен для инженерной практики, так как позволяет пользоваться для анализа и расчета процессов привычными величинами: p, V, T и S.

§ 1.2. Условия равновесия в системе

Сформулируем условия равновесия для однофазной однокомпонентной системы.

Поскольку само понятие равновесия предусматривает отсутствие изменения термодинамических потенциалов, то

$$dE_{\rm BH} = 0; \ dG_H = 0; \ dG_G = 0; \ dH = 0$$

ИЛИ

$$(\partial E_{\mathsf{BH}}/\partial S)_V = (\partial E_{\mathsf{BH}}/\partial V)_S = 0; \ \partial^2 E_{\mathsf{BH}}/(\partial S \partial V) > 0; (\partial G_H/\partial T)_p = (\partial G_H/\partial p)_T = 0; \ \partial^2 G_H/(\partial T \partial p) > 0; (\partial G_G/\partial T)_V = (\partial G_G/\partial V)_T = 0; \ \partial^2 G_G/(\partial T \partial V) > 0; (\partial H/\partial S)_p = (\partial H/\partial p)_S = 0; \ \partial^2 H/(\partial S \partial p) > 0.$$
(1.22)

Таким образом, в состоянии равновесия системы ее характеристические функции имеют минимальные значения при постоянстве своих переменных, а энтропия — максимальное значение при постоянных $E_{\rm BH}$ и V.

Выведем условие равновесия для однофазной многокомпонентной системы, у которой свободная энергия является функцией p, Tи $C, \tau. e. G_{g} = f(p, T, C).$

При бесконечно малом изменении *p*, *T* и *C*

$$dG_{G} = -SdT + Vdp + (\partial G_{G}/\partial C_{1})_{T,p,C_{3},C_{3},...,C_{k}}dC_{1} + (\partial G_{G}/\partial C_{2})_{T,p,C_{1},C_{3},...,C_{k}}dC_{2} + ... + (\partial G_{G}/\partial C_{k})_{T,p,C_{1},C_{3},C_{3},...,C_{k-1}}dC_{k}.$$
(1.23)

Изменение свободной энергии фазы, вызванное изменением концентрации *i*-го компонента на один моль, выражается химическим потенциалом µ_i данного компонента:

$$\mu_{i} = (\partial G_{G} / \partial C_{i})_{p,T,C_{1},C_{2},C_{3},\dots,C_{i-1},C_{i+1},\dots,C_{k}}$$
(1.24)

Тогда $\sum_{i=1}^{k} \mu_i dC_i$ — изменение свободной энергии фазы, вноси-

мое всеми компонентами, определяемое значениями μ_i и dC_i . Следовательно, уравнение (1.23) можно записать в виде

$$dG_{G} = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_{i}dC_{i}.$$
 (1.25)

Поскольку при равновесии $dG_{g}=0$, при постоянных T и p (dT==0, dp=0) условие химического равновесия для однофазной многокомпонентной системы имеет вид

$$\sum_{i=1}^{k} \mu_i dC_i = 0. \tag{1.26}$$

Условием самопроизвольного протекания химического процесса служит неравенство

$$\sum_{i=1}^{R} \mu_i dC_i < 0. \tag{1.27}$$

Определим условие равновесия в многофазных однокомпонентных системах. В качестве примера рассмотрим систему, состоящую из двух фаз α и β , между которыми возможен процесс обмена каким-либо одним из компонентов, например *i*.

Свободную энергию G_g такой системы можно представить в виде суммы:

$$G_{\boldsymbol{G}} = G_{\boldsymbol{G}}^{\boldsymbol{\alpha}} + G_{\boldsymbol{G}}^{\boldsymbol{\beta}}.$$
(1.28)

Изменение свободной энергии системы

$$dG_G = dG_G^a + dG_G^\beta. \tag{1.29}$$

При равновесии системы с учетом (1.26) и условии

$$T^{\alpha} = T^{\beta}; \quad p^{\alpha} = p^{\beta} \tag{1.30}$$

получим

$$dG_G = \mu_i^{\alpha} dC_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dC_i^{\beta} = 0.$$
(1.31)

Отсюда

$$\boldsymbol{\mu}_{i}^{\alpha}dC_{i}^{\alpha} = -\boldsymbol{\mu}_{i}^{\beta}dC_{i}^{\beta}.$$
(1.32)

Поскольку при изменении концентрации компонента i в соприкасающихся фазах α и β на dC_i

$$dC_i^{\alpha} = -dC_i^{\beta}, \tag{1.33}$$

$$\mathbf{TO} \\ \boldsymbol{\mu}_{i}^{\alpha} = \boldsymbol{\mu}_{i}^{\beta}. \tag{1.34}$$

В результате получили условие равновесия для двухфазной однокомпонентной системы. Для многофазной однокомпонентной системы условие равновесия примет вид

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \ldots = \mu_i^{\varphi}, \qquad (1.35)$$

где α, β, ..., φ — фазы системы.

Таким образом, условием равновесия системы является равенство химических потенциалов этого компонента во всех фазах. Если химические потенциалы компонента *i* в соприкасающихся фазах не равны, то компонент *i* распределяется, перемещаясь в фазу с более низким значением химического потенциала до тех пор, пока химические потенциалы в обеих фазах не станут равными. Для многокомпонентной многофазной системы условие равновесия можно записать следующим образом:

$$\mu_{1}^{\alpha} = \mu_{1}^{\beta} = \dots = \mu_{1}^{\varphi};$$

$$\mu_{2}^{\alpha} = \mu_{2}^{\beta} = \dots = \mu_{2}^{\varphi};$$
(1.36)

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} = \ldots = \mu_k^{\varphi},$$

где k — число компонентов системы.

Любой физико-химический процесс можно записать в виде равенства

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 \neq v_3 A_3 + \dots + v_k A_k$$
 (1.37)

или в общем виде

$$\sum_{i=1}^{k} v_i A_i = 0, \tag{1.38}$$

где v_i — стехиометрический коэффициент; A_i — символ *i*-го вещества.

Условие химического равновесия процесса в такой системе запишется в виде

$$\sum_{i=1}^{\kappa} v_i \mu_i = 0.$$
 (1.39)

§ 1.3. Число степеней свободы, уравнения и диаграммы состояния системы

При термодинамическом анализе ТП сначала изучим отдельные его элементы. При этом необходимо определить минимальное число термодинамических (в частном случае — технологических) параметров, достаточное для описания этого процесса и управления им. Это число называют числом степеней свободы элемента процесса.

Термодинамическая однофазная система, состоящая из k компонентов, согласно уравнению (1.25) полностью описана, если известны число k, давление p, температура T и состав C_i . Если система состоит из нескольких фаз, то при равновесии ($dG_{g}=0$) уравнение (1.25) для каждой фазы можно записать следующим образом:

где I, II, ..., ф — номер фазы.

Из (1.40) следует, что число переменных в равновесной системе равно k плюс число параметров (в нашем случае равное двум), а число уравнений, описывающих равновесную систему, равно числу фаз φ .

Согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только давление и температура,

$$\boldsymbol{z} = \boldsymbol{k} + 2 - \boldsymbol{\varphi}. \tag{1.41}$$

Следует подчеркнуть, что и для неравновесного процесса число переменных составит k+2, а число уравнений φ . Следовательно, уравнение (1.41) применимо не только к равновесным системам, но и к системам, стремящимся к равновесию. В общем случае, когда кроме температуры T, давления p, состава и числа компонентов k существуют и другие параметры, описывающие систему, число степеней свободы термодинамической (а также и технологической) системы выразится зависимостью

$$z = k + n - \varphi,$$

где *n* — число параметров состояния системы.

(1.42)

Для неравновесного процесса при увеличении разностей T^{I} — T^{II} , p^{I} — p^{II} , μ_{i}^{I} — μ_{i}^{II} перенос энергии, импульса и компонента из одной фазы в другую ускоряется. Такой процесс определяется уже не термодинамическими, а кинетическими закономерностями, которые также зависят от этих разностей.

Взаимосвязь между параметрами системы можно описать аналитически уравнениями состояния и графически — диаграммами



Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Au—Ag (a) и зависимости электрофизических свойств сплава от состава C (δ):

1 — твердая фаза; 2 — твердая и жидкая фазы; 3 — жидкая фаза; E — модуль продольной упругости (модуль Юнга); k модуль объемной упругости; β — коэффициент объемного расширения при T= 17 + 44°C; V – удельный объем при T= 15°C; γ – удельная электрическая проводимость при T=0+100°C; E_{T} — термоэлектродвижущая сила состояния. Приведем для примера несколько уравнений и диаграмм состояния.

Состояние идеального газа описывают уравнением Клапейрона — Менделеева:

$$pV = RT, \tag{1.43}$$

где R — газовая постоянная.

Состояние неидеального (реального) газа характеризуют уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(p+d/V^2)(V-b) = RT,$$
 (1.44)

где d/V^2 — внутреннее давление реального газа (физический смысл величины d/V^2 состоит в том, что она является энергией взаимного притяжения молекул газа); b — объем атомов (молекул) газа.

В общем случае уравнение состояния реального газа с вириальными коэффициентами можно записать в виде

$$pV = RT + Bp + Cp^{2} + Dp^{3} + ...;$$
(1.45)
$$pV = RT + B'/V + C'/V^{2} + D'/V^{3} + ...;$$

где В, С, D и В', С', D' — второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты *.

При малых давлениях, которые в основном используют в технологии ИМС, допустимо применение простейшего уравнения (1.43).

Для описания жидкостей при температурах значительно выше точки плавления часто используют уравнение (1.44) или (1.45) с учетом только второго вириального коэффициента.

Важное значение для решения практических задач имеют диаграммы состояния многокомпонентных (в частности двухкомпонентных) систем. Эти диаграммы позволяют наглядно представить

^{*} Первым вириальным коэффициентом для всех газов является величина RT.

взаимосвязь между параметрами состояния (температурой, давлением, составом, фазовым превращением и т. д.) и электрофизическими свойствами системы (сплава или раствора). Были исследованы многие тысячи технически важных сплавов (растворов) широкого применения. Наиболее эффективным методом систематизации и анализа полученных данных является построение диаграмм



Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы Mg - Ag (a) и зависимости электрофизических свойств сплава от состава C (δ):

1, 3, 5, 7 — твердые фазы; 2, 4, 6 — твердая и жидкая фазы; T — кривая плавления: γ — удельная электрическая проводимость при T = 20°C; h — коэффициент теплонередачи при T = 25+100°C

состояния. На рис. 1.1, а показана простейшая диаграмма состояния системы золото — серебро (Au—Ag) и зависимости электрофизических свойств сплава от состава. На рис. 1.2 показана диаграмма состояния более сложной системы магний — серебро (Mg— Ag), имеющей два соединения (интерметаллиды). Согласно рис. 1.1 и 1.2 получить нужное свойство сплава (раствора) можно, изменяя его состав или структуру. Данные, необходимые для осуществления такого подбора, приведены в специальных руководствах и справочниках.

На рис. 1.1 и 1.2 системы находятся при сравнительно невысоких температурах (от комнатной до температуры плавления). При более высоких температурах приходится учитывать изменения не только жидкой и твердой фаз, но и паровой.

На рис. 1.3 приведены примеры диаграмм фазового равновесия твердое состояние — жидкость и жидкость — пар. Эти диаграммы показывают, что в равновесных условиях сосуществующие фазы (твердая, жидкая, паровая) отличаются по составу. Однако химические их потенциалы [согласно (1.35)] равны: $\mu_i^{\text{тв}} = \mu_i^{\text{ж}} = \mu_i^{\text{пар}}$.

§ 1.4. Физико-статистическое описание и анализ термодинамической системы

Любое вещество или любая термодинамическая система, как указывалось ранее, является ансамблем большого числа микрочастиц (атомов или молекул), которые состоят из элементарных атомных частиц. В поведении таких ансамблей проявляются, с одной стороны, механические или квантово-механические, а с другой (поскольку этих частиц содержится в реальных объемах вещества очень много) — статистические закономерности. Поэтому в



Рис. 1.3. Диаграммы состояния системы твердое состояние жидкость и жидкость — пар для бинарных сплавов (растворов): 1 — твердая фаза: 2, 3 — твердая и жидкая фазы для материалов А и В; 4 — жидкая фаза; 5 — жидкая и паровая фазы; 6 — паровая фаза

статистической физике при изучении макроскопических систем используют механический (или квантово-механический) и вероятностный методы.

В технологии РЭА многие ТП необходимо анализировать на атомарном уровне, так как поведение отдельных частиц в таких процессах, как эпитаксиальный рост пленок, ионное внедрение, влияет на их ход.

С помощью классической термодинамики нельзя установить количественную связь между макроскопическими свойствами системы и свойствами отдельных молекул. Кроме того, такие понятия, как теплота и работа, не имеют смысла для одной молекулы или небольшой их совокупности.

В отличие от классической статистическая термодинамика как раздел статистической физики оперирует свойствами отдельных частиц (молекул, атомов или атомных частиц), хотя также рассматриваются только их большие ансамбли. Это позволяет привлечь для анализа состояния систем статистические методы, т. е. теорию вероятностей.

Исходным понятием статистической термодинамики является термодинамическая вероятность состояния системы W, равная числу микросостояний частиц (числу различных распределений частиц по их состояниям — координате, скорости, энергии), соответствующих данному макросостоянию. Это число определяется отношением вероятности данного макросостояния системы к вероятности нормального, т. е. полностью упорядоченного состояния, при котором предполагается, что каждая частица расположена в определенной (своей) ячейке. Величина W показывает, во сколько раз вероятность данного макросостояния больше вероятности нормального состояния. Она растет по мере разупорядочения системы. Математически значение W характеризуется числом перестановок частиц (числом микросостояний), с помощью которых может осуществляться данное макросостояние:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \frac{N!}{\prod_n N_n!},$$
 (1.46)

где N — общее число частиц; N₁, N₂, ..., N_n — число частиц в заданной ячейке или области фазового пространства.

Статистику, в которой термодинамическая вероятность описывается выражением (1.46), называют статистикой Максвелла — Больцмана. Любой реальный самопроизвольно протекающий процесс стремится к равновесному состоянию, т. е. такому, при котором его свободная энергия имеет минимальное, а энтропия — максимальное значения. Можно утверждать, что состояние термодинамического равновесия — это такое состояние системы, вероятность установления которого максимальна. Таким образом, энтропия служит мерой термодинамической вероятности состояния системы, что было впервые показано Больцманом.

Зависимость между энтропией и термодинамической вероятностью устанавливается следующим образом. Энтропия является аддитивной величиной, т. е. энтропия системы равна сумме энтропий отдельных ее частей:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \ldots + S_n. \tag{1.47}$$

Термодинамическая вероятность — величина мультипликативная, т. е. термодинамическая вероятность системы равна произведению термодинамических вероятностей ее частей:

$$\boldsymbol{W} = \boldsymbol{W}_1 \boldsymbol{W}_2 \boldsymbol{W}_3 \dots \boldsymbol{W}_n.$$

По определению, S = f(W) или $S_1 + S_2 + S_3 + ... + S_n = f(W_1 W_2 W_3 ...$

(1.48)

 $W_n). \text{ Так как } S_1 = f(W_1), S_2 = f(W_2), S_3 = f(W_3), ..., S_n = f(W_n), \text{ to} f(W_1 W_2 W_3 ... W_n) = f(W_1) + f(W_2) + f(W_3) + ... + f(W_n).$ (1.49)

Это соотношение справедливо для логарифмической функции, у которой логарифм произведения равен сумме логарифмов. Следовательно,

(1.50)

$$S = k \ln W$$
,

где k — постоянная Больцмана.

Соотношение (1.50) называется принципом Больцмана. Чтобы соблюсти количественное соответствие между статистическим и термодинамическим определениями энтропии, необходимо принять $k = R/N_A = 1,3804 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, где R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); N_A — число Авогадро, моль⁻¹.

Изменение энтропии является мерой внутреннего беспорядка в системе. С увеличением степени беспорядка увеличивается степень изменения энтропии системы. В подтверждение данного положения приведем следующие рассуждения. Приращение энтропии тела при его нагреве от 0 до T К

$$\Delta S = \int_{0}^{T} C_{p} dT/T, \qquad (1.51)$$

где *С*_{*p*} — теплоемкость тела.

Энтропия при фазовых превращениях, совершаемых при постоянной температуре, вычисляется путем деления скрытой теплоты этого превращения на температуру, при которой оно происходит. В общем случае изменение энтропии

$$\Delta S = \int_{0}^{T_{\alpha}} \frac{C_{p(\alpha)}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\alpha \to \beta}}{T_{\alpha \to \beta}} + \int_{T_{\alpha}}^{T_{\alpha,\beta}} \frac{C_{p(\beta)}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\alpha,\beta}}{T_{\alpha,\beta}} + \int_{T_{\alpha}}^{T_{\alpha,\beta}} \frac{C_{p(\alpha)}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\alpha,\beta}}{T_{\alpha,\beta}} + \int_{T_{\alpha,\beta}}^{T_{\alpha}} \frac{C_{p(\alpha)}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\alpha,\beta}}{T_{\alpha,\beta}} + \int_{T_{\alpha,\beta}}^{T_{\alpha,\beta}} \frac{C_{p(\alpha)}}{T} dT + \frac{\Delta Q_{\alpha,\beta}}{T} + \frac{\Delta Q_{\alpha,\beta}}{T$$

где $C_{p(\alpha)}$, $C_{p(\beta)}$, $C_{p(m)}$, $C_{p(r)}$ — теплоемкости веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях; $\Delta Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ — молярная теплота превращения α -фазы в β -фазу; ΔQ_{nn} , ΔQ_{ucn} — теплоты плавления и испарения.

На рис. 1.4 показаны зависимость подынтегральной фукции C_p/T от температуры T и соответствующее изменение энтропии вещества.

Приведем значения изменения энтропии при плавлении и испарении одного моля вещества (например, алюминия) при температурах плавления и кипения: $\Delta S_{nA} = \Delta Q_{nA}/T_{nA} = \lambda m/T_{HA} = 350/932 \approx 0.37 \ \text{Дж/(моль·K)};$ $\Delta S_{\text{квп}} = \Delta Q_{ucu}/T_{\text{кви}} = rm/T_{\text{квп}} = 9220/2573 \approx 3.5 \ \text{Дж/(моль·K)},$ где λ — удельная чеплота плавления, Дж/г; m — масса расплавленного (или переходящего в пар) вещества, г/моль; r — удельная теплота парообразования, Дж/г.

Таким образом, при превращении жидкости в пар (испарение) энтропия системы изменяется почти в десять раз больше, чем при превращении твердого тела в жидкость (плавление). Очевидно, что в той же мере меняется и степень беспорядка в этой системе.

Степень беспорядка в растворах веществ *A* и *B* должна быть больше, чем в индивидуальных веществах, так как число способов перестановки частиц *A* и *B* неиз-

меримо больше, чем только A или $C_{p/r}$ B. Для бинарного раствора с числом атомов n типа A и (N-n)атомов типа B термодинамическая вероятность согласно (1.46)

$$W_{\rm p} = \frac{N!}{n! (N-n)!}$$
, (1.53)



Рис. 1.4. Зависимость подынтегральной функции C_p/T и энтропии от температуры T

где *N* — общее число атомов в растворе.

Изменение энтропии при образовании раствора согласно (1.50) $\Delta S_{p} = k \ln \frac{N!}{n! (N-n)!} = k [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!]. \quad (1.54)$

Использовав приближение Стирлинга In $X! = X \ln X - X$, получим $\Delta S_p = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln (N - n)].$ (1.55)

Рассматривая все соотношения для одного моля вещества и учитывая, что n/N = C — концентрация атомов A в растворе, а (N-n)/N = (1-C) — атомная концентрация B в растворе, уравненение (1.55) запишем в виде

$$\Delta S_{\rm p} = -Nk \left[C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C) \right]. \tag{1.56}$$

Поскольку величины C и (1-C) не могут быть больше единицы, ΔS_p — всегда положительная величина.

Уравнение (1.56) показывает, что изменение энтропии растворения ΔS_p имеет нулевое значение при C=0, 1, т. е. для чистых веществ, и максимальное значение при C=0,5.

Подставив в (1.56) вместо N число Авогадро N_A , для C = 0.5найдем $\Delta S_p = -N_A k (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 5.78$ Дж/(моль·К), где $N_A k = R = 8.314$ Дж/(моль·К).

Таким образом, энтропия раствора (сплава) состоит из двух составляющих: тепловой (вибрационной), определяемой по (1.51), и конфигурационной (энтропии растворения), вычисляемой по (1.56). Суммарное значение энтропии бинарного раствора

$$\Delta S_{6,p} = \int_{0}^{T} \frac{C_{p}}{T} dT - Nk \left[C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C) \right].$$
 (1.57)

Значение второй составляющей уравнения (1.57) для растворов и сплавов больше значения первой.

§ 1.5. Законы распределения частиц по координатам, импульсам, энергиям и скоростям

Ансамбли частиц, рассматриваемые в статистической физике, могут быть двух типов — невырожденными и вырожденными. Раздел статистической физики, изучающий свойства невырожденных ансамблей, называют классической статистикой (статистикой Максвелла — Больцмана). Критерием принадлежности данного коллектива частиц к невырожденному ансамблю является соблюдение условия

$$\frac{N}{Q} \ll 1, \tag{1.58}$$

где N — число одинаковых микрочастиц; Ω — число различных состояний, в которых может находиться в пространстве отдельная микрочастица. Это условие выполняется при

$$s \gg \lambda$$
,

(1.59)

где s — среднее расстояние между частицами; λ — длина волны де Бройля, определяемая соотношением (1.60)

$$\lambda = \hbar/(mv).$$

Здесь h — постоянная Планка; m, v — масса и скорость частицы. Вырожденные коллективы, изучаемые в квантовой статистике, могут состоять из частиц двух типов: фермионов и бозонов, описываемых статистиками Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна.

Для вырожденных ансамблей

$$\frac{N}{\Omega} > 1; \tag{1.61}$$

 $s \leq \lambda$.

Ранее было показано, что состояние системы можно описать с помощью параметров состояния. Связь между параметрами состояния макросистемы (T, p, V, C и др.) и параметрами микроскопических частиц (v, E и т. д.) осуществляется с помощью статистической функции распределения. Частное от деления этой функции на число состояний, приходящееся на энергетический интервал dE, называют усредненной функцией распределения или просто функцией распределения.

Функция распределения f(x) равна отношению вероятности dPпоявления случайной величины x к ширине интервала dx, в котором определены ее значения:

$$f(x) = dP/dx.$$

(1.63)

(1.62)

Иногда ее называют плотностью вероятности.

Если энергия частиц квантуется, то закон распределения Больцмана можно представить в виде

$$N_{l} = N \frac{e^{-\frac{E_{l}}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_{l}}{kT}}}$$
(1.64)

или

$$f_{\rm MB}(N) = e^{-\frac{E_l}{kT}}$$
, (1.65)

где N_i — число частиц в соответствующей фазовой области, имеющих энергию E_i ; $f_{MB}(N)$ — функция распределения Максвелла — Больцмана.

Распределение частиц по координатам может быть получено с учетом (1.64). Так как общая форма записи закона распределения справедлива и для отдельных составляющих энергии, то число частиц, имеющих, например, координату n_i,

$$N_{n_{i}} = N \frac{e^{-\frac{E(n_{i})}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E(n_{i})}{kT}}}.$$
(1.66)

Число частиц с координатами, лежащими в пределах от n_i до $n_i + dn_i$,

$$dN_{n_{i}} = N \frac{e^{-\frac{E(n_{i})}{kT}} dn_{i}}{\int e^{-\frac{E(n_{i})}{kT}} dn_{i}}.$$
 (1.67).

При воздействии какого-либо потенциального поля U(x, y, z) распределение частиц на основании (1.67)

$$dN_{x,y,z} = N - \frac{e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz}{\iint e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz}$$
(1.68).

Концентрация частиц в элементарном объеме

$$dC = \frac{N_{x,y,z}}{dxdydz} \tag{1.69}$$

или с учетом (1.68)

$$dC = N \frac{e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}}}{\iint e^{-\frac{U(x,y,z)}{kT}} dx dy dz}$$
(1.70)

Тогда отношение концентраций частиц в пространстве, подверженном действию потенциального поля,

$$N_1/N_2 = e^{-\frac{U_1(x_1, y_1, z_1) - U_2(x_2, y_2, z_2)}{kT}}.$$
(1.71)

В общем случае

$$N_i/N = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}.$$
(1.72)

Выражение (1.72) указывает на то, что концентрация частиц в потенциальном поле определяется соотношением между потенциальной энергией частиц ΔU и средней энергией теплового движения kT. Так, при увеличении кинетической энергии частиц отношение концентраций в смежных областях потенциального поля приближается к единице и равно ей при $T \rightarrow \infty$. При $T \rightarrow 0$ и $U_1 > U_2 N_1/N_2 \rightarrow 0$ в любой области потенциального поля. При этом система полностью упорядочивается и все частицы располагаются на уровне с нулевым потенциалом.

Распределение частиц по импульсам движения определим по аналогии с уравнением (1.67). Число частиц, обладающих составляющей импульса в пределах от p_x до $p_x + dp_x$,

$$dN_{p_{x}} = N \frac{e^{-\frac{p_{x}^{2}}{2mkT}} dp_{x}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{x}^{2}}{2mkT}} dp_{x}}.$$
(1.73)

Используя интеграл Пуассона

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}, \qquad (1.74)$$

получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x = \sqrt{2\pi mkT}.$$
(1.75)

Плотность распределения, представляющую собой число частиц на элемент интервала импульса,

$$f_{p_{x}} = N_{p_{x}}/d\,p_{x} \tag{1.76}$$

можно определить следующим образом:

$$f_{p_{x}} = N \frac{e^{-\frac{p_{x}^{2}}{2mkT}}}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$
(1.77)

Зависимость плотности распределения частиц по составляющей импульса показана на рис. 1.5. Из рисунка видно, что с увеличением значения импульса число частиц, имеющих этот импульс, убы-



 $f_{p} = f_{p max}$ $f_{p max}$ $f_{p max2}$ $f_{p max2}$

Рис. 1.5. График плотности распределения частиц по составляющей импульса

Рис. 1.6. Распределение Максвелла — Больцмана при температурах T₁ и T₂

вает. Наибольшее значение плотность распределения имеет при $p_x=0$, что указывает на неупорядоченность теплового движения частиц.

Распределение по всем трем составляющим импульса *р* согласно (1.68)

$$dN_{p_{x},p_{y},p_{z}} = N \frac{e^{-\frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}}{2mkT}} dp_{x}dp_{y}dp_{z}}{\int \int e^{-\frac{p_{x}^{2} + p_{y}^{2} + p_{z}^{2}}{2mkT}} dp_{x}dp_{y}dp_{z}} = N \frac{e^{-\frac{p^{2}}{2mkT}} dp_{x}dp_{y}dp_{z}}{(\sqrt{2\pi mkT})^{3}}.$$
(1.78)

Объем импульсного пространства, заключенного между сферами радиусами p и p+dp, равен разности объемов сфер:

$$\frac{4}{3}\pi[(p+dp)^3-p^3]=4\pi p^2 dp.$$

Для плотности распределения частиц по импульсам движения

$$f_p = \frac{N_p}{dp} = N \frac{e^{\frac{p}{2mkT}} 4\pi p^2}{(\sqrt{2\pi mkT})^3}.$$
 (1.79)

-12

Распределение, описываемое (1.77) или (1.79), называют распределением Максвелла — Больцмана (рис. 1.6). Кривые распределения имеют максимум при значениях импульсов p_{x_1} и p_{x_2} , определяемых из условия

$$df_p/dp = 0.$$
 (1.80)

При этом значение импульса, соответствующее максимуму,

$$p_{\mathbf{x}_{\max}} = \sqrt{2\pi m k T} \,. \tag{1.81}$$

Из рис. 1.6 и выражений (1.79), (1.81) следует, что при заданных свойствах частиц значение импульса $p_{x_{max}}$ растет с повышением температуры, а значение максимальной плотности распределения $f_{p_{max}}$ уменьшается, т. е. частицы распределяются в импульсном пространстве равномернее. Концентрация частиц при значениях импульса, взятых в интервале dp, определяется площадью, равной $f_p dp$ (заштрихованная область на рис. 1.6).

Распределение частиц по энергиям можно получить, подставив в (1.79) значение импульса, выраженное через энергию и массу, т. е. $p^2 = 2Em$:

$$f_E = \frac{N_E}{dE} = \frac{2N}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{kT}} E^{1/2}.$$
 (1.82)

Число частиц в системе, обладающих энергией больше заданной E_0 , найдем, интегрируя (1.82) в пределах от E_0 до ∞ :

$$N_{E>E_0} = \frac{2N}{\pi^{1/2} (kT)^{3/2}} \int_{E_0}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} E^{1/2} dE.$$
 (1.83)

При $E_0 \gg kT$, пренебрегая непостоянством $E^{1/2}$, определям приближенное выражение для $N_{E>E_0}$:

$$N_{E>E_0} = \frac{2NE^{1/2}}{\sqrt{\pi kT}} e^{\frac{E_0}{kT}}.$$
 (1.84)

$$\begin{array}{l}
\Pi \Lambda \Pi \quad \frac{2E^{1/2}}{\sqrt{\pi kT}} = A \\
\frac{N_{E>E_{\circ}}}{N} = A e^{-\frac{E_{\circ}}{kT}}.
\end{array}$$
(1.85)

Это выражение показывает, что относительное число частиц (атомов или молекул), имеющих определенную кинетическую энергию E, равную $0.5mv^2$, пропорционально $\exp[-mv^2/(2kT)]$.

На рис. 1.7 показан график функции плотности распределения частиц по энергиям. Поскольку предэкспонента изменяется мало, значение $N_{E>E_0}$ определяется главным образом значением экспоненты, т. е. заштрихованной площадью.

Анализ плотности распределения частиц по координатам, импульсу и энергии показывает, что свойства системы, которые зависят от этих распределений, во многих случаях описываются уравнениями, аналогичными (1.85). Например, использование уравнения (1.85) при исследовании процессов испарения, эмиссии, плавления, зарождения новой фазы и других дает наглядное представление о значении закона Максвелла — Больцмана для анализа технологических процессов. что будет показано далее.



Рис. 1.7. График плотности распределения частиц по энергиям

Функция распределения скоростей движения частиц может быть получена из выражения (1.79) при p = mv:

$$f_{v} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^{2}}{2kT}} v^{2}, \qquad (1.86)$$

где *v* — скорость движения частиц.

Для описания макроскопического состояния системы используют не функции распределения, а средние значения импульса, координаты, скорости или энергии частиц. Средние значения этих величин получают из соответствующих уравнений теории вероятностей. Так, среднее значение случайной величины x (при известном значения)

$$\overline{\boldsymbol{x}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{x} dP = \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{x} f(\boldsymbol{x}) d\boldsymbol{x}.$$
(1.87)

Математическое ожидание второго порядка случайной величины

$$\bar{x}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) \, dx. \tag{1.88}$$

Учитывая (1.87), определим среднее значение скорости и энергии частиц, подчиняющихся распределению Максвелла — Больцмана. Среднее значение скорости движения N частиц

$$\overline{\boldsymbol{v}} = \frac{1}{N} \int_{0}^{\infty} \boldsymbol{v} f(\boldsymbol{v}) \, d\boldsymbol{v}. \tag{1.89}$$

Согласно (1.86)

$$\tilde{\boldsymbol{v}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{m\boldsymbol{v}^{*}}{2kT}} \boldsymbol{v}^{3} d\boldsymbol{v}.$$
(1.90)

В этом выражении интеграл является табличным. Его значение равно $2(kT/m)^2$, поэтому

$$\overline{\boldsymbol{v}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \,. \tag{1.91}$$

Среднее значение скорости в данном направлении

$$\overline{v_x} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \,. \tag{1.92}$$

На основании (1.86) и (1.88) квадрат среднеквадратичного значения скорости движения частиц

$$\boldsymbol{v}_{\rm KB}^2 = \frac{1}{N} \int_0^\infty v^2 f(v) \, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv. \tag{1.93}$$

Интеграл в уравнении (1.93) является табличным и равен $\frac{3}{8} \pi^{1/2} \left(\frac{2 kT}{m}\right)^{5/2}$. Следовательно, $v^2_{\kappa B} = 3kT/m$. Тогда среднеквадратичное значение скорости частиц

$$v_{\rm KB} = (3kT/m)^{1/2} . \tag{1.94}$$

Сравнив (1.91) и (1.94), получим $v_{\rm KB} = \left(\frac{3}{8}\pi\right)^{1/2} \overline{v} \approx 1,085\overline{v}$. Среднее значение кинетической энергии частиц

$$\overline{E} = m v_{\rm KB}^2 / 2 = m 3kT / (2m) = 1,5kT.$$
(1.95)

Среднее значение кинетической энергии, приходящееся на одну степень свободы (на одно из трех направлений),

$$\overline{E}_{x} = \frac{mv_{\text{KB}x}^{2}}{2} = \frac{m}{2} \frac{kT}{m} = \frac{1}{2} kT, \qquad (1.96)$$

где $v_{\kappa_{B_x}}^2 = v_{\kappa_{B}}^2/3$, поскольку скорости частиц изотропно распределены в пространстве.

Приведенные соотношения справедливы для невырожденного газа. Рассмотрим функции распределения для квантовых систем,

41
١

состоящих из вырожденных частиц, т. е. подчиняющихся соотношениям (1.61) и (1.62).

Частицы фермионы (электроны, протоны, нейтроны и др.), описываемые антисимметричными волновыми функциями, подчиняются принципу запрета Паули. Термодинамическая вероятность систем, состоящих из фермионов, описывается распределением Ферми — Дирака:

$$W = \prod_{i} \frac{q_{i}!}{N_{i}! (q_{i} - 1)!}, \qquad (1.97)$$

где q_i, N_i — число ячеек и частиц в *i*-й области фазового пространства.

Функция распределения Ферми — Дирака

$$f_{\Phi,\Pi}(E) = \frac{1}{\frac{E_i}{e^{kT} + 1}};$$
(1.98)
$$N_i = N \frac{1}{\frac{E_i}{e^{kT} + 1}}.$$
(1.99)

Частицы бозоны (фотоны, фононы, мезоны), описываемые симметричными волновыми функциями, не подчиняются принципу Паули. Термодинамическая вероятность системы, состоящей из бозонов, определяется статистикой Бозе — Эйнштейна:

$$W = \prod_{i} \frac{(N_i + q_i - 1)!}{N_i! (q_i - 1)!}$$
 (1.100)

Функция распределения Бозе — Эйнштейна

$$f_{\rm E3} = \frac{1}{\frac{E_i}{e^{kT} - 1}};$$
(1.101)
$$N_i = N \frac{1}{\frac{E_i}{e^{kT} - 1}}.$$
(1.102)

Сопоставив выражения (1.65), (1.98) и (1.101), получим обобщенную формулу закона распределения частиц:

$$f = \left(e^{-\frac{\mu_i - E_i}{kT}} + b\right)^{-1},$$
 (1.103)

где μ_i — химический потенциал газа, отнесенный к одной частице; E_i — энергия частицы. При b=1 $f=f_{\Phi d}$; при b=0 $f=f_{MB}$; при b=-1 $f=f_{5}$. Из приведенных соотношений следует, что различие между тремя видами распределения частиц определяется тем, насколько близко значение $e^{-\frac{\mu_l - E_l}{kT}}$ к единице. Если

$$e^{-\frac{\mu_i - E_i}{kT}} \gg 1, \qquad (1.104)$$

то при любых значениях E_i значением b=1 (—1) в скобках уравнения (1.103) можно пренебречь. Таким образом, неравенство (1.104) является условием применимости классической статистики Максвелла — Больцмана к изучаемым явлениям.

Связь между химическим потенциалом газа (в том числе газа, состоящего из элементарных частиц), характеристиками частиц и термодинамическими параметрами осуществляется с помощью следующего выражения:

$$N = e^{\frac{\mu_i}{kT}} g_0 \frac{4\pi mV}{h^3} (2m)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\frac{E_i}{kT}} E_i^{1/2} dE = e^{\frac{\mu_i}{kT}} g_0 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3}.$$
 (1.105)

Отсюда

$$e^{-\frac{\mu_i}{kT}} = g_0 - \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \frac{V}{N}, \qquad (1.106)$$

где $g_0 = 2s + 1$ — фактор, учитывающий число степеней свободы частицы; *s*, *m*, *V* — спин, масса и объем частицы.

Условие (1.104) с учетом (1.106) можно записать в виде

$$g_0 \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} \quad \frac{V}{N} \gg 1.$$
 (1.107)

Для численных оценок в формуле (1.107) заменяют mkT на MRT, V/N на RT/p. После подстановки соответствующих значений g_0 , π и h получают

$$\mathbf{e}^{-\frac{\mu}{kT}} = 0,26 - \frac{M^{3/2}T^{5/2}}{p} , \qquad (1.108)$$

где М — молярная масса газа, кг/моль; р — давление, Па.

Поскольку g_0 невелико для любых частиц, то его влиянием можно пренебречь. Масса частиц может меняться в широких пределах (так, масса протона в 1840 раз больше массы электрона). При больших массах частиц достаточно использовать классическую статистику. Расчеты показывают, что для частиц с массой протона (и больше) неравенство (1.107) выполняется для большинства представляющих практический интерес значений температур и давлений. Таким образом, для оценки большинства физических явлений, связанных с процессами, протекающими в рабочих телах (технологических объектах производства), можно пользоваться классической статистикой Максвелла — Больцмана.

Технологические процессы, которые рассмотрены в данной книге, достаточно сложны. Приведенные уравнения статистической физики не могут дать их точного описания. Они позволяют лишь понять и приближенно оценить механизм процессов, анализ которых с позиций статистической физики хотя и неточен в деталях, однако верен в общих чертах.

§ 1.6. Флуктуации параметров термодинамической системы

Из распределения Максвелла — Больцмана вытекает одно следствие, важное для анализа исследуемых систем. Оно заключается в том, что при заданных значениях параметров состояния в системе всегда имеются частицы, энергии которых отличаются от средних (наивероятнейших) значений. Отклонение параметров частиц или других элементов системы от среднестатистического значения называют флуктуациями параметров.

Существование флуктуаций термодинамических величин является следствием их статистической природы. Возникновение флуктуаций означает переход системы из более вероятного состояния в менее вероятное. Такой процесс в изолированной системе связан с уменьшением энтропии и, следовательно, противоречит второму закону термодинамики в его макроскопической трактовке. Таким образом, флуктуации определяют границы применимости второго закона термодинамики.

Теория флуктуаций позволяет понять многие физические (физико-технологические) явления. Флуктуации в системе происходят непрерывно и имеют определенные физические последствия. Число частиц с параметрами, отличными от их среднестатистических значений, уменьшается с увеличением их отклонений. Флуктуации приобретают особую важность при интерпретации микроскопических свойств системы.

В любой системе возникают флуктуации как кинетической и потенциальной энергий частиц, так и распределения частиц в пространстве. Флуктуации кинетической энергии условно относят к динамическим, а флуктуации потенциальной энергии и концентрации частиц — к статическим искажениям.

Флуктуации параметров системы во времени различны, несмотря на их постоянное среднее значение. Отклонение параметра в определенный момент времени будет скомпенсировано противоположными отклонениями его в другие моменты, хотя эти отклонения и неравнозначны. Например, изменение давления во времени для равновесной системы (рис. 1.8)

 $\sum \Delta p = 0$

(1.109)

Количественной мерой флуктуаций параметров системы служит среднеквадратичная флуктуация $(\Delta \overline{\Phi})^2$, равная среднему значению суммы квадратов разностей $\Phi_i - \overline{\Phi_i}$

$$(\Delta \overline{\phi})^2 = \frac{\sum_{l=1}^{n} (\overline{\phi} - \phi_l)^2}{n} = \frac{(\overline{\phi} - \phi_1)^2 + (\overline{\phi} - \phi_2)^2 + \dots + (\overline{\phi} - \phi_n)^2}{n}, \quad (1.110)$$

где Φ_i — истинное значение параметра; $\bar{\Phi}$ — среднее значение параметра; n — число рассматриваемых значений параметра. Квадратичная флуктуация всегда однозначна и положительна. Величину $V(\overline{\Delta \Phi})^2$ называют абсолютной, а $V(\overline{\Delta \Phi})^2/\overline{\Phi}$ — относительной флуктуациями.



Рис. 1.8. Изменение давления во времени для равновесной системы:

 p_{cp} — среднее значение давления; Δp — случайное отклонение давления от среднего значения

Поскольку в термодинамической системе потенциальная и кинетическая энергии непрерывно взаимодействуют и превращаются одна в другую, с их флуктуациями происходит то же самое. Динамические искажения приводят то к появлению, то к исчезновению статических искажений. Аналогично статические искажения приводят к изменению характера движения частиц, что обусловливает как появление, так и исчезновение динамических искажений.

Флуктуации параметров играют существенную роль во многих технологических процессах и физических явлениях. Например, распределение дефектов структуры пленок по объему физически закономерно, если рассматривать это явление как «замораживание» флуктуаций, даже если отвлечься от многих других причин возникновения дефектов.

Для малых систем (с малым числом атомов), к которым можно отнести тонкие пленки различных материалов, относительные флуктуации параметров могут быть большими. Поэтому определение или задание средних значений параметров в таких системах хотя и необходимо, но недостаточно для надежной реализации заданных свойств. Следует подчеркнуть это обстоятельство потому, что недостаточная надежность может быть связана с проявлением флуктуаций того или иного параметра (характеристики) в данной микросистеме (элементе РЭА или ИМС).

§ 1.7. Расчет скорости испарения вещества

Приведем приблизительный расчет скорости испарения алюминия с использованием описанных ранее соотношений.

Тепловое движение атомов в системе сводится в основном к колебаниям малой амплитуды, которые совершаются около некоторого среднего (равновесного) положения. Если энергия некоторых атомов, расположенных на поверхности твердого или жидкого тела, достигнет значения, превышающего значение энергии атомной связи, то такие атомы оторвутся от поверхности и перейдут в паровую фазу.

Число испарившихся атомов согласно (1.72)

 $N_{\rm HCII} = N \exp\left[-\Delta E_{\rm HCII}/(RT_{\rm HCII})\right],$

где N — число атомов на единице площади поверхности испаряемого вещества; $\Delta E_{\rm исп}$ — энергия испарения одного моля вещества.

Число атомов $N = N_v a$, где $N_v = \rho/m$ — концентрация атомов в молярном объеме; $a = 4 \cdot 10^{-8}$ см — постоянная решетки (межатомное расстояние); $\rho = 2,7$ г/см³ — плотность алюминия; $m = M/N_A$ — масса одного атома алюминия; M = 27 г/моль — молярная масса алюминия; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Тогда

$$N = \frac{2,7\cdot 6,02\cdot 10^{23}}{27} 4\cdot 10^{-8} \approx 2,4\cdot 10^{15} 1/c M^2.$$

Энергия испарения одного моля вещества на основании законов Бойля — Мариотта и Гей — Люссака по (1.10) $\Delta E_{\texttt{исn}} = \Delta Q_{\texttt{иcn}} = RT_{\texttt{иcn}}$, где $\Delta Q_{\texttt{иcn}} = 270\,000\,$ Дж/моль — теплота испарения алюминия; $R = 8,314\,$ Дж/(К моль) — универсальная газовая постоянная; $T_{\texttt{исn}} = 1100\,$ К — температура испарения алюминия. Подставив в полученное выражение численные значения величин, найдем $\Delta E_{\texttt{псn}} = 270\,000 - 8,314\cdot1100 \approx 261\,000\,$ Дж/моль. Тогда $N_{\texttt{исn}} = 2,4\cdot10^{15}\,$ ехр $\times \times [-261\,000/(8,314\cdot1100)] \approx 900\,$ см⁻².

Таким образом, при $T_{исn}$ =1100 К с одного квадратного сантиметра жидкого алюминия испаряется примерно 1000 атомов за время одного колебания атома на поверхности металла, равное 1/v, где v — частота колебаний.

Вычислим среднеквадратичную скорость вылетающих в паровую фазу атомов. Среднеквадратичную скорость атомов можно найти из соотношения (1.96). Откуда



Часто для определения энергетических и кинетических характеристик процесса испарения важно знать скорость полета испарившихся атомов. Число атомов, испарившихся за одну секунду (скорость испарения),

$$N_{\rm MCU_c} = N_{\rm MCU} \ \nu = 9 \cdot 10^{2} \cdot 10^{13} \approx 10^{16} \ \rm cm^{-2} \cdot \rm c^{-1}$$
.

Следовательно, приблизительно два атомных слоя при T=1100 K за 1 с превращается в пар при испарении алюминия с чистой поверхности. Согласно уравнению Герца — Кнудсена скорость испарения

$$N_{\rm HCII_C} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$
,

где p — давление насыщенных паров алюминия; $k = 1,4 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. При $T_{ncn} = 1100$ К $p = 5,42 \cdot 10^{-3}$ Па. Таким образом,

$$N_{\mathrm{HC}_{\mathrm{F}_{\mathbf{C}}}} = \frac{5,42 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{2 \cdot 3,14 \frac{27 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} 1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 1100}} \approx 8,3 \cdot 10^{15} 1/(\mathrm{c} \cdot \mathrm{cM}^2).$$

В первом случас скорость испарения получилась несколько больше, так как поверхность металла предполагалась идеальной, в то время как она может иметь дефекты в виде примесей, что учитывается средним (экспериментальным) значением давления *p* насыщенного пара при температуре *T*.

Глава 2

Принципы кинетического описания и анализа технологических процессов

§ 2.1. Основные понятия термодинамики необратимых процессов

Термодинамические закономерности, рассмотренные ранее (см. гл. 1), относятся только к равновесным и квазиравновесным (в которых скорости протекания процессов бесконечно малы) системам. Поэтому состояние системы в таких условиях одинаково во всем ее объеме. Большинство реальных процессов, используемых в технологии РЭА, не удовлетворяют этим условиям и, следовательно, равновесные системы (процессы) могут рассматриваться лишь как предельный случай их существования. Очевидна практическая необходимость исследования явлений во времени, т. е. кинетики перехода из одного равновесного состояния в другое, пути и механизма этого перехода. Для кинетического анализа важно выявить такие характеристики процесса, как скорость, стадии, механизм.

Процесс самопроизвольного перехода возбужденной системы в равновесное состояние называют *релаксацией*, а время и скорость этого перехода — временем и скоростью релаксации. Если П — параметр, изменяющийся в рассматриваемой системе, а τ_p — время релаксации, то скорость релаксации

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}} = \Delta \Pi / \tau_{\mathrm{p}}.$$

. ____

(2.1)

На рис. 2.1 показана кинетическая зависимость перехода системы от состояния с параметром Π_1 в новое равновесное (или квази равновесное) состояние с параметром Π_2 . Времена перехода (релаксации) в новое состояние равновесия могут быть различными

 $(\tau_{p1}, \tau_{p2}, \tau_{pi})$ в зависимости от условий (факторов), влияющих на систему (данный параметр Π).

Время релаксации зависит от характера и состояния системы. Например, если равновесное состояние в газах наступает очень быстро вследствие выравнивания давления за счет соударения молекул при неупорядоченном движении, то выравнивание копцентраций примесей в твердом теле за счет диффузионных процессов происходит за часы, дни и даже столетия в зависимости от температуры системы.

Возможны такие состояния системы, когда она относительно одних параметров может рассматриваться как равновесная, а относительно других — как неравновесная (например, относительно температуры система будет равновесной, а относительно концентрации — нет).

Объекты производства в технологии РЭА, как правило, — твердые тела, а обрабатывающие среды газообразные, жидкие или твердые.



Рис. 2.1. График изменения параметра Π во времени τ_p

Термодинамические процессы в этих средах в большинстве случаев носят непрерывный характер, а периоды релаксации могут быть значительными. Прежде всего это относится к энергетическому и физико-химическому воздействиям (термической, лучевой, химической обработкам и т. п.).

При рассмотрении физико-химических процессов, используемых в технологии РЭА, часто анализируются процессы переноса количества движения при вязком течении жидкости (газа), теплоты, вещества, электрического заряда и др. Эти процессы подчиняются соответствующим законам:

Ньютона

$$P = \eta_{\rm B} \frac{\partial v}{\partial x}, \qquad (2.2)$$

Фурье (первый закон)

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \qquad (2.3)$$

Фика

$$j_{A} = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (2.4)$$

Ома

$$j_e = - \tau \frac{\partial U}{\partial x}, \qquad (2.5)$$

где *P*, *q*, *j_a*, *j_e* — плотности потоков импульса, теплоты, компонента, электрического заряда; η_в, λ, *D*, σ — коэффициенты динамической вязкости, теплопроводности, диффузии, электропроводности; v, T, С, U — скорость сдвига слоев жидкости (газа), температура среды, концентрация частиц, электрическое напряжение.

В общем случае уравнения (2.2) — (2.5) могут быть записаны в виде

 $j = B \operatorname{grad} \Pi$,

где *і* — плотность потока параметра; В — коэффициент пропорциональности; П — параметр.

Идентичность уравнений, связывающих различные параметры системы в необратимых процессах, указывает на существование единого закона, характеризующего перенос вещества и свойств в системе. Выведем этот закон.

Для наглядности и простоты рассуждений рассмотрим в качестве рабочего тела идеальный газ, подчеркнув при этом, что полу-ченные результаты можно отнести к любому рабочему телу*. Для анализа переноса свойства П вдоль оси x выберем единичную пло-щадку yz, нормальную к оси x. В результате хаотического теплового движения частицы пересекают эту площадку в прямом и обратном направлениях. Если частицы имеют различную энергию, то их результирующий поток, пересекая площадку уг, выравнивает распределение энергии по обе стороны от площадки. Энергия, пере-носимая частицей через площадку, определяется энергией последнего соударения с соседней частицей. Обозначим длину свободного пробега и скорость частицы через l и v, составляющие скорости через v_x , v_y , v_z , а концентрацию частиц через C.

Плотность потока частиц через единичную площадку в направлении оси х

(2.6)

 $j_x = v_x C$.

Поток этих частиц в направлении оси х перенесет параметр

$$\Pi_x = \Pi \left(x - l \frac{v_x}{v} \right), \tag{2.7}$$

где v_x/v — косинус угла между вектором скорости и осью x. Изменение параметра П на длине l незначительно. Разложив функцию П в ряд Тейлора и ограничась первыми двумя членами, получим

$$\Pi\left(x-l\frac{v_x}{v}\right)=\Pi\left(x\right)-\frac{lv_x}{v}\frac{d\Pi\left(x\right)}{dx}.$$
(2.8)

* В гл. 6 рассматривается аналогичный пример для твердого тела.

Поток J_{Π_x} параметра Π , переносимый частицами в направленип оси x за единицу времени,

$$j_{\Pi_x} = j_x \Pi_x. \tag{2.9}$$

Общий поток $J_{\Pi_{x,y,z}}$ параметра Π , переносимый частицами, имеющими различную скорость, через единичную площадку в рассматриваемом фазовом пространстве,

$$J_{\Pi_{x,y,z}} = \sum_{i=x,y,z} J_{i} \Pi_{i}.$$
 (2.10)

Подставив (2.6) и (2.8) в (2.9), найдем

•

$$\boldsymbol{j}_{\Pi_{\boldsymbol{x}}} = \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}} C \left[\Pi \left(\boldsymbol{x} \right) - \frac{l \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}}}{\boldsymbol{v}} \frac{d \Pi \left(\boldsymbol{x} \right)}{d \boldsymbol{x}} \right];$$

$$\boldsymbol{j}_{\Pi_{\boldsymbol{x}}} = \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}} C \Pi \left(\boldsymbol{x} \right) - \frac{l}{\boldsymbol{v}} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}}^{2} C \frac{d \Pi \left(\boldsymbol{x} \right)}{d \boldsymbol{v}}.$$
 (2.11)

Первый член в правой части уравнения (2.11) равен нулю, поскольку положительные и отрицательные значения v_x равновероятны. Второй член вычислим с учетом того, что $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$; $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$. Следовательно, $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$. Гогда

$$\bar{v}_x^2 C = \frac{1}{3} \bar{v}^2 C.$$
(2.12)

Подставив (2.12) в (2.11), определим

$$j_{\Pi_{x}} = -\frac{1}{3} \, l\bar{v}C \, \frac{d\Pi(x)}{dx}. \tag{2.13}$$

Полученное выражение справедливо для любой оси фазового пространства $(j_{II_x} = j_{II_y} = j_{II_z})$ и является обобщенным уравнением переноса параметра, осуществляемого за счет теплового движения частиц термодинамической системы.

Применительно к реальным процессам уравнение (2.13) примет следующий вид.

Перенос количества движения (П=mv) вдоль оси х

$$j_{(mv)_{x}} = -\frac{1}{3} l \bar{v} C m \, \frac{dv}{dx}, \qquad (2.14)$$

где v — макроскопическая (реальная) скорость массы m.

Единичная площадка, пропускающая вдоль оси *x* такое количество движения, сама придет в движение. Чтобы этого не происходило (согласно закону Ньютона), необходимо приложить силу

$$F = -j_{(mv)_x} = \frac{1}{3} l\bar{v}Cm \ \frac{dv}{dx}.$$
 (2.15)

Коэффициент пропорциональности между силой *F*, действующей на единичную площадку, и градиентом скорости (коэффициент динамической вязкости) согласно (2.2) н (2.15)

$$\gamma_{,\mathbf{B}} = \frac{1}{3} l \bar{v} C m.$$
 (2.16)

С учетом того, что $mC = \rho_m$, где $\rho_m - плотность$ вещества, выражение (2.16) примет вид

$$\eta_{\mathbf{B}} = \frac{1}{3} \rho_m \bar{v} l. \tag{2.17}$$

Перенос теплоты ($\Pi = Q$, где \overline{Q} — средняя тепловая энергия частиц) вдоль оси x

$$q = j_{\overline{Q}_x} = -\frac{1}{3} l \bar{v} C \frac{d \overline{Q}}{d x}.$$
(2.18)

Перепишем (2.18) в виде

$$f_{\bar{Q}_x} = -\frac{1}{3} l \bar{v} C \frac{d \bar{Q}}{dT} \frac{d T}{dx}.$$

Так как $d\bar{Q}/dT = C_m/N_A$, где C_m — молярная теплоемкость, то

$$j_{\overline{Q}_x} = -\frac{1}{3} l \overline{\nu} C \frac{C_m}{N_A} \frac{dT}{dx}.$$
(2.19)

Коэффициент пропорциональности (коэффициент теплопроводности) между плотностью теплового потока и градиентом температуры с учетом (2.3) и (2.19)

$$\lambda = \frac{1}{3} l\bar{v}C \frac{C_m}{N_A}.$$
(2.20)

Длину свободного пробега *l* можно выразить через среднюю скорость \bar{v} и число соударений *n* частиц в единицу времени:

$$l = \bar{v}/n$$
,

где $n = \pi d^2 \bar{v} C$; d — сумма радиусов сталкивающихся частиц. Тогда

$$l = 1/(\pi d^2 C).$$
 (2.21)

Число соударений п имеет вид

$$n = 8 \left(\pi k T / m \right)^{1/2} d^2 C.$$
(2.22)

Приведем значения l в зависимости от давления газа в системе:

Давление, Па Длина свободного	133 000	13,3	1,33	0,133	0,0133	0,00133	0,000133
пробега частицы,	55,10-7	0.055	0.55	5 5	55	550	5500
0	00.10	0,000	0,00	0,0	00	000	5500

В результате деления (2.20) на (2.17) при $C_p = C_m/(mN_A)$ получим

 $\lambda = \eta_{\bullet} C_{\rho_{\bullet}}$

где С_р — удельная теплоемкость.

Приведем выражения для остальных законов, описываемых уравнениями (2.4) и (2.5).

Перенос концентрации (П=С) при диффузии (первый закон Фика)

$$\mathbf{j}_{C_x} = -\frac{d\bar{\mathbf{v}}}{3} \frac{dC}{dx}.$$
(2.24)

Коэффициент пропорциональности (коэффициент диффузии D) между плотностью диффузионного потока частиц и градиентом их концентрации

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{l} \, \boldsymbol{\bar{v}} / \boldsymbol{3}. \tag{2.25}$$

Перенос электрического заряда (П=U)

$$\mathbf{j}_{U_x} = \mathbf{j}_e = -\frac{l \bar{v}_e C_e}{3} \frac{dU}{dx}, \qquad (2.26)$$

где j_e — плотность тока; \bar{v}_e — средняя скорость движения электронов; C_e — концентрация электронов в системе.

Коэффициент пропорциональности (коэффициент электропроводности) между плотностью тока и градиентом напряжения

$$\mathbf{s} = l \, \tilde{\mathbf{v}}_{e} C_{e} / 3. \tag{2.27}$$

Приведенные уравнения переноса параметров состояния системы можно получить и термодинамическим путем, считая, что движущей силой процесса переноса в общем случае является градиент свободной энергии в системе (см. гл. 1). Приращение свободной энергии G в неоднородной системе

$$\mathcal{A}G = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial G}{\partial \Pi_{i}}\right)_{\Pi_{1},\Pi_{2},\dots,\Pi_{k}} d\Pi_{i}.$$
(2.28)

При наложении двух или нескольких необратимых процессов они взаимодействуют между собой. Этот процесс можно описать линейными уравнениями, устанавливающими зависимость между потоками и характером распределения вещества и энергии. Например, при наложении процесса диффузии и движения заряженных частиц возникает электродиффузия. В этом случае плотность потока вещества

$$\mathbf{j}_{9} = -\mathbf{D} \operatorname{grad} \mathbf{C} - \sigma \operatorname{grad} \mathbf{U}. \tag{2.23}$$

(2.23)

При наложении процессов диффузии и теплопроводности происходит *термодиффузия*. При этом плотность потока вещества $J_{\tau} = -D$ grad $C - \lambda$ grad T. (2.30)

Таким образом, в сложной системе, описываемой несколькими параметрами, поток свойства (вещества) определяется неравномерностью распределения всех взаимодействующих параметров.

Проанализировав (2.2) — (2.5), можно сформулировать закономерности протекания термодинамически необратимых процессов. Для этого в качестве примера рассмотрим необратимый процесс распространения теплоты, сопровождающийся самопроизвольным ростом энтропии. Такой процесс выравнивает связанную энергию системы, равную произведению энтропии на температуру. Определим скорость изменения связанной энергии (кинетической характеристики рассматриваемого процесса), равную произведению температуры на скорость изменения энтропии в единице объема системы.

Изменение энтропии системы в случае, когда тело с температурой $T + \Delta T$ отдает, а тело с температурой T поглощает теплоту Q, $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -Q/T + Q/(T + \Delta T).$ (2.31)

При небольших значениях ΔT , когда возмущение системы сравнительно невелико,

(2.32)

$$\Delta S = -Q\Delta T/T^2.$$

Скорость изменения энтропии в объеме V при заданных значениях T и ΔT

$$\frac{dS}{d\tau} = -\frac{d}{d\tau} \left(\frac{Q\Delta T}{T^2} \right) = -\frac{\Delta T}{T^2} \frac{dQ}{d\tau}, \qquad (2.33)$$

а скорость изменения энтропии

$$w = \frac{1}{V} \frac{dS}{d\tau} = \frac{1}{S_{\mu}\Delta x} \frac{dS}{d\tau} = \frac{\Delta T}{\Delta x} \frac{1}{S_{\mu}} \frac{dQ}{d\tau} \frac{1}{T^2}.$$
 (2.34)

Принимая во внимание, что $\frac{1}{S_{\pi}} \frac{dQ}{d\tau} = f_Q$ — плотность теплового

потока, а
$$\lim \frac{dT}{\Delta x} = \frac{dT}{dx}$$
, получим
 $w = -\frac{j_0}{T^2} \frac{dT}{dx}$. (2.35)

Тогда скорость изменения связанной энергии

$$Tw = \frac{J_Q}{T} \frac{dT}{dx}.$$
(2.36)

Используя аналогию с механическими процессами, т. е. считая, что изменение энергии равно произведению силы на плотность по-

тока, введем понятие «тепловой силы» χ_i , вызывающей выравнивание температуры термодинамической системы:

$$\chi_l = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} T.$$
 (2.37)

Обобщив (2.36) и (2.37), для любого процесса движения потоков энергии, вещества и свойств определим

$$Tw = \sum_{i=1}^{n} j_{i}\chi_{i}, \qquad (2.38)$$

где *j_i* — плотность потока в элементарном процессе, ед. количества вещества (параметра)

ед. площади ед. времени

Силу (причину) χ_i , вызывающую данный элементарный процесси и пропорциональную градиенту параметра состояния, называют обобщенной.

Выражение (2.38) является основным обобщенным уравнением термодинамики необратимых процессов. Законы (2.2)—(2.5) характеризуют движение термодинамической системы к равновесию, которое достигается уменьшением свободной энергии системы за счет возрастания энтропии. При равновесии *j*_i и *x*_i равны нулю.

Таким образом, все процессы можно описать единым соотношением, устанавливающим линейную зависимость между потоками и силами (причинами), их возбуждающими.

Л. Онсагер предложил записать термодинамическое уравнение движения или переноса в необратимом процессе следующим образом:

где J_i потоки (тепловые, диффузионные и т. п.); L_{ij} — феноменологические кинетические коэффициенты Онсагера; χ_i — термодинамические силы.

Сокращенно выражение (2.39) можно записать следующим образом:

$$J_l = \sum_{j=1}^n \mathcal{L}_{lj}\chi_j, \qquad (2.40)$$

где *i*=1, 2, 3, ..., *n*.

Коэффициенты типа L_{ii} (i=j), например коэффициенты теплопроводности, диффузии, электропроводности и т. п., характеризуют элементарные процессы, коэффициенты типа L_{ij} ($i\neq j$), например

коэффициенты термодиффузии, электродиффузии, тепло- и массопередачи и т. п. - сложные, в которых потоки налагаются друг на друга.

Феноменологические коэффициенты в (2.40) подчиняются условню взаимности, т. е. $L_{ij} = L_{ji}$. При этом матрица кинетических ко-эффициентов уравнения (2.39)

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_{ij} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1j} & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2j} & \dots & L_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ L_{i1} & L_{i2} & \dots & L_{ij} & \dots & L_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & L_{nj} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix}$$

симметрична.

§ 2.2. Пространственное распределение физико-химических параметов в системе

Из приведенных ранее соотношений следует, что в общем случае результат воздействия физико-химических сил зависит от их направленности и положения рассматриваемой точки в системе. Например, градиенты концентрации и температуры являются векторными величинами, определяющими не только характер изменения свойств системы, но и направление этого изменения.

Величины, характеризующие численные значения состояния или свойств системы, образуют тензор, порядок которого зависит от числа входящих в него величин. Если свойства или параметры состояния определяются скалярными величинами, т. е. не зависят от направления, то тензор, который они составляют, считается тензором нулевого порядка. В этом случае свойства системы в рассматриваемой точке зависят от положения точки в объеме тела. Если же свойства или параметры состояния определяются векторными величинами, т. е. зависят от направления, то тензор, который они образуют, называют тензором первого порядка. Например, термодинамические силы, вызывающие перенос теплоты или массы, образуют тензор первого порядка, так как градиенты температуры и концентрации являются векторными, а температура и концентрация — скалярными величинами. Порядок тензора указывает на число факторов (величин), характеризующих пространственное распределение свойств или воздействующих на тело в данной точке. В общем случае тензор *n*-го порядка (ранга) включает в себя З^п величин. В ряде случаев это значение можно сократить, учтя ту или иную связь между рассматриваемыми величинами. При неравномерном распределении параметра по объему тела

следует оценить значения этого параметра в различных точках или

вдоль какого-либо направления по поверхности или объему тела. Часто такая необходимость возникает при анализе системы, находящейся в неравновесном состоянии. Важно знать, на каком уровне происходят те или иные изменения параметров, т. е. в макроили микросистемах.

Введем три геометрических уровня (базы). В качестве единиц базы примем единицы длины, соизмеримые с размерами изделия (от метра до долей миллиметра — первый уровень), зерном или дефектом кристалла (от нескольких микрометров до долей микрометра — второй уровень), размерами атомов (от долей микрометра до нанометра — третий или атомный уровень)*.

К неравновесным процессам, создающим распределение на первом уровне, относятся многие ТП, связанные с нагревом, перемешиванием, откачкой, пропиткой, получением крупных рисупков схем и т. п.

Распределение свойств и параметров состояния второго уровня характерно для таких ТП, как осаждение слоев из паровой, газовой и жидкой фаз, и неравновесных процессов, протекающих на границах зерен кристалла, микронеровностях поверхностей и областях, примыкающих к границам раздела фаз. Эти процессы могут анализироваться для сравнительно некрупных ансамблей частиц (сотен и тысяч). К таким процессам переноса теплоты и массы можно отнести теплопередачу, диффузию, эпитаксию, оксидирование, анодирование, растворение, сварку, пайку, клейку, нанесение покрытий и др.

Распределение температуры, тепловых и диффузионных потоков третьего уровня наблюдается, например, при бомбардировке твердых тел отдельными ионами или атомами, т. е. при возникновении пиков изменения параметров в данной точке системы. В этих случаях параметры и свойства могут существенно меняться на расстоянии 2—10 нм (20—100 Å) за периоды времени порядка 10^{-12} — 10^{-10} с. Такими процессами можно считать ионно-плазменные, ионно-лучевые и имплантационные, молекулярные и др.

Следует подчеркнуть, что отнесение распределений к тому или иному уровню в известной степени условно. Физико-химический анализ любых процессов может осуществляться на любом из указанных уровней, т. е. с учетом макро- или микросостояний либо тех и других в комплексе в зависимости от задач анализа и возможностей получения наиболее значимых результатов.

Учитывая изложенное, определим условия применимости уравнения (2.40). Согласно принципу Кюри для изотропной среды соотношение (2.40) применимо лишь при взаимодействии термодинамических сил χ_i с одинаковыми или четными порядками тензоров.

Третий уровень часто называют молекулярным.

§ 2.3. Поток как основная кинетическая характеристика системы

Для кинетической характеристики любого процесса достаточно знания четырех потоков: массы, компонента, теплоты (энтальпии) и нмпульса.

Поток массы — количество вещества, проходящее через поверхность в единицу времени. Единица потока массы — кг/ч или кг/с. При определении потока массы ее химический состав не учитывают.

Поток компонента является частным случаем потока массы. Из закона сохранения массы следует, что сумма потоков компонентов равна потоку массы. Единицы потока компонента — моль/ч или моль/с. При этом химический состав компонента принимается во внимание.

Поток теплоты (энтальпии) в инженерных расчетах является энергетической характеристикой потока и равен количеству теплоты в единицу времени при нормальных условиях (T=298 K, $p==10^4$ Па). Размерность потока теплоты Дж/с.

Поток импульса характеризует изменение импульса в единицу времени. Размерность потока импульса — кг·м/ч² или кг·м/с².

В § 2.1 был рассмотрен пример диффузионного процесса переноса потока компонента. Такой процесс в чистом виде реализуется только в твердом теле. В жидких и газообразных системах на любой диффузионный процесс накладывается, как правило, так называемый конвективный поток.

Конвективный поток образуется под действием какой-либо силы, обусловливающей перенос некоторого множества частиц (массы) из одного места системы в другое. Такое множество частиц характеризуется обобщенной плотностью Г и элементарным объемом V. Следовательно, масса элементарного объема частиц составит ГV. Элементарный конвективный поток данного множества частиц $J_{\kappa} = \frac{d (\Gamma V)}{d\tau}$. Плотность потока

$$\mathbf{j}_{\mathrm{K}} = J_{\mathrm{K}}/S_{\mathrm{ff}} = \Pi/(S_{\mathrm{ff}}\tau) = \Gamma v,$$

где S_п — площадь поверхности, через которую двигается поток; II — параметр, свойство или другая характеристика системы.

Выражение (2.41) можно рассматривать как общее уравнение для конвективного потока. Таким образом, плотность конвективного потока получают путем перемножения обобщенной плотности Г и скорости движения v.

Конвективный поток может быть как ламинарным, так и турбулентным. Из газо- и гидродинамики известно, что характер изменения движения в потоке жидкой или газообразной среды определяется скоростью потока и физическими константами вещества вязкостью и плотностью. Характеристика течения вязкой жидкости

(2.41)

(газа) — критерий подобия — была введена О. Рейнольдсом и носит его имя (число Рейнольдса):

$Re = pul_x/\eta_B$,

где ρ — плотность движущейся среды, кг/м³; υ — скорость потока, м/с; l_x — характерный линейный размер (для трубы — диаметр), м; η_в — коэффициент динамической вязкости жидкости (газа), Па·с.

При наличии турбулентности частицы потока движутся по сложнейшим траекториям и описать математически их движение практически невозможно. В инженерной практике вводят (в соответствии с экспериментом) поправки к коэффициентам переноса D, λ , $\eta_{\rm B}$. Эти поправки называют коэффициентами проводимости турбулентного потока и обозначают через $\sigma_{\rm T}$. Уравнения типа (2.6) для описания потоков примут вид:

$$j_{i} = -(D + \sigma_{\tau i}) \operatorname{grad} C_{i} = -D_{\mathfrak{s}\phi} \operatorname{grad} C_{i};$$

$$j_{Q} = -(\lambda + \sigma_{\tau Q}) \operatorname{grad} T = -\lambda_{\mathfrak{s}\phi} \operatorname{grad} T;$$

$$j_{mv} = -(\gamma_{\mathsf{B}} + \sigma_{\tau mv}) \operatorname{Grad} v = -\gamma_{\mathfrak{s}\phi} \operatorname{Grad} v,$$

$$(2.42)$$

где $D_{\mathfrak{s}\mathfrak{q}}$, $\lambda_{\mathfrak{s}\mathfrak{q}}$, $\eta_{\mathfrak{s}\mathfrak{q}}$ — эффективные (турбулентные) коэффициенты диффузии, теплопроводности, динамической вязкости. Анализировать турбулентные потоки сложно. Исследовать их при переходе от одной системы в другую позволяет теория физического моделирования, основанная на теории подобия, развитой в трудах М. В. Кирпичева, Л. Прандтля, В. Нуссельта и др.

Характеристики потока в приповерхностном слое имеют важное значение для технологии РЭА, так как большинство процессов получения пленочных (резистивных, емкостных, проводящих, транзисторных и др.) элементов и структур так или иначе связано с процессами осаждения вещества на поверхностях плат или удаления его с этих поверхностей. Следовательно, основные процессы формирования рабочих элементов РЭА протекают в большинстве случаев на поверхности или в тонком приповерхностном слое. При этом следует учитывать, что на поверхности, как правило, меняется фазовый и химический состав вещества.

Зависимости, выведенные ранее для диффузионного и конвективного потоков, справедливы только в объеме среды, так как на границе фаз функция изменения параметров (или свойств) прерывается. Достаточно обоснованная теоретическая зависимость, описывающая поток между фазами с помощью непрерывной функции, пока не найдена. Такой поток описывают эмпирическими уравнениями, связывающими его с площадью контакта фаз и градиентом параметров (или свойств) внутри их. Этот поток называют *переходящим* потоком свойства (массы), который под действием движущей силы χ_i , пропорциональной градиенту того или иного параметра состояния, переходит из одной фазы в другую, преодолевая

сопротивление межфазовой поверхности. В общем случае <i>I</i> = ε <i>S</i> _п χ _{<i>l</i>} ,	(2.43)
где ε — эмпирический коэффициент переноса. Для потока компонента	
$\boldsymbol{J}_{l} = \boldsymbol{\beta}_{l} \boldsymbol{S}_{ll} \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{C}_{l}.$	(2.44)
Для потока теплоты	
$\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{Q}} = \alpha \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{\Pi}} \Delta \boldsymbol{T}.$	(2.45)
Для потока импульса	
$\boldsymbol{J}_{\boldsymbol{m}\boldsymbol{v}}=\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{S}_{\boldsymbol{n}}\boldsymbol{\Delta}\boldsymbol{v}.$	(2.46)

Поток массы отдельно не рассматривают, так как его можно получить как сумму потоков компонентов.

Размерность коэффициентов переноса: коэффициент массоотдачи $\beta_i - M/c$; коэффициент теплоотдачи $\alpha - BT/(M^2 \cdot K)$; коэффициент переноса импульса $\gamma - BT \cdot c^2/M^4$.

На практике часто бывает необходимо выразить движущую силу процесса не через концентрации ΔC_i , а через парциальные давления Δp_i . Тогда

$$\boldsymbol{J}_{i} = \boldsymbol{\beta}_{i}^{\prime} \boldsymbol{S}_{\mathrm{H}} \boldsymbol{\Delta} \boldsymbol{p}_{i}. \tag{2.47}$$

(2.48)

При этом

$$\beta_l = \beta'_l RT$$
,

где *R* — газовая постоянная.

Л. Прандтлем было введено понятие тонкого пограничного слоя, для которого характерен гораздо больший градиент скорости переноса параметра (свойства), т. е. более быстрое ее изменение.

Если взять отношение переходящего потока к единице объема, то выражение (2.43) примет вид

$$\frac{J^{\gamma}}{V} = \varepsilon \frac{S_{\mu}}{V} \chi. \tag{2.49}$$

Отношение $S_n/V = \omega$, м⁻¹ имеет важное значение при расчетах производительности ТП, так как определяет поверхность массопередачи на единицу объема аппарата. Оно должно быть как можно большим.

Основные характеристики потока даны в табл. 2.1.

§ 2.4. Источники и стоки системы

Источники и стоки являются неотъемлемой частью системы. В любой динамической системе, кинетику процесса в которой мы исследуем, существуют источники и стоки, вносящие в систему те или иные изменения. Например, при химической реакции в потоке

Mark Theory and Theory cutsTheory rectance parametrocrisIntermediation parametrocrisIntermediation parametrocrisMore and theory parametrocrisMore and theory parametrocrisMore and the parametrocrisMore and the the parametrocrisMore and the the mark of the mark o	ם דים			Ē			Коэффициент поополниональ-
$\begin{bmatrix} \chi & \Pi & J_{k} = \Pi/\tau & \Gamma = \Pi/V & j_{k} = \Pi(S_{1}\tau) = \Gamma V; \\ j_{k} = -bd\Gamma/d\tau & J_{$	ая с	Движущая сила	Обозначенис параметра и его размерность	параметра и его размерность	параметра и ее размерность	Плотность потока и его размерность	пропорциональ- ности и его размерность
$\begin{bmatrix} \Delta p & m [\mathrm{kr}] & j_m = \rho_m v [\mathrm{kr}/(\mathrm{M}^2, \mathrm{c})]; & D_m [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{kr}/\mathrm{M}^2] & j_m = -D_m \frac{d\rho_m}{d\tau} \\ [\mathrm{Moub}] & [\mathrm{Moub}] & [\mathrm{Moub}/\mathrm{M}^3] & j_i = -D_i \frac{d\rho_m}{d\tau} \\ [\mathrm{Moub}/\mathrm{M}^3] & j_i = -D_i \frac{d\rho_m}{d\tau} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ j_i = -D_i \frac{dC_i}{d\tau} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{Moub}/\mathrm{M}^3] & j_i = -D_i \frac{dC_i}{d\tau} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] & [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \end{bmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D_i [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \\ [\mathrm{M}^2/\mathrm{c}] \end{bmatrix} \end{bmatrix}$		×	Ш	$J_{ m K}=\Pi/ au$	$\Gamma = \Pi/V$	$j_{\rm k} = \Pi (S_{\rm u} \tau) = \Gamma V;$ $j_{\rm k} = -\delta d\Gamma/d\tau$	æ
$ \begin{array}{ c c c c c } \Pi & \Delta \mu_{i} & N_{i} = m_{i}/\mu_{i} & N_{i}/\tau & C_{i} = N_{i}/V & f_{i} = C_{i}v \left[\operatorname{MONB}/(M^{2},c) \right]; & D_{i} \left[\operatorname{MONB}/(M^{2},c) \right]; \\ \left[\operatorname{MONB}/(M^{2},c) & M_{i} & M_{i} & M_{i} = -D_{i} & \frac{dC_{i}}{d\tau} \right] \\ \left[\operatorname{MONB}/(M^{2},c) & M_{i} & M_{i} & M_{i} & M_{i} = -D_{i} & \frac{dC_{i}}{d\tau} \right] \\ \left[\operatorname{MMB}/(M^{2},c) & M_{i} & M_{i}$		∇D	<i>m</i> [Kr]	<i>m</i> /τ [κr/c]	$ ho_m = m/V$ [kr/M ³]	$j_m = \rho_m v [\kappa r/(m^2.c)];$ $j_m = -D_m rac{d ho_m}{d au}$	<i>D_m</i> [M ² /c]
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1	∇h^{I}	$N_{i}=m_{i}/\mu_{i}$ [Mold by N_{i}	$N_{m{i}'/m{ au}}$	$C_i = N_i/V$ [моль/м ³]	$j_i = C_i v \left[ext{MOJE} / (extsf{M}^2 \cdot extsf{c}) ight];$ $j_i = -D_i rac{dC_i}{d au}$	D _i [m ² /c]
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	а) а	ΔT	$Q = C_p mT$ [Дж]	[باله/د] م/ ۲	$C_{\rho}T \rho_m$ [$\Lambda[\pi/m^3]$	$jq = C_p T \rho_m v \left[J[\pi/(\mathrm{M}^2 \cdot c)] \right]$ $jq = -\rho_m C_p a \frac{dT}{d\tau} = -\lambda \frac{dT}{d\tau}$	a [^{M2} /c]
		аг	<i>т</i> 0 [кг·м/c]	<i>те/</i> т [кг·м [.] c ²]	^ρ <i>m</i> υ [κr/(м².c)]	$j_{mv} = \rho_m v \times v \left[\mathrm{Kr} / (\mathrm{M} \cdot \mathrm{c}^2) \right]$ $j_{mv} = v_{\mathrm{n}} \rho_m \frac{dv}{d\tau} = - \eta_{\mathrm{n}} \frac{dv}{d\tau}$	v _B [M ² /c]

Таблица 2.1. Основные характеристики потока

температуропроводности; $v_{\text{B}} = \eta_{\text{B}}/\rho_{m}$ — кинематическая вязкость.

 $a = \lambda/(\rho_m C_p) - \kappa_0 \phi \phi$ ициент

Примечание.

компонентов могут появиться новые компоненты или исчезнуть израсходованные.

Рассмотрим элемент системы (АПЕ) в виде параллелепипеда (рис. 2.2), в котором в положительном направлении оси x течет поток. Если в плоскостях, расположенных перпендикулярно потоку на расстоянии dx, плотность потока не одинакова, то причиной этого являются источники.

Обозначим через Q количество вещества (свойства, параметра), вновь образующееся в единице объема $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$, через $S_n =$



Рис. 2.2. К объяснению понятия источника

 $=\Delta y \Delta z$ — площадь плоскости, нормальной потоку. Согласно закону сохранения энергин вышедший из элемента объема dV поток $(jS_{\pi})_{x+dx}$ должен равняться сумме двух потоков: поступившего в рассматриваемый объем $(jS_{\pi})_x$ и образовавшегося в нем QdV (в результате физико-химического процесса) в единицу времени:

$$(jS_n)_{x+dx} = (jS_n)_x + QdV.$$
 (2.50)

(2.52)

(2.54)

Полученное уравнение является уравнением баланса для объема dV. Считая

$$(JS_{\Pi})_{x+dx} - (JS_{\Pi})_{x} = d \ (JS_{\Pi}), \tag{2.51}$$

найдем

$$QdV = d(jS_{II})$$

или

$$Q = \frac{d (jS_n)}{dV}.$$
(2.53)

Из уравнения (2.53) следует, что источник характеризуется избытком потока, образующимся в единице объема. Это же уравнение, но с противоположным знаком определяет сток.

Проинтегрировав (2.51) по общему объему между плоскостями 1 и 2 (рис. 2.2), вычислим

$$(JS_n)_2 - (JS_n)_1 = QV.$$

Любой процесс (превращение), как показано ранее, может протекать с различной скоростью в зависимости от изменения параметров состояния системы. Переход системы из одного состояния в другое можно описать в виде химического (стехиометрического) уравнения

 $\mathbf{v}_A A + \mathbf{v}_B B + \dots + \mathbf{v}_N N = \mathbf{v}_0 O + \mathbf{v}_P P + \dots + \mathbf{v}_S S$

или в общем виде

$$\sum_{j=A}^{i=S} v_i^{\ i} = 0, \tag{2.55}$$

где v_i — стехиометрический коэффициент компонента i; A, B, ..., N — наименования исходных, а O, P, ..., S — конечных веществ процесса.

Большинство сложных процессов типа (2.42) можно разбить на отдельные, менее сложные, которые удобнее анализировать. Например, часто при осаждении или травлении слоев в технологии РЭА используют процессы, которые описывают реакции типа

$$A + B \underset{K_{\text{obp}}}{\overset{K_{\text{ip}}}{\longrightarrow}} D_{\text{rB}} + E_{\text{F}}, \qquad (2.56)$$

где А и В — исходные продукты; К_{пр} и К_{обр} — константы скоростей прямой и обратной реакций; D_{тв}, E_г — твердый и газообразный продукты реакции.

Важнейшей характеристикой любого процесса, используемого в технологии РЭА, является его *скорость* (например, скорости осаждения и травления пленок на платах в результате химической, фото- или электрохимической реакций, осаждения из газовой фазы и т. п.). Эту скорость целесообразно описывать количеством осажденного (растворенного) вещества j_{oci} или изменением толщины иленки h_i в единицу времени, отнесенным к единице поверхности (объема), на которой (в котором) протекает процесс:

$$\mathbf{j}_{\text{oc}\,i} = \frac{1}{\mathbf{v}_i S_{\pi}} \frac{dh_i}{d\mathbf{v}};$$

илн

$$j_{\text{oc}i} = \frac{1}{v_i V} \frac{dh_i}{d\tau}.$$
(2.57)

Уравнение (2.57) является феноменологическим определением скорости процесса без учета его механизма (в нашем случае — химической реакции). Оно позволяет производить расчет по одному компоненту, например наиболее важному продукту реакции, не принимая во внимание движение остальных веществ, участвующих в процессе.

Для простейших процессов, например испарения, уравнение (2.56) можно представить в виде $A_{\text{тв}} \rightarrow A_{\text{пар}}$, а для конденсации $A_{\text{пар}} \rightarrow A_{\text{тв}}$.

Скорости прямой и обратной реакций (2.56) можно записать следующим образом:

$$\mathbf{j}_{\mathbf{n}\mathbf{p}} = \mathcal{K}_{\mathbf{n}\mathbf{p}} C_A^m C_B^n, \tag{2.58}$$

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{obp}} = \mathcal{K}_{\mathrm{obp}} \mathcal{C}_D^m \mathcal{C}_E^n,$$

где С — концентрации компонентов, участвующих в процессе; *m*, *n* — порядки реакции. Тогда общая скорость реакции

$$\mathbf{j}_{obu} = \mathbf{j}_{np} - \mathbf{j}_{obp} = K_{np} \left(C_A^m C_B^n - K_p^{-1} C_D^m C_E^n \right),$$
(2.59)

где K_р=K_{пр}/K_{обр} — константа равновесия реакции.

Константа скорости прямой реакции K_{np} определяется, как правило, экспериментальным путем, а константа равновесия K_p рассчитывается с достаточной точностью по формуле

$$\Delta G = -RT \ln K_{\rm p}, \tag{2.69}$$

где *∆G* — свободная энергия реакции.

Если К_{пр} найти экспериментально трудно, то применяется метод последовательного пересчета уравнений кинетики до удовлетворительного совпадения зависимостей, полученных опытным путем, с теоретическими данными. Для быстрого решения задачи методами последовательных приближений требуются быстродействующие ЭВМ.

Уравнение (2.59) можно записать в общем виде:

$$j\mathbf{v}_i = -K_{i}\Pi C_i^p, \tag{2.61}$$

где показатель p = m + n + ... - суммарный порядок реакции. Он может равняться нулю, быть целым или дробным числом.

В технологии РЭА часто встречаются реакции первого порядка, для которых

(2.62)

$$jv_i = -KC_i$$
.

Уравнения скоростей реакций и их порядок приведены в табл. 2.2.

Таблица	2.2.	Уравнения	скоростей	реакций	различных	порядков
---------	------	-----------	-----------	---------	-----------	----------

Порядок реакции	Уравнение скорости реакции	Уравнение скорости реакции после интегрирования	Выраже- ние для констан- ты ско- рости	Размерность константы скорости
0	$-\frac{dC_i}{d\tau} = K$	$C_{l} - C_{0} = -K\tau;$ $C_{l}/C_{0} = 1 - K\tau/C_{0}$	$C_i \tau^{-1}$	моль•м ³ • с1

Порядок ре акции	Уравнение скорости реакции	Уравнение скорости реакции после интегрирования	Выражение для кон- станты скорости	Размерность константы скорости
1	$-\frac{dC_i}{d\tau} = KC_i$	$\ln (C_i/C_0) = -K\tau;$ $C_i/C_0 = e^{-K\tau}$	τ^{-1}	c ⁻¹
2	$-\frac{dC_i}{d\tau} = KC_i^2$	$\frac{1/C_0 - 1/C_i = -K\tau;}{C_i/C_0 = 1/(1 + K\tau C_0)}$	$C_i^{-1}\tau^{-1}$	моль-1. м ³ .с-1
n (n≠1)	$-\frac{dC_i}{d\tau} = KC_i^n$	$\begin{bmatrix} 1/(n-1) \\ -1/C_{i}^{n-1} \end{bmatrix} = -K\tau;$ $\frac{C_{i}}{C_{0}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1+(n-1)K\tau C_{0}^{n-1}} \end{bmatrix}^{\frac{1}{n-1}}$	$C_i^{1-n}\tau^{-1}$	моль ¹⁻ⁿ × × $M^{3(n-1)} \cdot c^{-1}$
1/2	$-\frac{dC_i}{d\tau} = KC_i^{1/2}$	$2(C_i^{1/2} - C_0^{1/2}) = -K\tau;$ $C_i/C_0 = \left(1 - \frac{1}{2}\frac{K\tau}{C_0^{1/2}}\right)^2$	$C_{i}^{1/2}\tau^{-1}$	моль $^{1/2} \times $ × м $^{-3/2} \cdot c^{-1}$

Продолжение табл. 2.2

Примечание. C₀ — начальная концентрация продукта; C_i — конечная (текущая) концентрация продукта.

§ 2.6. Общие кинетические уравнения элементарного процесса

Ознакомившись с характеристиками различных потоков, можно записать общие уравнения, справедливые для любого элементарного физико-химического процесса, протекающего в АПЕ. Общее уравнение должно содержать все составляющие реального потока: диффузионную, конвективную, переходящую, истоки (стоки), т. е.

Изменения в системе Конвективный поток + Диффузионный поток + Переходящий поток + Поток истока (стока).

В общем случае уравнение переноса имеет следующий вид:

$$-\frac{\partial \Gamma}{\partial \tau} = \operatorname{div} [\Gamma v]_{\text{Конвективный}} - \operatorname{div} [\delta \operatorname{grad} \Gamma]_{\text{Диффузионный}} + \underbrace{w \epsilon \Delta \Gamma}_{\text{Поток в}} + \underbrace{F}_{\text{Исток}}$$
(2.63)

Для потоков массы, компонента, энергии и импульса уравнение переноса можно записать так:

$$-\frac{\partial \rho_m}{\partial \tau} = \operatorname{div} \left[\rho_m \, \mathbf{v}\right] - \operatorname{div} \left[D_m \, \operatorname{grad} \, \rho_m\right] + w \beta_m \Delta \rho_m + F; \qquad (2.64)$$

$$-\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \operatorname{div} \left[C_i \,\mathbf{v}\right] - \operatorname{div} \left[D_i \operatorname{grad} C_i\right] + w\beta i \Delta C_i + v_i j_i; \qquad (2.65)$$

$$\frac{\partial (\rho_m C_p T)}{\partial \tau} = \operatorname{div} \left[\rho_m C_p T \mathbf{v} \right] - \operatorname{div} \left[\lambda \operatorname{grad} T \right] + w \alpha \Delta T + v_i j_i \Delta Q_p + Q; \qquad (2.66)$$

$$\frac{\partial (\rho_m v)}{\partial \tau} = \operatorname{Div} \{ \rho_m \, \mathbf{v} \times \mathbf{v} \} - \operatorname{Div} \{ \eta_{\mathsf{B}} \operatorname{Grad} v \} + w \gamma \Delta v + \operatorname{grad} p. \tag{2.67}$$

В уравнениях (2.64)—(2.67) слагаемое *F* для источника записано с положительным знаком. Однако при анализе конкретных процессов этот знак определяется уравнением баланса.

Уравнение (2.67) записано в векторной форме. Сокращение Div характеризует не только дивергенцию, но и показывает, что величины внутри фигурных скобок являются тензорами (второго порядка). Например, конвективная плотность потока импульса выражается произведением векторов $\rho_m v$ и v. Следовательно, три составляющие (по осям x, y, z) первого вектора необходимо умножить на эти же составляющие второго вектора. В результате получают 9 составляющих. Такое произведение записывается в виде

$$\rho_m \mathbf{v} \times \mathbf{v} = \begin{bmatrix} \rho_m v_x v_x & \rho_m v_y v_x & \rho_m v_z v_x \\ \rho_m v_x v_y & \rho_m v_y v_y & \rho_m v_z v_y \\ \rho_m v_x v_z & \rho_m v_y v_z & \rho_m v_z v_z \end{bmatrix}.$$
(2.68)

Аналогичным образом можно определить и второе слагаемое уравнения (2.67). Решения этого уравнения для общего (любого) случая получить практически невозможно. Этого и не требуется для большинства случаев описания кинетики физико-химических процессов, используемых в технологии РЭА. Обычно в инженерной практике достаточно найти одну или две составляющие этого уравнения. Технолог должен оценить, какие составляющие равны нулю или пренебрежимо малы.

В дальнейшем будут рассмотрены различные применения уравнения (2.63) для характеристики реальных ТП. Здесь же для конкретизации сделанных выводов приведем лишь один пример, когда достаточно воспользоваться только основным и конвективным членами уравнения.

Если ρ_m , C_p , D_m , D_i , λ и η_B — постоянные величины, то в системе нет источников и нет переходящего потока, а $\partial \Gamma / \partial \tau = 0$, т. е. система стационарна. Тогда уравнения (2.64)—(2.67) запишем так:

$$\operatorname{div}\left[\rho_{m} \mathbf{v}\right] = 0; \tag{2.69}$$

 $\operatorname{div}[C_i \mathbf{v}] - \operatorname{div}[D_i \operatorname{grad} C_i] = 0; \qquad (2.70)$

 $\operatorname{div}[\rho_m C_p T \mathbf{v}] - \operatorname{div}[\lambda \operatorname{grad} T] = 0; \qquad (2.71)$

$$\mathbf{L} \operatorname{iv} \{ \rho_m \, \mathbf{v} \times \mathbf{v} \} - \operatorname{Div} \{ \eta_{\mathbf{B}} \operatorname{Grad} \mathbf{v} \} = \mathbf{0}. \tag{2.72}$$

Полученные уравнения перепишем в виде

$$\underbrace{\Pr_{m}\left(\frac{\partial v_{x}}{\partial x} + \frac{\partial v_{y}}{\partial y} + \frac{\partial v_{z}}{\partial z}\right) = 0;}_{\text{div } \mathbf{v} = 0;}$$
(2.73)

$$v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) = 0; \qquad (2.74)$$

$$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{x}} \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}} + \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{y}} \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{y}} + \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{z}} \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{z}} - \frac{\lambda}{\rho_m C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial \boldsymbol{x}^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial \boldsymbol{y}^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial \boldsymbol{z}^2} \right) = 0; \qquad (2.75)$$

$$v_{x} \frac{\partial v_{x}}{\partial x} + v_{y} \frac{\partial v_{x}}{\partial y} + v_{z} \frac{\partial v_{x}}{\partial z} - \frac{\gamma_{\text{B}}}{\rho_{m}} \left(\frac{\partial^{2} v_{x}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{x}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{x}}{\partial z^{2}} \right) = 0;$$

$$v_{x} \frac{\partial v_{y}}{\partial x} + v_{y} \frac{\partial v_{y}}{\partial y} + v_{z} \frac{\partial v_{y}}{\partial z} - \frac{\gamma_{\text{B}}}{\rho_{m}} \left(\frac{\partial^{2} v_{y}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{y}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{y}}{\partial z^{2}} \right) = 0;$$
(2.76)

$$v_{x} \frac{\partial v_{z}}{\partial x} + v_{y} \frac{\partial v_{z}}{\partial y} + v_{z} \frac{\partial v_{z}}{\partial z} - \frac{v_{B}}{\rho_{m}} \left(\frac{\partial^{2} v_{z}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{z}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2} v_{z}}{\partial z^{2}} \right) = 0.$$

Приведем аналитическое решение уравнения (2.74), например, в случае диффузии компонента *i* в твердое тело из газовой фазы. Это уравнение часто используется в

технологии РЭА для получения заданного состава приповерхностных слоев твердого тела.

Будем считать постоянными исходный состав газового потока $C_{исх}$ и скорость конвективного потока v_0 по поперечному и продольному сечениям реакционного аппарата (для простоты выберем трубу). Диффузия компонента из газа в твердое тело схематически показана на рис. 2.3. Концентра-



Рис. 2.3. Схема диффузии компонента из потока газа в твердое тело

ция исходного компонента на границе твердого тела равна C_0 . Температура остается неизменной вдоль осей z и x. Для этих условий уравнение (2.74) превращается в простое соотношение

$$v_0 = \frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}.$$
 (2.77)

При граничных условиях: x=0 для каждого значения z, $C_i = C_0^{\text{тв}}$ и $x \neq 0$ для каждого значения z, $C_i = C_x^{\text{тв}}$ — уравнение (2.77) имеет следующее решение*:

$$\frac{C_i}{C_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_i z/v_0}}.$$

* Решение уравнения (2.77) приведено в гл. 6.

Поскольку $z/v_0 = \tau$, то

$$C_i = C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_i \tau}}\right).$$

Если в системе существует конвективный поток, заметно влияющий на ТП (например, при диффузии в жидкость компонента из газа или твердого тела), то решение уравнения (2.77) значительно усложняется и его можно выполнить только с привлечением физнческого моделирования, основанного на теории подобия.

§ 2.7. Основы физического моделирования кинетики процессов

Для стационарных процессов, анализ которых значительно проще, чем нестационарных (переходных), значение $\partial\Gamma/\partial\tau$ в уравнении (2.63) принимают равным нулю. Табл. 2.1 помогает уяснить тот факт, что размерности соответствующих членов уравнений (2.63) — (2.67) одинаковы и принадлежат к одной системе единиц. Следовательно, можно рассматривать не только отдельные составляющие этих уравнений, но и их отношения. В этом случае получают безразмерные величины, состоящие из отношений нескольких параметров, — критерии подобия, которые названы по фамилиям известных ученых, работавших в данной области науки. Каждый из критерисв подобия равен отношению двух членов уравнения потока (2.63). В табл. 2.3 приведены основные критерии подобия. В качестве АПЕ выбрана труба диаметром d.

На основании критериев, приведенных в табл. 2.3, можно получить и другие критерии, например критерий Прандтля $Pr = Pe/Re = = \eta_B C_p / \lambda = v_B / a$ или диффузионный критерий Прандтля $Pr' = Pe'/Re' = v_B / D_i$.

Равенство одноименных критериев подобия для одинаковых систем является условием их подобия в описываемых явлениях и процессах. Связи различных критериев между собой называются критериальными уравнениями, позволяющими привести дифференциальные уравнения, описывающие процесс, к уравнениям для безразмерных критериев, что дает возможность применять последние для решения конкретных инженерных задач. Такие уравнения характеризуют параметры системы, они не зависят от принятой системы единиц.

Связь между критериями подобия при описании того или иного процесса можно представить в виде степенного многочлена. Например, одно из основных уравнений гидродинамики — уравнение Навье — Стокса для импульсного потока grad $p = \eta_B Div$ (Grad v) в критериальной форме можно записать как

 $\mathbf{F}\mathbf{a} = A \operatorname{Eu}^m \operatorname{Re}^n$,

(2.78)

где А — константа; m, n — эмпирические коэффициенты.

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Критерий подобия	Механизм образования критерия	Математическое выражение
Эйлера	Сила давления	$\mathrm{Eu}=\Delta p/(\rho_m v^2)$
Рейнольдса	Конвективный поток массы Сила внутреннего трения	$\operatorname{Re} = \rho_m v d / r_{\rm B} = v d / v_{\rm B}$
Пекле	Конвективный тепловой поток	$Pe = \rho_m C_p v d/\lambda = v d/a$
	Основной тепловой поток	
Пекле диффузионный	Конвективный поток компонента	$Pe' = vd/D_i$
	Диффузионный поток компонента	
Нуссельта	Тепловой переходящий поток	$\mathrm{Nu} = \alpha d/\lambda$
,	Основной тепловой поток	
Нуссельта диффузи- онный	Переходящий поток компонента	$\mathrm{Nu}' = \beta_i d / D_{\bar{i}}$
	Диффузионный поток компонента	
Стантона	Тепловой переходящий поток	$St = u'(2 - C_{n}v)$
	Конвективный тепловой поток	
Стантона диффузи- онный	Переходящий поток компонента	$\mathrm{St}'=\beta_i/v$
	Конвективный поток компонента	
Фаннинга	Сила тяжести	$F_a = gd/v^2$
	Подъемная сила	
Дамкелера I	Поток компонента вследствие реакции	$Da_1 = (v_i j_i d)_i (\Delta C_i v)$
	Конвективный поток компонента	
Дамкелера II	Поток компонента вследствие реакции	$Da_{11} = (v_i j_i d) / (D_i \Delta C_i)$
	Диффузионный поток компонента	
Дамкелера III	Тепловой поток вследствие реакции	$Da_{111} = \frac{v_i j_i \Delta H d}{\rho_m C_n v \Delta T}$
	Конвективный тепловой поток	vmop ^v =1
Дамкелера IV	Тепловой поток вследствие реакции	$Da_{IV} = \frac{v_i j_i \Delta H d}{\lambda \Delta T}$
	Основной тепловой поток	
		l

Таблица 2.3. Основные критерии подобия

,

Если перепад давления в системе не учитывают, то можно пренебречь влиянием критерия Эйлера и записать уравнение (2.78) следующим образом: Fa=AReⁿ.

Потоки теплоты и компонента описываются соответствующими критериальными уравнениями. Для потока теплоты Nu=ARe^mPrⁿ. Для потока компонента Nu'=ARe^m(Pr')ⁿ.

В справочниках по газо- и гидродинамике приводятся численные значения константы A и коэффициентов m и n для различных тепловых и диффузионных потоков.

Критериальные уравнения позволяют связать технологические величины, характеризующие поток, с физическими константами среды этого потока, которые не зависят от характера потока. Если проанализировать критерии подобия, то можно легко обнаружить прямую связь между различными коэффициентами передачи: теплоты, массы, компонента и импульса.

Целью кинетического анализа является определение констант скоростей реакций, осуществляемых в ТП, и сравнение рассчитанных по кинетическим уравнениям результатов с экспериментальными данными для нескольких характерных параметров (концентрации, толщины слоя, скорости процесса и др.), входящих в уравнение. Применение современных ЭВМ позволяет справиться с решением подобных задач.

Кинетический анализ должен проводиться применительно к реальному процессу и аппарату, т. е. к реальной аппаратурно-процессной единице (АПЕ). В технологии РЭА широко используются процессы, в которых происходят простые и сложные превращения по реакциям типа (2.56), например химическое растворение примесей для очистки поверхностей, фотохимические реакции при фотопечати, электрохимическое и плазмохимическое осаждение и растворение слоев, осаждение пленок из газовой и паровой фаз, реакционная диффузия в твердое тело и др. Для моделирования и оптимизации этих процессов необходимо знать кинетические коэффициенты всех или хотя бы основных реакций, протекающих при этом.

При кинетическом анализе ТП необходимо соблюдать такую последовательность операций:

1) выявить путем физического, термодинамического и логического анализа или в результате факторного эксперимента существенные для процесса (доминирующие) факторы, влияющие на ТП;

2) найти и записать по возможноси все уравнения, связывающие факторы и параметры процесса;

3) в соответствии с естественными, физическими и физико-химическими причинно-следственными связями анализируемого ТП решить, каким образом использовать каждое уравнение, т. е. какую неизвестную величину найти из каждого уравнения;

4) ввести граничные условия или начальные значения для всех переменных, входящих в уравнения. При этом начальных значений должно быть столько же, сколько имеется дифференциальных уравнений (в пересчете на дифференциальные уравнения первого порядка);

5) уравнения расположить в последовательности, обеспечивающей наглядность основных связей между потоками информации в изучаемой системе; например, отдельные уравнения можно объединить между собой;

6) провести окончательную проверку уравнений, для того чтобы убедиться, что величины, необходимые для решения каждого отдельного уравнения относительно искомой переменной, вычисляются из какого-либо другого уравнения или являются известными константами;

7) составить алгоритм и программу решения модели на ЭВМ.

Глава З

Физико-химические основы зарождения и роста новой фазы

§ 3.1. Анализ гомогенного и гетерогенного зарождения новой фазы

Пленки металлов, диэлектриков и полупроводников, осажденные на различные поверхности, используют в электронной аппаратуре как функциональные элементы резисторов, конденсаторов, транзисторов, ИМС, ПП, а также различных приборов на акустических поверхностных волнах и магнитных доменах, с зарядовой связью и др. Кроме того, пленки применяют при изготовлении покрытий, обеспечивающих высокие потребительские (эстетические) качества РЭА.

Механизм процессов зарождения и роста пленок во многом определяет их кристаллическую структуру, а следовательно, и электрофизические, физико-химические, механические и эстетические свойства. Поскольку большинство ТП производства РЭА связано с осаждением или растворением пленок, необходимо рассмотреть физико-химические основы процессов зарождения и роста пленок новой фазы.

Пленки как элементы РЭА создаются на поверхности подложек при взаимодействии этих поверхностей с потоком частиц осаждаемых веществ. Результатом такого взаимодействия является появление новой фазы на поверхности подложки (пластины, детали, платы).

Потоки частиц могут иметь различный характер: молекулярные * или ионные направленные пучки, потоки газовой и жидкой сред, движущиеся по законам газо- и гидродинамики, а также диффузионные потоки частиц. Процессы зарождения новой фазы мо-

^{*} Под молекулярными будем иметь в виду и атомарные пучки.

гут протекать на границах различных фаз: жидкость — твердое тело, газ (пар) — твердое тело, твердое тело — твердое тело, композиционные пасты — твердое тело, жидкость — пар (газ).

Молекулярный пучок формируется, например, при испарении вещества. Этот пучок, достигая поверхности конденсации (подложки), имеющей температуру значительно ниже температуры испарения, конденсируется на ней, образуя пленку. Если температура конденсации (подложки) ниже температуры плавления вещества, то сначала образуются зародыши твердой фазы, а затем и сама твердая пленка. Если температура конденсации близка к температуре плавления вещества или выше ее, то формируется жидкая пленка. Однако в любом случае исходным материалом для создания пленки является поток частиц (молекул или атомов) от испарителя к подложке. Энергия этих частиц практически равна энергии испарения вещества.

В настоящее время существуют две теории гетерогенного образования зародышей конденсированной фазы: термодинамическая (макроскопическая) Гиббса — Фольмера и кинетическая (микроскопическая) Френкеля — Родина. Первая исходит из условий термодинамического равновесия в системе пар (газ) — зародыш — подложка. В ней используются такие термодинамические понятия, как свободная и поверхностная энергии, степень перенасыщения и др. Такой подход оправдан при небольших перенасыщениях пара, когда критический зародыш состоит из большого числа атомов, а следовательно, к нему применимы термодинамические законы. Однако во многих реальных процессах, когда степень перенасыщения велика (10⁸—10⁴⁰), критический зародыш оказывается состоящим из одного атома. Описывать термодинамическими уравнениями столь малые агрегаты нельзя. В таком случае возможен лишь кинетический подход. Поэтому далее рассмотрены обе теории гетерогенного образования зародышей.

Если поток частиц *I* формируется за счет образования ионной плазмы при катодном или другом каком-либо способе распыления, то этот поток имеет сложный состав (включая нейтральные атомы, ионы и электроны в различных пропорциях). Так как энергии этих частиц могут отличаться друг от друга, то и характер их взаимодействия с поверхностью подложки будет различным, что скажется на механизме зарождения и роста пленок.

При химическом осаждении пленок (например, из газовой фазы) характер взаимодействия частиц с поверхностью еще более усложняется. Процесс протекает в несколько стадий: 1) адсорбция взаимодействующих молекул на этой поверхности; 2) диффузия молекул; 3) химическая реакция исходных компонентов с появлением молекул осаждаемого вещества; 4) адсорбция этих молекул и выделение их в отдельную фазу на поверхности; 5) десорбция летучих продуктов реакции. Аналогичная картина наблюдается и при электрохимическом осаждении пленок из электролитов. При рассмотрении механизма зарождения и роста пленок будем исходить из двух предпосылок: наличия потока *J* вещества, направленного к поверхности осаждения, и теоретически чистой поверхности.

Процесс образования зародышей заключается в возникновении и росте агрегатов молекул в результате последовательных бимолекулярных реакций по схеме

$$A_1 + A_1 \rightleftharpoons A_2, \ A_2 + A_1 \gneqq A_3, \ A_3 + A_1 \gneqq A_4, \dots, A_l + A_1 \gneqq A_{l+1}, \dots, \qquad (3.1)$$

где A_1 , A_2 , A_3 , ..., A_i , ... — агрегаты, состоящие из *i* молекул (атомов), i=1, 2, 3, ...

Агрегат, содержащий $i = i_{\rm KP}$ молекул, рассматривается как зародыш критического размера, который в общем случае растет или уменьшается. Другие механизмы образования зародышей (например, одновременного столкновения $i_{\rm KP}$ молекул или нескольких агрегатов размерами меньше критического) считаются вероятными только для потока, имеющего высокую плотность (например, для импульсных процессов испарения).

Образование сферического зародыша новой фазы, содержащего $i_{\rm Кр}$ молекул, сопровождается некоторым изменением свободной энергии ΔG_i , связанным с появлением определенной поверхности $S_{\rm п}$ и объема новой фазы V. В отсутствие полей и зарядов этот процесс можно описать уравнениями:



Рис. 3.1. Зависимость свободной энергии ΔG_i от раднуса сферического зародыша r при различных температурах T поверхности конденсации:

r_a - раднус одного атома

$$\Delta G_{i} = 4\pi r^{2} \left(\frac{\partial G_{i}}{\partial S_{i}} \right) + \frac{4}{3} \pi r^{3} \left(\frac{\partial G_{i}}{\partial V} \right); \frac{\partial G_{i}}{\partial S_{i}} = \mathfrak{a}_{S}; \qquad (3.2)$$

$$\frac{\partial G_i}{\partial V} = -\frac{kT}{V} \ln\left(\frac{p_{\text{nep}}}{p_{\text{plug}}}\right) = \Delta G_V; \tag{3.3}$$

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{V} \ln \frac{N_{\downarrow}}{N_{\uparrow}}, \qquad (3.4)$$

где r — раднус сферического зародыша, σ_s — поверхностная энергия, ΔG_v — изменение свободной энергии при конденсации, практиз*

чески равное энергии испарения, рпер — давление перенасыщенного пара, рравн — равновесное давление пара, соответствующее температуре конденсации T; N↓ и N↑ — число молекул, движущихся к поверхности конденсации и испаряющихся с нее.

Следовательно, уравнение (3.2) можно представить в виде

$$\Delta G_l = 4\pi r^2 \sigma_S + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V. \tag{3.5}$$

Зависимость $\Delta G_i = f(r)$ для различных температур поверхности конденсации показана на рис. 3.1. Как видно из рисунка, свободная энергия ΔG_i растет с увеличением r до значения $\Delta G_{\kappa p}[r = -r_{\kappa p}(i=i_{\kappa p})]$, а затем быстро убывает. Агрегаты радиусом $r < r_{\kappa p}$ считаются нестабильными, а радиусом $r > r_{\kappa p} - стабильными заро$ дышами новой фазы. Последним соответствует уменьшение свободной энергии.

Определив максимум функции (3.5) из условия $\partial \Delta G_i / \partial r = 0$, найдем радиус r_{кр}:

$$\mathbf{r}_{\mathrm{KP}} = -2\sigma_{\mathrm{S}}(\Delta G_{\mathrm{V}}). \tag{3.6}$$

Подставив значение $r_{\rm KD}$ в (3.5), определим $(16-3)/(2AC^2)$

$$\mathbf{s} \mathbf{G}_{\mathbf{k}\mathbf{p}} = (16\pi\sigma_{\mathbf{S}})/(3\Delta G_{\mathbf{V}}). \tag{3.1}$$

Соотношения (3.6) и (3.7) были впервые получены Дж. У. Гибб-COM.

Для различных веществ $r_{\rm Kp} = 1 \div 50$ нм.

Разделив объем критического зародыша на молекулярный Vm, получим число молекул

$$i_{\rm kp} = \frac{4\pi r_{\rm kp}^3}{3V_m}.$$
(3.8)

Из рис. 3.1 видно, что уравнение (3.5) справедливо в диапазоне температур от Т₁ до Т₄. Вне этого диапазона теорию Гиббса — Фольмера использовать нельзя.

Скорость образования зародыша

$$\boldsymbol{v}_{3} = \boldsymbol{S}_{i,\mathrm{kp}}\boldsymbol{u} \boldsymbol{n}_{i},$$

где S_{п.кр} — площадь поверхности критического зародыша; w — частота столкновений молекул с этой поверхностью; n_i — число молекул на единице этой поверхности, т. е. равновесная поверхностная концентрация молекул.

По изотерме Вант-Гоффа

$$\boldsymbol{n}_i = \boldsymbol{n}_{\mathrm{g}} \exp\left[-\Delta G_{\mathrm{KP}}/(kT)\right],$$

где n_{Σ} — число молекул в паре.

Согласно уравнению Герца — Кнудсена частота столкнове

$$\boldsymbol{w} = a_{\mathbf{k}} \left(p_{\mathbf{k}} - p_{\mathbf{k}} \right) / \sqrt{2\pi m k T}, \qquad (3.11)$$

(3.10)

(3.9)

где а_к — коэффициент конденсации; *р*_и, *р*_к — давления насыщенных паров при температурах испарения и конденсации (т. е. испарителя и подложки). Следовательно, скорость образования зародышей ----

$$\boldsymbol{v}_{3} = 4\pi r_{\kappa p}^{2} \boldsymbol{u}_{\kappa} \frac{p_{\kappa} - p_{\kappa}}{\left(2\pi m k T\right)^{1/2}} n_{\Sigma} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\kappa p}}{k T}\right). \tag{3.12}$$

Уравнение (3.12) не учитывает ряда факторов. Например, не всякое столкновение молекулы с агрегатом ведет к ее конденсации и внедрению в агрегат. Поэтому выражение (3.12) следует умно-



Рис. 3.2. Конфигурации зародышей новой фазы: 1 — куполообразный; 2 — диско-образный; 3 — пирамидальный



Рис. 3.3. Функция контактного угла f(ф) для куполообразного зародыша

жить на равновесный фактор Z, учитывающий, какая доля из ударяющихся о поверхность молекул конденсируется. Обычно

$$\boldsymbol{Z} = \left(\frac{\Delta G_{\mathrm{KP}}}{3\pi k T i_{\mathrm{KP}}}\right)^{1/2} \approx 10^{-2}.$$
(3.13)

Таким образом,

$$\boldsymbol{v}_{3} = Z 4 \pi r_{\kappa p}^{2} \alpha_{\kappa} \frac{p_{\kappa} - p_{\kappa}}{(2 \pi m k T)^{1/2}} n_{\omega} \exp\left(-\frac{\Delta T_{\kappa p}}{k T}\right).$$
(3.14)

Все выкладки относятся к гомогенному образованию зародышей, которое редко реализуется на практике.

Модель гетерогенного образования зародышей отличается от гомогенной тем, что вводится геометрический фактор, определяемый межфазовыми взаимодействиями в системе подложка — зародыш — пар или подложка — зародыш — жидкость. Если свойства зародыша изотропны, то образуется куполообразный зародыш, если анизотропны — другие конфигурации зародышей (рис. 3.2). Геометрический фактор вводится в уравнение (3.5) в виде функций поверхности соприкосновения зародыша с соответствующими фазами и объема зародыша $f_s(\varphi)$ и $f_V(\varphi)$, зависящих от контактного

$$y$$
гла φ (для жидкостей — угла смачивания):
 $\Delta G_I = \sigma_S f_S(\varphi) + \Delta G_V f_V(\varphi).$
(3.15)

Эти функции описывают геометрическую конфигурацию зародыша. Значение ф определяется при равновесии поверхностных энергий:

 $\sigma_{nn-nap} = \sigma_{k-nn} + \sigma_{k-nap} \cos \varphi,$

где σ_{nn-nap} , $\sigma_{\kappa-nn}$, $\sigma_{\kappa-nap}$ — удельные межфазовые поверхностные энергии поверхностей раздела пластина — пар, конденсат — пластина и конденсат — пласти-



Рис. 3.4. Образование куполообразного зародыша на поверхности пластины:

 v_1 — скорость молекул, движущихся к пластине; v_2 — скорость молекул, диффундирующих по поверхности пластины; v_5 — скорость молекул, движущихся к поверхности зародыша



Рис. 3.5. Логарифмическая зависимость скорости образования зародышей v_3 от степени перенасыщения $N\downarrow/N\uparrow$

(3.16)

Для куполообразного зародыша

$$\Delta G_{i} = f_{S}^{\text{un}}(\varphi) \, \sigma_{\text{K-un}} + f_{S}^{\text{nap}}(\varphi) \, \sigma_{\text{K-nap}} + f_{V}(\varphi) \, \Delta G_{V}, \qquad (3.17)$$

где $\int_{s}^{max} (\phi) - \phi$ ункция поверхности соприкосновения зародыша с пластиной; $\int_{s}^{max} (\phi) - \phi$ ункция поверхности соприкосновения зародыша с паровой фазой.

Свободную энергию образования критического зародыша найдем из условия максимума уравнения (3.15):

$$\Delta G_{\kappa p} = \left(\frac{16}{3} \pi \sigma_{\kappa, \text{uap}}^3 / \Delta G_V^2\right) f(\varphi), \qquad (3.18)$$

где

$$F(\varphi) = (2 + \cos \varphi) (1 - \cos \varphi)^2 / 4.$$
(3.19)

Функция контактного угла $f(\varphi)$ для куполообразного зародыша (рис. 3.3) характеризует взаимодействие конденсата с пластиной. При $\varphi \rightarrow 0$ $f(\varphi) \rightarrow 0$, $\Delta G_{\rm Kp} \rightarrow 0$ и образование зародышей облегчается. При $\varphi \rightarrow 180^{\circ}$ $f(\varphi) \rightarrow 1$, $\Delta G_{\rm Kp}$ растет до максимума и образование зародышей затрудняется (случай гомогенного зарождения новой фазы). Следовательно, уравнение (3.2) является предельным случаем образования зародышей, когда оно протекает с максимальной трудностью. Таким образом, свободная энергия гетерогенного меньше свободной энергии гомогенного образования зародышей. Кроме того, механизм гомогенного и гетерогенного образования зародышей (рис. 3.4) различен. При гомогенном образовании рост происходит только за счет реакции поверхности зародыша с паровой фазой (механизм v₃), при гетерогенном — за счет поверхностной диффузии (механизм v2), т. е. v2>>v3. При очень низких температурах пластины $v_3 > v_2$.

Скорость гомогенного образования зародышей в случае прямого осаждения из пара

$$\boldsymbol{v}_{3} = Zf(\boldsymbol{\varphi}) \, \boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{K}} \, \frac{p_{\mathrm{H}} - p_{\mathrm{K}}}{\left(2\pi m k T\right)^{1/2}} \, n_{\mathrm{cAC}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{K},\mathrm{H}}}{k T}\right), \tag{3.20}$$

где *n*_{аде} — концентрация молекул, адсорбированных на поверхности; $\Delta G_{\kappa, \Pi}$ — свободная энергия конденсации из пара.

Скорость образования зародышей при преобладании поверхностной диффузии

$$\boldsymbol{v}_{2} = \boldsymbol{w} = Z 2\pi r_{\kappa p} n_{a,c} a \sin \varphi \left[j v \exp \left(-\frac{\Delta G_{u,\pi}}{kT} \right) \right], \qquad (3.21)$$

где а — длина скачка диффундирующей молекулы к поверхности зародыша; і — величина, обратная числу возможных направлений скачков; v — частота поверхностных колебаний; $\Delta G_{n,n}$ — свободная энергия активации поверхностной диффузии; $j \operatorname{vexp}\left(-\frac{\Delta G_{n,A}}{\epsilon T}\right)$

частота скачков диффундирующей молекулы.

При температурах пластины, позволяющих реализовать оба механизма образования зародышей, скорость образования зародышей равна сумме скоростей v₂ и v₃:

$$\boldsymbol{v}_{a} = Zf(\boldsymbol{\varphi}) \, a_{\kappa} \frac{p_{\mu} - p_{\kappa}}{(2\pi m kT)^{1/2}} \, n_{a,c} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\kappa,v}}{kT}\right) + Z2\pi r_{\kappa\rho} n_{a,c} a \sin \varphi \times \left[jv \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mu,A}}{kT}\right) \right].$$
(3.22)

Для обычных условий осаждения пленок уравнение (3.22) удобно представить в виде

$$\boldsymbol{v}_{3} = ZKN \exp\left(-\frac{\Delta G_{\kappa p} + \Delta G_{a \pi c} + \Delta G_{d \pi c} + \Delta G_{d \pi c}}{kT}\right), \qquad (3.23)$$

где К — константа, учитывающая размер критического зародыша и другие геометрические параметры; N-общее число частиц, участвующих в процессе образования зародышей.

Как видно из выражения (3.23), скорость образования зародышей существенно зависит от энергетических характеристик процесса, а следовательно, от условий осаждения. На рис. 3.5 показана логарифмическая зависимость скорости образования зародышей от скорости конденсации, характеризуемой степенью перенасыщения $N\downarrow N\uparrow$.

Рост критических (докритических) зародышей за счет поверхностной диффузии возможен только в случае, когда температура пластины достаточно высока ($kT \gg \Delta G_{n,n}$). При низких температурах диффузия атомов по поверхности мала и адсорбированные атомы можно считать локализованными. В этом случае рост зародыша происходит за счет прямого добавления атомов из пара (механизм y_3). Скорость образования зародышей определяют по (3.20).

§ 3.2. Влияние технологических факторов зарождения новой фазы на структуру пленок

Из уравнений (3.6) и (3.23) следует, что размеры критического зародыша $r_{\rm Kp}$, его свободная энергия (энергетический барьер) $\Delta G_{\rm Kp}$ и скорость образования зародыша v_3 зависят от значений поверхностной энергии, контактного угла, температуры, степени перенасыщения (скорости конденсации), энергии активации поверхностной диффузии. Эти характеристики могут рассматриваться как технологические параметры ТП и исходных материалов, поэтому проанализируем их влияние на стадии образования зародышей и формирования первых (моноатомных) слоев.

Пленка, образованная при высоком энергетическом барьере, должна состоять из зародышей, имеющих большой критический раднус и низкую скорость зарождения (малое число зародышей), т. е. состоять из нескольких крупных агрегатов. Пленка, образованная при низком энергетическом барьере, должна состоять из зародышей, имеющих малый критический радиус и высокую скорость зарождения (большое число зародышей), т. е. состоять из большого числа мелких агрегатов. Такая пленка становится сплошной при относительно малом значении средней толщины, поскольку зародыши уже на ранних стадиях осаждения соприкасаются и срастаются. Кроме того, структура такой пленки более мелкодисперсная, чем у пленки с большим гир и малым из. Это, в свою очередь, будет сказываться на электрических свойствах полученных слоев. Таким образом, анализ влияния технологических параметров на $r_{\rm Kp}$, $\Delta G_{\rm Kp}$, v_3 может в первом приближении дать ответ на характер их взаимной зависимости и связь с электронными свойствами полученных слоев.

Проанализнруем процесс осаждения каких-либо металлов, например алюминия и вольфрама, на стекле при комнатной температуре.

Для вычисления размеров критических зародышей согласно (3.6) необходимо знать: поверхностную энергию, характеризующую природу вещества пленки и пластины, давление насыщенных паров при заданных температурах испарения
и конденсации, соответствующее заданному потоку частиц на пластину и от пластины, и геометрию зародыша.

Допустим, что осаждение алюминия и вольфрама протекает при одной и той же скорости потока около 10^{15} атом/(см²·с) и коэффициенте конденсации $\alpha_{\kappa} = 1$. Давление насыщенных паров алюминия для такого потока $p_{\mu} = 133 \times 10^{-4}$ Па, что соответствует температуре испарения около 930 К. Для вольфрама $p_{n} = 133 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре испарения около 2500 К. При температуре 300 К для алюминия $p_{\kappa} = 133 \cdot 10^{-48}$ Па, а для вольфрама $p_{\mu} = 133 \cdot 10^{-48}$ Па при температуре испарения около 2500 К. При температуре 300 К для алюминия $p_{\kappa} = 133 \cdot 10^{-48}$ Па, вольфрама $p_{\mu} = 133 \cdot 10^{-48}$ Па. Будем считать, что зародыш имеет форму полусферы. Радиусы критических зародышей для алюминия и вольфрама при указанных данных составят $45 \cdot 10^{-10}$ и $1.4 \cdot 10^{-10}$ м. Такое большое различие в размерах обусловлено большим перенасыщением при осаждении вольфрама ($N \downarrow / N \uparrow = 10^{14}$) и других металлов с низкими значениями p_{κ} . Для этих металлов пленка при осаждении практически сразу становится сплошной, в то время как для алюминия, серебра, золота ($r_{\kappa p} \approx 30 \cdot 10^{-10}$ м) и других металлов прежде чем пленка станет сплошной, успевают образоваться довольно крупные агрегаты.

Сопоставление приведенных данных указывает на существенную зависимость $r_{\rm NP}$ от природы осаждаемого материала и особенно от такого его свойства, как *давление насыщенного пара*, связанного с теплотой испарения. Поскольку теплота испарения прямо пропорциональна точке кипения (согласно правилу Трутона), можно заключить, что материалы с высокой температурой кипения обладают большим значением ΔG_V . Следовательно, размеры критических зародышей должны уменьшаться с повышением температуры кипения вещества пленки. Поэтому у металлов с высокой температурой кипения (W, Mo, ^Re, Ta, Ni, Cr и др.) даже очень малые зародыши являются стабильными. У металлов с невысокой температурой кипения (Zn, Cd, Ag, Au, Cu и др.) зародыши должны достичь значительной величины, прежде чем стать стабильными. С увеличением размеров их устойчивость повышается.

При срастании агрегатов между ними формируются границы зерен. Таким образом, размер зерен образующейся пленки определяется величиной критических и (сверхкритических) зародышей. В свою очередь, как подчеркивалось ранее, структура пленки влияет на ее электрофизические свойства. Окончательные размеры зерен зависят и от режимов последующей обработки пленки, например ее отжига при определенных температуре, времени, давлении и т. п. Исследования тонких пленок показали, что материалы пластины и испаряемого вещества, а также условия осаждения влияют на структуру пленок.

Из приведенных соотношений следует, что размеры критических зародышей резко снижаются, если материал пластины имеет большое сродство с осаждаемым веществом, т. е. малый угол φ . Например, если в качестве материала пластины служит металл, для которого $\sigma_S = 1,5 \ \mbox{Дж/M}^2, \ \phi \rightarrow 0$, то при осаждении алюминия $r_{\rm kp}$ может иметь значение, близкое к нулю, что указывает на отсутствие энергетического барьера при зарождении пленки даже у металлов с высоким давлением насыщенного пара. Поэтому образование сплошных пленок может происходить при нанесении на металлическую или полупроводниковую пластину даже нескольких моноатомных слоев осаждаемого металла. Такое явление часто используется в технологии РЭА для создания адгезионных подслоев при получении пленок из материалов, имеющих малое сродство с пластиной (плохую адгезию к пластине). При этом сначала на пластину напыляют какой-либо материал с малым *p*_к и хорошей адгезией к



Рис. 3.6. Зависимость среднего расстояния между агрегатами от температуры пластины для пленок серебра на слюде при скорости осаждения 10⁻¹⁰ м/с и средней толщине пленки 10⁻⁸ м:

1 — термическое испарение; 2 — катодное распыление

пластине ($\phi \rightarrow 0$), например Сг или W, затем на него — основной металл (Al, Cu, Au и т. п.), который будет осуществлять ту или иную заданную электрическую функцию.

Влияние температуры пластины на размеры критического зародыша определяется зависимостью, полученной в результате дифференцирования выражения (3.6) по температуре:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial r_{\rm Kp}}{\partial T}\right)_{N\downarrow} = \frac{\Delta G_V\left(\frac{\partial \sigma_S}{\partial T}\right) - \sigma_S\left(\frac{\partial \Delta G_V}{\partial T}\right)}{\Delta G_V^2}.$$
(3.24)

Согласно средним значениям величин, входящих в (3.24) для металлов, $\sigma_S = 1$ Дж/м², $\partial \Delta G_V / \partial T \approx \Delta S_{\text{нсп}} \approx 8.8 \cdot 10^6$ Дж/(м³·K); $\partial \sigma_S / \partial T \approx 5 \cdot 10^{-4}$ Дж/(м²·K) при $|\Delta G_V| < 1.64 \cdot 10^{10}$ Дж/м³ получим $\left(\frac{\partial r_{\kappa p}}{\partial T}\right)_{N,\perp} > 0$, (3.25)

что имеет место практически во всех случаях, когда существует энергетический барьер образования зародышей.

Следовательно, увеличение температуры пластины ведет к росту $r_{\rm kp}$ и сохранению островковой структуры и для более высоких значений средней толщины пленки. На рис. 3.6 приведена зависимость среднего расстояния *d* между агрегатами (плотности агрегатов) от температуры пластины при термическом испарении и катодном распылении. Угол наклона кривых 1 и 2 позволяет определить $\Delta G_{\rm п.п.}$

Продифференцировав $\Delta G_{\kappa p}$ по температуре, найдем

$$\left(\frac{\partial \Delta \sigma_{\kappa p}}{\partial T}\right)_{N,\downarrow} > 0. \tag{3.26}$$

Поскольку скорость образования зародышей v_3 экспоненциально связана с $\Delta G_{\rm KP}$ [см. уравнение (3.23)], скорость возникновения агрегатов критических и сверхкритических размеров быстро убывает

с ростом температуры. В этом случае для создания сплошной пленки потребуется более продолжительное время.

Влияние скорости осаждения пленки (степени перенасыщения) на размеры критических зародышей ($r_{\rm Kp}$) и $\Delta G_{\rm Kp}$ обусловлено зависимостью этой скорости от значения ΔG_V [см. (3.3) и (3.4)]. При увеличении $N\downarrow$ или $p_{\rm nep}$ ($p_{\rm n}-p_{\rm k}$) возрастает ΔG_V . Поскольку поверхностные энергии пластины и границы раздела не зависят от $N\downarrow$,

$$\left(\frac{\partial r_{\kappa p}}{\partial N \downarrow}\right)_{\Gamma} < 0; \ \left(\frac{\partial \Delta G_{\kappa p}}{\partial N \downarrow}\right)_{T} < 0.$$
(3.27)

Следовательно, рост скорости осаждения пленки приводнт к уменьшению размеров зародышей и увеличению скорости их возникновения. Поскольку зависимость $\Delta G_V = f(N\downarrow)$ является логарифмической, влияние скорости осаждения пленки на значения $r_{\rm кр}$ и $\Delta G_{\rm Кр}$ сказывается очень сильно.

Повышение скорости осаждения при реальных условиях может привести и к увеличению размеров критических зародышей, т. е. завнсимость $r_{\rm Kp} = f(N \downarrow)$ является более сложной, чем описываемая теорней Гиббса — Фольмера.

Влияние поверхностной диффузии на размеры критического зародыша аналитически определить нельзя. Однако скорость образования критических зародышей должна зависеть от способности адсорбированных атомов диффундировать и сталкиваться друг с другом. Согласно уравнению (3.23) эта скорость уменьшается экспоненциально с увеличением энергии активации поверхностной диффузии. Если энергия активации велика, то диффузия протекает медленно и зародыши растут только за счет столкновения их с атомами паровой фазы. Энергию активации диффузии часто принимают равной 1/4 энергии активации десорбции в газовую фазу, т. е. $\Delta G_{п.л.} \approx \Delta G_{дес}/4$.

Энергия связи осаждаемых атомов с пластиной ΔG_{anc} , как показано ранее, влияет на значения $r_{\rm Rp}$ и $\Delta G_{\rm Rp}$. Поэтому для неоднородных поверхностей пластин, где ΔG_{anc} заметно изменяется от участка к участку, на различных участках пластины значения $r_{\rm Rp}$ и $\Delta G_{\rm Rp}$ различны, что сказывается на однородности осаждаемой пленки. Вот почему в технологии РЭА необходимо иметь подложки с однородной и чистой поверхностью.

Энергия адсорбции для некоторых металлов имеет следующие значения:

Алсорбируемый металл	Ва	W	Al	Cu
Материал пластины	W	W	NaCl	Стекло
Энергия адсорбции, Дж	6,08	9,33	9,6	2, 24

§ 3.3. Рост пленок. Эпитаксия

В радиоэлектронике используются пленки, реальная толщина которых во многих случаях больше, чем высота купола критиче-

ских и сверхкритических зародышей. Поэтому необходимо рассмотреть не только образование, но и развитие (рост) пленки после того, как она стала сплошной, т. е. после исчезновения островковой структуры. При этом следует определить: 1) степень влияния механизма образования зародышей на дальнейшую структуру пленки, а также на возникновение границ зерен, дефектов структуры: упаковки, двойниковых структур, вакансий, дислокаций и др.; 2) зависимость изменения или повторения образовавшейся структуры от механизма роста пленок и различных параметров состояния; 3) способы влияния на изменение структуры пленки с целью улучшения ее электрофизических свойств.

Осаждение монокристаллических пленок на монокристаллические пластины называют эпитаксией. В понимании механизма роста пленок эпитаксия играет большую роль.

Эпитаксиальная пленка когерентна со структурой пластины, т. е. повторяет эту структуру. Такая пленка может «наследовать» нли «залечивать» дефекты пластины в зависимости от условий осаждения и ее обработки.

После того как получен первый сплошной слой пленки, следующий слой формируется независимо от структуры пластины. Рост отдельного агрегата на атомарном уровне может быть как эпитаксиальным, так и неэпитаксиальным. Для анализа механизма роста пленки воспользуемся моделью образования куполообразного зародыша, описанной в § 3.1.

Согласно уравнению (3.18) свободная энергия образования критического зародыша

$$\Delta G_{\rm Kp} = \frac{16\pi\sigma_{\rm K-map}^3}{3\Delta G_V^2} f(\varphi).$$

При осаждении пленки на предыдущий слой того же материала можно принять $\varphi = 0$. Тогда $f(\varphi) = 0$ и $\Delta G_{\kappa p} = 0$. Следовательно, энергетический барьер отсутствует. Поэтому конденсирующиеся атомы на поверхности пленки непосредственно встраиваются в структуру растущего слоя. В этом случае классическая модель образования зародышей макроскопических размеров не применима к образованию микроскопических (например, двухатомных или трехатомных) агрегатов. После возникновения на пластине сплошной пленки ее рост следует рассматривать с позиций роста кристаллов. Поверхность кристалла никогда не бывает идеально гладкой. На ней всегда имеются различные выступы, ямки, островки и другие неоднородности структуры (рис. 3.7). Механизм роста пленки включает в себя адсорбцию атомов из паровой фазы (преимущественно на гранях кристалла), поверхностную диффузию к ступеньке, взаимодействие со ступенькой, диффузию вдоль ступеньки и достраивание ступеньки. В зависимости от того, какое положение занимает адсорбированный атом на поверхности кристалла, число атомов, окружающих его, различно. Поэтому различна и энергия связи его с поверхностью кристалла, а следовательно, и эпергия активации поверхностной диффузии.

Условия равновесия, которые существуют между различными положениями атомов (рис. 3.7), таковы:

$$n_{i3} \stackrel{v_1}{\underset{v_1}{\longrightarrow}} n_{i4}; n_{i4} \stackrel{v_3}{\underset{v_4}{\longrightarrow}} n_{i5}; n_{i5} \stackrel{v_3}{\underset{v_6}{\longrightarrow}} n_{i1}; n_{i1} \stackrel{v_7}{\underset{v_8}{\longrightarrow}} p_{Me}; n_{i5} \stackrel{v_9}{\underset{v_{10}}{\longrightarrow}} p_{Me},$$
(3.28)

где n_{i1} , n_{i2} , n_{i3} , n_{i4} — равновесные концентрации атомов соответствующего типа; p_{Me} — давление пара осаждаемого компонента; v_1 , v_2 , ..., v_{10} — скорости движения атомов.

Скорости *v*₅—*v*₁₀, влияющие на рост пленки, можно найти следущим образом:

$$\boldsymbol{v}_{5} = b\boldsymbol{n}_{l5} \mathbf{v} \exp\left(-\frac{\Delta G_{5 \rightarrow 1}}{kT}\right);$$

$$\boldsymbol{v}_{6} = b\boldsymbol{P}_{\mathrm{H}}\boldsymbol{n}_{l1} \mathbf{v} \exp\left(-\frac{\Delta G_{1 \rightarrow 5}}{kT}\right);$$

$$\boldsymbol{v}_{7} = \boldsymbol{n}_{l1} \mathbf{v} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\mathrm{Aec}}}{kT}\right);$$

$$\boldsymbol{v}_{8} = \frac{\alpha_{\mathrm{K}} \boldsymbol{P}_{\mathrm{Me}}}{(2\pi m kT)^{1/2}};$$

$$\boldsymbol{v}_{9} = b\boldsymbol{n}_{l5} \mathbf{v} \exp\left(-\frac{\Delta G_{5 \rightarrow \mathrm{map}}}{kT}\right);$$

$$\boldsymbol{v}_{10} = b \frac{K_{0}}{K_{1}} \frac{\alpha_{\mathrm{K}} \boldsymbol{P}_{\mathrm{Me}}}{(2\pi m kT)^{1/2}},$$

(3.

где b — длина ступеньки на единицу площади; $v \approx 10^{13}$ с⁻¹ — частота колебаний атомов, находящихся на поверхности пленки; $\Delta G_{1 \rightarrow 5}$, $\Delta G_{5 \rightarrow 1}$ — свободные энергии диффу



Рис. 3.7. Структура реальной поверхности кристалла с частично заполненным одноатомным слоем:

1 — адсорбированный атом; 2 — атом поверхностного слоя; 3, 4 — атомы, закрепленные на ступеньке; 5 — атом, взаимодействующий со ступенькой и диффундирующий вдоль нее

 $\Delta G_{5 \to 1}$ — свободные энергии диффузии атомов при переходе из положения 1 в положение 5 и обратно; $P_{\rm H}$ — вероятность данного направления движения атомов при их миграции по поверхности пленки (для плотно упакованных кристаллов $P_{\rm H} = 1/6$); K_0 , K_l число позиций атомов на единичной поверхности и длине ступеньки.

Таким образом, анализ роста пленки сводится к выявлению преобладающей стадии роста в тех или иных задаваемых условиях. Для случая, когда преобладает скорость поверхностной диффузии v_6 , а скоростью диффузии вдоль ступеньки v_4 можно пренебречь, уравнение диффузии для адсорбированных атомов примет вид

$$\frac{\alpha_{\kappa} p_{Me}}{(2\pi m kT)^{1/2}} - n_{i1} v \exp\left(-\frac{\Delta G_{Aec}}{kT}\right) = D_S \frac{\partial^2 n_{i1}}{\partial x^2}, \qquad (3.30)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; x — координата движения частицы.

Выражение (3.30) является кинетическим уравнением роста пленок.

Анализ роста монокристаллических (эпитаксиальных) пленок позволяет выявить кроме первичных дефектов структуры, вызванных условиями зарождения, и вторичные дефекты, появляющиеся в процессе роста, — дислокационные петли, дефекты упаковки и точечные дефекты. Часто встречающимися дефектами в пленках являются дислокации. Концентрация дефектов условно характеризуется плотностью дислокаций, измеряемой их числом на 1 см². Эта величина в эпитаксиальных пленках металлов достигает нередко значений 10¹⁰—10¹¹ см⁻². В полупроводниковых эпитаксиальных пленках, используемых в производстве ИМС, плотность дислокаций составляет 10—10⁴ см⁻².

Причины появления дислокаций различны. Пленки формируются в процессе осаждения. Ранее осажденные слои могут покрываться последующими до того, как будет достигнуто термическое равновесие с предыдущим слоем. При этом в слой может попадать большое число вакансий. Процесс усугубляется, если температура пластин низкая. В этом случае тепловой энергии (конденсации) может не хватить для того, чтобы обеспечить миграцию атомов по поверхности. Поэтому атомы будут оставаться в тех местах, куда они попали при соударении с поверхностью. Поскольку их распределение носит случайный характер, они будут вносить разупорядоченность в структуру осаждаемой пленки. Степень разупорядоченности зависит от наличия примесей в пленке и на ее поверхности, а также от неоднородных поверхностных свойств предыдущего слоя, низкой температуры конденсации и т. п.

Рассмотрим отношение скорости образования зародышей v_{31} некоторой эпитаксиальной (благоприятной) ориентации, характеризующейся контактным углом φ_1 , к скорости образования зародышей v_{32} неэпитаксиальной (неблагоприятной) ориентации, характеризующейся углом φ_2 :

$$\beta = v_{31}/v_{32},$$

(3.31)

где *β* — коэффициент благоприятной ориентации.

Существует множество неблагоприятных ориентаций, поэтому условие эпитаксиального образования зародышей выражается как \$\mathcal{b} > 1. (3.32)

Скорость роста пленки определяется произведением числа единичных адсорбированных атомов $n_{a,c}2\pi r_{\kappa p}a \sin \varphi$, примыкающих к зародышу, на частосту диффузионного перескока $v \exp[-(\Delta G_{n,r} + \Delta G_{a,r} + \Delta G_{a,r} + \Delta G_{r,r}]$:

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}} = Z n_{\mathrm{aac}} 2\pi r_{\mathrm{kp}} a_{\mathrm{n}} \sin \varphi \bigg[v \exp \bigg(- \frac{\Delta G_{\mathrm{n},\mathrm{A}} + \Delta G_{\mathrm{aac}} + \Delta G_{\mathrm{K},\mathrm{n}}}{kT} \bigg) \bigg], \qquad (3.33)$$

где a_п — расстояние между позициями зародышей на пластине.

Для заданных технологических условий уравнение скорости осаждения имеет вид

$$\boldsymbol{v}_{\text{oc.kp}} = Z K \boldsymbol{n}_{aAc} \boldsymbol{P}_{H} f(\boldsymbol{\varphi}) \exp\left(-\frac{\Delta G_{\Pi,A} + \Delta G_{Aec} + \Delta G_{K,II}}{kT}\right), \qquad (3.34)$$

где voc кр — скорость осаждения при критических параметрах.

Свободные энергии десорбции, поверхностной диффузии и конденсации не зависят от угла ф: они одинаковы для зародышей любого типа. Поэтому

$$\beta = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2} \left[f(\varphi_2) - f(\varphi_1) \right] \exp(B), \qquad (3.35)$$

FAC
$$B = \frac{\Delta G_{KP}}{kT} = \frac{16\pi\sigma_{K-map}}{3\Delta G_V^2 kT} f(\varphi).$$

Для эпитаксиальной ориентации $\sigma_{\kappa-n\pi}$ меньше, чем для неэпитаксиальной, следовательно, $f(\varphi_2) > f(\varphi_1)$.

Рассмотрим зависимость коэффициента β от температуры пластины T. С ростом температуры ΔG_V уменьшается быстрее, чем увеличивается T и значение B растет. Соответственно возрастает и β , что благоприятствует эпитаксии. Кроме того, поверхностная диффузия, увеличивающаяся с ростом температуры, способствует переходу атомов в состояния с меньшей свободной энергией. Эпитаксиальному росту пленки соответствует минимум свободной энергии.

Зависимость β от ΔG_v можно получить, продифференцировав (3.35):

$$\frac{\partial \ln \beta}{\partial \Delta G_V} = [f(\varphi_2) - f(\varphi_1)] \frac{\partial \beta}{\partial \Delta G_V} = [f(\varphi_2) - f(\varphi_1)] \frac{32\pi\sigma_{K-\mathrm{trap}}^3}{3\Delta G_V^3 kT}.$$
(3.36)

По мере увеличения ΔG_v значение β уменьшается тем быстрее, чем меньше T.

Температурная зависимость $\beta = f(T)$, полученная при рассмотрении модели куполообразного зародыша, в общем зиде справедлива для любой другой модели осаждения эпитаксиальных слоев из пара. Только при химическом осаждении из парогазовой смеси. могут наблюдаться другие закономерности.

§ 3.4. Химический рост эпитаксиальных пленок

В предыдущих параграфах были рассмотрены процессы образования и роста пленок при испарении и конденсации согласно термодинамической теории Гиббса — Фольмера, справедливой для степени перенасыщения, не превышающей 10⁸. При испарении тугоплавких металлов (W, Mo, Re, V) степень перенасыщения достигает значений 10³⁰—10⁴⁰; размеры критических зародышей, рассчитанные по уравнению (3.6), соответствуют размерам одного атома и меньше, что противоречит физическому смыслу. Аналогичная ситуация возникает и при осаждении слоев химическими способами из газовой фазы, где степень перенасыщения составляет 10²⁰—10⁴⁰. В этом случае единственно приемлемой теорией для анализа роста пленок является кинетическая теория Френкеля— Родина.



Рис. 3.8. Конфигурация зародышей при эпитаксиальном росте пленки

Пока не существует достаточно разработанной теории образования и роста эпитаксиальных слоев. Излагаемая теория Френкеля — Родина устанавливает лишь ряд важных закономерностей, часто подтверждаемых экспериментально.

В1924 г. советский ученый Я. И. Френкель ввел понятие двумерного пара (газа). В соответствии с этим понятием атомы, попавшие на поверхность твердого тела из объема паровой или газовой фазы, адсорбируются этой поверхностью и удерживаются на ней в течение времени:

 $\boldsymbol{\tau} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{aac}}{kT}\right),\tag{3.37}$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ с — время, соответствующее дебаевской частоте; ΔG_{aac} — свободная энергия адсорбции атома; T — температура поверхности.

Частицы двумерного пара, мигрируя по поверхности, сталкиваются друг с другом, образуя агрегаты из двух, трех и т. д. атомов. Простейшим агрегатом является двойник (i=2), показанный на рис. 3.8, *a*, с энергией межатомной связи E_{11} и энергией связи с поверхностью $2E_{12}$. Поскольку двухатомные агрегаты вдвое сильнее связаны с поверхностью, чем одиночные атомы, они и менее подвижны. Для испарения двойника нужна энергия $2E_{12}$, а одного атома E_{12} . При осаждении металлов и полупроводников на диэлектрические пластины $E_{11} > E_{12}$; процесс испарения двойника менее вероятен, чем одного атома, что соответствует образованию зародыша конденсированной фазы. При увеличении агрегата (i ==3, 4, ..., n) вероятность образования зародышей увеличивается. При очень большом перенасыщении газовой фазы критический зародыш может состоять из одного атома. Поэтому, когда возникает агрегат из двух атомов, более вероятно, что он будет расти, а не распадаться. Снижение перенасыщения приводит к тому, что вероятность присоединения к одному атому другого становится равна вероятности распада агрегата. В таком случае стабильными станут конфигурации с двумя связями на атом. При дальнейшем снижении перенасыщения стабильными становятся агрегаты из

Рис. 3.9. Логарифмическая зависимость скорости конденсации зародышей от обратной температуры (лик конденсации:



трех, четырех и т. д. атомов (рис. 3.8, *а*—*г*). Стабильными образованнями являются треугольник и квадрат. В первом случае зародыш имеет ориентацию (111), во втором — (100). Таким образом, степень перенасыщения должна сказываться на ориентации стабильных зародышей.

Зависимость скорости v_к образования зародышей (конденсации) из потока J частиц, попадающих на пластину, от температуры пластины T может быть описана следующими уравнениями:

$$\boldsymbol{v}_{\kappa} = ZJ \left(\frac{J}{\nu n_{aAc}}\right)^{i} \exp\left[-\frac{(i+1)\Delta G_{aAc} + \Delta G_{i} + \Delta G_{nA}}{kT}\right]; \qquad (3.38)$$

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{K}} = ZJ \left(\frac{J}{\boldsymbol{v}\boldsymbol{n}_{\mathrm{a,a,c}}}\right)^{l+1} \exp\left[-\frac{(i+2)\,\Delta G_{\mathrm{a,a,c}} + \Delta G_{l+1} + \Delta G_{\mathrm{m,a}}}{kT}\right],\tag{3.39}$$

где n_{aac} — число единичных адсорбированных атомов; v — частота колебания адсорбированного атома; ΔG_i , ΔG_{i+1} — свободные энергии образования зародыша в результате межатомного взаимодействия (аналог $\Delta G_{k,n}$ при эпитаксии).

Поскольку *i* невелико, можно методом проб и ошибок установить, какое значение *i* (1, 2, 3, ...) отвечает экспериментальным данным.

На рис. 3.9 приведена логарифмическая зависимость скорости конденсации зародышей от обратной температуры конденсации. При некоторой температуре критический зародыш может состоять из одного атома, следовательно, преобладающей ориентации не будет. При температуре T_{2-3} должен наблюдаться ориентированный рост пленки.

Температуру T₂₋₃ перехода от одной ориентации к другой при осаждении эпитаксиального слоя можно определить, приравняв выражения (3.38) и (3.39):

$$\mathcal{T}_{2-3} = -\frac{\Delta G_{aAc} + \Delta G_{2-3}}{k \ln\left(\frac{J}{v n_{aAc}}\right)},$$
(3.40)

тде ∆G₂₋₃ — свободная энергия перехода от одной ориентации к другой.

Это уравнение связывает температуру изменения ориентации от $\langle 111 \rangle$ к $\langle 100 \rangle$ со скоростью конденсации $v_{\rm K} \approx J$.

Таким образом, между обратной температурой эпитаксиального роста пленки и скоростью конденсации должна существовать линейная зависимость. Экспериментальные данные согласуются с этим теоретическим выводом.

Рассмотрим эпитаксиальный рост кремниевых пленок из газовой фазы согласно теории Френкеля — Родина для реакции SiCl₄+2H₂→Si+4HCl. Реакция протекает на поверхности. В результате образуется поток атомов свободного кремния. Атомы Si врастают в пластину, формируя эпитаксиальный слой. Механизм данного процесса иллюстрирует рис. 3.10.

Образование зародышей из газовой фазы с помощью химической реакции (химическое осаждение) отличается от их образования при конденсации в вакууме тем, что появляются дополнительные влияющие факторы. К ним относятся наличие адсорбированного слоя более сложного состава, чем при конденсации в вакууме, возможность более плавного регулирования степени перенасыщения путем изменения термодинамических и кинетических параметров химической реакции. Например, при осаждении эпитаксиальных пленок кремния по схеме, показанной на рис. 3.10, можно в широких пределах менять степень перенасыщсния, регулируя режимы реакций осаждения и травления таким образом, чтобы общая скорость потока частиц на пластину отвечала оптимальным условиям образования и роста эпитаксиальных слоев. Таких условий при осаждении вакуумным испарением практически достигнуть трудно, так как для этого температуру пластины нужно поддерживать на 200—300°С ниже температуры испарения, что технически трудно осуществить для многих веществ.

Для химического осаждения плотность критических зародышей, состоящих из *i* атомов,

$$(N_{\mathcal{S}})_{i} = \left(\frac{n_{aAc}A}{v}\right)^{1/i} v_{x,p} m_{i} \exp\left(-\frac{\Delta G_{uA} + \Delta G_{x,p}}{2kT}\right), \qquad (3.41)$$

тде $v_{x,p}$ — скорость роста пленки при химической реакции; m_i — порядок реакции; $\Delta G_{x,p}$ — свободная энергия активации химической реакции.

Это уравнение позволяет по известной связи между величинами N_s , $v_{x,p}$ и m_i при данной температуре T рассчитать размеры критического зародыша при химическом росте пленки.



Рис. 3.10. К пояснению механизма процесса получения пленки кремния методом газовой эпитаксии

Процессы образования эпитаксиальных слоев во многом определяют характер их роста и, следовательно, степень кристаллического совершенства полученной структуры. При значительной разориентации отдельных зародышей слой будет иметь большое число дефектов и может стать неприемлемым для изготовления ИМС.

Наибольшее распространение в промышленной практике получили процессы эпитаксии полупроводников из газовой фазы с помощью химических реакций.

Развитие методов эпитаксии, особенно гетероэпитаксии (выращивания пленки одного материала на подложке другого), позволяет получать приборы с такими высокими электрическими характеристиками, которые трудно реализовать другими технологическими методами.

Глава 4

Физико-химические основы поверхностных процессов

§ 4.1. Термодинамика поверхностных процессов

Свойства поверхности раздела отдельных слоев структуры или конструкции функциональных узлов, состоящих из металлов, диэлектриков, полупроводников, композиционных материалов, важны при формировании практически всех элементов и компонентов РЭА. Они зависят от сложных комплексных характеристик поверхностей раздела на атомарном и субатомарном уровнях, а также взаимодействия этих поверхностей с полями (электрическими, электромагнитными) и излучениями (электромагнитными, оптическими, атомными и субатомными). Изменение характеристик поверхности раздела под действием внешних и внутренних факторов приводит к необратимым изменениям параметров качества изделий РЭА. Характеристики поверхностных и приповерхностных слоев влияют на все эксплуатационные параметры РЭА.

Знания физико-химических свойств поверхностей твердых тел хотя и расширились в последнее десятилетие, однако еще недостаточны для установления количественных взаимосвязей параметров качества изделий и технологических факторов. Эти взаимосвязи важны для выбора оптимальных технологических решений при обработке, эксплуатации и сохранения свойств поверхностных и приповерхностных слоев в РЭА.

Любое технологическое воздействие среды на материал или изделие, как правило, начинается с взаимодействия частиц этой среды с поверхностью материала (изделия). Для большинства ТП производства РЭА необходимо знать механизм такого взаимодействия не только при формировании (зарождении, росте, травлении), но и при эксплуатации слоев. Это требует от технологов тщательного изучения явлений и процессов, которые могут протекать на поверхности при различных условиях (технологических факторах).

Термодинамика поверхностных явлений рассматривает состояния поверхностных атомов, отличающихся от состояния атомов, расположенных во внутренних слоях вещества. Причиной этого различия является неодинаковое взаимодействие атомов твердого тела с окружающими частицами. Поэтому свойства поверхностного слоя вещества отличаются от свойств его внутренних слоев. Следовательно, необходимо различать поверхностные и объемные свойства вещества. Чем больше отношение площади поверхности твердого тела к его объему, тем сильнее сказывается влияние поверхностных свойств на общие. Поверхностные свойства веществ проявляются на любой поверхности раздела фаз: твердое тело — газ, твердое тело — твердое тело, жидкость — пар, жидкость — жидкость.

Термодинамические параметры поверхности определяются природой материала и его физическим состоянием, которое характеризуется полной поверхностной энергией. Часть этой энергии, равная максимальной полезной работе, затрачиваемой на создание поверхности, является удельной поверхностной энергией Гиббса и называется поверхностным натяжением о_s.

Значения поверхностного натяжения для жидких материалов определить экспериментально легко (представлены в справочниках), а для твердых — трудно.

Для большинства расчетов о_s для твердых тел принимаются на 5—8% больше этих же значений для жидких.

Идеальная (чистая) поверхность встречается редко. На практике приходится иметь дело с реальной поверхностью, т. е. поверхностью твердого тела, покрытой пленкой (толщиной 100—1000 нм) оксидов, гидратов, жиров и других веществ, которая к тому же не является атомно гладкой *. В микроэлектронных изделиях большинство эксплуатационных свойств реализуется в приповерхностных слоях. Состояние поверхности влияєт на электрофизические параметры приповерхностных слоев, вызывая адсорбцию заряженных частиц, появление рекомбинационных центров и других дефектов. Часто надежная работа радиоэлектронного устройства зависит от того, насколько хорошо подготовлена (обработана) и насколько надежно защищена его поверхность от вредных внешних воздействий. Для того чтобы понять физико-химические свойства поверхности, рассмотрим основные термодинамические и физические аспекты поверхностных явлений.

Поверхностное натяжение σ_s влияет на значение суммарной свободной энергии системы ΔG только в том случае, когда оно соизмеримо с другими составляющими уравнения (1.11). При термодинамическом анализе поверхностных явлений определяются значимость σ_s в уравнении (1.11), возможности ее нахождения, зависимость σ_s от таких параметров состояния, как температура, давление, концентрация компонентов системы, или от технологических факторов (чистоты, шероховатости поверхности и т. п.).

Значимость σ_s в (1.11) определяется следующим образом. Если площадью поверхности S_{π} системы нельзя пренебречь по сравнению с ее объемом V, то нельзя не учитывать и значение σ_s в уравнении (1.11).

Выражение для свободной энергии поверхности удобно записать в следующем виде:

 $\Delta G_{S} = \sigma_{S} \Delta S_{n}$

где ΔS_п — изменение площади поверхности системы.

* Атомно гладкой будем считать такую поверхность, шероховатость которой не превышает размера одного атома (около 50 нм).

(4.1)

При повышении температуры происходит расширение тел и ослабление сил взаимного притяжения как в толще, так и на поверхности материала. Это приводит к тому, что поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры материала. Зависимость поверхностного натяжения от температуры в большинстве случаев линейна:

$$\sigma_{\mathcal{S}}(T) = \sigma_{\mathcal{S}}(0) - aT, \qquad (4.2)$$

где $a = \partial \sigma_S / \partial T$.

Может существовать такая температура $T_{\rm кр}$, при которой $\sigma_{\rm S}(0) = a T_{\rm кр}$. Тогда

(4.3)

$$\sigma_{\rm s}(T_{\rm Kp})=0.$$

В этих условиях поверхности раздела фаз не существует. В конденсированном состоянии (жидком или твердом) вещество не может находиться выше температуры $T_{\rm KP}$. Такую температуру называют критической. На практике часто пользуются этим параметром, например, для полного удаления влаги из какого-либо технологического агрегата или с поверхности изделий производят их термическую обработку при температуре, близкой к критической температуре воды (475°C). В большинстве случаев достаточной является температура 300°С, особенно если сушка проводится в вакууме.

При постоянных температуре и давлении самопроизвольно протекают такие процессы, для которых характерно уменьшение свободной энергии, т. е. $\Delta G_S < 0$ или $\Delta G_3 = \sigma_S \Delta S_n < 0$. Если $\sigma_S = \text{const}$, то $\Delta S_n < 0$, т. е. протекающие процессы сопровождаются уменьшением площади поверхности. Таким образом, система самопроизвольно стремится к уменьшению поверхности раздела фаз.

Для жидкости поверхностное натяжение σ_s минимально при шарообразной форме. Для кристаллических тел наименьшее значение ΔG_s достигается при определенных соотношениях размеров граней кристалла, поскольку поверхностные энергии различных граней различны. Конфигурация кристалла, которой соответствует минимум ΔG_s , наиболее устойчива (принцип Гиббса — Кюри).

Важным выводом термодинамического анализа поверхностных процессов является то, что при увеличении площади поверхности, т. е. при повышении дисперсности (степени измельчения) вещества, его пористости, разрыхленности внутренней структуры и степени ее упорядоченности, изменяются физико-химические и эксплуатационные свойства материалов, а следовательно, и изделий, изготовленных из них. Например, у мелкодисперсных материалов увеличивается способность к переходу из одной фазы в другую при любом процессе (увеличиваются летучесть, растворимость, химическая активность и т. п.). Материал более активен в аморфном состоянии, чем в кристаллическом; в поликристаллическом, чем в монокристаллическом. На практике это свойство материалов ислользуется широко, например, для эмульсий галогенидов серебра, применяемых в фотолитографии, степень дисперсности определяет светочувствительность материала; при создании изделий из композиционных паст энергия сцепления частиц в значительной мере зависит от степени их дисперсно-

сти и т. п.

При взаимодействии поверхностей твердой и жидкой фаз наблюдается явление, называемое смачиванием. Степень смачивания характеризуется видом и степенью искривления поверхности жидкости в месте соприкосновения трех фаз: твердой, жидкой, паровой (газообразной). Такое искривление называют мениском.

Степень смачивания опредеподнятие жилляет форму капли жидкости на стенки сосуда твердой поверхности. Мерой



Рис. 4.1. Форма капли жидкости на твердой поверхности (а) и капиллярное поднятие жидкости (б), смачивающей стенки сосуда

смачивания обычно служит контактный угол (угол смачивания) ф между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости по периметру смачивания (рис. 4.1, *a*).

Условие равновесия соприкасающихся фаз описывается уравнением

$$\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{TB}-\mathbf{R}} = \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{TB}-\mathbf{W}} + \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{W}-\mathbf{R}} \cos \varphi.$$

Отсюда

 $\cos \varphi = (\sigma_{TB-T} - \sigma_{TB-T})^{\prime} \sigma_{TB-T}$

Если $\sigma_{\text{тв-ж}} < \sigma_{\text{тв-т}}$, то $\varphi < \pi/2$. В этом случае жидкость имеет вогнутый мениск (хорошо смачивает поверхность твердого тела). Если $\sigma_{\text{тв-ж}} > \sigma_{\text{тв-п}}$, то $\varphi > \pi/2$. При этом жидкость имеет выпуклый мениск (плохо смачивает поверхность). В узком цилиндрическом капилляре (или плоской щели) радиусом (размером) $r_{\text{к}}$ уровень смачивающей (несмачивающей) жидкости выше (ниже), чем в сообщающемся с ним широком сосуде (рис. 4.1, б), на высоту капиллярного подъема жидкости

$$h = (2\sigma \cos \varphi)/(r_{\kappa}\rho g),$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Если соприкасаются две поверхности твердого тела, т. е. судить о смачивании невозможно, то вводится аналогичное смачиванию понятие *адгезии* как явления и меры взаимодействия двух (более) поверхностей твердых тел. Адгезия измеряется силой отрыва одной поверхности от другой.

(4.4)

(4.5)

(4.6)

Смачивание, адгезия и капиллярные явления играют существенную роль при промывке и сушке изделий и полуфабрикатов (замедляют движение жидкостей и газов из пор и трещин), а также в пропитке, осаждении слоев, лужении, пайке и сварке изделий. Кроме того, эти явления могут влиять на эксплуатационную надежность таких многослойных тонкопленочных изделий, как интегральные микроэлектронные устройства.

§ 4.2. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел

Если энергия взаимодействия поверхностей двух конденсированных фаз (например, жидкой и твердой) определяется силами адгезии веществ, то энергия взаимодействия поверхности тела с газовой фазой или разбавленным раствором вызывает концентрирование одного из веществ (компонентов) на поверхности и в приповерхностном слое. Такое явление называется адсорбцией. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а адсорбируемое вещество — адсорбатом. Процесс отделения от поверхности ранее адсорбированного вещества называют десорбцией.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую (хемосорбцию). При физической адсорбции энергия взаимодействия между адсорбатом и поверхностью не столь значительна, чтобы изменить физико-химическую природу адсорбата, а следовательно, и его свойства. При хемосорбции образуется химическая связь между поверхностью и адсорбируемым веществом.

Физическая адсорбция протекает быстро, особенно при понижении температуры поверхности. Хемосорбция при низких температурах протекает медленно, но при повышении температуры ее скорость быстро растет подобно скорости химических реакций. Энергия физической адсорбции соизмерима с теплотой конденсации (испарения). Для органических растворителей она составляет 8— 15 кДж/моль, для металлов — 10—40 кДж/моль. Энергия хемосорбции сравнима с теплотой химических реакций (50— 400 кДж/моль).

Количественную характеристику адсорбции можно получить из уравнения

$$dG_{G} = SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_{i}dC_{i} + \sigma_{S}dS_{n}, \qquad (4.7)$$

где G_G — свободная энергия Гиббса; S — энтропия системы; k — число компонентов системы; μ_i — химический потенциал *i*-го компонента; C_i — концентрация *i*-го компонента.

При T = const, p = const в условиях равновесия ($dG_G = 0$) $\sum_{i=1}^{k} \mu_i dC_i + \sigma_S dS_n = 0.$ (4.8) Изменение химического потенциала и соответствующего поверхностного натяжения при адсорбции можно описать с помощью соотношения

$$dC_{i}/dS_{u} = -\partial\sigma_{S}/\partial\mu_{i}.$$
(4.9)

Пусть $dC_i/dS_n = \Gamma$ — избыток массы компонента на единице поверхности раздела по сравнению с единицей объема соприкасающихся фаз. Так как $d\mu_l = RT \frac{dC_l}{C_l} \left(d\mu_l = RT \frac{dp}{p} \right)$,

TO

`

,

$$\mathbf{\Gamma} = -\frac{C_{l}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma_{s}}{\partial C_{l}} \right)_{T,p} = -\frac{p}{RT} \left(\frac{\partial \sigma_{s}}{\partial p} \right)_{T,C_{l}}, \qquad (4.10)$$

где $\partial \sigma_s / \partial C_i$ — поверхностная активность адсорбируемого компонента.

Выражение (4.10) называется адсорбционным уравнением Гиббса. В соответствии с этим уравнением на поверхности раздела адсорбируются вещества, понижающие ее поверхностную энергию относительно окружающей среды, что уменьшает общую свободную энергию системы. Очевидно, что количество адсорбируемого вещества пропорционально площади поверхности раздела.

Изменение давления (концентрации) над искривленной поверхностью по сравнению с плоской определяется уравнением Кельвина. Оно получается из условия равенства химических потенциалов в смежных фазах, находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

$$\frac{p}{p_{S}} = \exp\left(\frac{2\sigma_{S}V_{m}}{r_{S}RT}\right),\tag{4.11}$$

где p, p_s — давления насыщенного пара над сферическими каплями жидкости и плоской поверхностью; V_m — молярный объем жидкости (твердого тела); r_s — радиус средней кривизны поверхности раздела фаз (рис. 4.1, δ).

Преобразуем выражение (4.11):

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\sigma_s V_m}{r_s RT}.$$

Оценим количественно приведенное соотношение, например, для алюминия. При температуре 1000 К поверхностное натяжение Al $\sigma_s = 840 \cdot 10^{-7}$ Дж/см², молярный объем $V_m = M/\rho = 27/2, 7 = 10$ см³/моль (М — молярная масса Al, ρ — плотность Al). Тогда

$$\ln \frac{p}{p_{s}} = \frac{2 \cdot 840 \cdot 10^{-7} \cdot 10}{r_{s}^{8} \cdot 3 \cdot 10^{3}} \approx \frac{2 \cdot 10^{-7}}{r_{s}};$$

$$\lg \frac{p}{p_{s}} = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 3r_{s}} \approx \frac{10^{-7}}{r_{s}}.$$

Для капли радиусом $5 \cdot 10^{-7}$ см (50 Å), что приблизительно соответствует размеру критического зародыша новой фазы при конденсации алюминия из пара, давления паров над поверхностью зародыша и плоской поверхностью различаются в 1,6 раза.

При аналогичном расчете для кремния ($\sigma_s = 725 \cdot 10^{-7} \text{ Дж/см}^2$) при температуре 1700 К и размере зародыша 10⁻⁷ см (10 Å) получают увеличение равновесного давления в 3 раза:

$$\lg \frac{p}{p_{s}} = \frac{2.725 \cdot 10^{-7} \cdot 10}{r_{s}^{2} \cdot 3.8 \cdot 3.1700} \approx \frac{5 \cdot 10^{-8}}{r_{s}}$$

Эти цифры легко объясняют неустойчивость малых зародышей и их стремление к увеличению. При контакте зародышей этот рост осуществляется за счет их слияния с соответствующим изменением их удельной поверхности; в отсутствие контакта такой рост (укруппение больших зародышей за счет более мелких) происходит через паровую (жидкую) фазу.

Приведенные соотношения позволяюг установить направление поверхностных процессов и дают возможность оценить их влияние на поведение системы в целом. Однако при этом невозможно определить их механизм. В этих случаях целесообразно рассматривать поверхностные процессы с позиций межатомного (межмолекулярного) взаимодействия.

§ 4.3. Энергия взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела

Без понимания природы и характера адсорбционных сил и их зависимости от параметров состояния трудно интерпретировать ряд ТП производства РЭА.

Когда свободный атом (молекула или ион) приближается к поверхности твердого тела, происходит возмущение дискретных энергетических урозней внешних электронов. Согласно теории межатомного взаимодействия возможны три предельных случая. В первом случае при взаимодействии частиц отсутствует обмен электронами между поверхностными атомами и частицами. При этом происходит слабая поляризация атомов (физическая адсорбция). Энергия взаимодействия частиц с поверхностью определяется силами Ван-дер-Ваальса. Во втором случае происходит слабое химическое взаимодействие частиц с образованием слабой гомеополярной связн (слабая хемосорбция). В третьем случае образуется гетерополярная химическая связь (сильная хемосорбция).

Энергия взаимодействия частиц, обусловливающая физическую адсорбцию, $E_{\phi,agc}$ складывается из следующих видов энергий: энергии E_o , зависящей от ориентации электрических диполей (ориентационный эффект), энергии $E_{инд}$, возникающей вследствие электростатической индукции (индукционный эффект), и энергии взаимодействия флуктуирующих (мгновенных) диполей $E_{дисп}$ (дисперсионный эффект):

$$\mathcal{E}_{\phi,\text{adc}} = \mathcal{E}_{\phi} + \mathcal{E}_{\mu \mu \mu} + \mathcal{E}_{\mu \mu c \mu}. \tag{4.12}$$

Энергию E_0 можно выразить через дипольные моменты M_1 и M_2 взаимодействующих молекул и расстояние d между ними:

$$E_{0} = -\frac{2}{3} \frac{M_{1}^{2} M_{2}^{2}}{d^{6}} \frac{1}{kT}.$$
(4.13)

При взаимодействии полярной молекулы с нейтральной в последней возникает электрический момент, пропорциональный поляризуемости а. На расстоянии *d* между этими диполями энергия взаимодействия

$$E_{\rm HHA} = -\frac{2\alpha M_1 M_2}{d^6}.$$
 (4.14)

Дисперсионный эффект заключается в том, что между двумя нейтральными атомами возникают силы взаимодействия за счет образования флуктуирующих диполей. Энергия дисперсионного взаимодействия

$$E_{AHCII} = -\frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{E_{HOH1} E_{HOH2}}{(E_{HOH1} + E_{HOH2}) d^6}, \qquad (4.15)$$

где $E_{\text{кон1}}$, $E_{\text{ион2}}$ — энергии ионизации атомов; α_1 , α_2 — поляризуемости.

Выражение (4.12) можно записать в виде

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\phi,a,a,c} = -\frac{2}{3} \frac{M_1^2 M_2^2}{d^6 kT} - \frac{2\alpha M_1 M_2}{d^6} - \frac{3\alpha_1 \alpha_2 \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\text{HOH}1} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\text{HOH}2}}{2\left(\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\text{HOH}1} + \boldsymbol{\mathcal{E}}_{\text{HOH}2}\right) d^6}.$$
(4.16)

Простейшим случаем взаимодействия адсорбируемых молекул и молекул адсорбента является адсорбция неполярной молекулы на неполярном адсорбенте. При этом действуют лишь дисперсионные силы притяжения и отталкивания. Потенциал взаимодействия молекулы с одним атомом поверхности приближенно можно выразить с помощью уравнения Леннард — Джонса:

$$E_{\phi,aac} = -Dd^{-6} + Bd^{-12}, \qquad (4.17)$$

где *D* — константа дисперсионного притяжения; *d* — расстояние между центрами взаимодействующих частиц; *B* — константа отталкивания.

Константа

$$D = -6m_e c^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 / \alpha_1 + \alpha_2 / \alpha_2}, \qquad (4.18)$$

где m_e — масса электрона; c — скорость света; \varkappa_1 , \varkappa_2 — диамагнитные восприимчивости взаимодействующих частиц. Константу *В* можно заменить равновесным расстоянием d_0 , при котором $\left(\frac{\partial E_{\text{b.a.a.c.}}}{\partial d}\right)_{d=d_0} = 0$, т. е. потенциальная энергия проходит через минимум.

Из приведенных соотношений следует, что потенциал взаимодействия ван-дер-вяальсовых сил оказывается обратно пропорциональным шестой степени межатомного расстояния:

$$E_{\oplus,a,sc} = -C/d^6.$$

(4.19)

Для различных механизмов взаимодействия $C = C_0 = \frac{2}{3} \frac{M_1^2 M_2^2}{kT}$ (ориентационный эффект); $C_{\text{инд}} = 2\alpha M_1 M_2$ (индукционный эффект); $C_{\text{инс.}} = 1,5 u_1 \alpha_2 \frac{E_{\text{ион.}1} E_{\text{ион.}2}}{E_{\text{ион.}1} + E_{\text{ион.}2}}$ (дисперсионный эффект).

Рассмотренные уравнения получены для однородной поверхности. Реальные поверхности неоднородны, поэтому энергии взаимодействия отличаются от рассчитанных теоретически.

Силы связи атомов, адсорбированных в углублениях поверхности, больше, чем атомов, расположенных на плоской поверхности. На плоскостях с более плотной упаковкой атомов адсорбция, как правило, сильнее.

На рис. 4.2, *а* приведены кривые ван-дер-ваальсовых сил: кривая 1 — силы притяжения, кривая 2 — силы отталкивания, кривая 3 — результирующая сила. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия атомов $E_{\phi.agc}$ от межатомного расстояния *d* представлена на рис. 4.2, *б*.

Продифференцировав значение $E_{\phi. a, a, c}$ по d [уравнение (4.19)] и приравнивая производную нулю, получим выражение для равновесного расстояния d_0 и соответствующей ему энергии взаимодействия $E^0_{\phi. a, a, c}$. Обычно $d_0 = 50 \div 100$ нм (5 $\div 10$ Å), значения $E_{\phi. a, a, c}$ в 10—100 раз меньше энергий диссоциации молекул, но близки к теплоте испарения.

Энергетическое состояние адсорбируемых частиц удобно рассмотреть с помощью диаграммы потенциальной энергии адсорбируемого атома (рис. 4.3). По мере приближения частиц к поверхности подложки ($d \rightarrow 0$) они могут адсорбироваться в соответствии с кривой 1. Если частицы в активированном состоянии имеют некоторое химическое сродство к поверхности, то они хемосорбируются после приобретения ими энергии активации E_a (переход с кривой 1 на кривую 2). Следовательно, механизм адсорбции может соответствовать не только кривой 1, но и кривой 2. При этом сначала осуществляется физическая адсорбция, затем — химическая активация молекулы и хемосорбция.

При хемосорбции происходит перекрытие электронных оболочек адсорбата и адсорбента. Адсорбционные силы в этом случае связаны с передачей электронов от адсорбированных частиц к поверхности и насборот. В результате на поверхности образуется слой ионов, который индуцирует противоположно заряженный слой на поверхности адсорбента, что обусловливает появление кроме гетерополярных и других сил притяжения.

Энергия взаимодействия адсорбированных поляризованных частиц с поверхностью

$$E_{\phi,aac} = -\frac{M^2}{8d^3} \left[\frac{2\cos^2\beta}{1 - (\alpha/4d^3)} + \frac{\sin\beta}{1 - (\alpha/13d^3)} \right], \qquad (4.20)$$

где β — угол, образуемый диполем с поверхностью (если диполь перпендикулярен поверхности, то $\beta = 0$).



Рис. 4.2. Зависимость силы (а) и потенциальной энергии взаимодействия (б) атомовот расстояния между ними

Рис. 4.3. Диаграмма потенциальной энергии по Леннарду — Джонсу при физической адсорбции (кривая 1) и хемосорбции (кривая 2)



Уравнение (4.20) удовлетворительно согласуется с экспериментом.

В зависимости от сил взаимодействия частиц с поверхностью они могут быть локализованными или нелокализованными. Во втором случае частицы свободно диффундируют по поверхности адсорбента, преодолевая потенциальные барьеры (свободную энергию поверхностной диффузии $\Delta G_{n,n}$).

Если адсорбированным частицам, находящимся в локализованном состоянии, сообщить дополнительную энергию, то они перейдут в нелокализованное состояние. Поэтому способность адсорбированных частиц диффундировать по поверхности увеличивается с повышением ее температуры.

При соударении частиц с поверхностью твердого тела могут протекать следующие процессы (рис. 4.4):

1) упругое рассеяние частиц (стадия 1);

2) передача части кинетической энергии твердому телу (стадия 2); 3) захват частиц твердым телом в состоянии А (стадия 3);

4) переход частиц на нижний уровень потенциальной ямы (стадии 4, 5);

5) переход частиц из одного состояния в другое в результате приобретения энергии активации E_a^{A-B} (стадия 6);

6) переход частиц из одного состояния в другое без дополнительной энергии E_a^{A-B} (стадия 7);



Рис. 4.4. Схема взаимодействия частиц газа с поверхностью твердого тела

7) фиксация частиц на определенном центре адсорбции (стадия 8) с последующим переходом на дно потенциальной ямы (стадия 9):

8) десорбция частиц в процессе диффузии (стадия 10) и из состояний А и В (стадии 11 и 12);

9) образование слоя трехмерного соединения с адсорбентом (стадии 13 и 14).

На перечисленные процессы могут влиять взаимодействия адсорбированных частиц, которые теоретически считались независимыми друг от друга.

При хемосорбции важно определить вероятность удержания поверхностью ударившейся о нее частицы в течение времени, достаточного для протекания дальнейших поверхностных процессов. Однако эту вероятность вычислить трудно.

Описанные модели основаны на методах классической механижи. Они выбраны ввиду простоты используемых понятий.

§ 4.4. Термодинамика поверхностных реакций

Способностью адсорбировать частицы газов или жидкостей обладают в той или иной мере практически все поверхности твердого тела. При низких температурах физически адсорбирующиеся молекулы преимущественно локализованы, а при высоких — не локализованы. Химически адсорбирующиеся молекулы локализованы.

Для изучения локализованной адсорбции (десорбции) целесообразно рассмотреть ее как химическую или квазихимическую реакцию:

Молекула адсорбата + Свободное место на поверхности адсостбента → Локализованный адсорбционный

комплекс.

Если пренебречь взаимодействием адсорбированных молекул между собой, то константа равновесия этой реакции

$$K_{\rm p} = \frac{C_{\rm anc}}{pC_0} = \frac{\Theta_{\rm anc}}{p\Theta_0},\tag{4.21}$$

где $C_{a,c}$, C_0 — поверхностные концентрации занятых и свободных мест; $\Theta_{a,c} = C_{a,c}/C_{\Sigma}$, $\Theta_0 = C_0/C_{\Sigma}$ — относительные степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами и свободными местами; C_{Σ} — сум-



Рис. 4.5. Изотермы адсорбции

марная поверхностная концентрация занятых и свободных мест; p — давление паров адсорбата. Так как $C_{adc}+C_0=C_{\Sigma}$ и $\Theta_{adc}++\Theta_0=1$, то

$$K_{\rm p} = \frac{C_{\rm arc}}{p\left(C_{\rm \Sigma} - C_{\rm arc}\right)} = \frac{\theta_{\rm arc}}{p\left(1 - \theta_{\rm arc}\right)}.$$
(4.22)

Это выражение является уравнением изотермы адсорбции Ленемюра. Обычно его записывают в виде

$$C_{\rm asc} = C_{\Sigma} K_{\rm p} p / (1 + K_{\rm p} p).$$

При малых концентрациях (малом давлении) адсорбированных. молекул $K_p = C_{agc}/C_0 \ll 1$. В этом случае

$$C_{agc} \simeq C_{\Sigma} K_{p} p.$$

(4.24)

(4.23)

При высоких давлениях пара адсорбата $K_p \gg 1$, поэтому единицей в (4.23) можно пренебречь. Тогда $C_{age} \rightarrow C_{\Sigma}$, $\Theta_{age} \rightarrow 1$.

Влияние давления газов или концентрации веществ на количество адсорбируемого компонента учитывается с помощью изотерм адсорбции (рис. 4.5). При низких давлениях газов и концентрациях веществ в растворах адсорбция увеличивается пропорционально давлению (концентрации), т. е. изотермы приближаются к линейным.

Газы, обладающие в жидком состоянии более высокой температурой кипения, адсорбируются при прочих равных условиях сильнее.

Для аналитического описания изотерм адсорбции используют различные уравнения. Одним из наиболее известных является уравнение Фрейндлиха:

$$C_{asc} = k p^{1/m},$$

где *k*, *m* — эмпирические коэффициенты, постоянные для системы поверхность — адсорбат при данной температуре.

Если предельное количество адсорбированного газа образует сплошной мономолекулярный слой, то согласно кинетической теории газов получим выражение для изотермы адсорбции (уравнение Ленгмюра):

$$\boldsymbol{C}_{aac} = k_1 \, \frac{b\,p}{1\,+\,bp},$$

где k_1, b — константы.

При низких давлениях, необходимых для получения тонких пленок, уравнения (4.25) и (4.26) преобразуются в простое соотношение $(m \rightarrow 1, bp \ll 1)$:

$$C_{axc} = kp.$$

Изотермы адсорбции для растворов аналогичны изотермам для тазов, следовательно, для них справедливо уравнение (4.27), если в него вместо давления подставить концентрацию растворенного вещества. При адсорбции веществ из растворов кроме растворенного вещества адсорбируется и растворитель. Этот процесс более сложен и искажение вида изотерм наблюдается чаще, чем при адсорбции газов.

Обычно из растворов сильнее адсорбируются те вещества, которые меньше растворимы в данном растворе. Согласно уравиению (4.10) адсорбируемые вещества снижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества, сильно уменьшающие поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными (ΠAB).

Адгезия, как и адсорбция, характеризуется силой, возникающей при контакте частиц с поверхностью. Часто силу адгезии пленок характеризуют усилием отрыва, отнесенным к единице площади контакта поверхностей.

Адгезия происходит под действием поверхностных сил и может рассматриваться как термодинамически равновесный и обратимый процесс, если радиус действия поверхностных сил больше суммарного раднуса кривизны обеих поверхностей. Согласно термодинамической теории взаимодействия поверхностей сила адгезии обратно пропорциональна ширине зазора H, разделяющего контактирующие тела (рис. 4.6). При отсутствии зазора ($H \rightarrow 0$) сила адгезии

$$F_{atr} = \frac{2\pi r_1 r_2}{r_1 + r_2} (\sigma_{TB1 - TB2} - \sigma_{TB1 - r} - \sigma_{TB2 - r}), \qquad (4.28)$$

(4.27)

(4.26)

(4.25)

где r_1 , r_2 — радиусы кривизны соприкасающихся поверхностей; $\sigma_{TB1-TB2}$, σ_{TB1-F} , σ_{TB2-F} — поверхностные энергии на границах фаз пленка — твердое тело, пленка — пропускающая среда (газ), подложка — газ соответственно. Микрогеометрия поверхности раздела фаз достаточно сложна и учесть ее в расчетах трудно.

Рассмотрим следующий пример. Пусть среднее значение поверхностной энергии для твердых тел $800 \cdot 10^{-7}$ Дж/см². Радиус монокристаллического зерна пленки металла на диэлектрической подложке составляет 0,1—0,2 мкм. Радиус кривизны выступов на подложке при ее обработке по 9—11-му классам чистоты — 0,1 мкм. Пренебрегая значениями $\sigma_{тв1-r}$ и $\sigma_{тв2-r}$ в уравнении (4.28) и принимая в качестве адгезируемой частицы монозерно поликристаллической пленки, получаем

$$F_{adr} = \frac{6,28 \cdot 800 \cdot 10^{-7} \cdot 0, 1 \cdot 0, 1 \cdot 10^{-8}}{0,2 \cdot 10^{-4}}$$

\$\approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ H},

что согласуется с экспериментально полученными значениями (10-7-10-6 Н).

При отсутствии сведений о размерах зерен используют размер критического зародыша, особенно в тех случаях, когда он составляет несколько десятков атомных радиусов.

В большинстве случаев на адгезию



Рис. 4.6. Схема взаимодействия сферических частиц (а), сферической частицы и плоскости (б)

влияют различные физико-химические факторы (наличие промежуточных слоев, химическое взаимодействие, чистота поверхности и др.). В этих условиях расчеты не дают точных результатов.

Следует подчеркнуть различие между взаимодействием отдельных молекул, рассмотренным в предыдущих параграфах, и молекулярным взаимодействием конденсированных фаз. В первом случае энергия взаимодействия и сила адгезии обратно пропорциональны *H*⁶ и *H*⁷, во втором — *H* и *H*² для частицы и плоскости или *H*² и *H*³ для двух плоскостей.

Экспериментальное определение силы адгезии основано на том факте, что она равна по значению, но обратна по знаку силе отрыва пленки от подложки. Поэтому силу адгезии рассчитывают по усилию отрыва. Схема простейшего устройства для нахождения усилия отрыва показана на рис. 4.7.

§ 4.5. Факторы, влияющие на адгезию

Адгезия различных пленок к подложкам позволяет обеспечивать получение качественных и надежных функциональных устройств, пассивирующих слоев и декоративных покрытий РЭА. Поэтому необходимо проанализировать факторы, стимулирующие и подавляющие адгезию. Решать эту проблему без учета природы конкретных материалов подложки и пленки не представляется возможным, так как характер взаимодействия адгезируемых материалов зависит не только от параметров состояния (температуры, состава, давления), но и от природы взаимодействующих веществ.

В § 4.4 была рассмотрена физическая адгезия, обусловленная, в основном, силами Ван-дер-Ваальса. В действительности же пограничные слои пленки и подложки могут образовывать и химические связи, которые практически не поддаются расчету, а могут



Рис. 4.7. Схема простейшего устройства для определения усилия отрыва твердой пленки от подложки:

1 — стрелка микродинамометра; 2 — нить; 3 — точка контакта нити с адгезированным материалом; 4 — адгезированный материал; 5 — подложка; 6 — шкала отсчета

лишь качественно оцениваться исходя из химических свойств взаимодействующих поверхностей. Ориентиром в таких оценках может служить сродство осаждаемого (наносимого) на поверхность подложки вещества пленки к веществу подложки или какому-либо компоненту этого вещества. Например, при осаждении металлической пленки на поверхность подложки, изготовленной из оксидов тех или иных элементов (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) или их композиций, важным фактором для адгезии является сродство осаждаемого металла к кислороду и возможность образования химических (типа химических) связей Ме-О. Очевидно, что адгезия пленки при возникновении химической связи на границе раздела значительно больше, чем при чисто физической связи. Если при физической адгезии энергия отрыва пленки от подложки приблизительно равна теплоте сублимации, то при хнадгезии (хемоадгезии) эта мической

энергия дожна быть соизмерима с энергией диссоциации связи Me—O, которая, как правило, на порядок больше теплоты сублимации (сотни, десятки кДж/моль). Таким образом, при прочих равных условиях металл, имеющий большее сродство к кислороду, имеет лучшую адгезию к материалу из оксидов, причем повышение температуры в этом случае увеличивает адгезию в отличие от физической адгезии, при которой повышение температуры приводит к уменьшению силы адгезии.

Сила адгезии по всей поверхности подложки одинакова, если поверхность однородна, т. е. ее рельеф и чистота постоянны. На молекулярном (атомном) уровне практически любая поверхность неоднородна. На практике используют различные эмпирические критерии однородности и чистоты поверхности, пригодные для оценки технологии ее обработки.

Шероховатость (степень неоднородности рельефа) поверхности влияет на силу адгезии. Можно привести множество примеров адгезии частиц пленки на неоднородных поверхностях (рис. 4.8, *a*, *б*) и только один пример на идеально гладкой поверхности (рис. 4.8, в). Поэтому понятно стремление технологов добиться как можно более гладких поверхностей для обеспечения максимальной адгезии.

Такой же вывод можно сделать и относительно чистоты поверхности. Из анализа рис. 4.8 можно понять, как могут зарождаться и исчезать поры, трещины и другие «слабые» места на границе раздела иленок и подложек. При малых размерах частицы пленки мо-

гут «грунтовать» поверхность, обеспечивая хорошую адгезию последующих слоев. Для получения хорошей адгезии слабо адгезирующего материала промежуточные слои формируют из веществ, имеющих хорошую адгезию к подложке и материалу пленки (см. § 4.3). Такие вещества, обеспечивающие высокую адгезию, называют адгезивами.

Для оценки шероховатости поверхности используют классы чистоты (обработки) поверхности. В табл. 4.1 приведены параметры, характеризующие шероховатость поверхности (см. рис. 4.8, а).

Физическая (пыль, вода, жиры) и химическая (оксиды, карбиды, нитриды) чисРис. 4.8. Схемы адгезии частиц пленки на поверхности подложки:

8)

 $a - адгезия при шероховатости, соизмеримой с размерами зерен пленки; <math>\delta - адгезия при шероховатости, меньшей размеров зерен пленки; <math>s - адгезия при идеально гладкой поверхности$

тота поверхности могут влиять на адгезию вещества как в положительную (увеличения), так и отрицательную (уменьшения) сторону в зависимости от физико-химических свойств загрязняющего материала. В большинстве случаев пыль, вода и жиры, соз-

Класс чистоты	<i>г</i> , мкм	Н, мкм	В, мкм	<i>L</i> , мкм	β	ψ
5	5	20	60	1150	35°	2°
6	7	10	31	1345	25°	1°
8	17	3,2	45	870	10°	18°
10	15	0,6	0,4	615	5°	10'
12	75	0,2	25	305	1°	5'
13	250	0,1	27	350	20′	2'
14	350	0,01	50	400	5′	1'

Таблица	4.1.	Параметры,	характеризующие	шероховатость	поверхности
---------	------	------------	-----------------	---------------	-------------

давая неровности и поры на границе раздела пленки и подложки, снижают адгезию пленки. Если осаждаемая пленка лучше адгезирует с оксидами (нитридами, карбидами и т. п.), то такие загрязнения способствуют увеличению адгезии. Загрязнения поверхности могут рассматриваться с физико-химической точки зрения как источник промежуточных сил, по-разному влияющих на адгезию пленок и покрытий. В любом случае физико-химическая неоднородность поверхности приводит к нестабильным значениям адгезии.

§ 4.6. Процессы очистки, промывки и пропитки поверхности

При нанесении различных жидких материалов на поверхность твердых тел происходит их смачивание, определяемое силами сцепления жидкости и поверхности твердого тела. Хорошее смачивание необходимо в процессах, в когорых осуществляется взаимодействие жидкой среды с поверхностью (нанесение фотоэмульсий, жидких красителей, травление, лужение, пайка, очистка химическими растворителями, пропитка и т. п.).

Стабильные результаты при смачивании поверхности жидкостью можно получить только при наличии достаточно чистой поверхности твердого тела. Поэтому тщательная очистка поверхности жидкими растворами характерна для ТП, связанных с нанесением пленок или паст (нанесение покрытий, пропитка, осаждение пленок и т. п.).

Основные виды загрязнения поверхности (жиры, пыль, припои, оксиды, соли) можно удалить с помощью жидких растворителей. Для интенсификации процессов растворения применяются гидродинамическая (отмывка щетками и сильной струей растворителя) и гидроакустическая (отмывка с помощью акустических волн, распространяющихся в растворителе) обработки.

По своей физико-химической природе растворители делятся на неорганические (вода, соли, кислоты, щелочи), органические (ацетон, четыреххлористый углерод, бензин и др.), смешанные (спиртовые растворы, водные растворы органических кислот), а также расплавы металлов и солей (ртуть, олово, галлий, припои и др.).

Неорганические растворители, как правило, гидрофильны. По своей природе они относятся к классу электролитов, хорошо растворяют оксиды, соли и другие полярные соединения.

Органические растворители являются гидрофобными и относятся к классу неэлектролитов. Они хорошо растворяют примеси органического происхождения (пеполярные или слабополярные вещества), например жиры, минеральные масла.

Смешанные растворители состоят из смесей растворителей обоих типов.

Расплавы металлов и солей используются как растворители при повышенных температурах ТП.

Ae
Ы
OLN
5
exi
В
×
BMB
3
1ICO
ţĊΠ
Å.
еле
NT(
BOD
act
ä
HBD
08
SCH
Ba
ACT.
BOI
ē
CK
нче
ШW
÷
ЗИК
фи
- 01
4
ца
ИГ
6

	-ноя кендея иентрация (токсиччость), 10-4 %	200	1000	50	500	100	350	100	Не ток- сична
	Пределы взрыво- опасной кон- центрации, об.%	6—36	3,3—19	Не взры- вается	То же	A	*	A	*
югии РЭА	Удельная тепло- та испарения, кДж/моль	35,32	38,63	29,41	28,03	32,14	33,35	38,55	44,04
Х В ТЕХНОЛ	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	69,44	90,62	113,8	99,45	120,2	133,8	147,8	75,42
пользуемы	Температур а воспламенения, К	285	287	Не воспла- меняется	259	Не воспла- меняется	То же	*	A
ителей, исі	Растворимость Ваводе, %	До 100	* 100	1,0	2,0	0,1	0,01	0,01	1
их раствор	Поверхностное натяжение, 10-3 Н/м	22,6	22,0	27,1	28,1	29,1	25,6	36,0	72,8
ва основнь	Температура Иемпература Плавления, К	175	155	209	176	187	223	229	273
сие свойст	Температура Кипения, К	338	352	334	313	362	347	419	373
зико-химичесн	йниеский Химический Состав	СН ₃ ОН	C ₂ H ₅ OH	CHCI ₃	CH2Cl2	CHCI=CCI ₂	ccl ₃ —cH ₃	CHCl2-CHCl2	H2O
ица 4.2. Фи	акэтидоятэвЧ	Метиловый спирт	Этиловый спирт	мдофодокХ	Хлористый метилен	Трихлор- этилен	Трихлор- этан	Тетрахлор- этан	Вода
Табл	.п.п •И	-	8	ო	4	വ	9	7	œ

§ 4.6. Процессы очистки, промывки и пропитки

Продолжение габл. 4.2

Вредная кон- центрация (токсичность), 10-2 %	1000	25	100	500	1.000	1000
Пределы взрыво- оласной кон- оласной кон- центрация, об.%	2,6—12,8	1,48,0	1,17,0	0,93,0	Нс взры- вается	Тоже
Удельная тепло- та испарения, кДж моль	32,30	48,18	31,55	1 .	24,97	25,18
Теплоемкость, Теплоемкость,	124,1	134,2	182,3	**	131,0	164,1
Температура воспламенения, К	Не воспла- меняется	256	302	278	Не воспла- менястся	То же
Растворимость В воде, %	До 100	0,08	0,02	ļ	0,01	10,0
Поверхиостное 11оверхисние, м/Н с-01 м/М	23,7	28,9	30,0	30,0	25,8	17,8
температура Х,кинэлавли	178	279	248	223	162	237
Температура Кипения, К	329	353	417	388	297	321
Химический состав	сн _з сосн _з	C ₆ H ₆	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	смесь угле- водородов	CCIsF	SCl₂F−CCl₂F
акэтнqоятэs ^q	Ацетон	Бензол	Ксилол	Бензин	Трихлор- фторметан	Трихлор- трифторэтан
.п.п ∳Х	م	10	11	15	· 🖸 🕴	14

102

Пока еще не известен растворитель, который мог бы очищать новерхность от всех загрязнений. Поэтому используются многосталийные методы очистки поверхностей в растворах разного типа. Очистка растворителями интенсифицируется с помощью нагрева или применения ультразвука. При нагревании снижаются вязкость и поверхностное натяжение растворителя, что облегчает проннкновение его в зазоры и поры для удаления загрязнений. Те же функции выполняет ультразвук частотой 40—700 кГц. Перемешивание растворителя увеличивает массопередачу растворенного вещества от поверхности в глубь раствора, обеспечивая приток раствора, менее загрязненного примесью, к поверхности.

В табл. 4.2 приведены физико-химические свойства основных растворителей, используемых для очистки поверхностей изделий, а в табл. 4.3 дан перечень растворяемых в них загрязняющих веществ.

Загрязняющие	Растворимость загрязняющих веществ в растворителе (из табл. 4.2)													
вещества	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Флюсы Минеральные масла Воски	+ 	+	×+ +	× + +	×+ +	×+ +	×+ +	+	++ +	×+ +	×+ +	×+ +-	X+ +-	×+ +-
Кремнийорга- нические смазки Атмосферная пыль:	_	-	- }-	-]-	+	+	+	-	+	+	+	+		-}-
свежая		-	-		+	+	+	-	$ \times $	X	X			+
несвежая	-	-		-	X	×	×		-		-			X
мита сажи		` —	-	-	-		-							^
Полировочные пасты	-	-	×	×	+	+	-	+	+	+	+-			
Отпечатки пальцев	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		
Вода Эстатки галь- ванических покрытий	++		-	-	-	_		+++	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+				-

Таблица	4.3.	Растворимость	загрязняющих	веществ	B	различных
растворителя	ях					

Примечание. — нерастворимы, X — растворимы, + — ограниченно растворимы.

На обрабатываемых поверхностях деталей присутствуют жиры и минеральные масла, нерастворимые в воде. Удалить их с поверхности можно лишь органическими растворителями или щелочными растворами. Под действием щелочи жиры омыляются, образуя растворимые в воде соли жирных кислот (мыла) и глицерин, согласно взаимодействию стеарина с едким натром:

 $(C_{17}H_{35}COO)_3 C_3H_5 + 3NaOH = 3C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5 (OH)_3$

Образующаяся соль стеарат натрия (мыло) легко растворяется в



Рис. 4.9. Схема очистки поверхности щелочными растворителями, содержащими поверхностно-активные вещества:

а — разрыв сплошной пленки масла; б — образование шарообразных кашарообразных капель; в — отрыв капли масла от поверхности

воде.

Неомыляемые жиры и минеральные масла, не вступающие в химические реакции со щелочами, могут образовывать с ними эмульсии, вследствие чего они легко отделяются от поверхности твердых тел. Механизм отделения жира поверхности OT иллюстрирует рис. 4.9. При воздействии щелочи на сплошной слой масла его непрерывность нарушается и вследствие уменьшения поверхностного натяжения на границе маслораствор и лучшей смачиваемости поверхности раствором масло собирается в капли. Добавление в раствор поверхностно-активных

веществ, обладающих эмульгирующими свойствами, а также перемешивание способствуют отделению капелек масла от поверхности и удалению их вместе с моющим раствором.



Рис. 4.10. Стадии очистки поверхности с помощью ультразвуковой отмывки:

а — загрязнения; б — образование вакуумных кавитационных пузырьков; в возникновение импульсов давления; г - отрыв загрязнения от поверхности

При ультразвуковой отмывке поверхности (рис. 4.10) в растворителе создаются переменные сжимающие и растягивающие напряжения. При растягивающих напряжениях в жидкости образуются кавитационные пузырьки, т. е. полости (рис. 4.10, б), в которых возникает некоторое разрежение. При сжимающих напряжениях в кавитационных пузырьках (рис. 4.10, в) создаются импульсы давления. Под действием сил, возникающих при растяжении и сжатии, загрязнения отрываются и удаляются с поверхности вместе с растворителем (рис. 4.10, г).

Для удаления загрязнений могут использоваться различные механические и гидродинамические приспособления: щетки, полотна, сильные водяные струи и т. п.

При подготовке поверхностей деталей или узлов к нанесению жидких эмульсий (смачивание), пропитке с целью герметизации и изоляции и т. п. необходимо обеспечить максимальную адгезию этих материалов с подложкой. Тщательная очистка поверхности недостаточна для обеспечения надежной адгезии. Следует повысить и физико-химическую активность поверхности, что достигается ее химическим травлением. Травитель должен очищать поверхность, удаляя с нее вредные для дальнейших ТП вещества.

Большинство изделий и деталей РЭА выполняется из различных веществ или материалов. Поэтому травильные растворы имеют селективный характер, т. е. способны растворить один материал, не затрагивая другие. Составы травителей подбираются экспериментально в зависимости от свойств поверхности, которые необходимо получить, заданной скорости травления, удобства работы с травителем и его хранения, токсичности, горючести, стоимости и т. п.

Алюминий и его сплавы обычно подвергают травлению с целью очистки поверхности от плотного слоя оксида Al_2O_3 . Поскольку этот оксид растворяется в серной кислоте, то травитель формируют на ее основе. В состав многих травителей для очистки поверхностей металлов, стекла, фарфора, керамики вводятся соли двухромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$ или натрия $Na_2Cr_2O_7$, так как их сернокислые растворы служат прекрасными растворителями для многих органических и неорганических загрязнений. Один из наиболее распространенных травителей алюминия и его сплавов имеет следующий состав: H_2SO_4 (ρ = = 1,83 г/см³) — 20%; $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O - 5,5\%$; $H_2O - 74,5\%$. Температура травления около 330 К. Поскольку оксидная пленка прочная, то время травления составляет около 30 мин.

Медь и ее сплавы подвергают травлению для очистки их поверхности от оксидов. Эти оксиды хорошо растворяются в азотной кислоте, а в качестве буфера используются растворы хлорного железа. Один из типичных травителей имеет состав: HNO₃ (ρ =1,51 г/см³) — 18%; FeCl₃·6H₂O — 3÷5%; H₂O — 79÷77%. Травление осуществляется при комнатной температуре в течение 1—2 мин.

Хлорированные полиэфиры, полиэтилен, полипропилен, полиформальдегид и другие хорошо растворяются в тех же растворах, что и алюминий, но только более концентрированных: H₂SO₄ — 28%; K₂Cr₂O₇ — 10%; H₂O — 62%.

Нержавеющая сталь подвергается травлению в растворах следующего состава: щавелевая кислота (COOH)₂ — 32%, H₂SO₄ — 45%; H₂O — 23%.

Хорошие адгезнонные свойства поверхности позволяют обеспечить высокое качество ТП пропитки изделий РЭА. Целью пропитки как ТП производства РЭА является увеличение влаго- и термостойкости изделий, а также улучшение их механических и электрических свойств (ликвидация вибраций в катушках индуктивности и трансформаторах, снижение токов утечки, исключение явлений ионизации, улучшение теплоотвода и т. п.).

При пропитке пропитывающий материал должен проникнуть во все щели, вытесняя из них воздух, и хорошо смочить обрабатываемую поверхность. Это возможно только при достаточно высокой адгезии материала с поверхностью обрабатываемого изделия или детали, т. е. при малой вязкости пропитывающего материала; достаточно чистой поверхности обработки и удалении воздуха из щелей за счет разрежения.

Это обеспечивается выбором маловязких пропитывающих жидкостей и их нагреванием непосредственно перед пропиткой; тщательной очисткой ч травлением поверхностей описанными метода-



Рис. 4.11. Схема расположения пор и трещин в двухслойном покрытии:

поверхность изделия;
 первый слой покрытия;
 второй слой. покрытия

ми; применением вакуумной пропитки или пропитки под давлением.

Пропитка, как и любое другое покрытие поверхностей, осуществляется в несколько стадий. При этом образуется многослойная покрывающая структура, предохраняющая поверхность от воздействия различных внешних факторов за счет несовпадения рельефа трещин и пор в соприкасающихся слоях (рис. 4.11).

Хемоадгезия по аналогии с хемосорбцией повышает адгезию покрытия за счет образования химических связей, особенно сильно проявляющихся при наличии

на поверхности и в покрытии гидроксильных или фенольных групп (рис. 4.12).

Часто для снижения вязкости пропитывающие термореактивные смолы разбавляют растворителями, которые затем удаляются при отверждении *. Однако удаление растворителей при отверждении может привести к появлению новых пор и трещин. Кроме того, большинство растворителей являются химически активными веществами, способными растворять материалы конструктивных элементоз изделия (эмали обмоточных проводов, пленки и т. п.). Поэтому с физико-химической и технологической точек зрения лучше подбирать такие составы для пропитки, которые можно использовать без растворителей, например на основе эпоксидных полиэфирных и полиуретановых смол.

Если требуется получить малую вязкость пропитывающего матернала при низких температурах, следует использовать полиэфирные смолы. Достоинствами таких смол являются их доступность и инзкая стоимость. Если необходима высокая эластичность пропитывающего материала после отверждения, то нужно применять полиуретановые смолы.

В пропитывающие составы обычно вводятся смесительные отвердители, ускоряющие процесс отверждения и упрочияющие эти

^{*} Отверждением называется технологический процесс, обеспечивающий за твердевание пропитывающего материала на поверхности детали или изделия. при сушке или термообработке.

составы. Кроме того, такие смесн могут использоваться для заливки изделий. В качестве отвердителей применяются полиангидриды типа полиазилена.

Смешивая пропитывающие вещества различных составов и смолы, можно получить имеющие широкий диапазон твердости материалы. Для пропитки деталей и узлов СВЧ-аппаратуры выпуска-



Рис. 4.12. Схема химической реакции с образованием связей кремнийорганического лака с подложкой, содержащей гидроксильные группы:

1 — поверхность; 2 — адсорбированный слой

ются специальные составы с малыми потерями и вязкостью от 0,01 до 20 Па с.

Таким образом, основными параметрами, определяющими качественное протекание процессов пропитки и заливки, являются:

 температура и давление процесса, степень чистоты и структура поверхности, обеспечивающие наилучшее взаимодействие поверхности с пропитывающим (заливочным) материалом;

- температура, состав, вязкость, электрофизические и механические свойства пропитывающего (заливочного) материала;

— скорость пропитки (заливки), т. е. скорость затвердевания (отверждения) пропитывающих составов и особенно деградация эксплуатационных характеристик этих материалов по границам раздела (взаимодействующим поверхностям) во времени.

Определение областей оптимальных значений этих параметров и эксплуатационных характеристик качества изделия является основной проблемой при физико-химических исследованиях и анализе ТП пропитки и заливки в производстве РЭА.

§ 4.7. Электрофизические характеристики соприкасающихся поверхностей и границ раздела слоев

Многолетний опыт производства РЭА на базе кремниевых ИМС показал, что для решения проблем стабильности качества изделий требуется изучение свойств поверхности используемых материалов, а также методов ее подготовки и защиты. Задача становится особенно актуальной в связи с тем, что наиболее перспективными типами РЭА признаны те, которые базируются на полевых приборах (МДП БИС и приборы с барьером Шоттки). Создание же качественных и стабильных приборов этого типа невозможно без знания свойств поверхностей раздела слоев, образующих их структуры, и умения контролировать эти свойства.

За счет усовершенствования классических методов исследования поверхности (эллипсометрии, электронной микроскопии, опто-электронной микроскопии и др.) и использования их для контроля поверхностных свойств рабочих структур приборов и границ разделов слоев в последнее десятилетие получены новые данные о свойствах поверхностей и границ раздела. При этом влияние поверхностных свойств на параметры приборов для различных материалов различно.

По мере совершенствования конструкций ИМС создаются все более тонкие слои полупроводников, диэлектриков и металлов, что увеличивает влияние характеристик поверхности на свойства прибора; при субмикронных толщинах слоев это влияние становится доминирующим. Целью всякого ТП обработки поверхностей в таких важных элементах РЭА, как ИМС, является получение определенных (заданных) электрофизических свойств этих поверхностей с наименьшими затратами. К сожалению, взаимосвязь между электрофизическими параметрами состояния поверхности и технологическими факторами ее обработки еще мало изучена. Рассмотрим те электрофизические характеристики поверхности и физико-химические факторы, которые влияют на параметры качества микроэлектронных устройств. Большинство рабочих характеристик таких устройств основано на свойствах соприкасающихся поверхностей и границ раздела слоев в системах металл — полупроводник, полупроводник — диэлектрик, металл — диэлектрик — полупроводник и т. п.

Для изучения влияния свойств поверхностей на электрические характеристики указанных систем исследовались различные сочетания материалов слоев и способов обработки поверхностей. Было показано, что характер обработки поверхностей влияет на процессы генерации и рекомбинации посителей заряда, что выражается в изменении вида вольт-амперных, вольт-фарадных и других характеристик структур ИМС. Например, высота потенциального барьера в системе металл — полупроводник теоретически определяется соотношением

 $\varphi_0 \approx \varphi_m - \varphi_{n/n} - \Delta \varphi_n$
где φ_m — работа выхода электрона из металла; $\varphi_{\text{и/n}}$ — работа выхода электрона из полупроводника; $\Delta \varphi$ — потенциал поверхностных состояний.

При некоторой плотности поверхностных состояний высота потенциального барьера

$$\varphi_0 = a_1 \left(\varphi_m - \varphi_{n/n} \right) + (1 - a_1) \left(E_3 / q - E_0 \right) - \Delta \varphi, \qquad (4.29)$$

где $a_1 = \varepsilon/(\varepsilon + q^2 \delta N_s)$ — весовой фактор, зависящий от плотности поверхностных состояний N_s и толщины δ промежуточного диэлектрического слоя между металлом и полупроводником; E_3 — ширина запрещенной зоны; q — поверхностный заряд; E_0 — энергетический уровень на поверхности полупроводника, ниже которого все поверхностные состояния должны быть заполнены; ε — относительная диэлектрическая проницаемость диэлектрического слоя.

Из уравнения (4.29) следует, что при $a_1 \rightarrow 0$

 $\Psi_0 \approx E_3/q - E_0 - \Delta \varphi. \tag{4.30}$

В этом случае уровень Ферми на поверхности фиксируется поверхностными состояниями на уровне E_0 , расположенном выше валентной зоны. При $a_1 \rightarrow 1 \varphi_0 \approx \varphi_m - \varphi_{\Pi/\Pi} - \Delta \varphi$, т. е. поверхностные факторы не влияют на высоту барьера.

Согласно уравнению (4.29) влияние поверхностных состояний на электрические характеристики слоев будет больше для узкозонных полупроводников и меньше для широкозонных. Для узкозонных полупроводников поверхностные явления настолько сильно влияют на приповерхностные свойства, что могут изменить даже тип их проводимости.

Характер взаимосвязи физико-технологических факторов обработки поверхности, электрических свойств границ между слоями является сложным. В последние годы методы исследования поверхности были усовершенствованы, с их помощью можно обнаружить моноатомные пленки и отдельные атомы примесных элементов, т. е. идентифицировать как структуру, так и состав поверхности с очень большой точностью. Тем не менее проблема установления количественных связей между электрофизическими свойствами поверхности (границ раздела) и технологическими факторами ее обработки остается нерешенной. Во время обработки поверхности происходяг сложные взаимодействия физического и химического характера на атомном уровне газообразных, жидких и твердых частиц, что изменяет концентрацию поверхностных состояний, определяющих электрические свойства поверхностей раздела между слоями в структурах твердотельных радиоэлектронных устройств (ИМС, ПАВ, ПЗС и др.).

Поэтому вопросы получения в ТП заданного состояния поверхности чрезвычайно важны для всей технологии РЭА. В большинстве случаев в реальном производстве, основанном на использовании многократной обработки поверхности, непрерывно оценивают характер изменения поверхностных свойств изделий или полуфабрикатов в зависимости от изменений методов или режимов обработки. По электрофизическим критериям качества поверхности осуществляют поиск оптимальных способов и режимов обработки, оптимальных конструкций технологических установок. Особенно тщательно обрабатывают поверхности тех деталей, на которых будут формироваться рабочие структуры электронных устройств. Важное значение качество поверхности (ее электрофизические свойства) имеет в таких физико-химических технологических процессах как: осаждение диэлектрических и металлических слоев из паровой, газовой и жидких фаз, процессов окисления, эпитаксии, диффузии и др.

На сегодня пока еще нет методов расчета свойств поверхности в зависимости от технологических факторов ее обработки, а приведенные в данной главе теоретические соображения являются лишь общими, позволяющими целенаправленно вести экспериментальные исследования в этой области технологической науки.

Поэтому решение функционала

$\Pi = f(\Phi_i, \Phi_2, ..., \Phi_i),$

где Π — параметр качества поверхности, а Φ_i — технологический фактор обработки поверхности, остается важной проблемой при исследовании ТП производства РЭА.

4

... 5

 $t \geq 0.0$

,

2

Формирование и травление слоев

- Глава 5. Физико-химические основы процессов растворения при очистке и травлении поверхностей
- Глава 6. Физико-химические основы диффузионных процессов
- Глава 7. Химические процессы осаждения пленок

- Глава 8. Электрохимические процессы осаждения и растворения пленок
- Глава 9. Физико химические основы получения пленок методами термовакуумного испарения
- Глава 10. Физико химические основы ионно-плазменных процессов получения пленок
- Глава 11. Физико химические основы ионно-плазменного и плазмохимического травления
- Глава 12. Физико химические основы ионной имплантации



Глава 5

Физико-химические основы процессов растворения при очистке и травлении поверхностей

§ 5.1. Термодинамика процесса растворения

В технологии РЭА производят очистку (отмывку), полировку и травление (растворение) поверхностей различной физико-химической природы и структуры, например поликристаллических, аморфных или монокристаллических поверхностей металлов, диэлектриков и полупроводников. Механизм взаимодействия этих материалов с реагентами различен. Однако существуют общие закономерности, с позиций которых можно рассматривать и анализировать любой процесс взаимодействия поверхности твердого тела с реагентом. Знание закономерностей процессов, протекающих на границах раздела соприкасающихся фаз: твердое тело — жидкость, твердое тело — газ, твердое тело — твердое тело, имеет большое значение для анализа и рациональной организации многих основных и вспомогательных технологических операций в производстве РЭА.

Работы последних лет направлены на поиск методов, позволяющих получить однозначные данные о физико-химической природе поверхностей и выяснить, как происходят те структурно-химические изменения, которые приводят к растворению частиц твердого тела

Установлено, что большинство физико-химических процессов, протекающих на поверхности, — это сложные превращения, в которых решающую роль играют активные короткоживующие промежуточные частицы (свободные радикалы, ионы, комплексы). Такие активные частицы возникают в результате взаимодействия молекул твердого тела и растворителя. Поэтому их образование и дальнейшее поведение связано со строением этих молекул.

При растворении поликристаллических твердых тел с их поверхностей отделяются агрегаты частиц, распадающиеся до молекулярных или атомных размеров в глубине раствора. При этом ход процесса определяется случайным характером агрегатирования частиц твердого тела. Монокристаллы, поликристаллы и аморфные материалы представляют собой твердые тела, в которых атомы связаны между собой в определенном порядке. От структуры таких материалов зависит механизм растворения.

В гл. 4 были рассмотрены явления и процессы, протекающие на поверхности деталей, с позиции изменения ее структуры и состава без разрушения поверхностного и приповерхностного слоев. В технологических же процессах растворения и травления существующая поверхность разрушается целенаправленно. Это разрушение (травление и очистка) проводится для удаления поверхностного слоя с целью получения более совершенной поверхности, необходимой для проведения последующих операций, либо для растворения материала и удаления его с раствором из данной области или структуры (создание рисунка маски, канавок, зон и т. п.).

Механизм растворения определяется химической природой твердого тела и растворителя. Растворители имеют неорганическую (кислоты, щелочи, соли) или органическую (углеводороды, спирты и др.) природу. Они отличаются по химическому составу и концентрации. В зависимости от этих факторов и температуры определяется их действенность, т. е. скорость растворения обрабатываемой поверхности.

Согласно современной теории растворов существует три класса растворов, подчиняющихся определенным закономерностям: электролиты, неэлектролиты и металлические расплавы.

Для растворов электролитов характерны высокие электропроводность, диэлектрическая проницаемость, полярность молекул компонентов растворов, электролитическая диссоциация молекул на ионы. К растворам этого класса относятся практически все водные растворы солей, кислот. и щелочей, а также многие расплавленные соли.

Для растворов неэлектролитов характерны малые электропроводность, теплопроводность и диэлектрическая проницаемость, нейтральность или невысокая полярность молекул компонентов растворов. К растворам этого класса относится большинство углеводородов и их производных.

Для металлических расплавов характерны высокие электропроводность и теплопроводность, однако отсутствует такое явление, как электролитическая диссоциация.

Растворы могут быть жидкие, твердые и газообразные. В данной книге будут рассмотрены только жидкие растворы. Газообразные растворы обычно называют смесями.

Каждый класс растворов, как правило, хорошо растворяет вещества, принадлежащие к данному классу, и плохо вещества других классов. Так, углеводороды, растворяя большинство неэлектролитов, практически не растворяют водные растворы и металлы, а если растворяют, то, как правило, в результате химического взаимодействия компонентов раствора с растворяемым веществом.

В теории растворов неэлектролитов получены несколько фундаментальных соотношений, определяющих законы растворения в жидкостях (законы Генри, Рауля, Клапейропа — Клаузиуса, Шредера — Ле Шателье и др.). Рассмотрим их.

По закону Генри парциальное давление насыщенного пара компонента раствора (p_1) пропорционально его мольной доле (C_1) в растворе *:

$$P_1 = kC_1,$$

(5.1)

^{*} Здесь и далее нижний индекс 1 характеризует растворитель, нижние индексы 2, 3, ..., *i* — растворенные вещества, верхний индекс 0 — чистые компоненты вне раствора.

где k — коэффициент пропорциональности, названный константой Генри. Уравнение (5.1) является математическим описанием закона Генри.

Если значение k равно давлению p_1^0 насыщенного пара данного компонента 1 в чистом состоянии, то уравнение (5.1) принимает вид

$$p_1 = p_1^0 C_1. (5)$$

Растворы, во всем (рассматриваемом) интервале концентраций подчиняющиеся уравнению (5.2), называются идеальными. Растворы, в которых p_1 является сложной (непрямой) функцией C_1 , т. е. не подчиняющиеся уравнению (5.2), называются реальными.

Уравнение (5.2) справедливо для всех компонентов идеального раствора. Поэтому в общем случае

$$d_i = p_i^0 C_i. ag{5.3}$$

Это уравнение является математическим выражением закона Рауля. Зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{d \ln p_1^0}{dT} = \frac{\Delta Q_{uen}}{RT^2};$$
(5.4)
$$d \ln p_{1nn}^0 = \Delta Q_{ey6n}$$

$$\frac{d \ln P_{1TB}}{dT} = \frac{-2Qeyon}{RT^2},$$
(5.5)

тде p_1^0 , $p_{1\text{тв}}^0$ — давления насыщенных паров чистых жидкого и твердого растворителей; $\Delta Q_{\text{исп}}$, $\Delta Q_{\text{субл}}$ — теплоты испарения и сублимации; T — температура перехода из одной фазы в другую; R — универсальная газовая постоянная.

Вычитая (5.4) из (5.5), получим

$$\frac{d \ln \left(p_{1 T B}^{0} / p_{1}^{0}\right)}{dT} = \frac{\Delta Q_{\rm cy6\pi} - \Delta Q_{\rm ucn}}{R\Gamma^{2}}.$$
(5.6)

Поскольку разность $\Delta Q_{\rm субл} - \Delta Q_{\rm псп}$ равна скрытой теплоте плавления,

$$\frac{d \ln \left(p_{1 r \pi}^{0} / p_{1}^{0} \right)}{dT} = \frac{\Delta Q_{\pi \pi}}{RT^{2}}.$$
(5.7)

При равновесни раствора с кристаллами растворителя $p_1 = p_{1_{\text{TB}}}^0$. Тогда для насыщенного раствора при наличии твердой фазы растворителя (согласно закону Рауля) давление насыщенного пара растворителя над раствором $p_1 = p_{1_{\text{TB}}}^0 = p_1^0 C_1$, откуда

$$C_1 = p_{1\text{TB}}^0 / p_1^0. \tag{5.8}$$

(5.2)

Проинтегрировав (5.7) в пределах от T до $T_{ил}$ с учетом (5.8), получим

$$\ln C_1 = -\frac{\Delta Q_{u,\pi}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{u,\pi}} \right).$$
(5.9)

Соотношение (5.9) называется уравнением Шредера — Ле Шателье.

Для бесконечно разбавленных двухкомпонентных растворов можно принять — $\ln C_1 = C_2$, $T_{\pi\pi}T = T^2_{\pi\pi}$. Тогда

$$C_2 = (\Delta Q_{\mu\mu} \Delta T_3) / (RT_{\mu\mu}^2), \qquad (5.10)$$

где ΔT_3 — понижение температуры замерзания (затвердевания) раствора. Поскольку $\Delta Q_{\pi\pi}$, *R* и $T_{\pi\pi}$ — константы, то

$$\Delta T_3 = kC_2, \tag{5.11}$$

т. е. понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества.



Рис. 5.1. Диаграмма *р*—*T* состояния для разбавленных растворов

Заменив в уравнении (5.9) C_1 на $(1--C_2)$, можчо рассчитать растворимость компонента 2 в зависимости от температуры растворения.

Приведенные соотношения справедливы для систем, не образующих при замерзании твердых растворов, т. е. для таких, в которых растворитель кристаллизуется в чистом виде.

На рис. 5.1 приведена *p*—*T*-диаграмма состояния для раствора. Кривая *OA* характеризует зависимость давления насыщенного пара чистого растворителя в соответствии с уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\ln p_1^0 = -\frac{\Delta Q_{\rm Herr}}{RT} + B,$$

где В — константа.

По кривым BC, DE, FG можно определить давления насыщенных паров растворителя для растворов с различными концентрациями компонента 2 при $C_{BC} < C_{DE} < C_{FG}$. Эти кривые располагаются ниже кривой OA, так как раствор обладает меньшим давлением насыщенного пара, чем чистый растворитель. Кривая OH характеризует температурную зависимость давления насыщенного пара над чистым твердым растворителем. Точки пересечения кривых OA, BC, DE, FG с кривой OH определяют температуры начала затвердевания чистого жидкого растворителя $(T_{n\pi})$ и растворов (T_1, T_2, T_3) . Из рисунка видно, что понижение температуры $\Delta T_3 = T_{n\pi} - T_i$ (i=1,

(5.12)

2, 3) становится более значительным по мере увеличения концентрации раствора.

При замерзании твердого раствора кривая ОН сдвинется вправо на значение, зависящее от состава твердого раствора, и займет положение ОН'. Тогда уравнение (5.9) можно записать в виде

$$\ln \frac{C_1}{C_{1rs}} = -\frac{\Delta Q_{n\pi}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{n\pi}} \right), \tag{5.13}$$

где C₁, C_{1тв} — мольные доли растворителя в жидком и твердом растворах.

Таким образом, вместо известного C_1 при заданном значении T появляется известное $C_1/C_{1тв}$.

§ 5.2. Основы кинетики растворения твердых тел

Уравнения (5.1)—(5.13) описывают термодинамику процесса растворения, т. е. возможность растворения и его зависимость от параметров состояния. Однако для определения максимальной производительности растворения важно знать его кинетические характеристики и их зависимости от различных факторов.

Растворение твердого тела происходит в несколько стадий: подвод частиц растворителя к поверхности, контактирование и физикохимическое взаимодействие этих частиц с поверхностью, отвод продуктов взаимодействия (реакции) от поверхности и т. п.

Предположим, что при растворении в *n* стадий скорость процесса определена для *i*-й стадии. Она не зависит от скоростей других стадий, отнесенных к единице поверхности растворения, и равна *j*_i. Тогда эффективное время растворения *m* количества вещества в данном направлении с единицы поверхности для данной стадии

$$\tau_{\mathbf{3}\mathbf{\phi}\,i} = m/j_i. \tag{5.14}$$

Эффективное время полного растворения вещества

$$\tau_{a\phi \Sigma} = \sum_{i=1}^{n} \tau_{a\phi i} = m \sum_{i=1}^{n} 1/j_i.$$
 (5.15)

Из этого выражения следует, что если какая-то стадия характеризуется скоростью *j*min, много меньшей, чем все другие, то

 $\tau_{\mathfrak{d}\mathfrak{d}\mathfrak{d}} \approx m/j_{\min}. \tag{5.16}$

Это выражение показывает, что скорость протекания всего процесса в целом определяется минимальной скоростью одной из *n* стадий. Такую стадию называют *лимитирующей*. В общем случае, когда скорости нескольких стадий соизмеримы, эффективную скорость реакции *j*_{эф} можно найти из выражения

$$\frac{1}{j_{9\phi}} = \frac{\tau_{9\phi\Sigma}}{m} \sum_{l=1}^{n} \frac{1}{j_{l}}.$$
(5.17)

Смысл параметров, используемых в данном уравнении, можно пояснить на примере прохождения тока через n последовательных резисторов (рис. 5.2): R_1 , R_2 , R_3 , ..., R_n , к которым приложена разность потенциалов U_{AY} .

Если напряжение U_{AY} приложено к точкам A и B, то через резистор R_1 течет ток I_1 , максимально возможный в данных условиях; значениями остальных сопротивлений резисторов можно пренебречь. Тогда $I_1 = U_{AY}/R_1$. Аналогично $I_2 = U_{AY}/R_2$ и т. д. до $I_n = U_{AY}/R_n$. В данном примере значения $I_1, I_2, ..., I_n$ эквивалент-



Рис. 5.2. Схема цепи, состоящей из последовательно соединенных резисторов

ны понятию скоростей стадий растворения в уравнении (5.17). При этом уравнение (5.17) принимает вид

$$\frac{1}{I_{3\phi}} = \frac{R_1}{U_{AY}} + \frac{R_2}{U_{AY}} + \dots + \frac{R_n}{U_{AY}} = \frac{1}{U_{AY}} \sum_{i=1}^n R_i.$$
(5.18)

Такая аналогия позволяет моделировать процессы растворения на аналоговых вычислительных машинах и быстро определять оптимальные режимы этих процессов в реальных системах.

Диффузионная кинетика растворения в большинстве случаев определяется скоростями подвода реагента к поверхности взаимодействия и удаления продуктов реакции. Скорость растворения описывается уравнением

$$J_D = \frac{D}{\delta} (C_S - C_V) = \beta_m (C_S - C_V), \qquad (5.19)$$

где D — коэффициент диффузии растворяемого вещества (примеси); δ — толщина диффузионного (граничного) слоя; C_S — концентрация насыщенного раствора у поверхности твердого тела; C_V концентрация растворяемого вещества в объеме раствора; β_m коэффициент массопереноса реагента.

Зависимость (5.19) можно считать чисто эмпирической с подбором значения толщины слоя δ , через который происходит диффузия компонента. Этот диффузионной слой предполагается неподвижным, поэтому распределение концентрации растворяющегося в нем компонента принимается линейным.

Были получены и более общие выражения для массопереноса вещества в растворе при растворении. Они учитывают два механизма переноса: молекулярную диффузию и конвекцию. Обычно решение имеется только для некоторых частных случаев; например, для растворения вращающегося диска скорость растворения (поток вещества от поверхности диска) описывается выражением

$$j_{\rm A} = 0,62 D^{2/3} v_{\rm B}^{-1/6} n^{1/2} C_{\rm S},$$

где v_в — кинематическая вязкость раствора; *п* — число оборотов диска в 1 с.

Если растворяемая пластина расположена в растворе вертикально (когда массоперенос осуществляется за счет естественной конвекции), то скорость растворения

$$\mathbf{j}_{\rm IIA} = 0,7D \left(\frac{v_{\rm B}}{\Delta D}\right)^{1/4} \left(\frac{g}{4v_{\rm B}^2 h}\right)^{1/4} C_S, \tag{5.21}$$

где g — ускорение силы тяжести; h — высота пластины.

Толщина диффузионного слоя у пластины высотой 1 см составляет 3·10⁻² см.

Советскими учеными Р. Л. Мюллером и Я. И. Френкелем были предложены два различных механизма растворения твердых тел; оба механизма приводят к одним и тем же уравнениям для скорости растворения.

В общем случае кинетика растворения при наличии химической реакции (*реакционная кинетика*) по Р. Л. Мюллеру описывается следующей схемой:

$$A_{tB} + L \rightarrow (A - L)_{tB} \rightarrow [A - L]^* \rightarrow A_L.$$
(5.22)

Здесь частица раствора L хемосорбируется на поверхности твердого тела $(A-L)_{\text{тв}}$, приобретает в процессе активации необходимую энергию $[A-L]^*$, т. е. образуется активированный комплекс, который диффундирует в раствор. В этой схеме под A понимается структурная единица твердого тела, которая является аналогом понятия молекулы, т. е. определяет стехиометрию и характер ближнего порядка атомов в твердом теле. Понятие структурной единицы позволяет описать структурно-химические особенности не только кристаллических, но и аморфных тел.

Механизм элементарного возбуждения и распада активированного комплекса [A—L]* можно описать с помощью уравнения теории мономолекулярных реакций. Константа равновесия для такогопроцесса

$$K_{\rm p} = C_{\rm a}/C_{\rm x} = \exp\left[-E_{\rm a}/(RT)\right],$$

где C_a , C_x — концептрации активированных комплексов и хемосорбированных частиц; E_a — энергия активации процесса образования активированного комплекса.

Уравнение (5.23) справедливо в случае, когда хемосорбированные частицы L удерживаются на поверхности жесткими ковалентными связями, определяющими неподвижность хемосорбированных частиц и активированных комплексов. Концентрация активированных комплексов

$$C_{\rm a} = C_{\rm x} \exp\left[-E_{\rm a}/(RT)\right].$$

(5.24)

(5.23)

(5.20)

Если предположить, что активированный комплекс распадается на конечные продукты с частотой *f*, характеризуемой частотой колебания связи, удерживающей структурную единицу на поверхности, то скорость растворения

$$J_R = fC_x \exp[-E_a/(RT)];$$
 (5.25)

$$j_R = K_R C_x \exp[-E_a/(RT)],$$
 (5.26)

где *К*_R — константа скорости реакции.

В основе механизма растворения, предложенного Я. И. Френкелем, лежит модель молекулы как механической системы, состоящей из n связанных между собой атомов, способных совершать гармонические колебания около некоторых положений равновесия. Как и в статистической термодинамике, конфигурация молекулы описывается обобщенными координатами $q_1, q_2, ..., q_n$ и энергией, которая выражается суммой квадратичных функций обобщенных скоростей и координат:

$$E_{\kappa} = 0,5 \sum_{1}^{n} \sum_{1}^{n} a_{rs} q_{r} q_{s}; \qquad (5.27)$$

$$E_{\Lambda} = 0,5 \sum_{1}^{n} \sum_{1}^{n} b_{rs} q_{r} q_{s},$$

где E_{κ} , E_{n} — кинетическая и потенциальная энергии; a_{rs} , b_{rs} — характеристики амплитуды и положения осциллирующей молекулы.

Координата q, характиризующая впутреннее движение молекулы, описывается выражением

$$q = \sum_{i=1}^{m} a_i \cos 2 \pi (f_i \tau + \psi_i), \qquad (5.28)$$

где m — число нормальных колебаний молекулы; $a_i = \alpha_i \sqrt{\epsilon_i}$; (α_i — фактор амплитуды; ε_i — энергия нормальных гармонических колебаний молекулы); f_i — частота колебаний молекулы; τ — время, отсчитываемое от последнего столкновения молекул; ψ_i — начальная фаза колебаний.

Считается, что активированная частица становится способной к мономолекулярному превращению, когда координата *q* принимает некоторое критическое значение *q*_{кр}. При этом энергия каждого колебания становится равной є_{аі}. Сумма этих энергий в расчете на грамм-молекулу равна молярной энергии активацин *E*_a.

Уравнение (5.25) позволяет оценить порядок заполнения поверхности. Примем концентрацию C_x равной концентрации поверхностных атомов (для моноатомного слоя $C_x \approx 10^{15}$ ат/см²), частоту fравной термической частоте колебаний атомов ($f \approx 10^{12}$ с⁻¹). Тогда значение предэкспоненциального множителя составит 10^{27} ат/(см²× ×с). Если заполнение поверхности хемосорбированными молекулами неполное ($C_x \ll 10^{15}$ ат/см²), то значение C_x можно определить по изотерме адсорбции. Необходимо подчеркнуть, что приведенная методика расчета скорости растворения применима лишь для простейших реакций, так как для сложных реакций вычисление и точное определение исходных величин затруднительно. Поэтому чаще используется полуэмпирическая оценка энергии активации на основе имеющихся данных об энергии химических связей. Для твер-



Рис. 5.3. Изменение потенциальной энергии двухатомной молекулы в зависимости от межатомного расстояния

дого тела с ковалентными связями атомов требуются большие энергии активации, чем для тела с ионными связями атомов. На рис. 5.3 показано изменение потенциальной энергии двухатомной молекулы в зависимости от межатомного расстояния для ковалентной и ионной химических связей. Большим значениям энергии активации разрыва ковалентных (Еаков) по сравнению с разрывом ионных связей (Еаион) соответствует большее значение энергии активации растворения полупроводников и, следовательно, их плохая растворимость во многих растворителях.

Скорость растворения твердых тел с учетом двух основных стадий (поверхностной реакции и диффузии)

$$\frac{1}{j_{9\phi}} = \frac{1}{j_R} + \frac{1}{j_D} = \frac{1}{K_R C_x \exp\left(-E_a/RT\right)} + \frac{1}{\beta_m (C_S - C_V)}.$$
(5.29)

Поскольку сначала концентрация растворенного вещества (примеси) в объеме раствора $C_v = 0$, скорость растворения максимальна. По мере расхода растворителя у поверхности концентрация примесей в нем увеличивается, т. е. возникает обогащенный примесями слой; скорость диффузии примеси от поверхности уменьшается и заметно снижает общую скорость растворения.

Так как толщина диффузионного слоя 8 характеризует гидродинамические условия у поверхности растворения, то для различных конфигураций поверхностей и скоростей перемещения этих поверхностей относительно растворителя она будет иметь различные значения. Для вращающегося диска в соответствии с (5.19) и (5.20)

$$\boldsymbol{\delta}_{\mathrm{f}} = \frac{1}{0,62} D^{1/3} v_{\mathrm{B}}^{1/6} n^{-1/2} \left(1 - \frac{C_V}{C_S} \right). \tag{5.30}$$

Для вертикально расположенной пластины в соответствии с (5.19) и (5.21)

$$\delta_{\mu \pi} = \frac{1}{0,7} \left(\frac{\nu_{\rm B}}{D} \right)^{-1/4} \left(\frac{g}{4\nu_{\rm B}^2 \hbar} \right)^{-1/4} \left(1 - \frac{C_V}{C_S} \right). \tag{5.31}$$

В координатах $\lg j_{9\Phi} - 1/T$ (рис. 5.4) зависимость (5.29) будет иметь излом, соответствующий изменению реакционного механизма растворения на диффузионный. Равенство $j_R = j_D$ при некоторой температуре $T_{\rm KP}$ соответствует случаю *смешанной кинетики*. При этом добнваются оптимального режима растворения. Равенство скоростей обеих стадий позволяет определить критическое значение энергии активации.





Рис. 5.4. Зависимость скорости растворения от температуры

Рис. 5.5. Зависимость скорости растворения от концентрации насыщенного раствора

Для вертикально расположенной пластины при естественной конвекции (часто реализуемой в практике травления)

$$E_{a \kappa p} = -2,3RT \lg \frac{D(C_S - C_V)}{\frac{1}{0,7} \left(\frac{v_{\rm B}}{D}\right)^{-1/4} \left(\frac{g}{4v_{\rm B}^2 h}\right)^{-1/4} \left(1 - \frac{C_V}{C_S}\right) C_{\rm x}f}.$$

После преобразования данного выражения получим

$$E_{a \kappa p} \simeq -2.3RT \log \frac{0.7D^{3/4}g^{1/4}C_S}{h^{1/4}v_{\rm B}^{1/4}C_{\rm X}f}.$$
(5.32)

Подставив в (5.32) значения $D = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; $v_B = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{c}$; $C_V = 10^{-3} \text{ м}^{-3}$; $h = 10^{-2} \text{ м}$; $f = 10^{12} \text{ c}^{-1}$; $C_x = 10^{19} \text{ м}^{-2}$, определим $E_{a \text{ кр}} \simeq 182 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$. Следовательно, реакции, характеризуемые энергией $E_a > 182 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, зависят от скорости поверхностной реакции, а характеризуемые энергией $E_a < 182 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} - \text{от}$ скорости диффузии. Критическая энергия активации $E_{a \text{ кр}}$ зависит от технологических факторов, например от концентрации раствора.

В реальных процессах растворения при частой смене растворителя или большом его объеме можно пренебречь концентрацией продуктов реакции в объеме растворителя, т. е. считать $C_V = 0$. Тогда согласно (5.29)

$$\frac{1}{j_{s\phi}} = \frac{1}{j_R} + \frac{\delta}{D} \frac{1}{C_S}.$$
(5.33)

В координатах 1/*j*_{эф}—1/*C*_s это уравнение представляет собой прямую линию (рис. 5.5). Угол наклона прямой равен отношению

 δ/D , обратное значение эффективной скорости при бесконечной растворимости ($1/C_s=0$) равно обратному значению скорости поверхностной реакции.

Поскольку в (5.33) входит величина δ , полученная зависимость будет заметно изменяться при изменении гидродинамических условий процесса. Более точное решение уравнения связано с более точным определением концентрации C_x , которая может быть вычислена с помощью изотермы адсорбции Лэнгмюра.

Полученные соотношения применяют для оценки скоростей растворения металлов. В этом случае

$$C_x = (N_A \rho/M)^{2/3}; f = k \Theta_D/h,$$
 (5.34)
где N_A — число Авогадро; ρ — плотность металла; M — молярная

где N_A — число Авогадро; ρ — плотность металла; M — молярная масса; k — постоянная Больцмана; Θ_D — характеристическая дебаевская температура; h — постоянная Планка.

Для кремния $\hat{C}_x f = 10,34 \cdot 10^{27}$ ат/(см² · с) при

$$C_{\mathbf{x}} = \left(\frac{2,3\cdot 6\cdot 10^{23}}{28,08}\right)^{2/3} = 1,34\cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}; f \simeq 7,7\cdot 10^{12} \text{ c}^{-1} \text{ m} \Theta_D = 323 \text{ K}.$$

В табл. 5.1 приведены кинетические данные растворения в соляной кислоте некоторых металлов, широко используемых в технологии РЭА. Эти данные показывают, что теоретически и экспериментально рассчитанные предэкспоненциальные множители совпадают в пределах одного порядка.

	Концент-	Энергия активации, 10 ³ Дж/моль	Предэкспоне множитель,	Дебаевская	
Металл	рация HCl, н		экспери- ментальный	теорети- ческий	температура, Қ
Al Cr Cd Fe	1,0 1,0 5,0 7,5	59,5 67,0 46,0 68,4	$\begin{array}{c} 2,4\cdot10^{28} \\ 1,0\cdot10^{27} \\ 3,0\cdot10^{25} \\ 3,8\cdot10^{28} \end{array}$	1,2 · 10 ²⁶ 1,9 · 10 ²⁷ 6,5 · 10 ²⁶ 1,6 · 10 ²⁷	390 485 172 420

Таблица 5.1. Кинетика растворения металлов в соляной кислоте

§ 5.3. Травление поверхности твердого тела

В технологии производства РЭА обработка поверхности твердых тел растворами используется для вытравливания заданного профиля и конфигурации рисунка в литографических процессах, а также для селективного травления с целью выявления структуры поверхности. Для решения этих задач требуется различный подход к выбору растворов и режимов растворения.

По способу применения травители делятся на полирующие и селективные. Первые используются в технологических целях для химической полировки, вторые — для вытравливания заданных конфигураций в слоях твердого тела, растворения отдельных элементов, сложных композиций и структур. При полирующем травлении скорость травления практически не зависит от энергии активации, при селективном — зависит, так как именно за счет различия в энергиях активации удается растворить отдельные материалы, не затрагивая других.

Скорость травления

$$\mathbf{j}_{\mathfrak{s}\mathfrak{h}} = \frac{\mathfrak{g}_m K_R C_S C_x \exp\left[-E_a/(RT)\right]}{\mathfrak{g}_m C_S + K_R C_x \exp\left[-E_a/(RT)\right]}.$$
(5.35)

При $\beta_m C_S \gg K_R C_x \exp[-E_a/(RT)]$ скорость травления $j_{2\Phi} \approx \kappa_R C_x \exp[-E_a/(RT)]$, т. е. зависит в основном от энергии активации, и, следовательно, травление будет селективным. При $\beta_m C_S \ll \kappa_R C_x \exp[-E_a/(RT)]$ скорость травления $j_{2\Phi} \approx \beta_m C_S$, т. е. она почти не зависит от энергии активации, травление будет полирующим.

Поскольку согласно уравнению Аррениуса скорость химической реакции резко повышается с ростом температуры, повышение температуры приводит к усилению полирующих свойств травителя. Такой же результат можно получить, уменьшая скорость диффузии за счет увеличения вязкости травителя. Для этого в раствор добавляют такие вязкие вещества, как глицерин, гликоль и т. п. Экспериментальные данные по скорости растворения достаточно хорошо подтверждают приведенные теоретические закономерности.

Взаимодействие кремния с водными растворами аминов в присутствии пирокатехола происходит по следующей схеме:

реакция иопизации

 $NH_2 (CH_2)_2 NH_2 + H_2O \rightarrow NH_2 (CH_2)_2 NH_3^+ + OH^-$

окислительно-восстановительный процесс

 $\text{Si} + 2 (\text{OH}^-) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si} (\text{OH})_6^{2-} + 2\text{H}_2$

образование комплексного соединения (типа хелатов) с пирокатехолом

Si
$$(OH)_6^{2-}$$
 + 3 C₆H₄ $(OH)_2^{a_{MHH}} \left[Si \left(\langle O \rangle C_6 H_4 \right)_3 \right]^{2-} + H_2 O$

Скорость травления не зависит от типа и значения проводимости монокристалла кремния.

Кристаллографическое отличие атомов, расположенных на разлячно ориентированных поверхностях, определяется числом химических связей, удерживающих атом на поверхности кристалла Скорости травления отдельных граней относятся друг к другу как $j_{<100>}$: $j_{<111>} = 5,0:3,0:0,3$. Кинетическое уравнение травления кремния в водном растворе этилендиамина (28%) и пирокатехола (3%) имеет вид

 $\mathbf{j}_{sl} = 2,7 \cdot 10^{21} \exp[-11\,000/(RT)].$

Скорость растворения характеризуется главным образом тремя технологическими факторами: составом, температурой и скоростью перемешивания травителя.

§ 5.4. Расчет кинетических параметров очистки поверхности пластин

В производстве микроэлектронных изделий воск применяется как материал для приклейки пластин, подвергаемых механической и электрохимической обработкам, а также в качестве временного защитного покрытия. Удаление воска с твердой поверхности после проведения основной технологической операции осуществляется обычно путем растворения его в трихлорэтилене.

Для определения кинетических характеристик изучался процесс удаления воска с пластины кремния при отсутствии перемешивания растворителя. Пластина диаметром 28 мм помещалась в стакан с раствором, содержащим 75 см³ трихлорэтилена. Температура процесса поддерживалась постоянной. После выдерживания в растворителе пластина высушивалась до достижения постоянной массы.

Процесс растворения воска описывается кинетическим уравнением, учитывающим обратную реакцию осаждения воска из растворителя:

$$J_{\Sigma} = m_{S0} dx / d\tau = j' - j'', \qquad (5.36)$$

где j_{Σ} — результирующая скорость растворения воска, г/(см²·с); m_{S0} — исходная масса воска на единице поверхности, г/см²; $x = [m_{S0} - m_S(\tau)]/m_{S0} - доля$ воска, перешедшего в раствор $[m_S(\tau) -$ масса воска в момент времени τ]; j', j'' — скорости растворения и осаждения воска, г/(см²·с).

Уравнение (5.36) можно переписать в виде

$$m_{s0} \frac{dx}{dv} = K'C' - K''C'', \qquad (5.37)$$

где K', K'' — константы скорости растворения и осаждения воска; C' = 1 — концентрация твердого воска на поверхности; C'' — концентрация воска в растворителе.

Поскольку удаленный с пластины воск не выводился из объема растворителя, справедливо равенство:

$$VC'' = Sm_{S_0}x, \tag{5.38}$$

где V — объем растворителя, л; S — площадь поверхности пластины с нанесенным на нее воском, см².

Из уравнений (5.37) и (5.38) следует, что

$$dx/d\tau = K'/m_{S_0} - SK''x/V.$$
(5.39)

Проинтегрировав (5.39) при $\tau = 0$, x = 0, получим

$$x = A(1 - e^{-B\tau})/B$$
, (5.40)

где
$$A = K'/m_{50}$$
; $B = SK''/V$.
Решив (5.40) относительно т. найдем

$$\mathbf{\tau} = -\frac{\ln\left(1 - \frac{B\mathbf{r}}{A}\right)}{B} \,. \tag{5.41}$$

При $x = x_{\kappa}$ (x_{κ} — заданное конечное значение доли удаленного воска) время обработки поверхности пластины

$$\mathbf{\tau}_{\mathbf{K}} = -\frac{\left(\ln\left(1 - \frac{Bx_{\mathbf{K}}}{A}\right)\right)}{B} \,. \tag{5.42}$$

Уравнения (5.40)—(5.42) позволяют получить следующие расчетные характеристики процесса: 1) параметр A и, следовательно, K', вычисляемый как тангенс угла наклона кривой $x = f(\tau)$ в точке $\tau = 0$; 2) параметр B и, следовательно, K'', определяемый графически при подстановке в уравнение (5.41) $x_{\kappa} = 1$ и соответствующего экспериментального значения A.

Согласно уравнению Аррениуса зависимости констант скоростей растворения и осаждения от температуры имеют вид:

$$K' = K'_{0} e^{-\frac{E'_{a}}{RT}}; (5.43)$$

$$K'' = K''_{0} e^{-\frac{E''_{a}}{RT}}, (5.44)$$

где K_0', K_0'' — предэкспоненциальные множители, не зависящие от температуры; E_a' и E_a'' — энергии активации для процессов растворения и осаждения воска.

Согласно уравнению (5.40) при понижении температуры увеличивается отклонение кривой $x(\tau)$ от прямой линии. Это свидетельствует о возрастающем влиянии на скорость растворения реакции обратного осаждения воска из раствора.

При растворении воска в трихлорэтилене $K_0' = 5,85 \cdot 10^5$ г/(см²·с); $K_0'' = 2,10 \cdot 10^{-2}$ г/(см²·с); $E_a' = 57,4 \cdot 10^3$ Дж/моль; $E_a'' = 17,6 \cdot 10^3$ Дж/моль.

В соответствии с уравнениями (5.42), (5.43) равновесная концентрация

$$C_{\rm p} = K'/K'' = K_0' e^{-\frac{E_{\rm a}' - E_{\rm a}'}{RT}} / K_0''.$$

После подстановки численных значений

 $C_{\rm p} = 2,78 \cdot 10^7 \exp(-4,76/T).$

Глава 6

Физико-химические основы диффузионных процессов

§ 6.1. Законы диффузии

Почти во всех ТП производства РЭА, в основе которых лежат физико-химические явления, приходится встречаться с диффузией компонентов в газовой, жидкой или твердой фазах. В зависимости от условий и целей рассматриваемого процесса диффузия компонента может проявляться стохастически или направленно в пределах одной фазы или при переходе компонента из одной фазы в другую. В гл. 2 были рассмотрены общие представления о потоках вещества и свойства как чисто диффузионных, так и стимулированных механической, тепловой, электрической энергиями. Однако не описывались конкретные процессы, позволяющие создавать структуры твердых тел с заданными свойствами. К таким структурам относяг слои с заданной концентрацией легирующей примеси.

Процессы диффузии в газах и жидкостях, описываемые простыми соотношениями, редко реализуются в чистом виде. Обычно на них накладываются газо- и гидродинамические процессы, приводящие к турбулентной диффузии. Если диффузионный процесс не используется целенаправленно, то он почти всегда сопутствует ТП, поэтому его необходимо учитывать.

В данной главе проанализируем процессы диффузии, применяемые для создания легированных слоев с заданными свойствами (формирование заданных профилей концентраций в полупроводниковой пластине направленной диффузией легирующей примеси, осаждение слоев из жидкой и газовой фаз, сварка и пайка и др.). В этих процессах происходит диффузионное перемещение (диффузия) компонента из одной фазы в другую или внутри одной фазы. Диффузия протекает благодаря стремлению системы достигнуть физико-химического равновесия. Она идет до тех пор, пока химические потенциалы компонентов всех частей однородной системы или соприкасающихся фаз (для многофазной системы) не станут равными.

При производстве РЭА широко используют явление диффузии в твердой среде для создания слоев с определенными градиентами концентраций. Поверхность твердого тела является как бы «дверью», через которую проходят атомы примеси, для того чтобы продиффундировать в глубь его и образовать слои с заданной концентрацией примеси.

При изучении диффузии в твердых телах необходимо рассмотреть: 1) кинетику перемещения диффузанта без учета атомного механизма диффузии; 2) атомный механизм диффузии, т. е. взаимосвязь между беспорядочным перемещением атомов в близлежащие места кристаллической решетки и макроскопическим потоком вещества, определяемым экспериментально.

Законы диффузии выведены из известного положения о том, что атомы вещества перемещаются из области с высокой концентрацией в область с более низкой концентрацией.

При условии, что диффузия идет в направлении уменьшения градиента концентрации, скорость переноса (поток) вещества через единицу площади

$$j_{\mathbf{x}} = -D \frac{\partial C}{\partial x},\tag{6.1}$$

где D — констапта, численно равная потоку при $\partial C/\partial x = 1$ и называемая коэффициентом $\partial u \phi \phi y з u u; \partial C/\partial x$ — градиент концентраций.

Уравнение (6.1) является математической формулировкой первого закона диффузии (закона Фика).

При $\partial C/\partial x = 0$ $i_{1} = 0$, т. е. при отсутствии градиента концентрации отсутствует результирующий поток.

Размерность величин j_{π} и $\partial C/\partial x$, входящих в уравнение (6.1), моль/(м²·с) и моль/(м³·м) соответственно. Следовательно, размерность $D - M^2/c$.

При диффузии в газах удобнее вместо д концентраций использовать парциальные давления рі компонента. Для идеальных газов $C = p_i/(RT)$. Тогда уравнение (6.1) для газовых смесей запишется в виле

$$J_{A} = -\frac{D}{RT} \frac{\partial P_{i}}{\partial x}.$$
 (6.

Используя выражение (6.1), выведем основное уравнение для непостоянной во времени диффузии, т. е. для неустановившегося процесса.

Рассмотрим слой между двумя единичными плоскостями, перпендикулярными направлению диффузии и расположенными от источника диффузии на расстояниях Х и X + dx. На рис. 6.1, *а* показана зависимость концентрации С растворенного компонента (примеси) от расстояния х. Поскольку концентрация примеси в точке X больше, чем в точке X+dx, $j_{zx} >$

 $> j_{\pi x+dx}$ (рис. 6.1, δ).

За время $d\tau$ к выделенному слою подходит $i_{1}d\tau$, а уходит $(j_{\pi}+d_{j_{\pi}})d_{\tau}$ молей диффузанта. Число молей, которое накопилось в слое за время $d\tau$, можно представить в виде произведения единицы объема слоя на dx и на приращение концентрации dC, т. е. dCdx. Тогда материальный баланс процесса по диффундирующему компоненту запишется в виде

$$j_A d\tau = (j_A + dj_A) d\tau + dC dx.$$

После преобразования $dj_x/dx + dC/d\tau = 0$. Учитывая (6.1), получаем

$$d\left(-D\frac{\partial C}{\partial x}\right) / dx = -dC/d\tau;$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$
(6.3)

Уравнение (6.3) является математической формулировкой второго закона диффизии (Фика) при постоянном значении D.



Рис. 6.1. К пояснению процесса диффузии примеси в твердое тело

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right);$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D\Delta C,$$
 (6.4)

где <u>А</u> — оператор Лапласа.

Для простоты ограничимся решением только одномерной задачи.

§ 6.2. Методы решения уравнения диффузии

Существует несколько методов решения уравнения (6.3). Приведем наиболее часто используемые на практике.

Для решения уравнения диффузии вводится подстановка Больцмана:

$$\lambda = x/\sqrt{\tau}.$$
 (6.5)

Преобразовав выражения для $\partial C/\partial \tau$ и $\partial C/\partial x$ и дифференцируя λ по τ и x, получим

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{1}{2} x \tau^{-3/2};$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \tau^{-1/2}.$$
(6.6)

Выражение (6.3) приводится к виду

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial x} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x}.$$

Подставив в это уравнение значения $\partial C/\partial x$ и $\partial \lambda/\partial x$ из (6.6), найдем

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial C}{\partial \lambda} \tau^{-1/2} \right)}{\partial \lambda} \tau^{-1/2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \tau^{-1}.$$

Используя это выражение и уравнение (6.6), приходим к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$-\frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{1}{2} x \tau^{-3/2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \tau^{-1}.$$

C yuetom (6.5)
$$\frac{\partial C}{\partial \lambda} \lambda = -2D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2}.$$
 (6.7)

Пусть

$$\frac{\partial C}{\partial \lambda} = A \,\mathrm{e}^{-a\lambda^n},\tag{6.8}$$

где A, a, n — некоторые промежуточные константы. Подставив выражение (6.8) в (6.7), получим

$$A e^{-a\lambda^{n}} \lambda = 2DA e^{-a\lambda^{n}} an\lambda^{n-1}.$$
(6.9)

Это уравнение выполняется при n=2, a=1/(4D). При этом (6.8) принимает вид

$$\partial C/\partial \lambda = A e^{-\lambda^2/(4D)}.$$
(6.10)

Проинтегрировав (6.10) в пределах от C_0 до C и от 0 до λ , определим

$$C = C_0 A \int_0^{\lambda} e^{-\lambda^2/(4D)} d\lambda;$$

$$C_x = C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}} e^{-x^2/(4D\tau)} d\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) \right],$$
(6.11)

где C₀ — исходная концентрация источника диффузии.

Второе слагаемое в (6.11) называется функцией ошибок и обозначается через erf. Тогда выражение (6.11) запишется в виде

$$C_{s} = C_{0} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right);$$

$$C_{s} = C_{0} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D\tau}},$$
(6.12)

где функцию erfc называют дополнительной функцией ошибок.

Значения функций erf $\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$ и erfc $\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}$ табулированы. Формула (6.12) позволяет при известном значении коэффициента диффузии вычислить распределение концентрации диффузанта вдоль осн x для различных моментов времени (рис. 6.2). Если диффузант распространяется в направлении x>0, то расчет проводится по правой ветви кривой, если в направлении x<0, то по левой. Если диффузия протекает в обе стороны, то расчет ведется по всей кривой.

На рис. 6.3 показано распределение концентрации диффузанта при диффузии в заданную область (x>0) из источника с постоянной концентрацией C_0 . Соотношение (6.12) используется для расчета диффузии заданного компонента в твердое тело, например полупроводник из газовой фазы постоянного состава (бесконечный источник).

5-625

При диффузии из конечного источника, т. е. при наличии определенного количества диффузанта, концентрация последнего меняется, что приводит к изменению концентрации на границе раздела источник — поверхность твердого тела. Процесс диффузии в этом случае описывается уравнениями, подобными уравнениям распространения теплового импульса, а распределение концентрации диф-



Рис. 6.2. Распределение концентрации примеси при диффузии из точечного источника для различных моментов времени диффузии



Рис. 6.3. Распределение концентрации примеси при диффузии из бесконечного источника: для различных моментов времени диффузии:

1 — газовое пространство; 2 — граница раздела газ — твердое тело; 3 — объем твердого тела

фузанта — функцией Гаусса. Для одно-, двух- и трехмерной диффузии получим

$$C_{x.\tau} = \frac{N}{(4\pi D\tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right);$$
 (6.13)

$$C_{x,y,\tau} = \frac{N}{(4\pi D\tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{4D\tau}\right);$$
 (6.14)

$$C_{x,y,z,\tau} = \frac{N}{(4\pi D\tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4D\tau}\right),$$
(6.15)

где N — количество диффузанта (обычно твердого или жидкого).

В результате логарифмирования выражений (6.13) — (6.15) получают зависимость концентрации диффузанта от квадрата расстояния от рассматриваемой точки до источника. На рис. 6.4 представлено распределение диффузанта для различных моментов времени τ_1 — τ_3 , вычисленное по уравнению (6.13). В качестве примера на рис. 6.5 показан профиль концентраций примесей в кремнии при создании *p-n-* и *p-n-p*-структур. Сначала



Рис. 6.4. Распределение концентрации примеси при диффузии из конечного источника для различных моментов времени диффузии:



Рис. 6.5. Профиль концентрации примесей при создании диффузионных *p-n-p*-структур

диффузией примеси *n*-типа создается первый, а затем диффузией примеси *p*-типа — второй *p*-*n*-переход. В результате в заданном месте пластины кремния или другого полупроводникового материала формируется транзисторная структура.

§ 6.3. Влияние температуры на коэффициент диффузии

Коэффициент диффузии *D* характеризует физические свойства веществ, растворяемых друг в друге: основы *A* и диффузанта *B*.

Для газов коэффициент диффузии вычисляется по уравнению, полученному из кинетической теории газов:

$$\boldsymbol{D} = 0,0043 \ \frac{T^{2/3}}{p\left(V_{mA}^{1/3} + V_{mB}^{1/3}\right)} \sqrt{1/M_A + 1/M_B}, \tag{6.16}$$

где V_{mA} , V_{mB} — молярные объемы компонентов A и B, M_A , M_B — молярные массы компонентов A и B.

Для жидкостей диффузия исследована меньше, чем для газов. Коэффициент диффузии для разбавленных растворов определяют по уравнению Стокса — Эйнштейна:

$$(D\eta_{\rm B})/(kT) = 1/(6\pi r),$$

где η_в — динамическая вязкость раствора; *k* — постоянная Больцмана; *r* — раднус молекул растворенного вещества.

131

(6.17)

Уравнение (6.17) неудобно для практического использования, поэтому его приводят к виду

$$T/(D\eta_{\rm B})=F,$$

(6.18)

где F — параметр, зависящий от природы диффузанта и растворителя.

Наиболее важное значение при производстве РЭА имеет диффузия в твердую фазу, поэтому остановимся на ней более подробно. Рассмотрим механизм диффузии в твердое тело. При выводе и решении уравнений диффузии (6.1) и (6.3) атомная природа процесса не учитывалась.

Для определения коэффициента диффузии с молекулярно-кинетических позиций рассмотрим кристаллическую решетку твердого тела. Каждый атом решетки совершает непрерывные колебания около положения равновесия. За счет флуктуаций амплитуды некоторые колебания могут оказаться настолько большими, что атомы могут перейти на соседнюю плоскость кристаллической решетки. Для этого необходимы большие флуктуации энергии и синхронность движения нескольких атомов. Для того чтобы установить связь диффузии с беспорядочным движением атомов, проанализируем две соседние атомные плоскости 1 и 2, находящиеся на расстоянии *а* друг от друга, с концентрациями диффузанта в плоскостях, равными C_1 и C_2 . Пусть перемещения атомов из плоскости 1 на плоскость 2 и обратно равновероятны, а их частота Ω одинакова.

Число атомов диффузанта на единице поверхности плоскости 1 $n_1 = C_1 a$, плоскости 2 $n_2 = C_2 a$.

За промежуток времени $\delta \tau$, малый по сравнению с $1/\Omega$, число перемещающихся атомов диффузанта из плоскости 1 в плоскость 2 равно $n_1\Omega\delta \tau$. Число плоскостей z, в которые могут переместиться атомы диффузанта, для разных кристаллических решеток различно.

Рассмотрим простую кубическую решетку, для которой z=6. В этом случае из всех атомов диффузанта, перемещающихся из плоскости 1 в плоскость 2 за время $\delta \tau$, будет переходить только 1/6 часть. Результирующее число атомов на единицу поверхности, переходящих из плоскости 1 в плоскость 2 в единицу времени, определяет поток атомов:

$$\mathbf{j}_{\mathbf{x}} = \frac{1}{6} \, \mathcal{Q} \, (n_1 - n_2) = \frac{1}{6} \, \mathcal{Q} a \, (C_1 - C_2). \tag{6.19}$$

Если ось x перпендикулярна плоскостям 1, 2, то концентрации C_1 и C_2 связаны между собой соотношением $C_2 = C_1 + a\partial C/\partial x$. С учетом этого уравнение (6.19) можно переписать следующим образом:

$$j_{\mathbf{x}} = \frac{1}{6} \, \mathfrak{Q} a^2 \, \frac{\partial C}{\partial x}.\tag{6.20}$$

Сравнив (6.20) с (6.1), получим

$$D = \frac{1}{6} \, \mathcal{Q}a^2. \tag{6.21}$$

Таким образом, коэффициент диффузии определяется частотой перемещения атомов. Отметим, что градиент концентрации практически не влияет на направление перемещения отдельных атомов. Результирующий поток атомов, обусловленный наличием градиента концентрации, возникает только потому, что на плоскости 1 число атомов, способных переместиться на плоскость 2, больше числа атомов на плоскости 2, способных совершить перемещение в обратном направлении. Уравнение (6.21) является общим и не учитывает механизма процесса. Для некубических и неидеальных решеток частоты перемещения атомов с одной плоскости на другую не равны. Поэтому коэффициенты диффузии для разных направлений различны.

При изготовлении элементов РЭА технологам необходимо создавать диффузионные профили как из конечного, так и из бесконечного источников диффузанта. При этом технологическими параметрами, которые необходимо учитывать, являются: время диффузии, температура, растворимость примеси, свойства источника диффузанта, состояние поверхности подложки, степень совершенства кристаллической структуры подложки и др. Точность, с которой эти параметры поддерживают в ТП, во многом определяет стабильность качества диффузионных структур твердого тела, а следовательно, и соответствующих элементов РЭА.

Значение а в уравнении (6.21) зависит от вида кристаллической решетки; оно незначительно меняется при изменении температуры. Следовательно, существенная зависимость коэффициента диффузии D от температуры T, а также вида растворителя и диффузанта определяется частотой Ω . Точное вычисление частоты Ω представляет собой сложную задачу. Приближенное значение Ω можно найти с помощью приведенного ниже метода расчета.

Рассмотрим атом внедрения в простой кубической решетке (рис. 6.6, *a*). Этот атом совершает колебания во всех направлениях. Пусть средняя частота колебаний в направлении *x* равна v. Атомы растворителя колеблются около своих положений равновесия. Большинство колебаний внедренного атома не приводит к изменению его положения, однако отдельные, очень сильные колебания или некоторые случайные совпадения направлений колебаний внедренного атома и атомов растворителя могут привести к перемещению его в соседнее положение: Расположение атомов в промежуточный момент времени (в седловидной точке) показано на рис. 6.6, б. Для вычисления Ω определяют ту частоту колебаний v' в данном направлении, которая приведет к перемещению атомов диффузанта: v' = v exp[$-\Delta G_m/(RT)$], (6.22)

где ΔG_m — изменение свободной энергин при перемещении атома.

Значение свободной энергии в зависимости от положения атома внедрения представлено на рис. 6.6, в.

Число колебаний, приводящих к перемещению атомов в данном направлении, определяется отношением энергии ΔG_m к средней кинетической энергии RT атомов в кристаллической решетке. При повышении температуры средняя кинетическая энергия атомов воз-

ΔG ΔG_{m} r B)

Рис. 6.6. Схема расположе-

ния атома примеси внедрения в равновесном (а) и в промежуточном (б) состоя-

ниях и зависимость свободной энергии решетки от по-

атома

ложения

внедрения (в)



Рис. 6.7. Зависимости коэффициентов диффузии D некоторых примесей в кремнии от температуры Т

растает. В результате отношение $\Delta G_m/(RT)$ уменьшается и частота Ω растет.

Расположение атомов, показанное на рис. 6.6, б, возможно лишь в течение короткого промежутка времени. Тем не менее принято считать, что уравнение (6.22) справедливо. Тогда

$$\Omega = v'z = zv \exp\left[-\Delta G_m/(RT)\right]. \tag{6.23}$$

Подставив значение Ω в уравнение (6.21) и учтя, что $\Delta G_m =$ $=\Delta H_m - T\Delta S_m$, получим

$$D = \left[\frac{1}{6} z a^{2} v \exp\left(\frac{\Delta S_{m}}{R}\right)\right] \exp\left(-\frac{\Delta H_{m}}{RT}\right), \qquad (6.24)$$

где ∆*H_m* — энтальпия; ∆*S_m* — энтропия процесса. Если уравнение (6.24) сравнить с эмпирическим

примеси

$$D_{\rm r} = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{RT}\right),\tag{6.25}$$

то нетрудно видеть, что коэффициент D_0 эквивалентен выражению, заключенному в квадратные скобки в уравнении (6.24). При этом $E_m = \Delta H_m$ — энергия, необходимая для перемещения атома из равновесного положения в промежуточное и называемая энергией активации диффузии данной примеси.

В табл. 6.1 приведены коэффициенты диффузии некоторых элементов в кремний, вычисленные по формуле (6.25), при T = -1473 К.

Т	аблица	6.1.	Коэффициенты	диффузии	D_{τ}	некоторых	химических	элементов
B	кремнии п	ри <i>Т</i> :	—1473 K					

Химический	Коэффициент	Энтальпия	Коэффициент
элемент	<i>D</i> 0, см²/с	ΔН, Дж/моль	У D _т , см ² /с
B AI P As Au Fe	$ \begin{array}{r} 10,5\\8,0\\10,5\\0,3\\1,1\cdot10^{-3}\\6,2\cdot10^{-3}\end{array} $	340 357 357,2 345,2 109,5 108,6	$2,8 \cdot 10^{-12} \\ 1,5 \cdot 10^{-11} \\ 2,8 \cdot 10^{-12} \\ 2,7 \cdot 10^{-13} \\ 1,0 \cdot 10^{-6} \\ 1,0 \cdot 10^{-6} $

Зависимость коэффициента диффузии от температуры в координатах $\lg D - 1/T$ прямолинейна (рис. 6.7).

Сильное влияние температуры на диффузионное распределение вынуждает очень тщательно регулировать температуру при получении диффузионных слоев в производстве РЭА.

§ 6.4. Влияние концентрации примесей на коэффициент диффузии

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации диффузанта усложняет формулировку законов диффузии. Второй закон Фика запишется в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \tag{6.26}$$

Это более общая и в данном случае более удобная форма записи второго закона Фика по сравнению с обычно используемой (6.3).

Подставив (6.5) в выражение (6.26), получим

$$-\frac{\lambda}{2}\frac{\partial C}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(D \frac{\partial C}{\partial \lambda} \right).$$
(6.27)

При граничном условии $\tau = 0$ для области x < 0 C = 1, а для области x > 0 C = 0, производная $\partial C / \partial x = 0$ при $x = \pm \infty$. Решая (6.27), найдем

$$D = -\frac{1}{2} \frac{\partial \lambda}{\partial C} \int_{0}^{C} \lambda dC.$$
 (6.28)

После подстановки (в 6.28) $\lambda = x / \sqrt{\tau}$ коэффициент

$$D = -\frac{1}{2} \frac{\partial \lambda}{\partial C} \int_{0}^{C} \frac{x}{\sqrt{\tau}} dC.$$
(6.29)

Приняв время диффузии постоянным $\tau = \text{const}$ и учитывая, что $\frac{\partial \lambda}{\partial C} = \frac{\partial x}{\partial C} \frac{1}{\sqrt{\tau}}$, получим

$$D = -\frac{1}{2\pi} \frac{\partial x}{\partial C} \int_{0}^{C} x dC.$$
(5.3)

Следовательно, для определения зависимости D от концентра-

 C_{0} C_{0} R_{A} C_{A} C_{A

Рис. 6.8. Графическое определение коэффициента диффузии при его зависимости от концентрации компонента ции C необходимо найти значения $\frac{\partial x}{\partial C}$ и c $\int u dC$.

xdC. Если коэффициент диффузии не за-

висит от концентрации, то диффузионная граница на рис. 6.8 проходит через x=0 и граничная концентрация равна 0,5 C_0 . При наличии зависимости D от концентрации C характер кривой C(x) изменяется и диффузионная граница смещается в положение 0_1 .

Для решения уравнения (6.30), т. е. для нахождения D в заданной точке A, необходимо определить площадь заштрихованной (рис. 6.8) фигуры, ограниченной диффузионной кривой в интервале концентраций от 0 до C_A , линией, соответствующей окончательной границе раздела, и осью x. Значе-

ние $\partial x/\partial C$ графически можно найти, проведя к точке A касательную. Котангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс и являет-

ся искомой величиной. Подставив значения $\partial x/\partial C$ и $\int_{0}^{\infty} x dC$ в (6.30),

получим значение D для данной точки.

Для двухкомпонентной системы коэффициент диффузии D связан с парциальными коэффициентами диффузии D₁ и D₂ соотношением

 $D = C_1 D_1 + C_2 D_2$:

 $D = C_1 D_1 + (1 - C_1) D_2,$

где C₁, C₂ — атомные концентрации компонентов 1 и 2.

В большинстве случаев взаимная растворимость веществ в твердом состоянии ограничена, как это показано на рис. 6.9, a, b, где буквами α , β , γ указаны области твердых растворов. Если твердые соприкасающиеся пленки чистых веществ A и B участвуют в диффузионном процессе, то зависимость концентрации от координаты x



Рис. 6.9. Диаграммы состояния системы А—В (а, в) и распределение концентрации компонентов при диффузии для температуры T_D (б, г)

претерпевает разрыв на границе двухфазных областей (рис. 6.9, б, г). Положение границы раздела изменяется со временем по пара-болическому закону, а направление ее смещения зависит от соот-ношения коэффициентов диффузии в твердых растворах. Наиболее сложный случай имеет место при образовании в сис-

Наиболее сложный случай имеет место при образовании в сис-теме *А*—*В* одного или нескольких химических соединений (рис. 6.9, *в*), т. е. промежуточных фаз. Процесс диффузии в такой системе описывается графиком, показанным на рис. 6.9, *г*. Влияние концентрации различных веществ на коэффициент диф-фузии рассматриваемого компонента еще недостаточно изучено; информация в этой области накапливается экспериментальным пу-тем. При анализе процессов пайки и сварки проводников чаще всего рассматривают диффузию металлов в медь. На рис. 6.10 приведе-ны экспериментальные зависимости коэффициентов диффузии не-которых металлов в медь от концентрации.

§ 6.5. Влияние дефектов кристаллической решетки на коэффициент диффузии

Энтропия системы, влияющая на коэффициент диффузии согласно (6.24), зависит от степени разупорядоченности этой системы, т. е. от характера взаимного расположения атомов в кристаллической решетке. Поэтому коэффициент диффузии различен для различных кристаллографических направлений в кристалле (анизотропия диффузии). Для направления, в котором атомные плоскости распола-



Рис. 6.10. Влияние концентрации диффундирующих элементов на коэффициент диффузии в меди

гаются более компактно (малые значения *a*), коэффициент диффузии меньше.

Влияние дефектов структуры на коэффициент диффузии может быть существенным для материалов, используемых при производстве РЭА. При этом коэффициент диффузии зависит от градиента поля напряжений и размеров диффундирующей частицы. Например, в бинарной системе, состоящей из относительно боль-

ших и малых атомов, под действием градиента напряжений происходит их разделение (сегрегация) таким образом, что малые атомы диффундируют в зону сжатия, а большие — в зону растяжения. Такой процесс называется восходящей диффузией. Второе уравнение Фика, учитывающее влияние дефектов структуры, можно записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_{3\phi} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} , \qquad (6.31)$$

где $D_{3\phi}$ — эффективный коэффициент диффузии при наличии внутренних напряжений, возникающих в твердом растворе.

Коэффициент

$$D_{3\phi} = D' \left[1 + \frac{12GKw}{\left(K + \frac{4}{3}G\right)RT} \right], \qquad (6.32)$$

где D' — коэффициент диффузии при бесконечно малой концентрации диффундирующего элемента; G — модуль сдвига; K — модуль объемного сжатия; $w = (a - a_0)/C$ (a_0 , a — периоды решетки идеального и реального кристаллов).

Из соотношений (6.31) и (6.32) следует, что эффективный коэффициент диффузии зависит от структуры твердого тела, концентрации и других техпологических факторов.

При сравнительно невысоких температурах восходящая диффузия может приводить к заметным флуктуациям концентрации при-

месных компонентов и процессам, сопутствующим этим явлениям.

Внутри поликристаллического твердого тела распределение диффузионных потоков соответствует распределению внутренних напряжений (или искажений решетки). Поскольку концентрация этих напряжений в области единичных дислокаций, вдоль границ кристаллитов (зерен) и в объеме кристаллитов различна, диффузионные потоки в этих областях также различны. Скорость диффузии вдоль линий единичных краевых дислокаций значительно выше, чем

в других направлениях. Этот эффект часто называют *трубчатой диффузией*, так как предполагается, что диффузия происходит вдоль капалов, осями которых являются липии краевых дислокаций. Ускорение диффузионных процессов вдоль дислокаций происходит потому, что последние выполняют функцию источников вакансий, способствующих диффузии.

Если рассматривать границы кристаллитов в поликристаллах как области сосредоточения дислокаций, учитывая при этом эффекты максимальной разупорядоченности структуры у границ, то в области этих



Рис. 6.11. Распределение концентрации примеси в поликристалле в окрестности границы между кристаллитами:

б — ширина границы зерен; 1 — диффузия в объеме зерен; 2 — диффузия по границе зерен

границ будут наблюдаться бо́льшие диффузионные потоки, чем внутри кристаллитов. Экспериментально было установлено, что скорость диффузии вдоль границы кристаллитов в 10³—10⁶ раз больше, чем в их объеме.

Механизм диффузии в поликристалле таков, что первоначально примесь перемещается вдоль границ зерен на значительные расстояния, а затем диффундирует в глубь зерен в направлении, перпендикулярном их границе. На рис. 6.11 показано распределение концентрации диффундирующего компонента в окрестности границы между зернами.

Диффузия от границы зерен в глубь кристаллита описывается для объема кристаллита

$$C_V = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_V v}}\right), \qquad (6.33)$$

для его границ

$$C_{\mathbf{r}} = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\mathbf{r}}\tau}}\right).$$
(6.34)

где D_v , D_r — коэффициенты диффузии в объеме кристаллита и по его границам.

В реальных структурах, где концентрация примесей в окрестности границ зерен больше, чем в их объеме ($D_r \gg D_V$), наблюдается диффузия примесей от границ зерен в их объем. При этих условиях концентрация примеси в кристаллите получит некоторое приращение ΔC_V . На небольших расстояниях от границ зерен (рис. 6.11) концентрация $C_V + \Delta C_V$ больше той, которая определяется уравнением (6.33). Следовательно, большая часть примеси попадает в объем кристаллита, проходя сначала по границе зерен, а затем перемещаясь от границы в направлении оси *х*.

Степень разупорядоченности атомов по границам зерен зависит от их взаимной ориентации. При этом коэффициент диффузии возрастает по мере увеличения поверхностной энергии. В пределах заданной границы диффузия обладает резко выраженной анизотропией. Она максимальна вдоль линий дислокаций; в перпендикулярном направлении ее значение практически не отличается от значения объемной диффузии.

§ 6.6. Диффузия в пленочных структурах

При производстве РЭА широко используются различные многослойные тонкопленочные структуры, в которых диффузионные процессы решающим образом влияют на качество изделия и стабиль-



Рис. 6.12. Распределение концентраций при диффузии в системе, состоящей из соприкасающихся пленок металлов M_1 и M_2 , неограниченно растворимых друг в друге

ность его во времени. Изучение диффузионных процессов в тонких пленках представляет значительный интерес и для понимания диффузионных явлений.

В неотожженных тонких пленках диффузия может протекать быстрее, чем в массивных материалах, из-за высоких концентраций вакансий и границ зерен, обусловленных мелкокристалличностью осаждаемых пленок.

Как указывалось, вид диффузионного процесса зависит от природы участвующих в нем веществ и характера их межатомного взаимодействия, определяемого диаграммой состояния. Рассмотрим диффузионный процесс в простейшей системе, состоящей из пары металлов $M_1 - M_2$ (Au-Ag), которые растворяются друг в друге в лю-

бых пропорциях. В такой системе при плоской поверхности раздела зависимость концентрации от расстояния на границе раздела претерпевает разрыв при x=0 (рис. 6.12). По прошествии некоторого времени $\tau = \tau_1 > 0$ распределение концентрации становится непрерывным. Если соприкасающиеся пленки имеют одинаковую толщину, то при $\tau \to \infty$ концентрации станут равными ($C=0,5C_0$), а их распределение изобразится прямой линией, параллельной оси абсцисс.

Металлы M_1 и M_2 имеют коэффициенты диффузии D_1 и D_2 . В общем случае $D_1 \neq D_2$ и зависимость концентрации от расстояния при $\tau = \tau_1 > 0$ будет иметь вид, изображенный на рис. 6.12. В одну сторону от первоначальной границы раздела продиффундировало больше вещества, чем в другую. Таким образом, граница раздела, для которой $C=0,5 C_0$ перемещается из точки 0 в точку 0₁. По мере протекания диффузии граница раздела становится все менее четкой, а выбор начала отсчета координаты x — менее очевидным. Новую границу (плоскость) раздела называют *плоскостью Мотано*. Ее определяют как плоскость, полный диффузионный поток через которую равен нулю (т. е. диффузионные потоки, протекающие через эту плоскость в противоположных направлениях, равны). Положение плоскости Мотано на рис. 6.12 можно найти, приравнивая площади заштрихованных областей.

Глава 7

Химические процессы осаждения пленок

§ 7.1. Термодинамика химического осаждения пленок

Химические методы осаждения пленок многочисленны и разнообразны. Их можно разделить на несколько больших групп: 1) формирование пленки из газовой фазы (плазмы); 2) создание пленки в результате взаимодействия поверхности твердого тела с реагентом; 3) осаждение пленки из растворов (расплавов); 4) формирование пленки из твердой фазы; 5) осаждение пленки путем электролиза.

Важную роль в технологии производства РЭА играют методы осаждения слоев из газовой фазы как наиболее современные с точки зрения получения пленок практически любых материалов в условиях, обеспечивающих их высокую чистоту, производительность и автоматизацию ТП.

Химические методы осаждения пленок описываются термодинамическими и кинетическими закономерностями, с одной стороны, и тепло- и массообменными характеристиками — с другой (см. гл. 2).

Методы химической термодинамики позволяют анализировать и прогнозировать направления ТП химического осаждения пленок. При точных исходных данных термодинамические расчеты позволяют определить ряд оптимальных технологических параметров, например температуру, давление и состав потоков материалов, участвующих в химическом процессе.

Основные законы термодинамики рассмотрены в гл. 1. Одним из важных следствий первого закона термодинамики является *закон Гесса*. Согласно этому закону суммарное изменение энергии при протекании ряда реакций зависит от природы исходных материалов и конечных продуктов и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, т. е. от числа и характера промежуточных соединений и стадий.

Основываясь на законе Гесса, можно вычислить свободную энергию реакции ΔG_p по свободным энергиям образования компонентов, участвующих в ней. Например, для некоторой реакции

$$a_1A_1 + a_2A_2 \rightleftharpoons b_1B_1 + b_2B_2 + \Delta G_0, \tag{7.1}$$

где a_1, a_2, b_1, b_2 — стехиометрические коэффициенты. При этом $\Delta G_p = b_1 \Delta G_{B_1} + b_2 \Delta G_{B_2} - a_1 \Delta G_{A_1} - a_2 \Delta G_{A_2},$ (7.2)

где ΔG_B , ΔG_A и т. п. — свободные энергин образования компонентов реакции.

В случае выделения энергии (экзотермические процессы) $\Delta G_{\mathbf{p}}$ берется со знаком минус, а в случае поглощения (эндотермические процессы) — со знаком плюс.

Кроме того, следствием первого закона термодинамики является закон Кирхгофа, согласно которому изменение теплоемкости реакции ΔC_p равно разности теплоемкостей конечных и исходных реагентов. Следовательно, для реакции (7.1)

$$\Delta C_p = b_1 C_{pB_1} + b_2 C_{pB_2} - a_1 C_{pA_1} - a_2 C_{pA_2}, \tag{7.3}$$

где C_p — теплоемкость веществ при постоянном давлении.

Следствием второго закона термодинамики является соотношение Гиббса — Гельмгольца, справедливое при постоянных температуре и давлении:

(7.4)

 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S,$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса; ΔH , ΔS — изменение энтальпии и энтропии.

Величины ΔG , ΔH и ΔS обладают экстенсивными свойствами, т. е. зависят от количества взятого вещества, поэтому обычно их относят к одному молю вещества.

Термодинамические свойства вещества определяют для стандартного состояния — состояния чистого вещества стабильной кристаллической модификации, жидкости или идеального газа при температуре $T_0=298,15$ К и давлении $p_0=1,01\cdot10^5$ Па. При других температурах ΔG можно рассчитать по уравнениям

$$\Delta H_T - \Delta H_0 = \int_0^T \Delta C_p dT; \tag{7.5}$$

$$\Delta G(T) = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p dT - T \Delta S_0 - T \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT + \Delta G_{\phi.\pi}, \qquad (7.6)$$

где ΔH_0 , ΔS_0 — изменения энтальпии и энтропии системы в стандартном состоянии; $\Delta G_{\phi,n}$ — изменение свободной энергии фазового превращения.

Обычно это уравнение представляют так: $\Delta G(T) = \alpha_0 + \alpha_1 T - \alpha_2 T \ln T.$ (7.7)

В табл. 7.1 приведены значения коэффициентов уравнения (7.7) для ряда реакций, широко используемых в технологии РЭА.

Таблица 7.1. Коэффициенты уравнения (7.7) для различных реакций

Реакция	α	αι	α_2	Температур- ный интер- вал, К
$2\mathrm{Al}_{(TB)} + \frac{3}{2}\mathrm{O}_{2(r)} = \mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3(TB)}$		271,9		298—930
$2P_{2(r)} = P_{4(r)}$	744 500	360,3	34,0	298—1200
$\operatorname{Sl}_{(TB)} + \operatorname{O}_{2(T)} = \operatorname{SiO}_{2(TB)}$	—133 600	145,7	_	500—1500
$3Si_{(TB)} + 2N_{2(T)} = Si_3N_{4(TB)}$		181,3	-	298—170 0
$2\mathrm{Ta}_{(\mathrm{TB})} + \frac{5}{2}\mathrm{O}_{2(\mathrm{r})} = \mathrm{Ta}_{2}\mathrm{O}_{\overline{z}(\mathrm{TB})}$	-753 700	414,5	24,1	298—1700
$Ta_{(rs)} + \frac{1}{2}O_{2(r)} = TaO_{(rs)}$		608,0	67,4	298—1700
$SiCl_{4(r)} + 2H_{2(r)} = Si_{(rB)} + + 4HCl_{(r)}$	243 300	83,3	_	298—2200
$2\text{Gel}_{2(r)} = \text{Ge}_{(TB)} + \text{Gel}_{4(r)}$	918 600	226,7	14,5	298—2000
$2\text{GaCl}_{(r)} + \frac{1}{2} \text{As}_{4(r)} =$ $= 2\text{GaAs}_{(rB)} + \text{Cl}_{2(r)}$	152 000	185,5	-	298-1000

Примечание. тв — твердый продукт; г — газ.

Если в рассматриваемом температурном интервале происходят фазовые превращения (плавление, испарение и др.), то при вычислении $\Delta G(T)$ значения свободных энергий суммируются. Для реакции (7.1)

$$\Delta G_{\rm p} = \Delta G_{\rm K} - \Delta G_{\rm H},\tag{7.8}$$

где G_к, G_n — свободные энергии образования конечных и исходных продуктов.

Значение свободной энергии реакции можно вычислить по уравнению (7.6). Учитывая, что

$$\Delta G = \Delta G_0 = RT (\ln p_{ul}), \tag{7.9}$$

$$-\Delta G_0 = RT (\ln p_i), \tag{7.10}$$

уравнение (7.8) для реакции (7.1) можно переписать в виде

$$-\Delta G_{p} = b_{1}RT (\ln p_{B_{1}} - \ln p_{HB_{1}}) + b_{2}RT (\ln p_{B_{3}} - \ln p_{HB_{3}}) -$$

$$-a_{1}RT (\ln p_{A_{1}} - \ln p_{HA_{1}}) - a_{2}RT (\ln p_{A_{3}} - \ln p_{HA_{3}}) =$$

$$= RT (\ln p_{B_{1}}^{b_{1}} - \ln p_{HB_{1}}^{b_{1}} + \ln p_{B_{2}}^{b_{2}} - \ln p_{HB_{3}}^{b_{3}} - \ln p_{HA_{1}}^{a_{1}} + \ln p_{HA_{1}}^{a_{1}} -$$

$$-\ln p_{A_{3}}^{a_{3}} + \ln p_{HA_{3}}^{a_{3}})$$

нли

$$-\Delta G_{p} = RT \left(\ln \frac{p_{B_{1}}^{b_{1}} p_{B_{2}}^{b_{3}}}{p_{A_{1}}^{a_{1}} p_{A_{2}}^{a_{3}}} - \ln \frac{p_{HB_{1}}^{b_{1}} p_{HB_{2}}^{b_{3}}}{p_{HA_{1}}^{a_{1}} p_{HA_{2}}^{a_{3}}} \right),$$
(7.11)

где *р*, *р*_и — равновесные парциальные давления паров компонентов реакции и в исходной смеси.

Согласно уравнению Генри $p_i = KC_i$. Тогда

$$-\Delta G_{\rm p} = RT \left(\ln \frac{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_3}}{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_1}} - \ln \frac{C_{{}_{\rm H}B_1}^{b_1} C_{{}_{\rm H}B_2}^{b_3}}{C_{{}_{\rm H}A_1}^{a_1} C_{{}_{\rm H}A_2}^{a_3}} \right),$$
(7.12)

где *С* — равновесные концентрации компонентов реакции; *С*_н — концентрации исходной смеси.

Выражения (7.11) и (7.12) можно записать в виде

$$-\Delta G_{\rm p} = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_{{\rm H}B_1}^{b_1} p_{{\rm H}B_2}^{b_2}}{p_{{\rm H}A_1}^{a_1} p_{{\rm H}A_2}^{a_2}} \right);$$
(7.13)

$$-\Delta G_{\rm p} = RT \left(\ln K_{\rm C} - \ln \frac{C_{\rm HB_1}^{b_1} C_{\rm HB_2}^{b_2}}{C_{\rm HA_1}^{a_1} C_{\rm HA_2}^{a_2}} \right), \qquad (7.14)$$

где K_p, K_c — константы равновесия реакции для паровой (газовой) фазы и раствора.

Физический смысл константы равновесия легко представить, если выразить ее как отношение констант скоростей прямой и об-
ратной реакций для данной температуры. Для реакции SiCl₄+ *j*_{пр} +2H₂ Si+4HCl константа равновесия, выраженная через равно *j*₀6_р весные парциальные давления

$$K_{p} = \frac{K_{\pi p}}{K_{o} \delta_{p}} = \frac{p_{SI} p_{HCI}^{4}}{p_{SICI_{4}} p_{H_{4}}^{2}}$$
(7.15)

или равновесные концентрации

$$K_{C} = \frac{C_{\rm SI}C_{\rm HCI}^{4}}{C_{\rm SICI_{4}}C_{\rm H_{2}}^{2}}.$$
(7.16)

В условиях равновесия давление насыщенного пара p_{s1} (концентрация C_{s1}) над конденсированной фазой (жидкой или твердой) величина постоянная, поэтому выражение (7.15) можно записать в виде

$$K_p = \frac{p_{\rm HC1}^4}{p_{\rm SIC1_4} p_{\rm H_2}^2} \,. \tag{7.17}$$

Константы равновесия не зависят от давления (концентрации) и определяются температурой процесса (реакции) в соответствии с уравнением Вант-Гоффа: $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ или после интегрирова-

HUM $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$

Зависимость lg K_p от температуры T представлена на рис. 7.1. Поскольку константы равновесия определяются давлениями газовых составляющих (для растворов — концентрациями растворенных компонентов), значение K_p позволяет вычислить выход того или иного продукта реакции в зависимости от давления (концентрации) исходных компонентов.

Приведем пример термодинамического расчета эпитаксиального осаждения слоев кремния на кремниевую подложку при взаимодействии SiCl₄ с H₂.

Осаждение эпитаксиальных слоев кремния может быть обусловлено двумя независимыми реакциями:

$$SiCl_4 + 2H_2 \neq Si + 4HCl; \tag{7.1}$$

$$SiCl_4 + Si \gtrsim 2 SiCl_2$$
.

Реакция (7.18) характеризует процесс осаждения, а реакция (7.19) — травления кремния.

Согласно реакциям (7.18) и (7.19)

$$K_{p1} = \frac{p_{\rm HC1}^4}{p_{\rm SiCl_4} p_{\rm H_4}^2};$$
(7.20)

(7.18) (7.19)

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{SICI}_2}^2}{p_{\text{SICI}_4}} \,. \tag{7.21}$$

В соответствии с уравнением Дальтона для газовой смеси при общем давлении, равном 1 Па.

$$p_{SIC1_4} + p_{SIC1_2} + p_{H_2} + p_{HC1} = 1.$$
(7.22)

Изменение исходного давления паров SiCl4 в реакции опишем уравнением

$$p_{\text{SiCl}_{4}}^{\mu} = p_{\text{SiCl}_{4}} + 0.5p_{\text{SiCl}_{2}} + 0.25p_{\text{HCl}}.$$
(7.23)

Уравнения (7.20)—7.23) легко решить. Зная парциальные давления *p*_{SiCl}, соответствующие осаждению и травлению, можно получить эффективное давление (пропорциональное количеству кремния)

$$p_{Si}^{s\phi} = 0,25p_{HCl} - 0,5p_{SiCl_{a}}$$



Рис. 7.1. Константы равновесия реакций осаждения и травления при росте кремния в системе SiCl₄—H₂



(7.24)

Рис. 7.2. Зависимость эффективного давления кремния от исходного давления тетрахлорида кремния

Рассчитав $p_{Si}^{\phi\phi}$ для различных значений $p_{SiCl_4}^{\mu}$ и *T*, построим график $p_{Si}^{\phi\phi} = f(p_{SiCl_4}^{\mu})$ (рис. 7.2). Кривые $\tilde{p}_{Si}^{\phi\phi} = f(p_{SiCl_4}^{\mu})$ для различных температур показывают, при каких условиях идет рост (восходящие ветви), а при каких — травление (падающие ветви) кремниевой подложки.

Приведенный пример показывает, что термодинамический расчет позволяет прогнозировать то или иное направление ТП. При этом следует учитывать все параметры состояния, которые влияют на ТП, и возможность их изменения. Кроме того, следует тщательно производить выбор исходных термодинамических данных.

§ 7.2. Кинетика химического осаждения пленок

Химическое осаждение пленок на подложку можно разбить на четыре стадии: 1) перенос исходных реагентов из газовой фазы к поверхности подложки; 2) адсорбция и поверхностная диффузия реагентов на поверхности подложки; 3) химическая реакция на подложке; 4) удаление побочных продуктов реакции.

В гл. 5 показано, что скорость процесса, которая и определяет его производительность, ограничивается стадией, протекающей с наименьшей скоростью. Стадии химического осаждения взаимосвязанны; оптимальные условия достигаются при равных скоростях всех стадий. Этим обеспечивается не только непрерывность потока компонентов реакции и его стабильность, но и оптимальный выход продукта. Однако такие условия трудно создать из-за того, что на поверхности подложки образуется пограничный слой, параметры которого заметно отличаются от параметров потока.

Поясним это на примере. Пусть на поверхности подложки протекает реакция осаждения вещества:

$$A_{\rm r} \to B_{\rm r} + C_{\rm TB}.\tag{7.25}$$

Компонент A диффундирует из свободного, хорошо перемешанного потока к твердой поверхности подложки. В результате реакции на поверхности подложки появится газ $B_{\rm f}$ и осадок $C_{\rm TB}$. Следовательно, концентрация компонента A должна измениться в приповерхностном слое, что, в свою очередь, отразится на скорости реакции. Таким образом, в приповерхностном слое концентрация компонентов окажется иной, чем в свободном потоке.

Не будем рассматривать весь сложный комплекс вопросов, связанный с изучением механизма и кинетики химических реакций, так как он составляет самостоятельную область науки — химическую кинетику. Остановимся только на основных закономерностях, свойственных всем процессам осаждения пленок из газовой и жидкой фаз.

Суммарную скорость процесса, протекающего на поверхности подложки, можно упрощенно выразить (см. гл. 5) с помощью скоростей двух стадий: диффузионной и химической. Поскольку в диффузионной стадии участвует несколько компонентов (*A*, *B* и др.), то следует их учитывать в соответствующих уравнениях типа (5.19). Например, для компонента *A*

$$\boldsymbol{j}_{DA} = \boldsymbol{\beta}_{DA} \left(\boldsymbol{C}_{SA} - \boldsymbol{C}_{VA} \right);$$

для компонента В

$$\boldsymbol{j}_{\boldsymbol{D}\boldsymbol{B}} = \boldsymbol{\beta}_{\boldsymbol{D}\boldsymbol{B}} (\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{S}\boldsymbol{B}} - \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{V}\boldsymbol{B}}),$$

где β_{DA} , β_{DB} — коэффициенты массопередачи компонентов A и B; C_{VA} , C_{SA} , C_{VB} , C_{SB} — концентрации компонентов A и B в потоке и на поверхности подложки.

Для соблюдения условия оптимальности процесса требуется равенство скоростей диффузии *j* и реакций *j* компонентов A и B:

$$j_{RA} = -j_{RB} = j_{DA} = -j_{DB}.$$
 (7.27)

Химические реакции называют гомогенными, если они протекают в одной фазе, и гетерогенными, если они протекают на границе раздела фаз. Если реакции являются сложными, т. е. одни стадии их гомогенные, а другие гетерогенные, то их называют гомогенно-гетерогенными.

Гомогенной может быть любая реакция в парогазовой смеси или в растворе. Примером гетерогенной реакции служит любая реакция на поверхности твердого тела (окисление поверхности, химическое осаждение пленок металлов, полупроводников и диэлектриков из парогазовых смесей и др.).

Реакции называют гомофазными или гетерофазными в зависимости от того, в одной или нескольких фазах они протекают. Скорость является важнейшей количественной характеристи-

Скорость является важнейшей количественной характеристикой химического превращения веществ. Она определяется количеством вещества, вступающего в реакцию в единицу времени. Такое определение, однако, не однозначно, так как в реакции участвует несколько исходных, промежуточных и конечных продуктов. Удобнее скорость процесса находить по конечному (полезному) продукту реакции.

Если количество вещества выразить числом молей N, то скорость процесса $j_{\Sigma} = dN/d_{\tau}$. Численное значение этой производной зависит от условий протекания процесса и количества реагентов. Для гомофазных процессов скорость относят к единице объема системы. Тогда

$$j_{\Sigma V} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{dC}{d\tau} , \qquad (7.28)$$

где V — объем фазы; т — время; С — концентрация вещества.

В большинстве случаев химические процессы в технологии РЭА протекают на поверхности, поэтому их скорость целесообразнее определять для единицы поверхности, т. е.

$$\boldsymbol{j}_{\Sigma S} = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{N}{S_{\pi}} \right). \tag{7.29}$$

Поскольку количество вещества, осаждаемого (удаляемого) на (с) поверхности, $N = \rho_m S_n \delta$ ($\rho_m - плотность$ вещества; $\delta - толщи-$ на слоя вещества, осажденного (растворенного) в результате реакчин, $J_{2S} = \frac{d(\rho_m \delta)}{d\tau}$. Так как плотность вещества не зависит от времени, то

$$\boldsymbol{J}_{\Sigma S} = \boldsymbol{\rho}_m \, \frac{d\,\boldsymbol{\delta}}{d\,\boldsymbol{\mathfrak{r}}} \,, \tag{7.30}$$

т. е. скорость химического процесса можно рассчитать по скорости изменения толщины осаждаемого (или растворяемого) слоя в единицу времени. Такая характеристика скорости процесса наиболее распространена в технологии РЭА.

Если химическая реакция описывается уравнением

$$\sum_{l=1}^{k} a_{l} A_{l} = \sum_{j=1}^{l} b_{j} B_{j}, \tag{7.31}$$

где a_i , b_j — стехиометрические коэффициенты; A_i — исходные вещества; B_j — продукты реакции, то изменения концентраций веществ, участвующих в процессе, можно представить в следующем виде:

$$-\frac{1}{a_1} \frac{dC_{A1}}{d\tau} = -\frac{1}{a_2} \frac{dC_{A2}}{d\tau} = \dots = -\frac{1}{a_k} \frac{dC_{Ak}}{d\tau} =$$
$$= \frac{1}{b_1} \frac{dC_{B1}}{d\tau} = \frac{1}{b_2} \frac{dC_{B2}}{d\tau} = \dots = \frac{1}{b_l} \frac{dC_{Bl}}{d\tau}.$$
(7.32)

Из соотношения (7.32) следует, что скорости реакций отдельных компонентов связаны между собой, поэтому скорость химической реакции в целом можно определить по скорости реакции одного из компонентов:

$$J_R = -\frac{1}{a_l} \frac{dC_{Al}}{d\tau} = \frac{1}{b_j} \frac{dC_{Bj}}{d\tau}$$
(7.33)

Уравнение (7.33) является основным при кинетическом анализе любого физико-химического процесса. Это позволяет рассматривать химическую стадию процесса без учета скоростей других стадий при их равенстве.

При кинетическом анализе физико-химических процессов используют графические методы описания зависимостей параметров от времени. Зависимость концентрации компонентов от времени их химического превращения называется кинетической кривой этого процесса. Построив кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно путем ее графического дифференцирования определить скорость получения (расходования) компонента.

Наряду с изменением концентрации исходных веществ и продуктов реакции в ходе химического превращения меняются многие электрофизические и оптико-механические свойства материалов: электропроводность, диэлектрическая проницаемость, время жизни носителей зарядов, цвет, плотность, твердость и т. п. Часто, если имеется корреляция между физическими свойствами и концентрацией вещества в системе, скорость химического процесса можно определить по изменению этих свойств. На рис. 7.3 приведена кинетическая кривая твердофазной реакции образования феррита из оксидов: MgO + Fe₂O₃ = MgFe₂O₃. Параметром процесса выбрана степень превращения исходных продуктов α в конечный при температуре 1273 К. Из рисунка видно, что кинетическая кривая проходит через две области: начальную 1 и область установившегося процесса 2, характеризуемую постоянной скоростью. Эта скорость является важной характеристикой процесса, зависящей от факторов, воздействующих на систему: концентрации, температуры, давления, энергетических импульсов и др. Время достижения равновесия тр называется временем релаксации.

В общем случае зависимость скорости реакции от концентрации компонентов описывается соотношением

$$\boldsymbol{J}_{R} = \mathcal{K} C_{A_{1}}^{m_{1}} \widetilde{C}_{A_{2}}^{m_{2}} \dots C_{A_{k}}^{m_{k}}.$$

(7.34)

Величину *m*_i называют порядком реакции по веществу *A*_i. Часто она оказывается целым числом.



Рис. 7.3. Зависимость степени превращения α исходных компонентов от продолжительности процесса τ

Сумму порядков реакции по всем реагирующим компонентам называют суммарным порядком реакции (первый, второй, третий и т. д.). Константа скорости химического процесса К показывает, с какой скоростью идет процесс при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Наряду со скоростью константа К является основным параметром в химической кинетике.

Константы скоростей реакций различного порядка имеют различную размерность. Поскольку размерность скорости ([C][τ]⁻¹) не зависит от порядка реакции, размерность *K* для реакций первого, второго и третьего (встречающихся наиболее часто) порядков [τ]⁻¹; [C]⁻¹[τ]⁻¹; [C]⁻²[τ]⁻¹. Необходимо подчеркнуть, что константы скоростей реакций разных порядков являются различными физическими величинами и имеют свою размерность. Поэтому сопоставление их абсолютных значений лишено какого-либо смысла. Так как в химических процессах концентрации компонентов принято измерять числом молей в одном кубическом метре (моль/м³), то для определения констант скоростей используют единицы, представленные в табл. 2.2.

Зависимость константы скорости процесса от температуры характеризуется температурным коэффициентом, который определяется возрастанием скорости реакции при увеличении температуры на 10°, т. е.

$$a(T) = \frac{j_{\Sigma}(T+10)}{j_{\Sigma}(T)} .$$
 (7.35)

Однако удобнее температурную зависимость процесса описывать в виде уравнения Аррениуса

$$K = K_0 e^{-\frac{L_a}{RT}}$$
, (7.36)
где K_0 , E_a постоянны для данного процесса.

Поскольку концентрации реагирующих веществ практически не зависят от температуры,

$$j_{\Sigma} = j_{\Sigma 0} e^{-\frac{E_a}{RT}},$$
(7.37)
rge

$$\boldsymbol{J}_{\Sigma 0} = K_0 C_{A1}^{m_1} C_{A2}^{m_2} \dots C_{Ak}^{m_k}.$$

Относительное изменение скорости процесса от температуры описывается производной

$$\frac{d\ln j_{\Sigma}}{dT} = -\frac{d\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right)}{dT} = \frac{E_{a}}{RT^{2}}.$$

Из этого соотношения следует, что чем больше E_a , тем быстрее растет скорость процесса с температурой. Параметр E_a показывает, какой минимальной энергией должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Частицы, энергия которых больше или равна E_a , называют активными. Для сложных процессов параметр E_a является функцией энер-

Для сложных процессов параметр E_a является функцией энергий активации отдельных стадий или эмпирической величиной. В последнем случае его называют эффективной или эмпирической энергией активации.

Энергию активации можно определить, если известны константы скорости процесса при двух различных температурах. Например, если K_1 и K_2 — константы скорости при T_1 и T_2 , то

$$\boldsymbol{E}_{a} = \frac{R \ln \left(K_{2} / K_{1} \right)}{1 / T_{1} - 1 / T_{2}} \,. \tag{7.38}$$

Если экспериментально можно получить зависимость $\ln K = = f(1/T)$ (часто прямая линия), то по углу наклона этой прямой к оси 1/T определяется энергия активации:

$$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{a}} = R | \mathrm{tg} | \boldsymbol{\alpha} | \boldsymbol{M}_{\boldsymbol{\alpha}}$$

где *М* — отношение масштабов по осям координат.

Для сложных процессов, когда параметры K₀ и E_a зависят от температуры, уравнение Аррениуса записывается в виде

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}_{a} = RT^{2} \left(d \ln K / dT \right) \tag{7.40}$$

или

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}} = RT^2 \left(d \ln \boldsymbol{f}_{\mathrm{S}} / dT \right).$$

В этом случае энергию E_a находят по тангенсу угла наклона касательной в данной точке кривой $\ln K = f(1/T)$ из уравнения (7.40).

Когда сложно получить зависимость скорости реакции от концентрации компонентов, энергию активации можно определить, например, по кинетическим кривым для какого-либо компонента

(7.41)

системы при нескольких температурах. Отношение j_{R2}/j_{R1} при разных температурах, а следовательно, и E_a зависят от того, для какой точки кинетической кривой определены скорости реакции. Часто это отношение постоянно для всей кинетической кривой.

Для сравнительного анализа кинетических кривых удобно их совмещать с одной, выбранной в качестве эталонной. Для этого



Рис. 7.4. Кинетические кривые при различных температурах, трансформированные на эталонную кривую, полученную для 1500 К:

+ -T = 1200 K; $\varkappa = 1,51$; $\bigcirc -T = = 1000$ K, $\varkappa = 0,67$; $\Delta - T = 800$ K, $\varkappa = 0,42$

необходимо только изменить масштаб сравниваемых кривых по оси времени (т. е. трансформировать масштаб по оси времени τ). Пусть кинетические кривые описываются функциями $C = = f_1(\tau)$ и $C = f_2(\tau)$. Производные $dC/d\tau$, являясь функциями τ , зависят от C и их можно обозначить $\varphi_1(C)$ и $\varphi_2(C)$. Предположим, что отношение скоростей реакций при равных концентрациях компонентов не зависит от температуры:

$$j_{R_2}/j_{R_1} = x = \varphi_2(C)/\varphi_1(C).$$
 (7.42)

При трансформировании масштаба по оси времени уравнение кинетических кривых можно записать в виде $\varphi_2(C) = x\varphi_1(C),$ (7.43)

где к — коэффициент трансформации, показывающий, во сколько раз нужно изменить абсциссу трансформируемой кривой, чтобы совместить ее с эталонной.

Если зависимость $\varkappa = i(T)$ представить в аррениусовских координатах ($\ln \varkappa - 1/T$), то по углу наклона полученной прямой можно найти энергию активации из соотношения (7.39).

Поскольку при таком анализе не требуется знания абсолютных значений концентраций реагентов, для расчета энергии активации достаточно построить кинетические кривые по любому параметру системы (давление, оптическая плотность, электропроводность, коэффициент преломления и т. п.), однозначно связанному с концентрацией реагентов.

На рис. 7.4 показано наложение кинетических кривых при разных температурах на эталонную кинетическую кривую при 1500 К.

§ 7.3. Связь физико-химических и технологических характеристик ТП

В гл. 1 и 2 было рассмотрено влияние технологических факторов на основные термодинамические и кинетические характеристики процессов. Однако связь этих факторов с конечными показателями эффективности ТП на практике носит более сложный характер. Между тем одной из основных задач инженера-технолога при изучении и реализации ТП изготовления РЭА и ее элементов является установление количественных соотношений между воздействующими на процесс факторами и результатами производства. В рамках данного курса проанализировать эту сложную совокупность взаимных влияний факторов и параметров ТП не представляется возможным. Однако можно наметить принципы физико-химического подхода к исследованию подобных явлений.

В качестве примера рассмотрим кинетику взаимодействия частиц с поверхностями твердых тел при химических реакциях, используемых в технологии РЭА. Поскольку эти реакции протекают на поверхности подложки, пластины, детали и т. п., они являются гетерогенными. Реакции могут иногда протекать на поверхности, изменяя ее состав. Такой процесс, с одной стороны, можно представить как взаимодействие частицы газовой (паровой) фазы с частицей, адсорбированной на поверхности (поскольку вероятность столкновения частиц между собой в газовой фазе в 10⁷ раз меньше чем с поверхностью); с другой стороны,— как взаимодействие адсорбированных на поверхности частиц. Однако поверхностная диффузия частиц протекает с меньшей скоростью, чем их диффузия к поверхности в газовой (паровой) фазе. Поэтому проанализируем только первый процесс. Для его осуществления необходимо соударение частиц с поверхностью твердого тела.

За время $d\tau$ о единицу поверхности ударятся частицы с нормальным к поверхности вектором скорости в интервале от v_n до $v_n + dv_n$, находившиеся на расстоянии, меньшем или равном $v_n d\tau$ от поверхности. Если число частиц в 1 см³ равно N, то число частиц с нормальным к поверхности вектором скорости в этом интервале

$$dN = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} N v_n e^{-\frac{mv_n^2}{2kT}} dv_n.$$
(7.44)

Следовательно, число соударений о единицу поверхности за время d_{τ}

$$dn_{s} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} N v_{n} e^{-\frac{mv_{n}^{2}}{2kT}} dv_{n} d\tau.$$
(7.45)

Интегрируя это уравнение по v_n от 0 до ∞ и относя число соударений к единице времени, получим

$$\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{S}} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} N. \tag{7.46}$$

Поскольку средняя скорость движения частиц

$$\overline{\boldsymbol{v}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2},\tag{7.47}$$

уравнение (7.46) примет вид

$$\boldsymbol{n}_{\boldsymbol{S}} = \overline{\boldsymbol{v}} N/4. \tag{7.48}$$

Но не всякое соударение приводит к реакции, а только столкновение с так называемыми активированными частицами. Поэтому соотношение (7.48) имеет вероятностный характер.

Вероятность того, что при соударении частиц с поверхностью произойдет реакция,

$$\boldsymbol{P}_{\mathrm{p}} = n_{\mathrm{S}} S_{\mathrm{na}} P_{\mathrm{0}} \,\mathrm{e}^{-\frac{\boldsymbol{E}_{\mathrm{a}}}{RT}},\tag{7.49}$$

где S_{па} — площадь участка поверхности, занятая одной активированной частицей; n_sS_{па} — общая площадь таких участков; P₀ вероятность того, что частицы в момент соударения с активированным участком будут иметь нужную ориентацию; ехр доля частиц, обладающих энергией, равной или большей Еа.

В этих условиях поверхностная скорость реакции

$$f_{RS} = \bar{v}NP_{\rm p}/4.$$
 (7.50)

Скорость химической реакции на поверхности площадью S_п

$$J_{RS_{\mathfrak{n}}} = \bar{v}NP_{\mathfrak{p}}S_{\mathfrak{n}}/4.$$
(7.51)

Таким образом, скорость поверхностной реакции пропорциональна числу реагирующих частиц N. Величина

$$K = \bar{v}P_{\rm p}S_{\rm u}/4$$

может рассматриваться как эффективная константа скорости для реакции первого порядка, т. е. является физической интерпретацией константы скорости реакции.

Чтобы повысить скорость реакции в описываемой системе, необходимо воздействие технологических факторов, увеличивающих E_{a} \bar{v} , P_{o} , $S_{\pi a}$, е \bar{RT} . Эти факторы могут иметь физическую (действие

полей и различного вида облучения), химическую (химическая или температурная активация) и механическую (вибрация, дисперсность, шероховатость и т. п.) природу.

(7.52)

В качестве примера воздействия электрического поля на скорость химической реакции рассмотрим процесс осаждения кремния при производстве ИМС: $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl.$

В большинстве химических реакций любой вид энергии идет на активацию, т. е. на разрыв химической связи между атомами. При этом константа скорости

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_{cn}}{RT}\right), \qquad (7.53)$$

где E_{св} — энергия разрываемой связи; K₀ = 10¹³ с⁻¹ — предэкспоненциальный множитель.

Большинство таких реакций протекает с заметными скоростями лишь при высоких температурах, так как энергии разрываемых связей обычно велики. Например, чтобы $K = 10^{-4}$ с⁻¹ (при таком значении реакция идет сравнительно

медленно), нужно повысить температуру до $T=3,1\cdot10^{-3}$ $E_{\rm cs}$. Чтобы реакция шла с такой же скоростью при не очень прочной связи Si— —Cl ($E_{\rm cs}\approx419$ кДж/моль), необходимо поднять температуру примерно до 1400 К. Для разрыва связи можно использовать и другие (кроме тепловой) виды энергии.

На рис. 7.5 показана зависимость скорости осаждения кремния при температурах 1373 и 1523 К от напряжения внешнего электрического поля в реакционном пространстве.

Одними из важнейших технологических факторов, влияющих на скорость и другие характеристики реакции (массо- и теплопередачу, равномерность



Рис. 7.5. Изменение скорости осаждения кремния при воздействии внешнего электрического поля:

1-T=1523 K; 2-T=1373 K

осаждения пленки на поверхности и т. п.), являются механические, геометрические и физические свойства реакционной среды (массы) и реакционного пространства (реактора): скорость потока, вязкость материала, размеры реактора и подложки, расположение подложки в реакторе и др.

Для количественного описания газодинамической обстановки в реакторе или аппарате (в общем случае в аппаратурно-процессной единице) используются критерии подобия, рассмотренные в § 2.7. Определить скорость химической реакции и учесть массоперенос исходных и конечных продуктов можно по уравнению, описывающему суммарную скорость осаждения пленки, выраженную через мольную концентрацию компонентов в потоке.

Рассмотрим метод такого расчета на примере пиролитического осаждения молибденовых пленок из карбонила. Это реакция первого порядка (т. е. m=1, n=1)

$$Mo(CO)_{6(r)} \rightarrow 6CO_{(r)} + Mo_{(rB)}.$$

Пренебрегая влиянием адсорбции, с учетом (2.59), получим выражение для скорости кинетической стадии процесса

$$J_{R_{\rm offur}} = K_{\rm np} \left(C_{\rm Mo(CO)_{6}}^{S} - K_{\rm p}^{-1} C_{\rm CO}^{S} \right), \tag{7.55}$$

где $J_{R_{obu}}^{...}$ — общая скорость реакции; K_{np} — константа скорости прямой реакции; K_p — константа равновесия; $C_{Mo(CO)_0}^{S}$, C^s со — концентрации реагентов на осаждаемой поверхности.

(7.54)

Скорость эквимолекулярной диффузии в соответствии с (7.26)

CWMO (CO), где β_D' , β_D'' — коэффициенты массопередачи; $C^S_{Mo(CO)_6}$ C^s_{CO} , С^Vсо — концентрации компонентов на поверхности и в потоке.

В стационарных условиях согласно (7.27)

$$\mathbf{j}_{R} = \mathbf{j}_{D \text{ M}_{0} (CO)_{6}} = -\frac{1}{6} \, \mathbf{j}_{D \text{ CO}}. \tag{7.57}$$

Подставив в уравнение (7.55) значение С_{Мо (СО)6} из формулы (7.56), получим выражение для скорости суммарной реакции

$$J_{R_{0}\delta\mu\mu} = \frac{-\frac{6C_{CO}^{S}K_{p} - C_{M_{0}(CO)_{s}}^{V}}{\frac{1}{K_{\mu p}} + \frac{1}{\beta_{D}}(1 + 6K_{p})},$$
(7.58)

где 1/β_D=1/β_D'+1/β_D"; β_D — суммарный коэффициент массопередачи. В это уравнение входят величины, которые могут быть заданы (C_i), рассчитаны (Кр) или определены экспериментально (Вр, Кпр).

Уравнение (7.58) связывает скорость реакции с его термодинамическими, кинетическими и диффузионными параметрами с помощью коэффициентов, имеющих определенный физический смысл: константы равновесия Кр, коэффициента массопередачи во, константы скорости прямой реакции Кпр и концентраций исходных $(C_{M(1,O)_{6}})$ и конечных (C_{CO}) продуктов.

Анализ уравнения (7.58) позволяет сделать ряд важных для практики выводов. Если коэффициент массопередачи велик по сравнению с константой скорости прямой реакции при данном давлении, т. е. β_D≫K_{пр}, то для термодинамически благоприятного процесса (K_p>1) скорость реакции зависит от кинетики химической реакции (химическая стадия). И наоборот, если во «Кпр. скорость процесса будет лимитироваться скоростью диффузии (диффузионная стадия).

В случае, когда константа равновесия мала (K_p≪1), т. е. процесс термодинамически неблагоприятен, суммарная реакция лимитируется химической стадией.

Процесс осаждения пленки ограничивается диффузионной стадней при высоких температурах и химической при низких темпе-

ратурах, поскольку $\beta_D = f(T)$, а $K_{\mu\nu} = f(e^{-T})$, где $A = E_a/R$.

Константы скоростей многих реакций, которые используются и могут быть использованы в будущем технологией РЭА, остаются в общем случае неизвестными. Это можно объяснить тем, что не всегда известен механизм реакций, который часто бывает очень сложным. Между тем параметры массопередачи можно определить

непосредственно или по аналогии с теплопередачей. По этим данным находят область, в которой процесс будет лимитироваться только химической стадией, т. е. кинетическую область. Проведя большое число опытов, определяют эффективные константы скоростей реакции. По полученным термодинамическим, кинетическим и массообменным характеристикам строят математическую модель процесса осаждения.

Используя результаты анализа массопередачи в газовом потоке и вблизи поверхности подложек, можно изменять равномерность осаждаемых пленок и их структуру. Зарождение и рост пленок зависят от степени перенасыщения осаждаемого материала в пространстве над подложкой (см. гл. 3). Варьируя коэффициентами массопередачи, управляют газодинамической обстановкой в реакторе, влияя на степень перенасыщения и структуру пленок.

Глава 8

Электрохимические процессы осаждения и растворения пленок

§ 8.1. Термодинамика электрохимического осаждения и растворения металлов

Электрохимический метод нанесения металлических покрытий, предложенный в 1837 г. замечательным русским ученым Б. С. Якоби, в настоящее время является одним из наиболее распространенных технологических методов создания токопроводящих (медных) и защитных (олово — свинец, олово — никель, серебро) пленок в технологии РЭА.

Электрохимическое растворение и осаждение металлов основано на электрохимических законах превращения веществ на границе раздела проводников первого и второго рода.

Количество выделяющегося при электролизе металла *m* определяется законом Фарадея:

$$m = (Aq)/(zF), \tag{8.1}$$

где A — грамм-атомная масса металла; q — количество электричества, прошедшее через электролит; z — число элементарных зарядов иона; $F = 96\,485\,$ Кл/моль — число Фарадея.

В технических установках отношение количества продукта, полученного при электролизе, к количеству, вычисленному на основе закона Фарадея, называют коэффициентом использования тока (выходом по току):

$$K_{\mu,\tau} = \frac{q_{\tau}}{q_{\pi}} < 1, \tag{8.2}$$

где q_т, q_п — количество электричества теоретическое (по закону Фарадея) и практическое, расходуемое на выделение единицы веса металла.

Отличительной особенностью электрохимического превращения веществ является зависимость его скорости от потенциала электро-



Рис. 8.1. Конструктивная (a) и электрическая (б) схемы электролитической ванны и график падения напряжения между клеммами электродов (a):

1 — ванна; 2 — анод; 3 — электролит; 4 — осаждающаяся пленка; 5 — катод да. В электролитической ванне (рис. 8.1) происходит два вида превращений. В результате одного из них освобождаются электроны на аноде:

$$2X^{-} - 2e = X_2, \tag{8.3}$$

где X⁻ — галлоид-, сульфат-, нитрат- и т. п. ионы.

В результате другого электроны присоединяются на катоде:

$$Me^{2+} + 2e = Me.$$
 (8.4)

В растворе электролита при диссоциации возникают ионы:

$$Me X_2 \rightarrow Me^{2+} + 2X^{-}. \tag{8.5}$$

Если реакции (8.3) и (8.4) пространственно разделены друг от друга, то освобождающиеся на аноде при окислении электроны переносятся к катоду в зону восстановления через внешнюю цепь.

Для разряда иона необходимо приложить разность потенциалов между электродом и слоем прилегающего к нему электролита. Эту разность называют электродным потенциалом ($E_{\rm K}$, $E_{\rm a}$ — катодный и анодный потенциалы). Для разложения соли к электродам необходимо приложить определенное напряжение, мини-

мальное значение которого называют потенциалом разложения E_p, причем

$$E_{\rm p}=E_{\rm a}-E_{\rm h}.$$

(8.6)

Потенциал разложения определяется силой химических связей элементов разлагаемого соединения. Теоретически потенциал разложения определяется как разность равновесных потенциалов анодной и катодной реакций в данных условиях. При этом потенциале электролиз протекает с бесконечно малой скоростью. Для того чтобы ускорить его, необходимо подать напряжение более $E_{\rm p}$. Избыточный потенциал расходуется на преодоление омических сопротивлений и поляризации. Следовательно, напряжение на вание

$$\boldsymbol{E}_{\mathbf{B}} = \boldsymbol{E}_{\mathbf{p}} + \sum \boldsymbol{I}\boldsymbol{R} + \boldsymbol{E}_{\mathbf{u}},$$

где ΣIR — падение напряжения на электролите, электродах, различных контактах, диафрагмах и т. д.; $E_{\pi} = E_{\pi a} + E_{\pi k}$; $E_{\pi a}$, $E_{\pi k}$ потенциалы анодной и катодной поляризации.

Существуют методы, позволяющие рассчитать не только $E_{\rm p}$ для данного элемента, но и соответствующие составляющие для каждого электрода в отдельности. Эти составляющие называются потенциалами выделения или потенциалами растворения в зависимости от того, какой процесс (растворение или осаждение) протекает на данном электроде. Потенциал выделения не может быть меньше потенциала этого электрода при равновесном процессе в гальваническом элементе. В идеальном случае он равен этому потенциалу, на практике несколько больше его. Этот избыточный потенциал называется перенапряжением. Термин «перенапряжение» применяется как к электролизу в целом, так и к отдельным электроданым процессам (перенапряжение на электродах).

Таким образом, перенапряжение η_0 при электролизе равно разности между напряжением, приложенным к электродам, и ЭДС гальванического элемента

$$\eta_0 = E_p - \mathscr{E}, \qquad (8.8)$$

где \mathscr{E} — э. д. с. гальванического элемента.

Перенапряжение на электроде

 $\eta_{\mathbf{9}\mathbf{A}} = E_{\mathbf{B}\mathbf{b}\mathbf{A}} - E_{+},$

где $E_{выд}$ — потенциал выделения (растворения); E_{\pm} — равновесный потенциал данного электрода.

В табл. 8.1—8.3 приведены значения стандартных * электродных потенциалов E_0 , а также потенциалов разложения E_p и перенапряжения η_{H_2} при T=293 K, j=1 А/см² для металлов, наиболее часто используемых в технологии РЭА.

Большинство уравнений термодинамики применимо к электрохимическим процессам при замене концентрации компонентов концентрацией ионов.

При химической реакции в ванне на каждом электроде разряжается (растворяется) z грамм-эквивалентов вещества. Согласно закону Фарадея во внешней цепи протекает zF количества электричества. Если электрохимический элемент термодинамически обратим при постоянных температуре и давлении, то согласно второму началу термодинамики уменьшение изобарного потенциала равно максимальной полезной работе, которая, в свою очередь, равна электрической энергии zF&, получаемой от элемента:

(8.7)

(8.9)

^{*} Стандартным потенциалом электрода называют э. д. с. элемента, составленного из этого электрода и стандартного водородного электрода, при активностях реагентов, участвующих в реакции, равных единице.

Электрод	Электродный процесс	<i>E</i> ₀ , B
A13+/A1	$A1^{3+} + 3e \rightarrow A1$	
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$	-0.403
Co2+/Co	$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co$	0.277
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
Sn ²⁺ /Sn	$\operatorname{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \operatorname{Sn}$	0.136
H+/H	$H^+ + e \rightarrow 0,5H_2$	0
Cu ²⁺ /Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$OH-/O_2$	$0,5O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$	0,401
Cu+/Cu	$Cu^+ + e \rightarrow Cu$	0,521
Ag+/Ag	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
$CI - /CI_2$	$0,5Cl_2 + e \rightarrow Cl -$	1,36
Au ³⁺ /Au	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,5
$F - / F_2$	$0,5F_2 + e \rightarrow F^-$	2,87

Таблица 8.1. Стандартные электродные потенциалы

Таблица	8.2.	Потенциалы	разложения	Ep	некоторых	электролитов	В	1	н.
растворах									

Электролит	<i>Е</i> _р , В	Электролит	Е _р , В	Электролит	Е _р , В
ZnSO4	2,3	HNO₃	1,69	HCI	1,31
Na2SO4	2,21	NaOH	1,69	HBr	0,94
NaNO3	2,15	H₂SO₄	1,67	AgNO ₃	0,7
H3PO4	1,7	KOH	1,67	HI	0,52

Таблица 8.3. Значения перенапряжений $\eta_{H_{5}}$ при катодном выделении водорода для различных металлов

Металл	Электролит	η _{Hs} , B	Металл	Электролит	^τ _i H ₂ , Β
Pb	H_2SO_4 (1,0 H.)	1,53	Fe	HC! (1,0 н.)	0,77
Hg	HCl (1,0 H.)	1,39	Ni	NaOH (0,1 н.)	0,64
Cd	H_2SO_4 (1,7 H.)	1,45	Pd	KOH (0,1 н.)	0,64
Zn	H_2SO_4 (1,0 H.)	1,24	Ag	HCl (1,0 н.)	0,32
Sn	HCl (1,0 H.)	1,24	W	HCl (0,1 н.)	0,23
Cu	HCl (0,1 H.)	0,79	Pt	HCl (0,1 н.)	0,10

 $-\Delta G = z F \mathscr{E} \ .$

(8.10)

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в электрохимическом элементе: $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$.

Между э. д. с. электрохимического элемента, константой равновесия электрохимической реакции и активностями реагентов существует зависимость. При электролизе свободная энергия определяется так же, как и для химической реакции:

$$-\Delta G = RT \ln K - RT \ln \frac{a_{Cu}a_{Zn}^2 + a_{Zn}^2}{a_{Cu}^2 + a_{Zn}^2}, \qquad (8.11)$$

где К — константа равновесия; *а* — активность реагентов.

В уравнении (8.11) активности чистых конденсированных твердых фаз принимают равными единице. Тогда из уравнений (8.10) и (8.11) получим

$$\mathscr{E} = \frac{RT}{zF} \left(\ln K - \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \right).$$
(8.12)

В стандартном состоянии

$$\frac{RT}{zF}\ln K = \mathscr{E}_0. \tag{8.13}$$

Подставив выражение (8.13) в (8.12), для T = 298 К найдем

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 - 0,0296 \, \text{Ig} \, \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}},$$
(8.14)

где &=1,1 В.

При $\eta_0 \approx 0$ уравнения (8.12)—(8.14) применимы для напряжения разложения E_p .

Электрохимическое осаждение металлов согласно современным представлениям происходит в четыре стадии: 1) электролитическая диссоциация соли в растворе; 2) перенос ионов из объема электролита к электроду; 3) переход ионов на границе фаз из объема электролита к металлу; 4) диффузия адсорбированных атомов по поверхности электрода к местам роста пленки и встраивание атомов в кристаллическую решетку.

Вторая стадия включает частичную десольватацию ионов металлов и превращение их в адсорбированные ионы и атомы (адионы и ад-атомы). При этом происходит электрохимическая реакция согласно (8.3) и (8.4).

При анодном растворении металлов эти процессы проходят в обратном порядке. Как и в процессах, описанных в предыдущих главах, скорость осаждения определяется стадией, протекающей с наименьшей скоростью. Такой стадией может быть: замедленный перенос ионов к катоду, вызывающий концентрационное перенапряжение (2-я стадия); замедленный разряд ионов из-за повышенной их гидратации или сольватации, приводящий к электрохимическому перенапряжению (3-я стадия); медленный рост кристаллического осадка, связанный с медленной диффузией адсорбированных атомов к местам роста кристаллов и высокой энергией образования зародышей, т. е. возникновение кристаллизационного перенапряжения (4-стадия). Большое перенапряжение обусловлено пассивностью катода, возникающей из-за недостаточной его очистки и чистоты обработки.

Рассмотренные факторы, влияющие на процесс катодного осаждения металлов, играют важную роль при получении металлических пленок в производстве РЭА.

В результате электролиза возникает некоторая разность потенциалов между электродами, направленная противоположно той, которая прикладывается извне (поляризация). Различают электрохимическую и концентрационную поляризации. Электрохимическая поляризация происходит в результате элек-

Электрохимическая поляризация происходит в результате электролиза в гальванической цепи. Например, при электролизе водного раствора CuSO₄ с платиновыми электродами происходит выделение меди на катоде и кислорода на аноде. Это приводит к тому, что система превращается в гальваническую цепь Cu/CuSO₄/O₂/Pt, э.д.с. которой противодействует электролизу и обусловливает поляризацию электродов.

Концентрационная поляризация обусловлена различной концентрацией электролита в анодном и катодном пространствах при электролизе. В результате образуется концентрационный гальванический элемент, направление э.д.с. которого противоположно приложенному напряжению. Электрохимическая и концентрационная поляризация влияют на структуру осажденного слоя. Поэтому кратко рассмотрим факторы, от которых зависит поляризация.

При проведении электролиза важно определить характер поляризаций в данном процессе. Это делается несколькими способами. Можно найти температурную зависимость тока, протекающего через электролит. Поскольку скорость диффузионных процессов с температурой изменяется в несколько раз меньше, чем скорость химических реакций, изменение температуры сильнее сказывается на электрохимической поляризации (рис. 8.2, а, б). Для концентрационной поляризации решающее значение имеет подвод реагирующего вещества из объема раствора к поверхности электрода, следовательно, изменение потенциала Е, не влияет на концентрационную поляризацию (прямые на рис. 8.2, а параллельны). При электрохимической поляризации изменение потенциала Ев заметно влияет на поляризацию (рис. 8.2, в), так как химическое превращение протекает под действнем электрического поля у электрода. Это подтверждается изменением угла наклона прямых на рис. 8.2, б при изменении $E_{\rm B}$. Существенным признаком, позволяющим различить концентрационную и электрохимическую поляри-зации, является степень влияния интенсивности перемешивания или скорости движения раствора относительно электрода на силу тока при электролизе. Электрохимическая поляризация практически не зависит, а концентрационная зависит от перемешивания (рис. 8.2, г).



Рис. 8.2. Логарифмическая зависимость силы тока от обратного значения температуры при концентрационной (а) и химической (б) поляризациях, а также от потенциала поляризации (в) и скорости движения раствора (г)

§ 8.2. Электрохимическое осаждение металлических пленок

В большинстве ТП производства РЭА для формирования проводников используют пленки меди, обладающей высокой электропроводностью. Процессы электролитического осаждения меди применяют в производстве ПП, тонкопленочных мпкросборок, микрополосковых линий и др. Рассмотрим кратко их физико-химическую природу и основные закономерности.

Медь в растворе может находиться в виде ионов Cu⁺ и Cu²⁺. Если в сернокислый раствор CuSO₄ погрузить медную пластину, то между атомами и ионами меди установится равновесие:

$$Cu + CuSO_4 \stackrel{-}{=} 2Cu^+ + SO_4^- \tag{8.15}$$

 $Cu + Cu^{2+} \ddagger 2Cu^{+}$

6*

Значение константы равновесия этой реакции при комнатной температуре

$$K = [Cu^+]^2 / [Cu^{2+}] \approx 10^{-6}.$$
(8.16)

Отсюда

 $[Cu^{+}] = \sqrt{[Cu^{2+}]/10^{6}} = 10^{-3} [Cu^{2+}]^{1/2}.$ (8.17)

Следовательно, при концентрациях Cu²⁺, приблизительно равных 1 моль/л, встречающихся на практике, концентрация Cu⁺ в десятки раз меньше. Потенциал медного электрода, погруженного в такой раствор, примет значение, отвечающее электродному равновесию

$$Cu^{2+} + 2e \neq Cu \tag{8.18}$$

при значении стандартного потенциала $E_0 = 0.34$ В. Поскольку равновесный потенциал этой реакции соответствует области термодинамической устойчивости воды, происходит реакция выделения меди на катоде и ее ионизация (растворение) на аноде. Скорость реакции разряда Cu⁺ и ионизации с образованием Cu⁺ значительно меньше скорости реакции (8.18). Реакции восстановления и окисления при поляризации протекают в две одноэлектронные стадии: на катоде

(8.19)

(8.20)

$$Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^{+}$$
 (медленная);

$$Cu^+ + e \rightarrow Cu$$
 (быстрая);

на аноде

 $Cu \rightarrow Cu^+ + e$ (быстрая);

 $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$ (медленная).

Согласно такой схеме уравнения для скорости электродного процесса

$$J_{\kappa} = K_{\kappa} \left[Cu^{2+} \right] \exp \left(-\frac{aFE_{\kappa}}{RT} \right);$$

$$J_{a} = K_{a} \exp \left[\frac{(1+\beta)FE_{a}}{RT} \right], \qquad (8.21)$$

где j_{κ} , j_a — плотности катодного и анодного токов; K_{κ} , K_a — константы скорости реакции на катоде и аноде; α , β — коэффициенты массопередачи.

Согласно (8.21) ветви катодной и анодной поляризационных кривых асимметричны (рис. 8.3).

Поскольку при катодной поляризации после медленной стадии образования Cu^+ происходит быстрая — образование Cu, ионы Cu^+ не накапливаются в прикатодном слое. При анодной поляризации наоборот: после быстрой стадии образования Cu^+ следует медленная — его окисление до Cu^{2+} . При этом устойчивые ионы Cu^+ частично диффундируют от поверхности анода. Их концентрация повышается и равновесие реакции (8.15) сдвигается в сторону образования Cu и Cu^{2+} , в результате чего вблизи анода образуется порошок меди. Чтобы избежать этого явления, необходимо поддерживать стационарное состояние процесса, т. е. равенство скоростей образования ионов Cu⁺ и отвода их от поверхности анода.

При осаждении меди электролит обычно содержит небольшое количество растворенного кислорода, который участвует в процессе согласно реакции

 $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$

В результате значение стандартного положительного потенциала E_0 увеличивается. Кроме того, растворенный кислород может окислять Cu⁺ до Cu²⁺, уменьшая тем самым образование медного порошка.

В связи с тем, что катодная поляризация осаждения меди невелика, на катоде образуется достаточно плотный слой меди. Повышение плотности тока смещает потенциал до отрицательных значений, что приводит к одновременному выделению водорода и меди (в виде порошка или рыхлого осадка).

Электролиты, используемые для осаждения меди, можно разделить на два основных класса: кислые и комплексные, в которых медь нахоРис. 8.3. Поляризационные кривые при осаждении меди из серно-

кислого электролита

комплексные, в которых медь находится в виде отрицательно или положительно заряженных комплексных ионов.

Кислые электролиты просты по составу и устойчивы. Они допускают работу при высоких плотностях тока, особенно при повышенной температуре и перемешивании (рис. 8.4). Медь выделяется на катоде в результате разряда двухвалентных ионов при положительном потенциале, почти не зависящем от плотности тока ($E_{\rm K} \leq 50 - 60$ мВ). Медные слои, полученные из этих электролитов, достаточно плотные.

К сожалению, в кислых электролитах невозможно осаждать медь на металлы более электроотрицательные, чем медь. При погружении в сернокислый электролит эти металлы вытесняют медь из CuSO₄, образуя рыхлый осадок. Поэтому перед меднением поверхностей из таких металлов на них необходимо нанести тонкий слой (~3 мкм) меди из других электролитов, например, цианистых, или получить слой никеля из кислого электролита.

Концентрация серной кислоты в электролите имеет существенное значение. Если она недостаточна, соль одновалентной меди подвергается гидролизу с образованием нерастворимого гидрата закиси меди и темно-красного порошка закиси меди:

 $Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + H_2SO_4$





(8.22)

В результате электролит загрязняется взвешенными частицами порошкообразных меди и закиси меди, а качество осажденных медных слоев ухудшается. Они получаются темными, шероховатыми, рыхлыми и с включениями закиси меди.

При достаточно высокой концентрации серной кислоты в электролите сернистокислая медь окисляется кислородом воздуха с образованием сернокислой меди по реакции.

 $Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + 0, 5O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + H_2O$

(8.24)



Рис. 8.4. Поляризационные кривые при электроосаждении меди из электролнтов следующих составов:

I=0.75моль/л СuSO4; 0.75 моль/л H2SO4; 2, 3=0.36моль/л CuSO4; 0.96 моль/л К4P2O7; 0.25=0.37моль/л NH4NO3; 4, 5=0.94моль/л CuCN; 0.2 моль/л NaCN; 0.94 моль/л CuCN; 0.45 моль/л NaCN

Кроме того, закись меди растворяется по схеме $Cu_2O + 2H_2SO_4 + 0,5O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$ (8.25)

Следовательно, серная кислота предупреждает накопление одновалентных ионов меди и гидрата закиси меди, ухудшающих качество осаждаемых пленок меди. При достаточном количестве серной кислоты увеличивается электропроводность раствора (нейтральный раствор плохо проводнт ток).

Для всех электролитов допустимый предел плотности тока тем выше, чем больше концентрация соли меди в растворе. Однако очень концентрированный раствор сернокислой меди составить не удается из-за ограниченной растворимости ее в сернокислых растворах. При концентрации серной кислоты 50—70 г/л содержание CuSO₄·5H₂O в растворе не может превысить 304 г/л. На практике обычно используют растворы, содержащие 200—250 г/л CuSO₄·5H₂O при температуре 323 К, плотности тока 100—250 А/м² и перемешивании электролита воздухом.

Для повышения катодной поляризации, способствующей образованию мелкозерпистых блестящих пленок, в электролит добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ), в результате чего происходит изменение структуры осадков. В качестве ПАВ используют амиловый спирт, сульфокислоты (до 0,5 г/л), клеи (до 0,01 г/л), декстрин, полиакриламид, фенол и его сульфосоединения и др.

В технологии РЭА для осаждения меди на медный и никелевый подслой применяют сернокислые электролиты следующего состава: 1) для матового покрытия: 50—250 г/л CuSO₄·5H₂O; 50—70 г/л концентрированной H₂SO₄; 0,8—1,0 г/л декстрина сульфированного; 0,1—0,2 г/л сульфирола-8. Температура электролита 298—318 К, катодная плотность тока 200 А/м² при механическом перемешивании электролита и до 800 А/м² при перемешивании сжатым очищенным воздухом; 2) для блестящего покрытия: 200—250 г/л CuSO₄·5H₂O; 35—70 г/л концентрированной H₂SO₄; 30—40 г/л Cl⁻; 3—5 г/л блескообразующей добавки Б-7211. Температура электролита 288—303 К, катодная плотность тока 180 А/м² в условиях перемешивания сжатым воздухом, очищенным от масла и пыли.

§ 8.3. Влияние физико-химических факторов на структуру осаждаемых металлических пленок

Структура осажденных пленок во многом определяет их электрофизические, химические, механические и эстетические свойства. Поэтому получение слоев требуемой структуры имеет большое значение в технологии электролитического осаждения металлов на любые детали и изделия. Для обеспечения требуемых механических свойств необходимы компактные (беспористые) равномерные по толщине слои с мелкозернистой структурой, а для получения высокой электропроводности — слои с крупнозернистой структурой.

Структура пленок в значительной мере зависит от условий их зарождения и роста из раствора. Анализ этих условий и механизма образования зародышей новой фазы дан в гл. 3. Поэтому здесь отметим лишь особенности процесса образования зародышей, которые вносят электролит и электрическое поле.

Аналогично значению свободной энергии образования трехмерного зародыша из паровой фазы

$$\Delta C_{3} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{S}^{3} M^{2}}{\rho^{2} R^{2} T^{2} \ln \left(p / p_{0} \right)^{2}} , \qquad (8.26)$$

свободная энергия образования зародыша ΔG_3 из раствора

$$\Delta G_{3} = \frac{16\pi\sigma_{S}^{3}M^{2}}{3\rho^{2}R^{2}T^{2}\ln\left(C_{\mu e p}/C_{\mu a c}\right)^{2}},$$
(8. 27)

где σ_s — поверхностная энергия; M — относительная молярная масса; ρ — плотность кристаллизующейся фазы; C_{nep} , $C_{\text{нас}}$ — концентрации пересыщенного и насыщенного раствора.

Поскольку пересыщение при электрокристаллизации эквивалентно кристаллизационному перенапряжению

$$\eta_{\mathrm{K.n}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\mathrm{nep}}}{C_{\mathrm{Hac}}}, \qquad (8.28)$$

уравнение (8.27) примет вид

$$\Delta G_{\rm kp} = \frac{16\pi\sigma_{S}^{3}M^{2}}{3\rho^{2}z^{2}F^{2}\eta_{\rm K,\Pi}^{2}} = K_{1} \frac{1}{z^{2}\eta_{\rm K,\Pi}^{2}} .$$
(8.29)

Этому значению свободной энергии соответствует $r_{\rm kp} = -\frac{(2\sigma_s)}{(zF\eta_{\rm k,n}^2)}$.

Согласно (8.29) свободная энергия образования критического зародыша обратно пропорциональна квадрату перенапряжения. Вероятность образования такого зародыша, а следовательно, и скорость электроосаждения, выраженная через плотность тока *j*, экспоненциально зависят от энергии образования зародыша:

$$\mathbf{j} = K_2 \mathbf{e}^{-\frac{\Delta G_{\mathrm{Kp}}}{RT}}.$$
(8.30)

Необходимым условием для образования кристаллического зародыша при электроосаждении металлов является более высокое перенапряжение, чем то, которое требуется для их роста.

Приведенные соотношения описывают идеальную ситуацию. На практике процессы электроосаждения пленок довольно сложны, так как на них влияет большое число трудно учитываемых факторов (степень пассивирования, структура и неоднородность поверхности, на которую осаждается пленка металла; характер адсорбции катионов, аннонов и других частиц, а также скорость их переноса; режимы электролиза, влияющие на неоднородность концентрационного и электрического полей вблизи подложки и др.). Перейдем к более детальному рассмотрению этих технологических факторов.

Пассивирование поверхности катода, т. е. подавление химически активных центров, снижает число образующихся зародышей, а следовательно, и скорость осаждения. Пассивирование катода происходит вследствие адсорбции на его поверхности чужеродных веществ, препятствующих осаждению металла. В начале электролиза значение катодного потенциала ($E_{\rm R,H}$) довольно высокое; по мере осаждения металлической пленки оно уменьшается до стационарного ($E_{\rm K,0}$), как это показано на рис. 8.5. Приращение потенциала $\Delta E_{\rm R}$ характеризует степень пассивирования поверхности катода.

На рис. 8.6 показана зависимость числа зародышей кристаллов металла N_3 от напряжения на катоде $U_{\rm K}$. При низких напряжениях кристаллы металла осаждаются только на активных частях катода; при увеличении напряжения (при прочих равных условиях)

они начинают осаждаться и на других неактивных или менее активных участках. Число образующихся кристаллов возрастает, а размер зародышей уменьшается. Этим объясняют применение начального скачка тока при получении сплошных и равномерных пленок, особенно на деталях сложного рельефа.

Из соотношений (8.26) — (8.30) следует, что размер критических зародышей, а следовательно, и размер кристаллов определяются





Рис. 8.5. Изменение потенциала катода от времени при электролизе

Рис, 8.6. Зависимость числа зародышей кристаллов $N_{\rm s}$ от напряжения на катоде $E_{\rm x}$

скоростью образования зародышей кристаллов. Чем больше относительная скорость образования зародышей, тем более мелкозернистыми будут осадки, и наоборот. Поскольку для образования зародышей необходимо более высокое перенапряжение, чем для их роста, технологические параметры электролиза, способствующие повышению перенапряжения или катодной поляризации, стимулируют образование мелкозернистых пленок на катоде. К ним относятся: природа и качество покрываемой поверхности, плотность тока, температура электролита, природа и концентрация ионов осаждаемого металла, а также специальных добавок в электролит органических и неорганических веществ.

Структура поверхности подложки влияет на структуру осаждаемой пленки металла. Пленка может воспроизводить структуру поверхности подложки, являясь как бы ее продолжением, или отличаться от нее. Для того чтобы пленка повторяла структуру подложки, поверхность последней должна быть совершенно чистой. Чем кристаллы поверхности подложки крупнее, тем больше ее структура влияет на структуру пленки. Как и при эпитаксии, воспроизведение структуры тем точнее, чем меньше линейная скорость роста и толщина пленки. С увеличением толщины пленки влияние структуры подложки уменьшается вследствие воздействия дезориентирующих факторов, таких, как адсорбция различных веществ на подложке, выделение на катоде водорода, нарушение первоначальной ориентации и т. п. Структура подложки влияет на структуру пленки до ее толщин 4—5 мкм для монокристаллических и

0,1-0,2 мкм для поликристаллических подложек. Пленки, структура которых повторяет на границе раздела структуру подложки, имеют лучшую адгезию к ней, т. е. наиболее прочное сцепление с подложкой.

Характер анионов также влияет на структуру пленки. Простые апнопы, приводящие к незначительной поляризации, стимулируют образование мелкокристаллических пленок, в то время как слож-ные, способствующие заметной поляризации, обусловливают образование крупнозернистых пленок. Экспериментально было устаразование крупнозеринстых иленок. Экспериментально было уста-новлено, что мелкозериистость пленок понижается при добавлении к электролиту анионов в следующем порядке: Cl-, Br-, SO₄²⁻, ClO₄-Анионы CN-, PO₄³⁻, F- образуют с многими металлами проч-ные комплексные соединения. При этом кинетика осаждения и

качество пленок существенно меняются по сравнению с электролизом простых соединений.

Часто одни и те же ионы оказывают различное влияние на структуру металлов. Наличие даже небольших количеств нитратструктуру металлов. Паличие даже необлыших количеств ниграт-ионов в растворах сернокислых и хлористых солей никеля, кобаль-та, цинка приводит к образованию на катоде губчатых осадков. Это объясняется тем, что при потенциалах выделения этих метал-лов нитрат-ион восстанавливается до гидроксиламина с одновре образованием гидроксил-ионов: NO₃-+5H₂O+6e→ менным $\rightarrow NH_{9}OH + 7OH^{-}$.

В результате у катода быстро снижается кислотность раствора, что приводит к выпадению осадков гидроксидов, которые способствуют образованию губчатых пленок.

В аммиачном и пирофосфатном электролитах меднения, а так-же в цианистом электролите серебрения наличие питрат-ионов при небольших плотностях тока делает потенциалы восстановления нонов Си и Ад менее отрицательными, чем потенциалы восстановления NO₃-. При осаждении металлических пленок на рельефные изделия у выступающих участков катода, где плотность тока выше, выход металла снижается, благодаря этому распределение металла по рельефу детали становится более равномерным. Гидроксиды не выпадают из таких растворов, так как плотность тока не достигает значений, необходимых для их осаждения. Поэтому пленки получаются гладкими, светлыми и без губчатых образований на выступающих частях деталей.

Примеси различных металлов изменяют структуру осаждаемой пленки. Поэтому во многие электролиты добавляют соли щелочных и щелочно-земельных металлов, которые повышают электропроводность раствора и катодную поляризацию, способствуя осаж-дению мелкозернистых пленок. Например, после добавления к раствору CuSO₄ сернокислых солей натрия и калия пленки ста-новятся более равномерными и мелкозернистыми. Качество пленок серебра улучшается при замене ионов натрия ионами калия в цианистом растворе. При этом катодная поляризация уменьшается. При использовании цианистых электролитов, содержащих соли калия (KCN, K₂CO₃, KNO₃), при высоких плотностях тока получают плотные мелкозернистые пленки.

Катноны примесных металлов не всегда положительно влияют на качество пленок. Поскольку ионы электроположительных металлов (Cu, As, Sb и др.) разряжаются на катоде ранее электроотрицательных металлов, их осаждение на катоде приводит к образованию губчатых пленок.

Концентрация водородных ионов влияет на электроосаждение металлов (Cd, Zn, Ni и др.), выделяющихся при отрицательных потенциалах из растворов простых и некоторых комплексных солей. При невысоких концентрациях водородных ионов в электролите происходит выделение водорода на катоде, вследствие чего выход металла по току падает. Выделяющийся водород, адсорбируясь на поверхности, может впедряться в осаждаемую пленку металла, приводя к внутренним напряжениям, хрупкости, растрескиванию, пузырчатым вздутиям пленки.

При электролитическом осаждении меди из растворов сернокислой меди большой избыток кислоты (т. е. ионов водорода) не влияет на выход металла по току, так как восстановление ионов водорода не происходит даже при высоких плотностях тока.

Органические вещества влияют на структуру пленок, если они обладают поверхностно-активными свойствами. В зависимости от природы и концентрации этих веществ осаждаемые пленки получаются мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими, или, наоборот, крупнозернистыми, рыхлыми, губчатыми, порошкообразными. Действие поверхностно-активных веществ (ПАВ) связано с адсорбцией их на границе поверхности раздела металл — раствор. Они покрывают поверхность катода (подложки) полностью или частично, снижая выделение металла.

Структура и свойства осаждаемой пленки зависят от соотношения скоростей адсорбции ПАВ и осаждаемого металла. Если скорость адсорбции ПАВ мала по сравнению со скоростью осаждения металла и пассивируются лишь отдельные активные участки поверхности катода, то при достаточно большой подвижности адсорбированных молекул или ионов катодная поляризация изменяется незначительно. Она может увеличиваться только за счет повышения плотности тока вследствие уменьшения поверхности осаждения на катоде. В этом случае происходит периодическое чередование процессов адсорбции и десорбции пассиватора, приводящее к прекращению роста пленки на одних участках катода и образованию новых кристаллов на других. Происходит как бы равномерное перераспределение тока на тех участках катода, где осаждается металл. В результате осаждаемая пленка становится более однородной по структуре, гладкой и блестящей. Если же блокированные ПАВ участки катода остаются длительное время пассивными (при большой энергии адсорбции), пленки получаются неравномерными по толщине и с бороздами; при малых плотностях тока могут образовываться нитевидные пленки.

При высокой скорости адсорбции ПАВ покрывают катод сплошным слоем. Для выделения металла необходимо, чтобы его ионы проникли к электроду через плотную адсорбционную пленку, что возможно только при высокой энергии активации. Это обеспечи-



Рис. 8.7. Поляризационные крявые при осаждении олова из раствора электролита:

1— без добавок ПАВ; 2— с добавками ПАВ вается повышением отрицательного потенциала катода (катодная поляризация достигает нескольких сот милливольт). Поверхность катода становится однородной и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех его участках, в результате чего образуется равномерная мелкозернистая пленка.

На рис. 8.7 показаны поляризационные кривые при осаждении олова из раствора электролита следующего состава: 0,125 моль/л SnSO₄; 1 моль/л H₂SO₄ без добавок и с добавками ПАВ (1 г/л крезосульфоновой кислоты и 1 г/л желатина). Горизонтальный участок кривой 2 соответствует предельно-

му адсорбционному току. По отношению диффузионного тока к адсорбционному можно судить об эффективности действия добавки как ингибитора электродных процессов. Степень торможения процесса зависит как от природы адсорбционного слоя, так и от природы ионов, участвующих в электрохимической реакции.

Необходимо подчеркнуть, что одна и та же добавка может различно влиять на качество пленки в разных электролитах. Например, добавки желатина и клея способствуют образованию качественных пленок при осаждении из кислых электролитов Sn, Cd, Pb и некачественных при осаждении Cu, Ni и Zn. В последнем случае пленки могут получаться хрупкими, рыхлыми, с трещинами вследствие внедрения в них органических веществ.

Режимы электролиза различно влияют на структуру пленок. Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистых пленок, что объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих участков поверхности катода. Особенно сильно такое влияние обнаруживается в электролитах с резко выраженной катодной поляризацией. Однако при очень высоких плотностях тока могут образовываться рыхлые пленки в виде дендритов, что объясняется преимущественным ростом кристаллов металла на отдельных участках катода, где из-за неравномерного распределения тока его плотность превышает допустимый предел для данного электролита. Это явление чаще проявляется при малой катодной поляризации. Наиболее характерными областями образования некачественных пленок являются ближайшие к аноду участки рельефного катода, ребра и



Рис. 8.8. Виды микрораспределений осаждаемого металла на поверхности деталей:



края пластин или полосков, выступы и т. п. В этих местах из-за высокой скорости разряда ионов их концентрация уменьшается и рост пленки наблюдается в направлении поступления ионов к ка-

тоду, где за счет концентрационного градиента ионы быстрее диффундируют из раствора.

Повышение температуры электролита снижает катодную поляризацию, способствуя образованию крупнозернистых пленок. Высокая температура электролита уменьшает его вязкость и, следовательно, увеличивает диффузию ионов в растворе. Кроме того, почти во всех электролитических процесcax высокая температура раствора способствует лучшим условиям осаждения, уменьшая внутренние напряжения в пленках и их хрупкость.

Распределение тока по поверхности катода изменяет микрорельеф осаждаемой



Рис. 8.9. Изменение микропрофиля пленок при равномерной скорости осаждения:

а — выравнивание индивидуальной канавки: б выравнивание индивидуального выступа; в, г выравнивание пилообразного и нерегулярного микропрофилей; I — начальный микропрофиль поверхности катода; 2 — микропрофиль поверхности пленки при различной его толщине

пленки металла. Микрорельеф поверхности осажденной пленки зависит не только от начальной микрогеометрии (шероховатости) поверхности катода, но и от физико-химических параметров процесса, влияющих на микрораспределение осаждаемого металла на поверхности детали, как это показано ранее. Микрораспределение зависит от распределения скоростей осаждения пленки на отдельных элементах рельефа поверхности, размеры которых определяются режимами процесса.

В практике осаждения пленок металлов могут встречаться различные виды микрораспределений (рис. 8.8). Характер эволюции некоторых типов микропрофиля пленок на поверхности подложек показан на рис. 8.9.

Глава 9

Физико-химические основы получения пленок методами термовакуумного испарения

§ 9.1. Термодинамика и кинетика процессов испарения

Протекание любого процесса становится возможным, если его свободная энергия не равна нулю. В гл. 1 было показано, что способность газа производить работу повышается с увеличением его давления. Это свойство для обратимых процессов математически выражается уравнением

$$\Delta G = RT \ln \left(p/p_0 \right), \tag{9.1}$$

где *p*₀, *p* — начальное и конечное значения давления.

Для процессов испарения и конденсации, т. е. для системы конденсированная фаза — пар, значения *р* определяются давлением насыщенного пара вещества, а для химических реакций — парциальными давлениями компонентов реакции.

Из уравнения (9.1) следует, что в результате различия давлений насыщенных паров переносимого вещества над источником испарения и подложкой (конденсатом) происходит перенос вещества при испарении и конденсации. Такого состояния можно достичь при различных температурах испарителя и конденсата. Поэтому рассмотрим зависимость давления насыщенного пара вещества от его температуры. Математически она выражается уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta Q_{\mu c \pi}}{T \left(V_{m \mu} - V_{m \kappa} \right)} , \qquad (9.2)$$

где $\Delta Q_{\text{исп}}$ — теплота испарения вещества; V_{mu} , V_{mw} — молярные объемы пара и жидкости.

Для решения этого уравнения предположим, что молярный объем конденсированной фазы $V_{mж}$ пренебрежимо мал по сравнению с молярным объемом пара V_{mn} , пар подчиняется законам идеального газа, т. е. $V_{mn} = RT/p$. Проведя соответствующие пре-

образования и проинтегрировав (9.2), получим

$$\lg p = -A/T + B,$$
(9.3)

где $A = \Delta Q_{\text{исп}}/R$; B — константа.

С учетом изменения теплоемкости пара значения p приводятся в справочниках физико-химических величин в виде функции $\lg p = AT^{-1} + B \lg T + CT + D.$ (9.4)

Второй и третий члены этого уравнения при низких давлениях малы, поэтому их значениями обычно пренебрегают. (gp

На рис. 9.1. представлена зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры в координатах lg *p*—1/*T*. Давления паров и скорости испарения металлов приведены в табл. 9.1.

Теплота испарения $\Delta Q_{исп}$ характеризует энергию, которую надо затратить на превращение одного моля жидкости в пар. Если из этой величины вычесть энергию *RT*, затрачиваемую на расширение одного моля жидкости при переходе его в пар, то получим величину энергии испарения

$$\Delta E_{\rm HCH} = \Delta Q_{\rm HCH} - RT.$$



$$p = B \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm HCT}}{RT}\right). \tag{9.6}$$

Из кинетической теории газов известно, что величина ехр $\left(-\frac{\Delta E_{\mu c \pi}}{RT}\right)$ представляет собой вероятное число молекул, обладающих энергией $\Delta E_{\mu c \pi}$, достаточной для того, чтобы покинуть конденсированную фазу.

При анализе переноса вещества мы рассматриваем переход системы из одного состояния равновесия в другое, т. е. неравновесный процесс. Следовательно, можем рассматривать кинетику этого процесса.

Из кинетической теории газов известно, что число молекул газа, соударяющихся с единицей площади плоской поверхности (находящейся в тепловом равновесии с газом) за единицу времени, при давлении газа в системе *p* и температуре *T*

$$N = p/\sqrt{2\pi m kT},$$

где *т* — масса молекулы; *k* — постоянная Больцмана.

(9.5)

1/T

(9.7)

Металл	Т _и , қ	р, Па	<i>v_и, г/(см²·с)</i>
AI	1355 1480 1620	0,133 1,33 13,3	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Fe	1595 2040 1910	0,133 1,33 13,3	$1,09 \cdot 10^{-5} 7,05 \cdot 10^{-4} 0,99 \cdot 10^{-3}$
Si	1630 1820 1990	0,133 1,33 13,3	7,54 · 10 ⁻⁶ 7,24 · 10 ⁻¹ 6,93 · 10 ⁻⁴
Мо	2650 2900 3270	0,133 1,33 13,3	$1,11 \cdot 10^{-5} \\ 1,06 \cdot 10^{-4} \\ 1,01 \cdot 10^{-3}$
Cu	1415 1545 1700	0,133 1,33 13,3	$1,24 \cdot 10^{-5}$ $1,18 \cdot 10^{-4}$ $1,13 \cdot 10^{-3}$
Та	3080 3340 3645	0,133 1,33 13,3	1,41 · 10 ⁻⁵ 1,36 · 10 ⁻⁴ 1,3 · 10 ⁻³

Таблица	9.1.	Давления	насыщенных	паров	И	скорости	испарения
некоторых м	етал	лов		-		-	-

Если под *p* понимать давление насыщенного пара испаряемого вещества (в отсутствии других газов) при температуре *T*, то число *N* характеризует число соударений молекул (атомов) испаряемого вещества с единицей площади поверхности.

Формула (9.7) может быть использована при расчете скорости испарения для условий, когда длина свободного пробега молекул пара (газа) значительно больше характерного размера вакуумной камеры, например диаметра. Длина свободного пробега согласно (2.21)

 $l=1/(\pi d^2 C),$

где *d* — сумма радиусов сталкивающихся частиц; *C* — концентрация частиц в вакуумном пространстве.

Средние значения длины свободного пробега молекул воздуха в зависимости от давления в рабочем объеме камеры приведены в § 2.1.

Основным уравнением, описывающим скорость испарения (конденсации), является уравнение Герца — Кнудсена:

$$\boldsymbol{v}_{\rm H} = \frac{\alpha_{\rm H} \left(p_{\rm H} - p_{\rm k} \right)}{\left(2\pi M R T \right)^{1/2}} , \qquad (9.8)$$

где α_{u} — коэффициент испарения; p_{u} , p_{κ} — давления насыщенных паров при температурах испарения и конденсации; М — молярная масса вещества.

Для испарения (конденсации), осуществляемого в среде (потоке) инертного газа,

$$v_{H} = -\left(\frac{Dp}{RT}\right)\left(\frac{dy}{dz}\right),$$

где D — коэффициент диффузии в паровой фазе; у — мольная доля испаряемого вещества в газовой фазе; **г** — расстояние между поверхностями испарения и конденсации.

Решая уравнение (9.9) для случая одномерной диффузии, получаем

$$\boldsymbol{v}_{\mu} = \frac{a_{\mu} \left(p_{\mu} - p_{\kappa} \right) \left(2\pi M R T \right)^{-1/2}}{\left[1 + a_{\mu} \left(2\pi M R T \right)^{-1/2} \right] (z - l) R T / D} . \quad (9.10)$$

Для высоких температур и давлений, когда D и l малы, уравнение (9.10) превращается в простое диффузионное уравнение Ленгмюра:

$$\boldsymbol{v} = \frac{D\left(\boldsymbol{p}_{\mathsf{H}} - \boldsymbol{p}_{\mathsf{K}}\right)}{\boldsymbol{z}\boldsymbol{R}\boldsymbol{T}} \,. \tag{9.11}$$

При низких давлениях и температурах знаменатель уравнения (9.10) становится равным единице, в результате это выражение преобразуется в (9.8).

Основной задачей является нахождение коэффициента α и его зависимости от различных факторов. Результаты многих исследований последнего времени показывают, что для чистой поверхности испарения он равен или мало отличается от единицы. В табл. 9.2 приведены коэффициенты испарения и конденсации для ряда веществ, используемых в технологии РЭА.

Закон косинуса, эквивалентный закону Ламберта в оптике, согласно кинетической теории газов описывает поток испаряющихся частиц J_(z,m) при расстоянии z от диффузионного точечного источника испарения:

$$J_{(z,\varphi)} = J_{\mu} \cos \varphi. \tag{9.12}$$

Для поверхностного (неточечного) источника

$$J_{(z,\varphi)} = J_{\mu} \frac{S_l}{4\pi z^2} \cos\varphi\cos\theta, \qquad (9.13)$$

где S_i — площадь поверхности испарения; ϕ , θ — углы между направлениями движения молекулы от точечного (рис. 9.2) и поверх-

Ζ

Рис. 9.2. Распределение (указано интенсивности стрелками) потока паров для точечного источника:

1 - источник паров; 2 - подложка



ностного источников испарения и нормалями к их поверхностям; *J*_и — поток молекул, нормальный к поверхности конденсации.

Вещество	Физическое состояние испаряемого вещества	<i>T</i> , ℃	au	ακ
Ag	Пл П M _{<111>} M _{<110>} M _{<100>}	192 814 736—811 902 761—780	1,0 0,98—1,0	1,0 1,0 0,95—1,03 1,01 1,0
Cd	Пл П	20 200	1,0 1,0	
Zn	п	68	0,96	
Au	Пл	800	1,0	_
W	Пл	600—1900	1,0	
Be	П	900960	0,8	—
Cu	Пл П	7751065 8701020	_	1,0 1,0
Fe	п	1140—1310		1,0
Cr	П	1010-1240		1,0
Al_2O_3	П	2020		0,1

Таблица 9.2. Коэффициенты испарения и конденсации

Примечание. М — монокристалл; Пл — пленка; П — поликристалл.

🖇 9.2. Термодинамика и кинетика испарения сплавов

Многие свойства пленок зависят от их состава. Для получения пленок с заданными свойствами производят испарение веществ, состоящих из двух или более компонентов. Даже чистые пленки следует рассматривать как растворы основного компонента и примесей, концентрация которых находится в пределах от 10^{-6} до 10^{-3} %. Таким образом, технологам приходится иметь дело с концентрированными и разбавленными растворами. При анализе разбавленных растворов взаимным влиянием примесей можно пренебречь и рассматривать данный раствор как систему, состоящую из *n* двухкомпонентных растворов (*n* — число примесей). В концентрированных растворах приходится учитывать все возможные взаимодействия между компонентами, что несравненно сложнее. Для просстоты будем анализировать только двухкомпонентные растворы.

Взаимосвязь между составами жидкости и пара в условиях равновесия для растворов, подчиняющихся закону Рауля, описывается соотношением

(9.14)

$$p_i = C_{\pi i} p_{\text{obm}} = p_i^0 C_{\pi i},$$

тде p_i — парциальное давление паров *i*-го компонента в растворе; $C_{\pi i}$, $C_{\pi i}$ — концентрация компонента *i* в паре и растворе; $p_{o 6 m}$ — общее давление в системе; p_i^0 — давление насыщенных паров чистого компонента *i*.

Для многих реальных случаев уравнение (9.14) можно представить в виде

$$\boldsymbol{p}_{i} = \boldsymbol{\gamma}_{i} \boldsymbol{p}_{i}^{0} \boldsymbol{\mathcal{C}}_{\mathbf{x} i},$$

где у_і — коэффициент активности *i*-го компонента в растворе.

Из уравнения (9.15) следует, что коэффициент γ_i показывает, в какой степени поведение компонента *i* отличается от закона Рауля.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля [см. (9.14)] во всем интервале концентраций, называются идеальными. Большинство реальных растворов, особенно сплавы, с которыми приходится иметь дело в технологии РЭА, не являются идеальными. Парциальные давления компонентов этих расплавов описываются уравнением типа (9.15).

Поскольку p_i^0 является величиной табулированной, а $C_{\pi i}$ — заданной, определение p_i сводится к нахождению γ_i .

Коэффициент ү: является экспериментальной величиной и только для наиболее простых систем может быть рассчитан теоретически на основе данных о межмолекулярном взаимодействии в конденсированных фазах.

Уравнение для описания составов жидкости С_{жі} и пара С_{пі} каждого компонента в реальной бинарной смеси в условиях равновесия имеет вид

$$C_{\mathfrak{n}i}p_{\mathfrak{o}\mathfrak{o}\mathfrak{u}\mathfrak{u}}=\gamma_{i}p_{i}^{0}C_{\mathfrak{K}i}.$$

Основным параметром при испарении сплавов является коэффициент межфазового разделения К_{м.р.} Зная его, можно легко рассчитать состав пара при заданном составе исходного материала.

Коэффициент $K_{m,p}$ для двухкомпонентного сплава равен отношению концентраций компонентов в паре и жидкости:

$$K_{\rm M,p} = \frac{C_{\rm u1}/C_{\rm u2}}{C_{\rm w1}/C_{\rm w2}},$$

$$K_{\rm M,p} = \frac{C_{\rm u1}/(1 - C_{\rm u1})}{C_{\rm w1}/(1 - C_{\rm w1})},$$
(9.17)

где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму (основному и примесному) компонентам. Коэффициент $K_{\text{м.р.}}$ показывает, во сколько раз отношение концентраций компонентов в паре отличается от этого отношения в исходном испаряемом материале.

Из уравнений (9.16) и (9.17) следует, что для идеальных сплавов

$$K_{\rm M,p} = p_1^0 / p_2^0, \tag{9.18}$$

а для неидеальных

$$K_{\rm M,p} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \frac{F_1^0}{p_2^0}.$$
 (9.19)

С помощью термодинамики нельзя определить вид функций $\gamma_i = f(p, T, C_{*})$, а следовательно, и $K_{\text{м.p}} = f(p, T, C_{*})$, поэтому используют другие пути для решения этой задачи. Первый путь — экспериментальное исследование закономерностей изменения коэффициентов активности при переменных концентрациях, температурах и давлениях. Полученные данные при подстановке их в термодинамические формулы позволяют вывести ряд соотношений для реальных систем данного класса. Второй путь состоит в раскрытии физического смысла коэффициентов активности и выявления закономерностей, которым подчиняются эти величины.

(9.15)

(9.16)

Методы нахождения γ_i рассматриваются подробно в специальной литературе по термодинамике растворов. Необходимо только подчеркнуть, что определение состава пара при заданном составе исходного (испаряемого) вещества задача непростая и требует большого внимания. Для этих расчетов недостаточно использовать законы Рауля и Генри, как это часто пытаются делать на практике, так как ошибки при этом могут достигать сотен и тысяч процентов.

Термодинамика испарения неидеальных сплавов заслуживает внимательного рассмотрения, так как является научной базой для анализа процессов их испа-



Рис. 9.3. Зависимости парциальных давлений насыщенных паров от состава сплава Ag—Pb при 1473 К:

1 — рассчитанные по уравнению Рауля; 2 — экспериментальные

 $(\ln \gamma_1)_{T,p} = -\int_{0}^{\gamma_0} \frac{C_{m1}}{C_{m2}} d\ln \gamma_2,$

 $\frac{d \ln \gamma_1}{d n} = -\frac{\Delta V_{\mu_{36}}}{RT}$

рения и конденсации. Как указывалось, испарение сплавов не подчиняется уравнению Рауля. На рис. 9.3 показаны зависимости парциальных давлений паров от состава сплава Ag—Pb.

Зная исходную концентрацию конденсированной фазы $C_{m \ i}$ и парциальные давления p_i , (рис. 9.3), по уравнениям (9.17) — (9.19) нетрудно вычислить состав пара $C_{n \ i}$, а также определить коэффициенты γ_i и их зависимость от состава. С помощью кривых, представленных на рис. 9.3 для ряда температур, можно установить и закон изменения коэффициентов активности от температуры.

Поскольку коэффициент активности подчиняется тем же закономерностям, что и приращение химического цотенциала, можно записать

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dT} = \frac{\Delta H_{\mu_3 6} - \frac{d \Delta H_{\mu_3 6}}{d C_{\pi 1}} (1 - C_{\pi 1})}{RT^2}; \quad (9.20)$$

где $\Delta H_{\rm H35}$, $\Delta V_{\rm H36}$ — избыточные значения (разность) парциальных молярных энтальпий и объемов в данных реальном и идеальном растворах.

Уравнение (9.22) называют уравнением Гиббса — Дюгема.

Точное определение коэффициентов активности, а следовательно, состава паровой фазы, равновесной с жидкостью, при заданных температуре, давлении и составе исходной жидкости (твердого тела) возможно при наличии экспериментальных данных. В ряде случаев для приближенных расчетов у используются известные соотношения, выведенные Дж. Ван-Лааром, Дж. Скэтчардом, И. Р. Кричевским и другими исследователями. Наиболее просты уравнения Ван-Лаара для бинарной системы:

$$\ln \gamma_{1} = \frac{A}{\left(1 - \frac{C_{\pi 1}}{C_{\pi 2}} \frac{A}{B}\right)^{2}};$$
(9.23)
$$\ln \gamma_{2} = \frac{B}{\left(1 + \frac{C_{\pi 2}}{C_{\pi 1}} \frac{B}{A}\right)^{2}}.$$
(9.24)
Значения констант A и B равны предельным значениям коэффициентов активности, т. е. $A = \lim_{C_{m1} \to 0} \ln \gamma_1; B = \lim_{C_{m2} \to 0} \ln \gamma_2.$

На рис. 9.4 показаны зависимости коэффициентов активности γ_1 и γ_2 от состава бинарного сплава. Для расчета коэффициентов A и B в уравнениях (9.23) и (9.24) достаточно знать одно экспериментальное значение γ_1 и γ_2 . Точ-





Рис. 9.4. Зависимости коэффициентов активности от концентрации бинарного сплава

Рис. 9.5. Зависимость концентраций пара и жидкости при постоянной температуре

ность определения γ_i повышается с увеличением числа экспериментальных данных. Для практических расчетов испарения бинарных сплавов удобно пользоваться диаграммами, представленными на рис. 9.5. При испарении жидкости состава $C_{\text{ж1}}$ в случае равновесия состав пара соответствует C_{n2} . На подложке может быть реализовано любое значение C_{ni} (от точки K до точки L) в зависимости от того, насколько далека система от равновесия. При конденсации пара состава C_{n2} (точка M) получим конденсированную фазу состава $C_{\text{ж2}}$. Следовательно, для данной системы при исходной концентрации сплава $C_{\text{ж1}}$ и постоянной температуре состав конденсированной пленки может изменяться от $C_{\text{ж1}}$ до $C_{\text{ж2}}$ в зависимости от сдвига равновесия.



Рис. 9.6. Диаграммы равновесия жидкость — пар при постоянном (a) и переменных (б) давлениях

Равновесные составы конденсированной фазы и пара изменяются при изменении давлений. На рис. 9.6, а представлена зависимость концентраций компонентов А и В в жидкой и паровой фазах при постоянном давлении. При изменении общего давления характер приведенных кривых меняется (рис. 9.6, б). Кривые состава жидкости (рис. 9.6) называют кривыми кипения. При низких давлениях (в вакууме) кипения не наблюдается; кривые кипения можно рассматривать как зависимости составов жидкой фазы, если сумма парциальных давлений паров в системе для заданной температуры равна общему давлению паров и газов над конденсированной фазой, т. е. $p_{\rm obm} = \Sigma p_i$. В этом случае кривые рис. 9.6 рассчитываются по уравнению (9.17).

Следовательно, все приведенные уравнения и графики можно использовать и при рассмотрении процессов испарения и конденсации в глубоком вакууме.

§ 9.3. Состав осаждаемой пленки при испарении сплавов

Рассмотрим изменение состава осаждаемой пленки при испарении бинарных сплавов. Во время испарения пар удаляется от поверхности испарения и конденсируется на холодных частях вакуумной камеры, в том числе и на подложке. Этот процесс можно проанализировать с помощью диаграммы равновесия бинарной систе-



Рис. 9.7. Изменение состава осаждаемой пленки при испарении (кривая 1) и конденса-(кривая 2) бинарных ции сплавов

истинный состав пленки (рис. 9.8).

мы (рис. 9.7).

Над жидкостью состава Сжо поднимается пар состава Спо. Представим себе такой процесс, при котором пар непрерывно отводится, например конденсируется в виде пленки. Поскольку в паре больше летучего компонента, то по мере испарения материала состав исходной жидкости приближается к C_{m1} . Это происходит до тех пор, пока жидкость не испарится полностью (точка С_{ж п}). Соответствующий состав пара будет Спл. Если прекратить испарение при $C_{m} = C_{m2}$, то состав пленки будет иметь значение, промежуточное между Спо и Сп2, например Сп1. Однако следует иметь в виду, что изменяется по определенному закону

Рассмотрим зависимость состава пленки от количества испарившегося материала. В пачальный момент времени в испарителе находится α₀ молей исходного материала состава С_{ж0}. Следовательно, количество одного из компонентов (по которому ведется баланс) будет $\alpha_0 C_{\pm 0}$. За бесконсчно малый промежуток времени $d\tau$ испарится dα молей материала, образуя пар состава С_п. Уменьшение количества более летучего компонента в испарителе $d\alpha C_{m}$ соответствует количеству компонента в паре, образовавшемуся за время $d\tau$:

$$C_{u}da = daC_{x};$$
$$C_{u}da = C_{x}da + adC_{x}.$$

(9.25)

Отсюда $d \alpha / \alpha = (dC_{\mathfrak{m}})/(C_{\mathfrak{n}} - C_{\mathfrak{m}}).$ (9.26)

Проинтегрировав (9.26), получим

$$\int_{a_0}^{a_\tau} \frac{d\alpha}{\alpha} = \int_{C_{\mu\nu0}}^{C_{\mu\tau}} \frac{dC_{\mu}}{C_{\mu} - C_{\mu}}, \qquad (9.27)$$

где α_0 , α_{τ} — исходное и текущее количество компонента в испарителе; C_{m0} , $C_{m\tau}$ — исходный и текущий составы в испарителе.



Рис. 9.8. Зависимость толщины δ (*a*) и состава $C_{n,\pi}$ (*b*) пленок от времени испарения τ при конденсации бинарных сплавов

С помощью соотношения (9.17) уравнение (9.27) легко решить графическим путем.

Обратим внимание на то, что разность $a_0 - a_\tau$ есть количество конденсата на подложке k_n , т. е.

$$\mathbf{a}_0 - \mathbf{a}_{\tau} = k_{\pi} \tag{9.28}$$

или

$$a_{r}/a_{0} = 1 - k_{0}/a_{0}. \tag{9.29}$$

Пусть $k_{\pi}/\alpha_0 = z_k$ — степень испарения. Согласно уравнениям (9.27) и (9.29)

$$4n(1-z_{\kappa}) = \int_{C_{\kappa 0}}^{C_{\kappa \tau}} \frac{dC_{\kappa}}{C_{n}-C_{\kappa}}.$$
(9.30)

Решив это уравнение, найдем

$$\ln(1-z_{\kappa}) = \frac{1}{K_{\mathrm{M},\mathrm{p}}-1} \ln \frac{C_{\mathrm{w}\tau}(1-C_{\mathrm{w}0})}{C_{\mathrm{w}0}(1-C_{\mathrm{w}\tau})} + \ln \frac{1-C_{\mathrm{w}0}}{1-C_{\mathrm{w}\tau}}, \qquad (9.31)$$

где *К*_{м.р} — коэффициент межфазового разделения.

По уравнению (9.31) можно вычислить состав пленки при любом z_к. Для этого выражение (9.31) преобразуют с учетом (9.17).

Из приведенных соотношений следует, что состав пленки изме-

няется. При известной площади поверхности конденсации можно установить закон этого изменения. Обычно пленка занимает только часть этой поверхности. Следовательно, степень испарения необходимо отнести к единице поверхности конденсации: $z_{\rm K}/S_{\rm K}=z_{S}$. Тогда количество конденсата на подложке

$$\boldsymbol{k}_{\Pi} = \boldsymbol{z}_{\kappa} \, \frac{\boldsymbol{S}_{\Pi}}{\boldsymbol{S}_{\kappa}} \,, \tag{9.32}$$

где S_п — площадь поверхности подложки.

Окончательно уравнение (9.31) можно записать в виде

$$\ln\left(1-k_{\pi}\frac{S_{\kappa}}{S_{\pi}}\right)=\int_{C_{\mu0}}^{C_{\mu\tau}}\frac{dC_{\mu}}{C_{\pi}-C_{\mu}}.$$
(9.33)

Это соотношение характеризует зависимость между количеством осажденной на подложке пленки и ее составом (рис. 9.8).

Изменение концентрации влияет на кинетику и механизм испарения и конденсации, на структуру, а следовательно, и физические свойства пленки.

Рассмотрим кинетику испарения бинарных сплавов. Согласно (9.8) и (9.15) поток молекул пара компонента *i* в вакууме

$$\boldsymbol{v}_{\mu} = \frac{a_{\mu l} \gamma_l p_l^0 C_{\pi l}}{(2\pi M_l R T)^{1/2}} \,. \tag{9.34}$$

Состав осаждаемой пленки С_{пл} при полной конденсации соответствует отношению скоростей испарения первого и второго компонентов:

$$\boldsymbol{C}_{\mu\pi} = \frac{\boldsymbol{v}_{\mu1}}{\boldsymbol{v}_{\mu2}} = \frac{\alpha_{\mu1}\gamma_1 p_1^0 \boldsymbol{C}_{\pi1}}{\alpha_{\mu2}\gamma_2 p_2^0 \boldsymbol{C}_{\pi2}} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2}, \qquad (9.35)$$

где M₁, M₂ — молярные массы компонентов испаряемого вещества.

Состав пленки, получаемой в результате испарения и конденсации сплава в вакууме, зависит от величин α_1 и α_2 , которые для раствора и для чистых веществ различны. Величина $C_{n\pi}$ является также функцией скорости диффузии компонентов из глубины расплава к поверхности испарения. Избежать этого влияния можно только при энергичном перемешивании испаряемого сплава. При испарении твердых веществ нестабильность испарения влияет на концентрацию испаряемого материала, поэтому ее необходимо учитывать при расчетах.

Если диффузионный поток J_{π} легколетучего компонента из глубины расплава к его поверхности равен потоку испарения по условию

$$J_{\mathbf{A}} = D_i \; \frac{\partial C_{\mathfrak{K} l}}{\partial h_{\mathbf{A}}} = \alpha_{\mathfrak{K} l} \gamma_l p_l^0 C_{\mathfrak{K} l} \left(2\pi M R T\right)^{-1/2}, \tag{9.36}$$

где D_i — коэффициент диффузии компонента *i* из глубины испаряемого вещества к поверхности испарения; h_{π} — глубина диффузии, то изменение состава пленки соответствует (9.35). Если диффузионный поток J_{μ} легколетучего компонента меньше или больше потока испарения, то пленка обогащается труднолетучим или легколетучим компонентом больше, чем это следует из уравнения (9.35).

Пз приведенных соотношений следует, что состав осаждаемых пленок зависит от свойств компонентов расплава и характера их взаимодействия в расплаве. Поэтому на практике при проектировании (расчете) процесса испарения сплавов пользуются эмпирическими данными, полученными для конкретных систем и аппарата. Анализировать эти данные с позиций рассмотренной теории можно только для построения определенных закономерностей или моделей испарения используемых сплавов.

В качестве примера приведем данные по осаждению пермаллоевых пленок в вакууме. Сплав состава 83,4% Ni; 16,6% Fe испарялся при температуре 1873 К. Давления насыщенных паров чистых Ni и Fe при этом соответственно 37,3·10⁻³ и 18,9·10⁻³ Па. Если бы испарение сплава подчинялось закону Рауля (т. е. сплав был идеальным раствором), то пленка имела бы состав 62% Ni и 38% Fe. В реальных опытах пленка имела состав 81,5% Ni и 18,5% Fe. Таким образом, хотя и наблюдается некоторое обогащение пленки железом, но выражено оно значительно слабее, чем можно ожидать для идеального раствора. Эти данные служат лишь количественной иллюстрацией отклонения процессов испарения от закона Рауля и недостаточны для оценки коэффициентов испарения и активности.

Испарение сплавов по сравнению с другими методами получения многокомпонентных пленок обладает такими преимуществами, как простота аппаратурнотехнологического оформления и возможность плавного регулирования условий зарождения и роста пленок. Однако трудности, связанные с поддержанием заданного состава пленки, очень большие.

Чтобы избежать измешения состава сплава при испарении, применяют методы мгновенного (взрывного) испарения или испарения чистых исходных компонентов сплава из разных испарителей. Но и эти методы имеют свои недостатки.

В технологии РЭА для получения пленок заданного состава с требуемыми свойствами прибегают к испарению многокомпонентных веществ. Одними из перспективных материалов для создания пленочных элементов с высокой электропроводностью, хорошими адгезионными и антикоррозионными свойствами являются сплавы на основе меди, легированные марганцем и никелем.

Рассмотрим зависимость состава и структуры конденсированных в вакууме сплавов Си-Мп-Ni от параметров процессов испарения и конденсации для идеального поверхностного источника, расположенного на одной оси с подложкой (расстояние испаритель — подложка z=23 см; площадь подложки S_n = 28,8 см²). Расчеты характеристик системы проводились по приведенным уравнениям Герца — Кнудсена, Гиббса — Фольмера и Гиббса-Дюгема. Изменения состава при испарении рассчитывались по уравнению (9.27).

Для вакуума выражение
$$K_{M,p} = \frac{\gamma_i}{\gamma_j} \frac{P_i^0}{p_j^0}$$
 можно заменить на

$$K_{\mathrm{M},\mathrm{p}} = \frac{\gamma_{i}}{\gamma_{j}} \frac{\upsilon_{\mathrm{N}i}}{\upsilon_{\mathrm{N}j}},\tag{9.37}$$

где $v_{\mu i}$, $v_{\mu j}$ — скорости испарения *i*-го и *j*-го компонентов, моль/(см²·с).

Количество вещества (конденсата), осажденное на подложку, k_n определялось из выражений (9.32) и (9.33). По уравнению (9.33) рассчитывалось изменение состава пленки от ее толщины δ при

$$\mathbf{\delta} = \frac{k_{\mathrm{ff}}}{S_{\mathrm{ff}} m},\tag{9.38}$$

где ρ_m — плотность вещества пленки, моль/см³.

На рис. 9.9 приведены рассчитанные по выражению (9.33) зависимостик $C_{n,n} = f(\delta)$ сплавов Си—Мп (рис. 9.10, *a*) и Си—Ni (рис. 9.10, *b*) при исходном количестве сплава, равном 1,7 г.



Рис. 9.9. Завислмость состава плешки C_{nn} от ее толщниы δ для сплавов Cu—Mn (a) и Cu—Ni (δ):

a: I - Cu + 1,25 Bec.% Mn; 2 - Cu + 1,5 Bec.% Mn; 3 - Cu + 2,5 Bec.% Mn npH $T_{ucn} = 1773$ K: 6: I - Cu + 3 Bec.% Ni; 2 - Cu + 3,7 Bec.% Ni; 3 - Cu + 5,0 Bec.% Ni npH $T_{ucn} = 2273$ K

Коэффициенты активности компонентов сплавов уси, умп и умі, рассчитанные для бинарных систем Си—Мп и Си—Ni по данным взаимной растворимости компонентов, пезначительно отличались от единицы, что позволило считать эти сплавы идеальными (у \approx 1). В расчетах не учитывались взаимное влияние примесей в системе Си—Мп—Ni (вследствие их малого содержания) и концентрационный градиент за счет диффузионных процессов в испаряемом материале.

Из приведенных графиков видно, как перераспределяются компоненты сплава по толщине формируемого конденсата в зависимости от количества (доли) испарившегося вещества каждого компонента. Очевидна зависимость состава пленки при ее фиксированной толщине от температуры испарения $T_{исп}$.

Объяснить хорошие адгезионные свойства сплавов, содержащих Мп, условиями зарождения и роста пленок в рамках теории Гиббса — Фольмера нельзя, так как расчетные значения радиусов критических зародышей $r_{\rm KP}$ компонентов сплава имеют один порядок (табл. 9.3), в то время как значения свободной энергии ΔG образования оксидов зпачительно отличаются. Хорошие адгезионные свойства марганцевого подслоя (лучшие, чем у чистой меди) точнее объясняются образования прочных связей на границе подложка — марганец за счет быстрого возникновения прочного слоя оксида.

		с	u	м	In	Ni		Си- (0,5 м	-Mn ол.д.%)	Cu—Ni (0,054 мол.д.%)	
<i>T</i> _n , K	7 _{исп} , К	<i>г</i> _{кр} , нм	∆G·10−18, Дж	/ _{Кр} , нм	∆б~10−18, Дж	F _K p, HM	∆G·10-18, Дж	/ _{кр} , нм	∆G·10-18, Дж	/ _K p, HM	∆G·10−18, Дж
623	1473 1523	0,260 0,246	—8,12	0,209 0,203	3,05	0,360 0,350	-4,38	0,232	5,58	0,222	_3,71
573	1473 1523 1773	0,249 0,247 0,220		0,107 0,201 0,196 0,193	-3,12	0,339 0,333 0,333	-4,50	0,205 0,223 0,215 0,206	5,66	0,199	3,81
523	1473 1523 1773	0,238 0,222 0,214	8,29	0,196 0,189 0,179	-3,20	0,315 0,308 0,284	4,61	0,215 0,205 0,195	5,74	0,220	3,91
473	1473 1523 1773	0,229 0,221 0,209	8,38	0,187 0,184 0,174	3,27	0,305 0,299 0,279	-4,73	0,207 0,201 0,196	-5,82	0,210 0,206 0,196	_4,00

Таблица	9.3. F	Радиу	сы кри	тических	х зародыш	ей	г _{кр} ис	вободная	энерг	ИЯ
образования	окси)	дов Л	<i>G</i> для	чистых	металлов	И	сплавон	в Cu—Mn	иĊu	–Ni
при различны	ых тем	мпера	турных	к режима	ax					

§ 9.4. Физико-химические параметры и технологические факторы процесса получения пленок

Для того чтобы обеспечить заданные параметры тонкопленочных элементов при минимуме производственных затрат, необходимо учитывать влияние технологических факторов на свойства пленок при разработке той или иной технологии производства РЭА.

Основными технологическими факторами, влияющими на конечное значение параметров пленочных элементов, являются скорость испарения, состав и толщина пленки, температура, материал и характер обработки подложки, условия термообработки, расстояние между подложкой и испарителем и др. Для выявления из большого числа факторов основных применяют различные методы, например метод сверхнасыщенных планов или метод случайного баланса. На первом этапе составляется матрица планирования, в которой все факторы разбиваются на группы в соответствии с физикой рассматриваемого процесса.

После реализации матрицы планирования строится *диаграмма рассеивания* результатов наблюдений по отдельным факторам. Такая диаграмма позволяет выделить существенные технологические факторы процесса. Для их количественной оценки составляется таблица, с помощью которой вычисляют коэффициенты при соответствующих факторах. После корректировки результатов снова строится диаграмма рассеивания.

В качестве примера рассмотрим методику определения существенных технологических факторов с помощью диаграммы рассеивания для резистивных пленок вольфрама. При получении тонкопленочных резисторов нужно учитывать следующие технологические факторы: 1) давление в камере, Па; 2) температуру испарения, K; 3) температуру подложки, K; 4) расстояние от испарителя до



Рис. 9.10. Диаграмма рассеивания значений $\Delta R/R$ для различных технологических факторов Φ

подложки, мм; 5) температуру термообработки пленки, К; 6) давление в камере при термообработке, Па; 7) время термообработки, мин; 8) температуру подложки при подаче воздуха, К; 9) время хранения очищенной подложки перед установкой в камере, мин; 10) время прогрева испаряемого материала. мин; 11) время прогрева подложки, мин; 12) температуру прогрева подложки, К; 13) время хранения подложки с резистором без защиты диэлектриком, мин.

Параметром оптимизации будем считать одну из основных характеристик резистивных элементов — коэффициент стабильности сопротивления $\Delta R/R$.

Составим диаграмму рассеивания значений $\Delta R/R$ для перечисленных факторов (рис. 9.10). Цифры по оси абсцисс соответствуют номеру фактора в приведенном перечне. Знаки «+» и «—» указывают на верхний и нижний уровни варьирования каждого фактора. Парные взаимодействия факторов не учитываем.

Вертикальными линиями показана степень влияния данного фактора (его вклад) на выбранный критерий $\Delta R/R$. Из диаграммы рассеивания видно, что наиболее существенное влияние на коэффициент стабильности $\Delta R/R$ вольфрамовых пленок оказывают температуры испарения, подложки и термообработки. По данным рис. 9.10 можно провести ранжировку технологических факторов по степени влияния.

Рассмотренная оценка влияния технологических факторов на процесс осаждения пленок дает возможность быстро оценить наиболее важные из них и в случае необходимости изучить их более тщательно. На рис. 9.11 показана зависимость параметров качества пленок от скорости осаждения.



Рис. 9.11. Зависимость параметров качества тонкопленочного элемента от скорости осаждения:

а — относительной диэлектрической проницаемости ε_r пленок SiO; б — пористости для пленок SiO; $1 - \delta = 0,5$ мкм; $2 - \delta = 0,75$ мкм; $3 - \delta = 1$ мкм; $\theta - диаметра$ зерен d пленок хрома толщиной 1000 A; 1 - T = 613 K; 2 - T = 473 K; 3 - T = 298 K; $e - удельного сопротивления пленок кадмия; <math>1 - p = 0.96 \cdot 10 - 1$ Па; $2 - p = 4 \cdot 10^{-3}$ Па; $3 - p = = 4 \cdot 10^{-3}$ Па; $3 - p = 4 \cdot 10^{-3$

§ 9.5. Физико-химический механизм деградации свойств металлических пленок

Металлические пленки, получаемые термовакуумным испарением или ионно-плазменным напылением, широко используются в микроэлектронной РЭА для создания внутрисхемных соединений как для тонкопленочной коммутации в полупроводниковых, так и гибриднопленочных ИМС и микросборках, контактных соединениях и затворах МОП-структур.

Деградация физико-химических свойств металлических пленок вследствие технологических или эксплуатационных воздействий в производстве и при эксплуатации РЭА приводит к параметрическим (постепенным) или катастрофическим (внезапным) отказам. Наибольшее значение имеют отказы, вызванные нарушениями (обрывами), возникающими в металлических пленках. Поэтому рассмотрим надежность работы тонких пленок, определяющую часто многие инженерные решения в технологии их производства.

Отказы в металлических пленках возникают, как правило, в результате коррозии пленок, а также сложных их взаимодействий с соприкасающимися материалами, миграции ионов, градиентов концентраций и поля при длительном воздействии рабочей среды, температуры и электрических нагрузок.

К основным видам отказов относят такие, как обрыв металлической пленки, короткое замыкание токоведущих дорожек ИМС и ПП, рост контактного сопротивления, отслаивание контактной площадки или токоведущей линии и т. п. Подобные нарушения могут произойти в результате действия ряда факторов: электродиффузии (электромиграции) металла и выгораний пленки в местах повышенной плотности тока (например, в тех местах пленки, где она оказалась тоньше), химической или электролитической коррозии металла (при некачественном защитном покрытии и загрязнении), приводящей к образованию паразитных соединений (мостиков) между токоведущими дорожками и др.

Отказы пленочных элементов РЭА обусловлены разрушением тонкопленочных металлических проводников при прохождении постоянного тока большой плотности вследствие протекания электродиффузионных (электромиграционных) процессов. Остановимся на физико-химической природе этого явления.

Электродиффузия — перенос ионов, наблюдающийся в металле при прохождении постоянного электрического тока большой плотности. Механизм перемещения ионов — диффузионный, а силы, вызывающие их дрейф, обусловлены взаимодействием электронов проводимости с ионами. Такое взаимодействие, приводящее к направленному переносу ионов, называют эффектом «электронного ветра».

Основная задача физико-химического анализа процессов ионного переноса в металлах состоит в определении внешних сил, действующих на ионы. Поскольку ионная проводимость в металлах имеет двойственную природу, исходным пунктом анализа является рассмотрение движения отдельного «активированного» (диффундирующего) иона в рамках электронной теории металлов и диффузии.

При изучении переноса вещества в металлах было установлено, что в сплошном металлическом проводнике на термически возбужденный междоузельный ион действуют две силы: сила F_z электрического поля E, приложенного к проводнику, н сила F_e «электронного ветра». Сила $F_z = zeE$ ($ze = q_i -$ заряд иона) действует на положительный ион в направлении, прямо противоположном потоку электронов. Сила F_e действует на ионы металла в момент их взаимодействия с электронами проводимости и направлена по электронному потоку.

Результирующая сила

$$F_i = F_z + F_e.$$

Сила F_e пропорциональна напряженности внешнего поля. Отношение $F_e/E = q_{ei}$, не зависящее от поля, по аналогии с q_i может трактоваться как заряд, обусловленный взаимодействием ионов с

(9.39)

электронами. Таким образом, эффективный заряд активированного или примесного иона в электрическом поле $q_{3\Phi} = q_i + q_{ei}$. Результирующая сила

$$F_i = q_{\mathfrak{s}\mathfrak{h}} E. \tag{9.40}$$

Для свободных электронов

$$F_{e} = C_{e}l_{e}\sigma_{ei}eE,$$

где C_e — концентрация электронов проводимости; l_e — длина свободного пробега электрона; σ_{ei} — усредненное сечение рассеяния электронов на примесных или активированных ионах.

Тогда

$$F_i = (q_i - C_e l_e \sigma_{ei} e) E. \tag{9.42}$$

Эффективный заряд, приобретаемый ионом в электрическом поле, может быть отрицательным, если $q_i < C_e l_e \sigma_{ei} e$. В этом случае результирующая сила F_i направлена против поля, к аноду. Если $q_{\ni \Phi} > 0$ ($q_i > C_e l_e \sigma_{ei} e$), то сила F_i направлена к катоду. При этом скорость дрейфа ионов пропорциональна внешней силе и коэффициенту диффузии:

$$\boldsymbol{v}_l = (D/kT) \left(\boldsymbol{q}_l - \boldsymbol{C}_e \boldsymbol{l}_e \boldsymbol{\sigma}_{el} \boldsymbol{e} \right) \boldsymbol{E}. \tag{9.43}$$

При повышенных температурах и больших плотностях электрического тока подвижность ионов определяется их взаимодействием с соседними атомами кристаллической решетки и в значительной мере — с электронами проводимости в металлах. Поэтому силой F_c , обычно не проявляющейся в пормальных условиях, нельзя пренебрегать при максимальных электрических нагрузках. Последние часто создаются в тонкопленочных проводниках, вследствие чего электродиффузия и становится причиной их отказов.

В результате экранирующего влияния электронов проводимости действие электрического поля на ионы мсталлов незначительно. Поэтому преобладает сила F_e . В проводнике активированные ионы приобретают эффективный отрицательный заряд в электрическом поле и дополнительный импульс в направлении движения электронного потока. По этой причине увеличивается вероятность заполнсния близлежащей вакансии данным ионом преимущественно в направлении потока электронов. Следовательно, активированные ионы металла перемещаются к положительно заряженному концу проводника, а вакансии — к отрицательному. Вакансии скапливаются в виде пустот, а ионы образуют в некоторых областях кристаллиты («усы», «метелки», «холмы»), трудно поддающиеся теоретическому описанию.

Электродиффузия в тонкопленочных проводниках приводит к двум видам отказов. Первый из них связан с разрывами линий вследствие образования и слияния вакансий, размеры которых сравнимы с поперечным сечением пленки. Подобные отказы на-

(9.41)

блюдаются при высоких плотностях токов (*j* >10⁶ A/см²). Второй вид отказов вызван ростом «бугорков» и «усов» металла, которые приводят к таким нежелательным эффектам, как замыкание тока между соседними проводящими дорожками, а также слоями, расположенными на разных уровнях и разделенными слоем диэлектрика. Накопление металла в контактах, вызывая разрыв защитного покрытия, может приводить к отказам вследствие коррозии.

В полупроводниковых ИМС отказы часто обусловлены образованием твердого раствора кремния и алюминия и переносом растворенных ионов Si⁺ по алюминиевой пленке от поверхности раздела кремний — алюминий к области омических контактов. Ямки и поры, возникающие в кремнии, при температурах выше 383 К заполняются алюминием. Отказ наступает, когда глубина подобной ямки окажется достаточной для замыкания нижележащего слоя металлизации.

Экспериментально установлено, что время наработки на отказ тонкопленочных металлических проводников вследствие электродиффузии зависит от площади их поперечного сечения и скорости переноса вещества:

$$\boldsymbol{v} = (Abd)/(C_i v_i), \tag{9.44}$$

где А — коэффициент, учитывающий характеристики пленки металла; b, d — ширина и толщина пленочного проводника.

Используя соотношение (9.43), равенство $\vec{E} = j\rho$ и экспоненциальные температурные зависимости коэффициента диффузии D и концентрации ионов С_i, получаем

$$bd/\tau = Aj \exp [-E_a/(kT)],$$
 (9.45)

где

$$A = [C_0 D_0 \rho (q_i - C_e l_e \sigma_{ei} e)]/(kT);$$

 C_0 , D_0 — концентрация ионов и коэффициент их диффузии при температуре T; E_a — энергия активации электродиффузии.

Таким образом, время наработки на отказ обратно пропорционально плотности тока.

Часто практические результаты не соответствуют теоретиче-ским. Экспериментальное исследование явления электродиффузии в алюминиевых тонкопленочных проводниках показало обратно пропорциональную зависимость т от квадрата плотности тока j²: $(bd)/\tau = Aj^2 \exp[-E_a/(kT)].$ (9.47)

Причина расхождения экспериментальных и теоретических результатов состоит в том, что теория не учитывает влияния дефектов и структурных особенностей, характерных для пленок. Интерпретация опытных данных по надежности тонкопленочных проводников сложна, так как эти данные обычно основаны на измерениях среднего времени отказов, которое является вероятностной харак-

(9.46)

теристикой (результат ряда последовательности случайных событий).

Возникновение отказа вследствие обрыва проводника вызвано нарушением непрерывности ионного потока, происходящим в результате изменений силы «электронного ветра» или подвижности ионов. Такие изменения возможны при наличии градиентов коэффициента диффузии и температуры. В металлических пленках подобные условия имеют место.

Проанализируем часто наблюдаемый отказ в местах контактов материалов, имеющих различные коэффициенты диффузии. Так, коэффициенты самодиффузии алюминия в пленке больше, чем в монокристаллическом кремнии, золоте и алюминиевой проволоке. Изменение потока ионов в местах таких контактов и вызывается изменением коэффициента *D*. При этом соблюдается обратная зависимость времени наработки на отказ от плотности тока.

Нарушение непрерывности ионного потока возникает также изза градиента температуры. Это явление наблюдается в образцах, когда концы проводников имеют более низкую температуру, чем сами проводящие дорожки (при низкой теплопроводности подложки или кристалла). При этом время наработки на отказ обратно пропорционально примерно третьей степени плотности тока. Подобная зависимость обусловливается связью между градиентом температуры и током. Величина А, определяемая (9.46), является функцией плотности тока. Найдена экспериментально связь т с *j⁻ⁿ*, где значение $n=1\div5$; оно зависит от структуры пленок и наличия в них температурных градиентов. Для пленочных проводников при n=1основное влияние на электроперенос оказывают структурные дефекты, а при n=3-неравномерность температурного профиля проводника. Утверждение, что в тонких пленках время переноса вследствие электродиффузии должно быть обратно пропорционально квадрату плотности тока, теоретически слабо обоснованно. Однако наблюдаемая на практике квадратичная зависимость $\tau \sim i^{-2}$ может быть объяснена сложной зависимостью температурных градиентов (n=3) и структурных дефектов (n=1).

Таким образом, более глубокие причины несоответствия теории и эксперимента заключаются в том, что классическая теория электродиффузии в объемных металлах не отражает специфики протекания этого процесса в пленочных проводниках. Учет влияния структурного несовершенства и неравномерности температурного профиля на кинетику отказов тонкопленочных проводников вследствие электродиффузии позволяет объяснить разноречивость экспериментальных наблюдений и несовпадение их с теоретическими исследованиями. Значение температурного градиента в металлических пленках обычно невелико, так как пленки имеют хороший термический контакт с подложкой. Но, как показывают экспериментальные данные, пренебрегать таким явлением, как перегрев узких участков пленки за счет возникновения джоулевой теплоты, нельзя.

Электродиффузия в металлических пленках осуществляется по границам зерен, о чем свидетельствуют результаты измерений энергии активации процесса. Например, для алюминиевых пленок $E_a = (0,8 \div 1,12) \cdot 10^{-19}$ Дж.

Локализация холмов и пустот вызвана особенностями кристаллической структуры пленки. Пустоты чаще всего возникают и расширяются в местах пересечения границ зерен, в так называемых «тройных точках». Этот эффект более заметен в мелкозернистых пленках с высокой плотностью границ зерен и ослаблен в крупнозернистых пленках.

Статистическую модель отказа создают на основе практического определения концентрации пор в пленках металлов, предполагая, что эти поры образуются в точках пересечения границ зерен. Скорость роста пор $dN_{\pi}/d\tau$ принимается пропорциональной плотности распределения «тройных точек» N_{τ} , плотности тока *j*, сопротивлению пленки ρ , подвижности ионов металла вдоль границ зерен μ_i . Модель учитывает такие явления, как: увеличение плотности тока в дефектных участках сечения $(j=j_c/(1-N_{\pi}))$, перегрев тонких мест проводника $(\Delta T = T - T_0 \simeq j^2 \rho/d)$, локальное увеличение подвижности ионов $(\mu_i = D/kT)$ и рост сопротивления $(\rho = \rho_0 [1 + \alpha \times (T - T_0)])$. При этом получается математическая модель для определения времени наработки на отказ, учитывающая взаимодсйствия основных параметров процесса электродиффузии. В частности, связь локального перегрева проводника ΔT с плотностью возникающих пор N_{π} глияет на математическое решение задачи.

Согласно базовому уравнению модели

$$dN_{\rm n}/d\tau = BN_{\rm r}\rho_0 \left[1 + \alpha \left(T - T_0\right)\right] j_0 \left(1 - N_{\rm n}\right)^{-1} \left(D_0/kT\right) {\rm e}^{-E_{\rm a}/(kT)}$$
(9.48)

время отказа

$$\mathbf{\tau} = \frac{1}{2BN_{\tau}} \frac{k\Delta T}{j_0 \rho_0 D_0 \exp\left[-E_a/(kT)\right]} f(x_0, x_1, E_a, T_0), \qquad (9.49)$$

где *В* — постоянная; а — температурный коэффициент сопротивления (ТКС); *T*₀ — температура окружающей среды;

$$f(x_0, x_1, E_3, T_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\exp\left[-E_3 x/(kT_0)\right]}{x^2(1-x+axT_0)} dx;$$

 $x_0 = t_0 / [1 - t_0 (\alpha T_0 - 1)];$ $x_1 = 1 - T_0 / T_{\pi\pi};$ $t_0 = \Delta T / T_0 - x$ арактеристика относительного перегрева проводника под действием тока.

Математическая модель (9.49) показывает, что время отказа зависит от плотности тока и температуры. При T = 473 К линейная зависимость $\tau \sim j^{-1}$ справедлива для $j \leq 10^5$ А/см², квадратичная — для $j_0 = (3-10) \cdot 10^5$ А/см², а зависимость вида $\tau \sim j_0^{-(5-15)}$ — для $j_0 \ge (1-2) \cdot 10^6$ А/см². Эти предположения близки к реально наблюдаемым результатам. С помощью модели можно также оценить влияние термического контакта пленки и подложки, поскольку при плохом теплоотводе усиливается локальный перегрев ΔT проводника в местах «сгущения» ионного потока. При $j_0 =$ $= 10^6$ А/см² и хорошем термическом контакте с подложкой среднее время отказа при T = 473 К примерно в 100 раз больше, чем при плохом теплоотводе.

Из уравнения (9.49) следует, что соотношение Аррениуса справедливо лишь в узких диапазонах токоз и температур.

§ 9.6. Физико-химический механизм отказов тонкопленочных элементов

При всех достоинствах описанная в § 9.5 модель далека от совершенства. Основной ее недостаток состоит в том, что в ней не получили достаточного отражения механизм электронно-ионного взаимодействия и влияние силы «электронного ветра», которую следует учитывать при анализе электродиффузии.

Рассмотрим основные причины возникновения электродиффузионного механизма отказов в тонкопленочных элементах РЭА. Энергия активации электродиффузии в пленочных проводниках меньше, чем в объемных, так как в тонких пленках больше отношение площади поверхности к объему материала. При переносе вещества следует учитывать поверхностную диффузию ионов, имеющую более низкую энергию активации по сравнению с объемной и межзеренной. Под дейстенем электрического тока поверхностная диффузия приобретает определенное направление. Это явление на-блюдается и в объемных металлах. Однако в пленках резко повышается вероятность отказа за счет поверхностного переноса массы. В тонких пленках энергия активации электродиффузии заметно уменьшается вследствие дефектов кристаллической решетки пленки, градиентов концентрации, примесей и загрязнений, наличия различной степени ориентации и напряжений. Существенная причина уменьшения энергии активации - мелко- или крупнозернистая кристаллическая структура пленок, вследствие чего движение ионов под действием электрического тока может происходить посредством диффузии ионов по границам зерен, что требует меньшей энергии активации по сравнению с объемной диффузией. Вследствие рассмотренных причин электроперенос массы пленки становит-ся одним из наиболее вероятных физико-химических факторов, вызывающих отказы в тонких металлических пленках.

Необходимо установить связь деградационных процессов в тонкопленочных элементах РЭА с технологией их изготовления. В отличие от проволок из чистого металла, которые сильно нагреваются при прохождении тока ($j=10^4$ A/см²), тонкие металлические плен-

,

ки могут работать при $j \approx 10^6$ A/см² и умеренном возрастании температуры. Для типовых проводников РЭА отказы из-за электродиффузии становятся существенными (долговечность менее 10 лет) при $j > 5 \cdot 10^4$ A/см² и T > 423 K. Если исходить из этих данных, то при нормальном рабочем нагреве (313—323 K) мелкозернистой алюминиевой пленки со стандартным сечением (10⁻⁷ см²) отказы вследствие электродиффузии должны быть заметны уже при $j \ge 5 \times$ $\times 10^5$ A/см², т. е. при токах порядка 100 мA.

Оптимизируя условия изготовления пленок в микроэлектронной аппаратуре, правильно выбирая размеры токоведущих дорожек, контактных площадок и защищая поверхности пленок специальными материалами, можно уменьшить отказы РЭА. Однако полностью исключить их так же трудно, как освободить производственный процесс изготовления РЭА от недостатков, обусловливающих возникновение различного рода дефектов: царапин, сужений, утоньшений и т. д. Эти дефекты возникают при обработке плат и пластин, напылении, фотолитографии и сборке. Кроме того, в тонкопленочных микросборках и ИМС неизбежно возникают градиенты плотности тока на участках металлизации вблизи контактных площадок, где изменяется конфигурация токоведущих дорожек. «Слабыми местами» являются также металлические полоски на ступеньках маски, обладающие меньшей толщиной, что увеличивает плотность тока и температуру в этих местах. Токоведущая дорожка, пересекающая резистор, также может иметь дополнительный температурный градиент.

Для каждой схемы в соответствии с ее электрическим режимом работы можно установить наиболее критичные с точки зрения возникновения градиентов тока участки металлизации. В гибриднопленочных интегральных схемах (ГИС) и микросборках основными областями электропереноса массы, помимо дефектных участков, могут быть области изменения конфигурации проводящих полос (области градиентов плотности тока) и перехода с контактных площадок на резистивный материал (области градиентов коэффициента диффузии и концентрации). Характерно, что электродиффузия в местах дефектов и градиентов быстро увеличивается со временем в отличие от других деградационных физико-химических процессов, которые в рабочих условиях протекают, как правило, с убывающей скоростью (оксидирование, диффузия, коррозия).

Рассмотрим возникновение производственных дефектов полупроводниковых ИМС, приводящих к ускорению электродиффузии и являющихся опасными для работы РЭА. К дефектам такого рода относятся неравномерность толщины пленки, наличие сужений в них, механических повреждений и т. д. Как правило, толщина пленки уменьшается на ступеньках маски. В этих местах возможно образование пустот и микротрещин. Особенно опасны те ступеньки маски, на которых находятся металлические дорожки, несущие наибольшую токовую нагрузку. Качество нанесения металлического слоя на ступеньки поверхности ИМС зависит от применяемого технологического оборудования. Полностью избежать уменьшения толщины слоя металлизации 1 на ступеньках оксида (рис. 9.12, а) практически не удается. Опасно, если при фотолитографической обработке происходит подтравливание (область 3) ступеньки оксида (рис. 9.12, б). В этом месте при напылении образуется теневая зона, уменьшающая толщину слоя вплоть до разрыва.



Рис. 9.12. Схема образования тонких слоев металлизации при ее формировании из паровой фазы:

1 — область тонкой металлизации; 2 — поток алюминия; 3 — подтравливание; 4 — кремний, растворенный в алюминии

При длительном воздействии высокой температуры, что необходимо для создания хорошего омического контакта алюминиевого слоя с кремнием, последний может раствориться в алюминии (область 4) вследствие электродиффузии. При этом в месте контакта кремния с алюминием возникают пустоты (рис. 9.12, в). Это может привести, например, к уменьшению толщины слоя металлизации за счет образования твердого раствора Al—Si в его нижних слоях и «перетекания» большого количества алюминия в пустоты, возникшие в кремнии.

При создании рисунка коммутации методом фотолитографии появляются дефекты, приводящие к сужению токоведущих дорожек. Причинами их возникновения являются несовершенство фотошаблонов и фоторезистов, различные загрязнения, а также фотохимические реакции, в результате которых происходит подтравливание краев проводящих полос. Такие дефекты особенно опасны в том случае, когда их диаметр больше половины ширины токоведущей дорожки.

Производственными дефектами, способствующими быстрому протеканию электродиффузии, являются царапины на металлических пленках, уменьшающие их толщину. Все виды царапин возникают в основном при резке, скрайбировании, сборке и проверке функционирования. Наиболее опасны царапины, размеры которых превышают половину ширины и толщины металлической дорожки, работающей при максимальных электрических нагрузках. Для исследования зависимости скорости деградации свойств металлических пленок от их конфигурации и наличия ступенек в маске, а также от температуры и плотности тока применяют *тестовые структуры*, позволяющие моделировать градиенты плотности тока путем изменения вида перехода от контактной площадки



Рис. 9.13. Топология тестовой структуры, применяемой для исследования надежности металлизащионных слоев в микроэлектронных устройствах:

1. 2 — дорожки, проходящие через ступеньки оксида (в местах изменения их конфигурации) под углом 45 и 90° к контактной площадке; 3. 4 — дорожки, не проходящие через ступеньки оксида (в местах изменения их конфигурации) под углом 45 и 90° к контактной площадке



Рис. 9.14. Зависимость времени наработки на отказ алюминисвых пленок от температуры:

1-4-топологические варианты согласно табл. 9.4 и рис. 9.13; *I*, *II*, *III*, *IV* — технологические варианты согласно табл. 9.4

к токоведущей дорожке. Например, можно предусмотреть резкий (под углом 90°) или плавный (под углом 45°) вид перехода. Кроме того, в тест-структуре металлические дорожки проходят через ступеньки изолирующих слоев высотой до 30 мкм (рис. 9.13).

Исследованию подвергаются структуры, созданные с помощью различных технологических вариантов, отличающихся друг от друга качеством пленки на ступеньках изолирующих слоев, скоростью напыления, температурой подложки и др. Средняя скорость диффузии находится по значению среднего времени до обрыва пленки. Для каждого варианта конструкции и технологии определяются величины A, E_a, n (табл. 9.4), которые характеризуют скорость процесса:

 $\mathbf{x}^{-1} = A j^n \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right].$

(9.50)

Технологические факторы оса: пленох алюминия		Характеристики электромиграции			
Положение подложки при напылении (степень запыления ступеньки диэлектрика)	Температура подложки, К	Скорость напыления, нм/с	Средний размер зерна 10-2, мкм	Энергия активации Е _а ·10–19, Дж	Коэффициент А уравнения (9.50) при n=1, см ² /(A·c)
Неподвижная подложка (мак- симальная степень запыле- ния) Подложка на вращающемся	423	20	0,8—1,2	0,94	1) 3,30; 2) 4,15; 3) 1,74; 4) 1,95
диске: ступенька перпендикуляр- на радиусу диска (мень- шая столоки солика (мень-	423	70	0,3—0,5	0,78	1) 2,16; 2) 2,54; 3) 1,26; 4) 1,30
ступенька параллельна радиусу диска (минималь- изя стелень заявиления)	423	70	0,30,5	0,78	1) 2,22; 2) 3,28; 3) 1,02; 4) 1,32
ная степень запыления) ступенька под углом 45° г радиусу диска (минималь- ная степень запыления)	423	70	0,3—0,5	0,78	1) 2,72; 2) 3,87; 3) 1,29; 4) 1,81
Подложка на врашающемся ба рабане; ступенька под углом 45° к образующей барабан; (минимальная степень за пыления)	473	55	0,5—0,7	0,88	1) 1,18; 2) 1,84; 3) 0,64; 4) 0,76

Таблица 9.4. Зависимость параметров электродиффузии от технологических факторов

Примечание. 1, 2, 3, 4 — варианты топологии согласно рис. 9.13.

График $\ln(\tau^{-1}j^{-n}) = f(T)^{-1}$ показан на рис. 9.14. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы: 1) уменьшение градиента тока при переходе от контактной площадки к токоведущей дорожке под углом 45° по сравнению с 90° увеличивает время наработки на отказ приблизительно в 1.4 раза; 2) осуществление металлизации через ступеньки маски окси, а SiO₂ уменьшает время наработки на отказ в 1,5 раза; 3) сужение токоведущих дорожек у края ступенек оксида снижает время наработки на отказ приблизительно в 2,8 раза; 4) улучшение качества напыления токоведущей дорожки на ступеньке оксида увеличивает время наработки на отказ; 5) показатель степени п плотности тока ј не зависит ни от температуры подложки, ни от скорости напыления металла в исследуемом диапазоне плотностей тока; 6) энергия активации процесса определяется кристаллической структурой пленки; 7) коэффициент А зависит от температуры подложки и скорости напыления.

Экспериментальные данные показали, что поведение пленки можно описать уравнением (9.47) при: $E_a = 0,77 \cdot 10^{-19}$ Дж; $A = 2,43 \cdot 10^{-16}$ $A^{-1} \cdot q^{-1} \cdot cm^4$ для мелкозернистых пленок; $E_a = 1,34 \times 10^{-19}$ Дж; $A = 5 \cdot 10^{-13}$ $A^{-1} \cdot q^{-1} \cdot cm^4$ для крупнозернистых пленок; $E_a = 1,92 \cdot 10^{-19}$ Дж; $A = 8,5 \cdot 10^{-10}$ $A^{-1} \cdot q^{-1} \cdot cm^4$ для крупнозернистых пленок; $E_a = 1,92 \cdot 10^{-19}$ Дж; $A = 8,5 \cdot 10^{-10}$ $A^{-1} \cdot q^{-1} \cdot cm^4$ для крупнозернистых

остеклованных пленок. Зависимости $\ln\left(\frac{bd}{j^2\tau}\right) = f(T^{-1})$ для пле-



Рис. 9.15. Зависимость времени наработки на отказ алюминиевых пленочных проводников от температуры:

І — мелкозернистые пленки; 2 — крупнозернистые пленки; 3 — крупнозернистые остеклованные пленки нок этих типов изображены на рис. 9.15. Они представляют собой прямые линии, угол наклона которых определяется энергией активации Еа. Низкие значения Еа в мелкозернистых пленках (0,77.10-19 Дж) объясняются разупорядоченностью структуры и диффузией ионов вдоль границ зерен и по поверхности пленок. Увеличение энергии активации до 1,34 · 10-19 Дж в крупнозернистых пленках связано с упорядочением структуры, укрупнением зерен и уменьшением площади контактирования их границ. По этим причинам диффузия вдоль границ зерен здесь ограничена и возрастает влияние объемной диффузии, характеризующейся более высоким значением Е_а.

Из рис. 9.15 видно, что прямые пересекаются при температуре 548 К. При этой температуре и выше объемная диффузия является основной при переносе массы. Поэтому

влияние структуры пленки в этом температурном диапазоне очень мало. При температурах ниже 548 К значительно увеличивается долговечность алюминиевых проводников благодаря применению крупнозернистых или остеклованных пленок. Использование крупнозернистых пленок при $j = 10^6$ А/см² увеличивает долговечность в 40 раз, использование защитных пленок SiO₂ — в 1200 раз по сравнению с мелкозернистыми незащищенными пленками, для которых $\tau \approx 1250$ ч.

Алюминиевые пленки, полученные при температуре подложки 773 К, имели крупнозернистую структуру (размер зерна ~7,8·10³ нм) с преимущественной ориентацией <111>. Пленки, напыленные при температуре подложки 473 К, обладали мелкокристаллической структурой (размер зерна ~1,2·10³ нм) со смешанными (<111> и <110>) ориентациями. Было показано, что распределение времени наработки на отказ вследствие электродиффузии соответствует нормальному закону. Среднее время наработки на отказ крупнозернистых пленок (8127 ч) при дисперсии $\sigma = 0,29$ оказалось в 4 раза больше, чем мелкозернистых (1995 ч) при $\sigma = 0,47$.

Следует отметить, что увеличение скорости электропереноса связано с ориентацией пленок. Следовательно, скорость диффузии вдоль границ зерен анизотропна. Диффузия, протекающая параллельно границам зерен, происходит со скоростью на несколько порядков выше, чем диффузия, происходящая перпендикулярно им.

Технология напыления тонких пленок такова, что получаемые поверхности пленки часто имеют области с различной степенью кристаллизации и ориентации в зависимости от свойств подложки. Подвижность ионов при электродиффузии на границе таких областей изменяется скачком. При этом условием формирования пустот в местах соприкасания зон с различной ориентацией зерен является изменение энергии активации электродиффузии. Поэтому становится понятным наблюдаемое иногда равенство энергий активации диффузии мелко- и крупнозернистых пленок, поскольку на энергию Еа влияет не только степень кристаллизации пленки, но и ориентация зерен, не всегда препятствующая электродиффузии. Например, преимущественная ориентация границ зерен параллельно направлению электропереноса усиливает его. Практически во всех случаях стойкость металлических пленок (т. е. их надежность в работе) относительно электродиффузии зависит от технологических факторов их изготовления.

Диэлектрическое покрытие пленок снижает скорость электродиффузии в тонких пленках. При нанесении на проводник защитного покрытия прежде всего ограничивается подвижность ионов вдоль поверхности вследствие заполнения разрушенных электронных связей. В качестве диэлектрического покрытия используют фосфоро- или алюмосиликатные стекла, представляющие собой аморфные смеси SiO₂·P₂O₅ и SiO₂·Al₂O₃. Технология получения этих покрытий должна быть совместима с технологией осаждения пленок. Обнаружено, что диэлектрические покрытия эффективны для ограничения электродиффузии в тонких металлических пленках (для толщин менее 500 нм).

Для уменьшения структурных градиентов в материал пленки вводят примеси, которые, оседая вдоль границ зерен, изменяют их свойства, ограничивая межзеренную диффузию в местах дивергенции потока, например, добавляют в алюминий 3% кремния.

Обрыв пленки может произойти не только в результате электродиффузии, но и вследствие химической (электролитической) коррозии. Коррозия пленки возникает при загрязнении поверхности подложки различными реагентами и водой. В ряде случаев происходит электролитическое взаимодействие загрязнений с материалом пленки. Например, алюминиевая пленка в ИМС вступает в реакцию с водой, попавшей внутрь корпуса, в присутствии ионов хлора, аммония, меди, железа и других элементов, способствующих разрушению естественной пассивирующей пленки оксида алюминия в местах положительного потенциала. В результате электролитической реакции образуется гидрооксид алюминия, что приводит к обрыву пленки в местах контакта, находящегося под положительным потенциалом (коллекторный контакт в *n-p-n*-транзисторных структурах). Алюминий корродирует быстрее на тех участках, где плотность тока выше, т. е. в дефектных местах (трещины, царапины и т. д.), а также в местах действия контактных разностей потенциала (*p-n*-переходы, поверхности раздела металл — полупроводник и т. п.).

Если в результате электролитической коррозии металла не образуется конечных продуктов, обладающих электроизоляционными свойствами, то его ионы могут переноситься в растворе от анода к катоду, осаждаясь там, что приводит к коротким замыканиям. При микроскопических расстояниях в микроэлектронной РЭА между близко расположенными металлическими дорожками может вырасти «мостик», приводящий также к коротким замыканиям. Причиной коротких замыканий в полупроводниковых ИМС могут быть паразитные отверстия в оксиде, возникающие при получении контактных окон фотолитографией. Если при создании ИМС фотошаблон или фоторезист имели дефекты, то в оксиде могут образоваться отверстия (проколы), которые при попадании в них металла вызывают короткие замыкания пленки на элементах структур РЭА.

Таким образом, анализируя причины и механизм отказов пленок в зависимости от технологических факторов их получения, можно сделать следующие выводы:

1) значительную долю отказов занимают отказы в результате обрыва и в меньшей степени — коротких замыканий между линиями;

2) основные механизмы отказов типа «обрыв» — это процессы электродиффузии, химической и электролитической коррозии, которые ускоряются наличием различных технологических дефектов, возникающих при получении и обработке пленок, а также повышении уровней электрической и температурной нагрузок в процессе эксплуатации;

3) опасными с точки зрения возникновения электродиффузии технологическими дефектами являются: уменьшение толщины пленки на ступеньках оксида, механические повреждения, сужение токоведущих дорожек, возникшее в результате фотолитографии, а также при переходе от контактных площадок к другим элементам (резисторам, токоведущим линиям и т. п.);

4) химическая и электролитическая коррозии пленок убыстряются при попадании влаги и загрязнений на поверхность подложек, кристаллов и плат;

5) основные причины отказов типа коротких замыканий — дефекты диэлектрических слоев, возникающие при формировании контактных окон, а также загрязнения, приводящие к образованию в результате электролитической коррозии металла замыкающих «местиков» между токоведущими дорожками.

Глава 10

Физико-химические основы ионно-плазменных процессов получения пленок

§ 10.1. Характеристика плазмы и ее параметры

Ионно-плазменные методы получения пленок в последние десятилетия получнли широкое распространение в технологии РЭА благодаря своей универсальности и ряду преимуществ по сравнению с другими технологическими методами. Универсальность методов определяется тем, что с их помощью можно осуществить различные ТП: очистку подложек, напыление слоев, травление с целью создания заданного рисунка ИМС. К преимуществам методов относится возможность проведения напыления и травления (в том числе реактивных) при невысоких температурах и без применения жидких химических реагентов и растворителей.

При взаимодействии атомных частиц (нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов) с поверхностью твердого тела протекает ряд сложных физико-химических процессов. Раньше считалось, что бомбардирующие первичные атомные частицы вызывают эмиссию вторичных ионов, нейтральных атомов и электронов (катодное распыление). В действительности процессы оказываются сложнее. Они зависят не только от энергии и природы первичных частиц, но и от свойств и природы самой поверхности. Схема процессов, происходящих при взаимодействии атомных частиц с поверхностью твердого тела, показана на рис. 10.1.

Обычно источником бомбардирующих частиц служит плазма. Она является тем «реагентом», который обеспечивает процессы распыления и травления слоев твердого тела. Рассмотрим кратко ее характеристики.

Плазмой называют ионизированный газ, который состоит из трех видов частиц: ионов, электронов и нейтральных атомов (молекул). Электрические силы, связывая разноименно заряженные частицы, обеспечивают квазинейтральность плазмы. Состояние плазмы, используемой в технологических целях, можно описать о помощью уравнений классической физики, поскольку квантовые эффекты в данном случае не играют заметной роли.

Для оценки напряженности полей, возникающих при нарушении нейтральности плазмы, предположим, что в некотором объеме произошло полное разделение зарядов и внутри его остались заряды только одного знака. При разделении зарядов в плазме возникает электрическое поле, описываемое уравнением Пуассона:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \approx -\frac{ne}{\varepsilon_r \varepsilon_0},$$
(10.1)

где E — напряженность электрического поля, B/м; x — координата, м; о — плотность электрического заряда, Кл/см³; є_г — относительная диэлектрическая проницаемость среды (для газов ε_r=1); $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/M$ — электрическая постоянная; n — концентрация заряженных частиц в плазме, м⁻³; e=1,6·10⁻¹⁹ Кл — заряд электрона.



Рис. 10.1. Схема процевсов, происходящих при взаимодействии атомных частиц с поверхностью твердого тела:

1 — поток атомных частиц; 2 — атомная частица, взаимодействую-1 — поток атомных частиц; 2 — атомная частица, взаимодействую-щая с поверхностью; 3 — упругое рассеяние положительного, отри-цательного ионов и нейтрального атома; 4 — испускание электро-магнитного излучения в момент соударения; 5 — электроны, выби-ваемые из бомбардирующих частиц в момент соударения с по-верхностью; 6 — частица, внедренная внутрь мишени; 7 — внед-ренная частица, диффундирующая к поверхности; 8 — адсорбиро-ванные частицы, диффундирующие вдоль поверхности; 9 — части-цы, покинувшие поверхность за счет теплового испарения; 10 — частини, выбиваемые из мишени к поверхности; 11 — частины, вы частицы, выбиваемые из мишени к поверхности; 11 - частицы, выбитые из мишени и пленок и покинувшие поверхность

Интегрируя выражение (10.1) от 0 до Х, получим $E \approx neX/\epsilon_0$, (10.2)где X — линейный размер области нарушения нейтральности плазмы. м

Потенциал плазмы в области разделения зарядов
$$U \approx EX \approx neX^{2}/\epsilon_{0}.$$

Допустим, что полностью ионизированная плазма получена из водорода, находящегося первоначально при нормальной температуре 293 К и давлении 133 Па. В каждом кубическом миллиметре

11 ; 1

11 104

.

(10.3)

такой плазмы число ионов (электронов) равно первоначальному числу атомов водорода, т. е. 7.10¹³. В этом случае $E = 10^{13}$ В/м. Если, например, резкое нарушение квазинейтральности происходит в элементе объемом около 1 мм³, то $E = 10^{12}$ В/м, $U = 10^9$ В. Такое разделение зарядов нереально. Даже в более разреженной плазме резкое нарушение квазинейтральности в указанном объеме немедленно скомпенсируется возникающими полями. Поле будет выталкивать из объема, где произошла декомпенсация зарядов, частицы одного и втягивать в эту область частицы другого знака.

Тем не менее при заданных концентрации и температуре в плазме всегда можно выделить некоторый малый объем с линейным размером б_D, который удовлетворяет следующему условию: при $x \ll \delta_D$ в пределах объема с линейным размером x разделение зарядов происходит без существенного влияния на движение частиц; при $x \gg \delta_D$ концентрации частиц противоположных знаков в указанном объеме почти одинаковы. Область, ограниченная линейным размером δ_D , характеризуется тем, что в ней потенциальная энергия заряженной частицы (при полном разделении зарядов) и энергия теплового движения частиц (kT) имеют одинаковый порядок.

Впервые размер δ_D был введен П. Дебаем при разработке теории сильных электролитов. Затем его использовали в физике плазмы, назвав дебаевским радиусом (дебаевской длиной).

Для измерения температуры плазмы воспользуемся энергетической системой единиц, в которой постоянная Больцмана k=1, а температура плазмы в измеряется в электрон-вольтах (1 эВ = =1,6·10-19 Дж). При этом

$$\theta = T/11600.$$

где *Т* — температура плазмы *, К.

При заданном обозначении температура соответствует величине, характеризующей тепловую энергию частиц.

Ионизированный газ называют плазмой в том случае, когда дебаевский радиус мал по сравнению с объемом, занимаемым этим газом **. Численное значение б_р можно получить, используя (10.3) и подставляя δ_D вместо X в выражение для потенциальной энергии:

$$\boldsymbol{W}_{\Pi} = eU \approx ne^2 \delta_D^2 / \boldsymbol{\epsilon}_0 \approx kT.$$

Отсюда

$$\delta_D \approx \left(\frac{kT\epsilon_0}{ne^2}\right)^{1/2}.$$

(10.4)

(10.5)

^{*} В плазме различают две температуры: электронную T_e и ионную T_i. Только при равенстве средних кинетических энергий электронов и ионов можно определить температуру плазмы Т.

^{**} Это определение принадлежит И. Ленгмюру, который в 1923 г. ввел термин «плазма».

При подстановке значений констант получим

$$\mathfrak{d}_D \approx 70 \, (T/n)^{1/2}.$$
 (10.6)

Так как дебаевский радиус характеризует пространственный масштаб областей декомпенсации зарядов, то время τ , в течение которого эти области существуют, можно определить, разделив размер δ_D на скорости v_e наиболее быстрых частиц — электронов:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\delta_D}{v_e} = \left(\frac{kT\varepsilon_0}{ne^2}\right)^{1/2} \left(\frac{m_e}{kT}\right)^{1/2} = \left(\frac{m_e\varepsilon_0}{ne^2}\right)^{1/2},\tag{10.7}$$

где *m*_e — эффективная масса электрона, кг.

Величина 1/т является частотой собственных электростатических колебаний, возникающих в плазме при смещении групп электронов из равновесного состояния. Ее называют плазменной или ленемюровской частотой. Плазменная частота

$$\frac{1}{\mathbf{r}} = \omega_{\rm Le} = \left(\frac{ne^2}{m_e^{a_0}}\right)^{1/2}.$$
 (10.8)

Обычно плазму получают с помощью внешних источников электрического питания за счет создания различных форм разряда в газах. При этом энергия передается электронам, которые определяют в основном электрический ток плазмы. При столкновении с ионами электроны передают им энергию, которая не превосходит 4 m_e/m_i . Поскольку масса электрона значительно меньше массы иона, электрон должен испытать тысячи соударений для полной передачи излишка своей энергии ионам. Поэтому практически во всех ТП с использованием плазмы электронная температура превосходит ионную.

Под действием электрического поля или градиента давления в плазме возникают направленные потоки частиц: в первом случае возникает электрический ток, во втором — диффундируют частицы. Ток через плазму обеспечивается главным образом движением электронов. Движущиеся под действием силы поля eE электроны испытывают торможение при столкновении с ионами. Каждое столкновение приводит к потере импульса $m_e v_e$. При частоте столкновений v_{ei} (с⁻¹) сила торможения равна $m_e v_{ei}$. Условие равновесия между силой, с которой действует на электроны электрическое поле, и силой торможения можно записать в виде

$$eE = m_e v_e v_{ei}$$
.

Плотность тока в плазме

В соответствии с (10.9) и (10.10)

$$J = \frac{ne^2 E}{m_e v_{ei}} = \frac{ne^2 \tau_{ei}}{m_e} E, \qquad (10.11)$$

(10.9)

(10.10)

где теі — среднее время между двумя столкновениями частиц.

Уравнение (10.11) выражает закон Ома для плазмы. При этом удельная проводимость плазмы

$$o = ne^2 \tau_{ei}/m_{e}$$

Время τ_{ei} можно определить, зная длину свободного пробега частиц λ_{ei} при электронно-ионном взаимодействии в плазме. Длина свободного пробега частиц

$$\lambda_{ei} = \frac{4\pi\epsilon_0^2}{n} \left(\frac{m_e v_e^2}{z e^2}\right)^2 \frac{1}{\ln(2/\varphi_{\min})},$$
(10.13)

где *ze* — заряд рассеивающего центра (иона); ф_{min} — минимальный угол рассеяния частицы.

Предполагая, что распределение электронов по энергиям подчиняется закону Максвелла — Больцмана, перейдем от скорости v_e к электронной температуре, используя следующее выражение для средней квадратичной скорости: $v_{\rm kB} = (3 \ kT/m)^{1/2}$.

Подставив численные значения констант в (10.13), получим уравнение для определения средней длины свободного пробега (для водородной плазмы):

$$\lambda_{ei} = \frac{4\pi (8,85 \cdot 10^{-12})^2 \cdot 9 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^2 T_e^2}{n (1,6 \cdot 10^{-19})^4 \Lambda} \approx 2,6 \cdot 109 \frac{T_e^2}{n \Lambda},$$
(10.14)

где $\Lambda = \ln (2/\phi_{\min})$ — кулоновский логарифм.

Кроме длины свободного пробега λ_{ei} , можно ввести ряд других параметров для характеристики процессов столкновения электронов с ионами. Эффективная площадь сечения таких столкновений $S_{ei} = 1/(n\lambda_{ei})$. (10.15)

Средние время между двумя соударениями и их частота могут быть найдены из формул

$$\tau_{ei} = \lambda_{ei}/v_e; v_{ei} = 1/\tau_{ei}.$$

При больших изменениях *n* и T_e [см. (10.14)] $\Lambda = 10 \div 20$. Поскольку при использовании плазмы в технологических целях достаточно грубых оценок величин, характеризующих процессы столкновения частиц, примем $\Lambda = 15$. В этом случае параметры S_{ei} , τ_{ei} , v_{ei} можно вычислить по следующим формулам:

$$S_{ei} \approx 5 \cdot 10^{-9} / T_e^2; \ \tau_{ei} \approx 2 \cdot 10^4 T_e^{3/2} n; \ v_{ei} \approx 5 \cdot 10^{-5} n / T_e^{3/2}.$$
 (10.17)

Подставляя значение τ_{ei} в уравнение (10.12), получим среднюю удельную проводимость (Ом·м)⁻¹:

$$\sigma \approx 7 \cdot 10^{-4} T_{*}^{3/2}. \tag{10.18}$$

Удельная проводимость плазмы быстро возрастает с температурой и уже при 10⁷К становится равной удельной проводимости меди при комнатной температуре.

(10.12)

(10.16)

Таким образом, плазма является энергетически активной средой, обладающей определенными электро- и теплопроводностью. Ее используют в ряде физических и химических процессов, применяемых в технологии РЭА, например для испарения (распыления), травления, химического разложения (активации) и др.

Поскольку в плазме легко осуществить целенаправленную диффузию частиц под действием градиента того или иного фактора, ее применяют и для массопереноса вещества из одной точки пространства в другую. Исследование влияния электро-, тепло- и массопереноса на процессы формирования плазмы и с ее помощью рабочих элементов РЭА являются важными для многих ТП производства РЭА.

В последние годы делаются попытки создать универсальный плазмо-физико-химический процесс, на основе которого можно было бы осуществить ТП изготовления микроэлектронных элементов РЭА без применения жидких химических реактивов. Это позволит более широко внедрять технологию, использующую плазменные процессы, на предприятиях, производящих РЭА. Рассмотрим основные закономерности, лежащие в основе этих ТП.

Создание низкотемпературной плазмы осуществляется путем формирования газового разряда в пространстве между двумя электродами. Эти электроды выполняют в виде плоских или изогнутых поверхностей, к которым подводится высокое напряжение (десятки киловольт). Тип разряда зависит от давления газа, приложенного напряжения и концентрации электронов, которые влияют на длину разрядного промежутка и плотность разрядного тока. Давление газа в разрядном пространстве поддерживается в пределах 0,13— 13 Па. Температура такой плазмы обычно не превышает 10⁴—10⁵ К, концентрация заряженных частиц составляет 10¹⁴—10²¹ м⁻³. На рис. 10.2 приведена вольт-амперная характеристика (BAX) газового разряда между двумя плоскими электродами.

При достижении определенного напряжения (пробивного) наступает пробой газового промежутка. В области 1, известной под названием области таунсендовского разряда, при постоянном напряжении между электродами ток увеличивается. При дальнейшем увеличении тока (область 2) достигается область нормального тлеющего разряда (область 3). Если сила тока превышает определенное значение, то по мере дальнейшего увеличения тока напряжение между электродами растет — наступает аномальный тлеющий разряд (область 4). При дальнейшем увеличении тока напряжение между электродами быстро падает (область 5) и возникает *дуговой разряд* (область 6). Характерной чертой дугового разряда является то, что он может возникать как при высоком, так и при низком давлении. На рис. 10.3 изображена схема и распределение потенциала между электродами при тлеющем разряде при давлении 1,33—1,3 · 10⁻² Па. Носителями заряда в межэлектродном промежутке служат электроны и ионы, движущиеся вдоль силовых линий электрического поля. В тлеющем разряде давление газа p так велико, что средние длины свободного пробега ионов λ_i и распыленных атомов мишени λ_a малы по сравнению с расстоянием d между электродами. Поэтому возможны многократные столкновения между газовыми







Рис. 10.3. Схема распределения потенциала» между электродами:

I — темное астоновое пространство; 2 — первое катодное свечение; 3 — темное катодное пространство; 4 — отрицательное тлеющее свечение; 5 — фарадеево темное пространство; 6 — положительный столб разряда; 7 — анодное свечение; 8 — темное анодное пространство

частицами и электронами, что приводит к образованию ионов, бомбардирующих поверхность катода (мишени). Эти ионы выбивают (распыляют) атомы из материала катода (мишени). Последние, однако, частично могут ионизироваться и диффундировать обратно к катоду, что снижает эффективность процесса распыления. При существовании разряда соблюдается равенство pd = const (закон Пашена).

Для увеличения длины свободного пробега используют газовый разряд при низких давлениях, что позволяет достигнуть значений λ_i и λ_a , соизмеримых с расстоянием между электродами. Однако в этих условиях из-за увеличения длины свободного пробега электронов λ_e снижается степень ионизации газа. Чтобы избежать этого, применяют магнитное поле или облучение межэлектродного пространства электронным лучом, для чего в систему вводят источник электронов — электронную пушку.

Характер физико-химических процессов, протекающих в плазме, определяется энергией ионов, составом плазмы и механизмом взаимодействия частиц плазмы между собой и с поверхностью обрабатываемого материала. Реальная плазма существует в широкой области температур и давлений; различные ее виды отличаются по плотности и энергии частиц. На рис. 10.4 представлены области, занимаемые различными видами плазмы на диаграмме плотность — температура, характеризующие энергетические состояния плазмы.

Состав плазмы сложный; он определяется ионно-молекулярными взаимодействиями типа

$$HO_2 + H^+ \rightarrow H_3O^+$$

Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e

 $A_1 + H_2 \rightarrow A_1 H^+ + H$

В плазме, образованной тлеющим разрядом в аргоне при давлеянии 94.10⁻² Па, получают сложные ионы, масс-спектр которых



Рис. 10.4. Области, занимаемые различными видами плазмы, на диаграмме плотность — температура:

І — тлеющий разряд;
 2 — полупроводник;
 3 — дуговой разряд;
 4 — металл;
 5 — Солнце;
 6 — термоядерная реакция;
 7 — коронный разряд;
 8 — межзвездная плазма;
 9 — ионосфера

(10.19)

(при энергии частиц 32 эВ и напряжении между электродами 30 В) представлен на рис. 10.5, а. При взаимодействии потока

ионов с поверхностью твердого тела протекают сложные физикохимические процессы, различные для различных энергий ионов. В общем случае удельная энергия ионов W_i пропорциональна ускоряющему напряжению U_i и плотности тока j_i :

 $W_i = U_i j_i.$ (10.20)

Обозначим через W_1 удельную энергию пучков ионов, достаточную для возникновения электронно-ионной эмиссии; W_2 — удельиую энергию, необходимую для стимулирования химических реакций, протекающих на бомбардируемой поверхности; W_3 — удель-

ную энергию, требуемую для очистки и травления поверхности; W_4 — удельную энергию, идущую на катодное распыление и травление слоев; W_5 — удельную энергию, достаточную для локального нагрева бомбардируемой поверхности с целью ее испарения нли фигурной обработки твердого тела и пленки; W_6 — удельную энергию пучка ионов, необходимую для внедрения их внутрь твердого тела (ионной имплантации). Соотношение между этими величинами можно записать в виде следующего неравенства:

$$W_1 < W_2 < W_3 < W_4 < W_5 < W_6.$$

(10.21)

Из неравенства (10.21) следует, что существуют экстремальные значения энергии бомбардирующих ионов, в диапазоне которых будет идти распыление. При значениях энергии, меньших пороговой, распыления не наблюдается. При значениях энергии, больших энергии имплантации ионов, распыление отсутствует из-за относительноглубокого внедрения бомбардирующего иона в мишень. Вся энергия в последнем случае расходуется на радиационные повреждения решетки мишени.



Рис. 10.5. Масс-спектр в тлеющем разряде (а) и схема установки для исследования плазменных процессов (б):

1 — ловушки с жидким азотом; 2 — форвакуумный насос; 3, 10 — измерители расхода газа; 4 — баллон для отбора пробы; 5 — манометры; 6 — разрядная камера; 7 — масс-спектрометр; 8 — отверстие для отбора пробы; 9 — СВЧ-резонатор; 11 — балластный объем; 12 — баллон с рабочим газом; 13 — окно для установки термопар; 14 — электроды; 15 — зондовые измерители; 16 — окно для спектральных измерений; 17 — диафрагмы; 13 — монохроматор

Схема установки для исследования физико-химических процессов и химических реакций в плазме положительного столба тлеющего разряда приведена на рис. 10.5, б. Установка имеет набор средств измерения параметров плазмы и концентрации частиц. Она оснащена аппаратурой для спектральных, зондовых измерений и СВЧ-диагностики. Спектр состава регистрируется по оси разряда, измеряются также радиальные и продольные профили интенсивности. Предусмотрена разрядная камера, в которой через шлиф, установленный вместо окна 13, вводятся термопары или термозонды. При числе электродов более двух можно изучать влияние длины разрядного промежутка на химические процессы в плазме. Сами электроды выносятся в боковые отростки, чтобы избежать влияния прикатодных областей на результаты измерений.

В табл. 10.1 представлены основные параметры плазмы, влияющие на протекающие в ней процессы.

Параметр	Измеряемый диапазон	Погрешность, %
Ток разряда, мА Давление газа, Па Расход газа, г/с Температура газа на оси, К Концентрация электронов на оси, см ⁻³ Напряженность электрического поля, В/см Концентрация тяжелых частиц на оси, см ⁻³ Концентрация ионов, см ⁻³	$5-100 \\ 10-1000 \\ 10^{-4}-10^{-3} \\ 300-850 \\ 10^{9}-10^{10} \\ 10-70 \\ 10^{16}-10^{17} \\ 10^{9}-10^{10} $	0,40,550,51535-1015

Таблица 10.1. Параметры плазмы, влияющие на протекающие в ней физико-химические процессы

§ 10.2. Получение пленок ионно-плазменным распылением

Распыление частиц твердого тела вследствие ударов заряженных и нейтральных атомных частиц о мишени исследуется уже более 100 лет. Эти исследования стимулировались производством газоразрядных и электровакуумных приборов. В последние десятилетия интерес к ним возрос в связи с их использованием при создании высокотемпературной плазмы с целью получения управляемых термоядерных реакций (распыленные частицы стенок реактора вызывают нежелательное охлаждение плазмы), защите от коррозии поверхностей спутников, получении и травлении пленок практически любых материалов, а также при очистке поверхностей материалов ионной бомбардировкой.

Различают два вида распыления: физическое (катодное) и химическое (реактивное). Физическое распыление является результатом столкновения между падающим ионом и атомами мишени и зависит от энергии падающих ионов. Химическое распыление протекает в том случае, когда реакционноспособный ион плазмы образует летучее соединение с атомами или молекулами мишени. В этом случае энергия падающего иона не играет существенной роли. Для описания процессов физического распыления используют модели, основанные на двух механизмах. Согласно первому механизму распыленные атомы возникают в результате сильного локального разогрева поверхности мишени самим падающим ионом (модель «горячего пятна») или быстрой вторичной частицей (модель «теплового клина»). Второй механизм состоит в передаче импульса падающего иона атомам решетки материала мишени, которые, в свою очередь, могут передать импульс другим атомам решетки, вызвав тем самым каскад столкновений (модель столкновений).

В случае, когда поверхностный атом получит энергию, достаточную для разрыва связи с ближайшими соседями, и импульс будет направлен в сторону паровой фазы, атом перейдет в паровую фазу. При этом направление полета атома должно соответствовать направлению полученного им импульса. Нетрудно показать, что энергия такого импульса наименьшая, если он нормален к поверхности мишени. Энергия атома, покидающего поверхность мишени и переходящего в пар, равна или превышает энергию испарения и составляет лишь часть энергии бомбардирующей частицы, которая тратится в основном на радиационные повреждения кристаллической решетки мишени.

Количественной характеристикой процесса катодного распыления является коэффициент распыления К_п, равный количеству атомов, выбитых с поверхности мишени одной бомбардирующей частицей:

$$\mathcal{K}_{\mathbf{n}} = k \frac{m_i m_{\mathbf{a}}}{\lambda_i (m_i + m_{\mathbf{a}})} W_i, \qquad (10.22)$$

где k — коэффициент, характеризующий физическое состояние мишени и определяемый экспериментально; m_i , m_a — массы бомбардирующего иона и атома мишени; W_i — энергия иона.

Длина свободного пробега иона

$$\lambda_i = 1/(\pi d_{ia}^2 n_a), \qquad ($$

где d_{ia} — диаметр сечения столкновения иона и атома; n_a — концентрация атомов в мишени.

Значение K_п, получаемое из уравнения (10.22), хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Рассмотренный механизм взаимодействия частиц позволяет объяснить такие факты, как существование пороговой энергии иона (обычно несколько большей энергии испарения), ниже которой распыление не происходит; значительное превышение энергии распыляемых атомов энергии испаряемых частиц; наилучшее распыление атомов вдоль кристаллографической плоскости с наибольшей плотностью атомов; уменьшение коэффициента K_{π} при больших энергиях бомбардирующих ионов; отсутствие электронного распы-

ления; незначительное влияние на коэффициент распыления температуры мишени.

В том случае, когда компоненты сплава распыляются из разных источников при одной и той же энергии ионов, регулировать состав осажденной пленки можно путем подбора площадей катодов. При этом обеспечивается получение пленок заданного состава. Для расчета состава двухкомпонентного сплава можно воспользоваться следующим соотношением:

$$y_1/y_2 = (S_1K_{n1})/(S_2K_{n2}),$$



Рис. 10.6. Зависимость коэффициента распыления K_n некоторых металлов от энергии W_i бомбардирующих ионов при катодном распылении



(10.24)

Рис. 10.7. Зависимость коэффициента распыления K_n некоторых металлов от энергин W_i при высоких энергиях бомбардирующих ионов

где *у* — число атомов компонента; *S*₁, *S*₂ — площади мишеней; индексы 1 и 2 относятся к компонентам сплава.

Регулировать состав осаждаемой пленки можно и другим способом, например, изменяя напряжение, приложенное к каждому катоду. Комбинируя оба способа, получают пленки многокомпонентных сплавов практически любого состава.

Для понимания физико-химических процессов, протекающих при ионно-плазменном (катодном) распылении, рассмотрим зависимость коэффициента распыления от различных параметров состояния системы. Как видно из рис. 10.6, пороговые энергии различных материалов мало отличаются друг от друга, но при этом наблюдается заметное различие в скорости роста коэффициента распыления при увеличении энергий ионов. Для легких ионов невысоких энергий коэффициент распыления K_{n} металлов пропорционален 1g W_i , для тяжелых — $W_i^{1/2}$. При высоких энергиях ионов, как отмечалось ранее, происходит имплантация и коэффициент распыления уменьшается (рис. 10.7).

Характер зависимости коэффициента распыления K_n от угла падения ионов α показан на рис. 10.8. Из рисунка видно, что различные материалы мишени по-разному реагируют на изменение угла падения ионов, причем у более тугоплавких металлов (Ta, Mo, W) эта зависимость выражена слабее, чем у легкоплавких (Ag, Cu). При облучении мишеней ионами низкой энергии наблюдается обратная закономерность. Такие сложные зависимости угловых распределений плотности распыляемого пучка ионов пока не получили удовлетворительного объяснения в общей теории ионно-плазменного (катодного) распыления.



Рис. 10.8. Зависимость коэффициента распыления K_{π} ряда металлов от угла падения нонов α при катодном распылении



Рис. 10.9. Зависимость коэффициента распыления K_п от температуры T мишени

Зависимость коэффициента распыления от температуры также сложна. Она определяется характером изменения структуры мишени с увеличением температуры. На структуру мишени влияет отжиг дефектов. Он восстанавливает повреждения кристаллической решетки, производимые падающим ионом до того, как в это место попадает следующий ион. Это увеличение температуры может снижать значение K_n . Если повышение температуры распыляемого металла повлечет за собой фазовое превращение (например, в Fe при 1179 К объемно-центрированная решетка переходит в гранецентрированную), то характер зависимости K_n от температуры может изменяться. Так, при нагревании Fe до 1179 К коэффициент K_n увеличивается с ростом температуры, а после 1179 К уменьшается. На рис. 10.9 показана зависимость коэффициента распыления от температуры мишени для некоторых металлов.

Угловое распределение распыляемых частиц часто имеет первостепенное значение для технологии получения качественных тонких пленок различных материалов. В отличие от испарения угловое распределение частиц при катодном распылении не подчиняется закону косинуса. Большое число частиц распыляется в направлении, параллельном поверхности мишени («подкосинусное», распределение). Такое распыление характерно для мишени из Fe и Mo, которые имеют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, и не характерно для Ni и Pt, имеющих гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. По мере возрастания энергии ионов характер распределения меняется (из «подкосинусного» становится «надкосинусным»), т. е. большее, чем это следует из закона косинуса, число частиц начинает распыляться в направлении, близком к нормали поверхности мишени.

При давлениях ниже 1,33·10⁻² Па коэффициент К_п практически не зависит от давления и состава остаточных газов и только при давлениях выше 1,33 Па начинает резко уменьшаться (рис. 10.10),



Рис. 10.10. Зависимость коэффициента распыления K_n никеля, бомбардируемого ионами аргона с энергией 150 эВ, от давления газа р что объясняется образованием на поверхности мишени плотных адсорбированных слоев, препятствующих распылению материала мишени, а также возвратом распыленных частиц к катоду из-за соударений с частицами газа.

Как правило, в установках ионно-плазменного распыления рабочая камера ограничена вакуумноплотным колпаком. Давление в камере поддерживгегся на уровне 1,33 Па. Расстояние между кагодом и анодом с расположенными на нем подложками составляет 1—15 см при диаметре электродов 5—50 см. Напряжение поддерживается 1—10 кВ.

Распыление при низком давлении имеет определенные достоинства: достигается большая чистота пленки за счет уменьшения

Захвата атомов газа, улучшается адгезия пленок благодаря большей эпергии распыленных частиц, ударяющихся о подложку. Одпако при понижении давления темное пространство в разряде растягивается, разряд гаснет и распыление прекращается. Поэтому для поддержания разряда и обеспечения распыления при низких давлениях необходимы специальные меры. Для получения пленок в более глубоком вакууме с целью достижения большей чистоты применяют аппараты, позволяющие поддерживать плазму при давлении 10⁻⁵—10⁻⁷ Па. При этом для возбуждения плазмы используют специальные устройства.

Степень разрежения должна обеспечивать равенство скоростей распыления и осаждения, при котором распыленные частицы не будут возвращаться обратно к катоду вследствие соударения с молекулами газов.

Скорость ионно-плазменного распыления (осаждения)

 $\boldsymbol{v}_{\text{II.p}} = CIK_{\text{II}},$

(10.25)

где С — постоянная данного процесса; I — ионный ток.

Поскольку коэффициент распыления K_n зависит от напряжения разряда U_p , давления газа p, расстояния d между мишенью и под-
ложкой, природы распыляемых ионов и других факторов, уравнение (10.25) можно записать в виде

 $\boldsymbol{v}_{\mathrm{ff},\mathrm{p}} = (C'IU_{\mathrm{p}})/(pd),$

(10.26)

где C' — экспериментальная константа, отражающая влияние неучтенных факторов.

Для обеспечения высокой скорости распыления ионный ток следует увеличивать до максимально возможного значения. Из-за ограничения допустимой мощности напряжение можно повысить только за счет повышения давления газа, что приведет к резкому снижению $K_{\rm n}$. Поэтому для повышения скорости распыления давление газа необходимо поддерживать на таком уровне, чтобы оно соответствовало достаточно высокому значению $K_{\rm n}$. Согласно рис. 10.10 это давление составляет 1—3 Па.

На скорость осаждения влияет расстояние между подложками и катодом. Чтобы обеспечить осаждение максимального количества распыленного материала, подложки следует располагать как можно ближе к катоду. Однако по мере их сближения ионный ток резко падает (даже если подложки не достигли границы темного катодного пространства) и скорость распыления уменьшается. Для выбора оптимального расстояния между подложкой и катодом существует эмпирическое правило, согласно которому это расстояние должно быть в два раза больше длины круксова темного пространства. Экспериментально установлено, что число осевших на подложке атомов составляет 99; 96; 55; 10% от общего числа распыленных атомов при следующих значениях произведения $pd: 10^{-2}$; 10^{-1} ; 1; 10 Па см.

При ионно-плазменном распылении напряженность электрического поля по краям катода увеличивается, что приводит к ускорению распыления с его краев и соответствующему росту толщины пленок на периферии подложек. Чтобы избежать этого, площадь мишени должна быть значительно больше площади подложек. Обычно отношение этих площадей составляет 10:1. При этом можно обеспечить равномерность толщины пленок около 1%. Скорость ионно-плазменного распыления поддерживается равной 10² нм/мин.

§ 10.3. Получение пленок магнетронным распылением

Стремление осуществить ионно-плазменные процессы в высоком вакууме и повысить их производительность за счет роста скоростей распыления привело к созданию *метода магнетронного распыления*. При этом электроны, эмиттируемые из мишени падающими ионами, захватываются магнитным полем и под действием его совершают сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям вблизи поверхности мишени.

Этот метод распыления получил свое название от СВЧ приборов М-типа (магнетронных устройств) из-за наличия в рабочей ка-

мере скрещенных электрического и магнитного полей. Согласнорис. 10.11, а локализация электронов в пространстве, примыкающем к мишени 1, способствует формированию плазмы, а сильное поперечное магнитное поле удерживает плазму в этом пространстве, что приводит к высокой плотности ионного потока даже при невысоком общем давлении газа в системе. Более высокая плотность по-



Рис. 10.11. Схемы МРС с плоской мишенью (a) и движения напыляемых частиц (б):

1 — катод-мишень: 2 — магнитная система; 3 — источник питания; 4 — анод; 5 — траектория движения электрона; 6 — зона распыления; 7 — силовая линия магнитного поля; 8 — поток. распыленных частиц; 9 — подложки; 10 — подложкодержатель

тока ионов, чем при катодном распылении, и большая удельная мощность, рассеиваемая на мишени, увеличивают скорость распыления материала.

Движение заряженных частиц в плазме при магнетронном распылении позволяет установить основные закономерности этого метода получения тонких пленок различных материалов.

Описать траекторию движения электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях при магнетронном распылении можно, разложив это движение на две составляющие: диффузионную и направленную. Преобладание той или иной составляющей зависит от давления газа *p* и напряженности электрического поля *E*. Отношение *E/p* характеризует движение частиц.

Эффективность работы магнетронной распылительной системы (MPC) зависит от правильного выбора параметров ТП и их стабильности.

Основным типом движения заряженной частицы в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, является циклотронное вращение.

Циклотронный радиус вращения частицы (ларморовский радиус)

$$\boldsymbol{r}_{\boldsymbol{\Lambda}} = \boldsymbol{v}_{\perp} / \boldsymbol{\omega},$$

(10.27)

где r_{Λ} — в м; v_{\perp} — составляющая скорости частицы в направлении, перпендикулярном силовым линиям магнитного поля, м/с; ш --циклотронная частота, с-1.

Циклотронная частота

$$\omega = ezB/m$$
,

где е — заряд электрона, Кл; z — кратность заряда частицы; В индукция магнитного поля, Тл; *m* — масса частицы, кг.

Совместное действие электрического и магнитного полей вызывает дрейф заряженной частицы в направлении, перпендикулярном обоим полям, со скоростью

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{H}}=E/B,$$

где *Е* — напряженность электрического поля, В/м.

Траектория частицы при движении без начальной скорости в однородных электрическом и магнитном полях представляет собой циклоиду, высота которой равна двум ларморовским радиусам:

$$h_{\mu} = (2mE)/(ezB^2).$$
 (10.30)

В скрещенных электрическом и магнитном полях могут существовать и другие типы дрейфовых движений, например градиентное и центробежное, вызываемые неоднородностью магнитного поля и искривлением его силовых линий. Скорости этих видов движений зависят от массы и заряда частины, что приводит к разделению зарядов и появлению токов. Суммарная скорость движения заряженной частицы в магнитном поле с изогнутыми силовыми линиями слагается из скоростей градиентного и центробежного дрейфов:

$$\boldsymbol{v}_{sp} = \frac{m}{2ezB^2} \left(\boldsymbol{v}_{\perp}^2 \div 2\boldsymbol{v}_{\parallel}^2 \right) [\mathbf{n} \times \nabla \mathbf{B}], \qquad (10.31)$$

где v_п — скорость движения частицы в направлении, параллельном В, м/с; n — единичный вектор в направлении В; v В — градиент индукции.

В МРС неоднородными являются как электрическое, так и магнитное поля, поэтому в плазме разряда существуют все перечисленные типы дрейфовых движений заряженных частиц.

При низком давлении разряд в МРС с холодным катодом поддерживается только за счет вторичных электронов, эмиттируемых с катода в результате ионной бомбардировки. Выбитые из катода электроны ускоряются в области темного катодного пространства и с большими энергиями входят в область плазмы, где совершают ионизирующие столкновения с атомами рабочего газа до тех пор, пока не потеряют энергию или не попадут на анод.

Оценка по формулам (10.27) — (10.28) показывает, что гл у ионов более чем на два порядка выше, чем у электронов, поэтому при используемых в МРС магнитных полях и в небольшой области существования плазмы магнитное поле практически не влияет на

(10.28)

(10.29)

траекторию движения ионов, которые под действием электрического поля свободно движутся к мишени по траекториям, близким к прямолинейным (рис. 10.11, б). Электроны же, перемещаясь по сложным траекториям в области магнитной ловушки, совершают многократные столкновения с атомами рабочего газа. Следовательно, справедливо предположить, что основную роль в процессах об-



Рис. 10.12. Схема разрядного промежутка МРС:

І — катод-мишень; 2 — траектория движения вторичного электрона; 3 — электрон; 4 — плазма; 5 — условный анод; 6 — подложка; 7 распыленный атом; 8 — ион разования и поддержания плазмы в магнетронных распылительных системах играют электроны.

Для удобства аналитического описания траекторию можно считать циклоидальной. Как показано на рис. 10.12, электрон, ускоряясь в области темного катодного пространства (ТКП) шириной d_к по траектории, близкой к циклоидальной, удаляется от катода на расстояние d_t и попадает в область плазмы. В общем случае $d_t > d_{\rm R}$. Если считать эти величины близкими по значению, а электрическое поле в области ТКП достаточно однородным, то $d_t =$ $=h_{\mathrm{III}}$ определяемой ИЗ формулы (10.30), т. е. электрон удаляется от ка-

тода на расстояние двух ларморовских радиусов со скоростью $v_{\perp} = v_{\rm H}$. В этом случае ширина ТКП

$$d_{\rm K} = 2r_{\rm A} = 6,71 \cdot 10^{-6} \sqrt{U_{\rm K}}/B_{\rm s},$$

(10.32)

где U_{κ} , B_{κ} — падение напряжения (В) и индукция магнитного поля (Тл) в области ТКП; m_e — масса электрона, кг.

Èсли $d_t \gg d_{\kappa}$, то электрон, получив энергию в ТКП, будет дальше двигаться по ларморовской окружности, причем $h_{\Pi} \approx r_{\Pi}$, а

$$\boldsymbol{v}_{\perp} = (2eU_{\kappa}/m_{e})^{1/2} = 5,9 \cdot 10^{5} \sqrt{U_{\kappa}}.$$
(10.33)

Ширину ТКП, вычисленную по формуле (10.32), можно считать максимально возможной, поскольку в этом случае практически все электроны с катода движутся в области ТКП и не заходят в область отрицательного свечения плазмы, где они эффективно ионизируют газ. Реальную ширину ТКП можно приближенно выразить через плотность ионного тока по формуле Чайлда — Ленгмюра:

$$d_{\kappa} = 4,7 \cdot 10^{11} \frac{U_{\kappa}^{3/4}}{\left(m_i f_i^2\right)^{1/4}},\tag{10.34}$$

где m_i — масса иона, кг; j_i — плотность ионного тока катода, А/м².

Если электрон не столкнется на своем пути с другой частицей, то он возвращается к катоду и захватывается им. Вероятность захвата должна быть довольно высокой, поскольку длина свободного пробега электрона значительно больше длины циклоиды. Однако из-за волновых процессов в плазме и неоднородности магнитного и электрического полей вероятность захвата уменьшается и не превышаст 0,5.

Электроны, которые попадают в магнитную ловушку и не возвращаются на катод, совершают ионизирующие столкновения в плазме и перемещаются в сторону анода. После нескольких столк-

новений электроны теряют энергию и диффундируют к аноду. Область существования плазмы ограничивается пределами, в которых электроны теряют свою энергию. Граница этой области в разряде МРС является, по существу, условным анодом (рис. 10.12).

Реальный анод МРС должен располагаться от центра зоны распыления на расстоянии, не меньшем расстояния от катода до условного анода X₀, так как в противном случае он будет захватывать из магнитной ловушки электропы, способные ионизировать газ, в результате чего эффективность разряда уменьшится. При периферийном расположении в плоских МРС анод должен



Рис. 10.13. Распределение потенциала в разрядном промежутке MPC:

1 — для области с положительным пространственным зарядом у катода; 2 — для области с отрицательным пространственным зарядом у анода; 3, 4 — при одновременном существовании обеих областей

устанавливаться вне областей входа и выхода силовых линий магнитного поля.

Локализация плазмы аномального тлеющего разряда у распыляемой поверхности мишени является одной из особенностей МРС. При этом плазма имеет форму, близкую к тороидальной; степень ее ионизации максимальна в центральной части над зоной распыления. Причина локализации плазмы относительно средней линии зоны распыления объясняется неоднородностью магнитного и электрического полей.

Формирование пространственных зарядов плазмы в скрещенных электрическом и магнитном полях, образуемых коаксиальными цилиндрическими электродами, и структура разряда зависят от характеристик магнитного поля. При достаточно сильном магнитном поле почти все падение напряжения происходит в анодном слое. Электроны, ускоряясь в этой области, ионизируют атомы газа, в результате чего доминирующей областью ионизации становится прианодная область. Таким образом, при скрещенных электромагнитных полях могут наблюдаться три типа разряда в зависимости от напряженности магнитного поля: 1) разряд в области катодного падения потенциала; 2) разряд в области анодного падения потенциала; 3) разряд при одновременном существовании обеих областей (рис. 10.13). Первый тип разряда наблюдается в обычных распылительных системах и в магнетронных системах со слабыми магнитными полями (B=0,01-0,03 Тл). Он характеризуется наличием у катода области с положительным пространственным зарядом. Индукция магнитного поля, при которой возникает этот тип разряда, зависит от конструкции разрядной системы, рабочего давления и ряда друтих факторов.

Для распыления материалов наиболее эффективен разряд с положительным пространственным зарядом и катодным падением потенциала. Разряд при одновременном существовании катодного и значительного анодного потенциалов также эффективен, поскольку эн обеспечивает равномерное распределение плотности тока на распыляемой поверхности мишени.

Влияние магнитного поля и давления на разряд существенно. В обычных ионно-плазменных рыспылительных системах распыление возможно при давлениях $p \ge \lambda_e^0/d$, где λ_e^0 — длина свободного пробега электрона при данном давлении. В МРС магнитное поле увеличивает траекторию движения электронов в межэлектродном промежутке, а следовательно, возрастает и число столкновений с атомами рабочего газа. В результате этого разряд существует при более низких давлениях.

Таким образом, можно считать, что наложение магнитного поля эквивалентно увеличению давления газа. Эквивалентное давление при создании магнитного поля

$$\mathbf{P}_{3} = P_0 \left[1 + (\omega_e \tau_e)^2 \right]^{1/2},$$

ктде p_0 — рабочее давление при отсутствии магнитного поля; ω_e щиклотронная частота электрона; τ_e — время между столкновенияти электрона с атомами рабочего газа.

Из (10.35) видно, что влияние магнитного поля становится эффективным при $\omega_e \tau_e \gg 1$. Для стационарного режима существования разряда в магнетронной распылительной системе характерны следующие условия:

$$\boldsymbol{\omega_{e\tau_{e}}} \gg \boldsymbol{i}; \ \boldsymbol{\omega_{i}\tau_{i}} < \boldsymbol{i}; \ \boldsymbol{r_{\pi_{e}}} < d < \boldsymbol{r_{\pi_{i}}}; \ \boldsymbol{\lambda_{i}} > d, \tag{10.36}$$

где ω_i — циклотронная частота иона; τ_i — время между столкновениями ионов с потерей направленного импульса; $r_{Re} = r_{\Pi i}$ — циклотронные радиусы электрона и иона; d — характерный размер системы (расстояние между анодом и катодом); λ_i — длина свободного пробега иона.

Анализ физических процессов, происходящих в МРС, позволяет выбрать оптимальные конструктивные и технологические характеристики этих систем. Наиболее полную информацию о механизме разряда можно получить, построив ВАХ МРС (рис. 10.14, *a*, *б*).

Экспериментальные кривые описываются уравнением вида

$$\mathbf{I} = K_1 U^{u},$$

(10.37)

где I — ток разряда; K₁ — коэффициент пропорциональности; U — рабочее напряжение MPC; u — показатель, зависящий от эффективности улавливания электронов магнитной ловушкой (тем боль-



Рис. 10.14. ВАХ МРС:

a - планарной MPC; 1 - p = 0.1 Па; 2 - p = 0.25 Па; 3 - p = 1.3 Па; 6 - цилиндрической MPC при p = 1.3 Па; 1 - B = 0.005 Тл; 2 - B = 0.006 Тл; 3 - B = 0.01 Тл; 4 - B = 0.02 Тл; 5 - B = 0.03 Тл

ше, чем эффективней удерживаются электроны в области разряда) – Как видно из рис. 10.14, ВАХ МРС, построенные в логарифми-

ческом масштабе, представляют собой линейные зависимости. Значительное отклонение от ли-

нейности наблюдается лишь при низких давлениях и небольших индукциях магнитного поля. Это является результатом утечки электронов из области плазмы вследствие того, что их циклотронный радиус при слабых магнитных полях превышает расстояние между катодом и анодом.

Вольт-амперные характеристики разряда в МРС можно экстраполировать выражением



Рис. 10.15. Зависимость рабочего напряжения MPC от давления при постоянном токе разряда (3 A):

1-B=0.02 Тл; 2-B=0.01 Тл; 3-B=0.005 Тл*

$$I = K_2 (U - U_3)^2$$

(10.38)

где K_2 — коэффициент пропорциональности; U_3 — напряжение зажигания разряда. Зависимость коэффициента K_2 от параметров MPC в каждом конкретном случае определяется эмпирически. Рабочее напряжение MPC зависит от давления p в ней рабочего газа (рис. 10.15)



Рис. 10.16. Зависимость рабочего напряжения от индукции магнитного поля при постоянных значениях тока разряда и давления в цилиндрической МРС



Рис. 10.17. Область значений давления и индукции магнитного поля, соответствующих условию существования стабильного разряда в цилиндрической МРС

и индукции магнитного поля В (рис. 10.16). Зависимость рабочего напряжения от индукции можно представить в виде

$$U = K_3 B^n,$$

(10.39)

где K_3 — коэффициент пропорциональности; n = -(1-2) для слабых магнитных полей и 0,3—0,5 для сильных.

Стабильный разряд существует в области определенных значений *B* и *p*; чем ниже *p*, тем при больших *B* может существовать разряд (рис. 10.17).

§ 10.4. Эффективность ионно-плазменных технологических систем

Эффективность ионно-плазменных систем оценивают по трем основным критериям: эффективностям плазмообразования, ионного распыления и энергетической эффективности системы в целом.

Эффективность плазмообразования рассчитывают, исходя из условня самостоятельности разряда:

$$ezU_{v}x_{1}x_{2}\gamma/W_{0}=1$$
,

где U_p — рабочее напряжение в системе катод — анод; \varkappa_1 — отношение энергии, затраченной электронами на ионизацию, к полной энергии; \varkappa_2 — отношение числа ионов, достигающих мишень, к числу образующихся ионов; γ — коэффициент ионно-электронной эмиссии; W_0 — суммарная энергия, затрачиваемая на один акт ионизации.

Эффективность плазмообразования

 $\tau_{\rm iii} = \varkappa_1 \varkappa_2 = W_0/(ezU_{\rm p}\gamma).$

(10.41)

(10.40)

Приняв для разряда в аргоне $W_0 = 4.8 \cdot 10^{-18}$ Дж, $\gamma = 0.1$ (для металлов), $U_p = 500$ В, для однозарядных ионов получим $\eta_n = 0.6$.

Минимальное рабочее напряжение, определяемое при максимальной эффективности $\eta_{\pi} = 1$, составляет 300 В. Более высокие значения U_p на практике объясняются не только тем, что $\varkappa_1 < 1$, $\varkappa_2 < 1$, но и перезахватом вторичных электронов мишенью, который снижает их эмиссию. Для увеличения η_{π} необходимо повышать эффективность магнитной ловушки ($\varkappa_1 \rightarrow 1$) и создавать ионы как можно ближе к распыляемой поверхности для исключения их рассеяния ($\varkappa_2 \rightarrow 1$).

Эффективность ионного распыления определяется массой вещества m_p , распыляемой в единицу времени с единицы площади, отнесенной к плотности мощности W_p , затрачиваемой на реализацию процесса распыления:

 $\eta_{\rm p} = m_{\rm p}/W_{\rm p}$.

Плотность мощности

 $\boldsymbol{W}_{\mathbf{p}} = \boldsymbol{j}_{l} \boldsymbol{U}_{l}$,

где U_i — напряжение, ускоряющее ионы.

При распылении материала однозарядными ионами

 $\boldsymbol{m}_{\mathrm{p}} = K_{\mathrm{H}} A \boldsymbol{j}_{l} / (N_{\mathrm{A}} \boldsymbol{e}),$

где A — молярная масса распыляемого материала, кг/моль; $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ атом/моль — число Авогадро.

Подставив выражения для W_p и m_p в формулу (10.42), найдем $\eta_p = (K_u A)/(W_t N_A),$ (10.43)

где $W_i = eU_i$.

Как следует из (10.43), эффективность распыления зависит от энергии бомбардирующих ионов, которая для различных распылительных систем может изменяться в широком диапазоне: от (4,8-8) $\cdot 10^{-17}$ Дж (300—500 эВ) для магнетронных до (3,2-5,6) × ×10⁻¹⁶ Дж (2-3,5 кэВ) для диодных. Зависимость $\eta_p = f(W_i)$ определяется зависимостью $K_n/W_i = f(W_i)$.

На рис. 10.18 приведены зависимости $K_n/W_i = f(W_i)$ и $\eta_p = -f(W_i)$ для меди и кремния. Максимумы η_p имеют место при $W_i' = 200 \div 500$ эВ. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 10.18, наблюдаются при распылении любых материалов и являются общими энергетическими характеристиками процесса распыления.

Энергия ионов, соответствующая максимальной эффективности распыления материала,

$$W_{l}' = 515a^{2}Z_{i}Z_{a}(m_{i}+m_{a})/m_{a},$$

где $a = 0.8853 a_0 (Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3})^{-1/2}$ — радиус экранирующего электронного облака по модели Томаса — Ферми, м; $a_0 = 5.29 \cdot 10^{-11}$ — ради-

(10.42)

(10.44)

ус атома водорода по Бору, м; Z_i , Z_a и m_i , m_a — атомные номера и массы бомбардирующего иона и материала мишени.

Приведем рассчитанные по формуле (10.44) значения *а* и *W*_i^{*} для некоторых материалов:

Материал	C	A1	Si	Ti	Cr	Ni	Cu	Ge
а · 10 ⁻¹¹ , м	1,47	1,33	1,29	1,19	1,18	1,15	1,14	1,12
W i · 1,6 · 10 ⁻¹⁹ , Дж	310	320	330	330	340	360	350	360
Материал	N	b	Mo	Ta	W	,	Pt	Au
а·10 ⁻¹¹ , м	1,0	06	1,06	0,93	0,9	3	0,92	0,91
Wi'·1,6·10 ⁻¹⁹ , Дж	38	80	390	440	45	60	460	450

Энергетическая эффективность системы ионного распыления ха-



Рис. 10.18. Теоретические (1, 3) и экспериментальные (2, 4) зависимости $K_n/W_i = f(W_i)$ и $\eta_p = f(W_i)$ для меди и кремния

рактеризуется отношением массы вещества *m*_c, распыляемого в единицу времени, к мощности *P*_c, подводимой к системе:

$$\eta_{\rm c} = m_{\rm c}/P_{\rm c}.$$
 (10.45)

Подставив в эту формулу $m_c = \eta_p I_i U_i$, где I_i — ионный ток на поверхности распыляемого материала (мишени), получим

$$\eta_{\mathbf{c}} = \eta_{\mathbf{p}} I_{\mathbf{i}} U_{\mathbf{i}} / P_{\mathbf{c}}. \tag{10.46}$$

Следовательно, энергетическая эффективность системы определяется отношением энергетических затрат на реализуемый в ней процесс распыления и подводимой к системе энергин.

Скорости распыления материалов в значительной степени зависят от коэффициента распыления. Как было показано, существенное влияние на коэффициент распыления оказывают давление рабочего газа и геометрия распылительной системы (в основном расстояние от мишени до плоскости конденсации). Снижение K_n при увеличении p объясняется ростом вероятности возвращения распыленных атомов на мишень вследствие обратной диффузией здесь следует понимать возвращение на мишень распыленных атомов, обладающих средней кинетической энергией, равной или меньшей средней кинетической энергии атомов рабочего газа. Такое возвращение может происходить с расстояний, значительно превышающих длину свободного пробега распыленных атомов λ_a . Обратное рассеяние представляет собой возвращение распыленных атомов на мишень в результате столкновения с атомами рабочего газа. Этот процесс происходит на расстояниях, не превышающих λ_a ; он характеризуется различием кинетических энергий и масс соударяемых частиц. Если масса атомов распыляемого материала больше массы атомов рабочего газа ($m_a > m_r$), то основным способом возвращения распыленных атомов на мишень является обратная диффузия. При этом

$$\mathcal{K}_{nj}^{p} = \mathcal{K}_{n}^{0} \frac{2, 3\lambda_{a}^{0}}{2, 3\lambda_{a}^{0} + p_{0}d - \lambda_{a}}, \qquad (10.47)$$

где $K_{n}{}^{p}$ — коэффициент распыления с учетом обратной диффузии; $K_{n}{}^{0}$ — коэффициент распыления без учета обратной диффузии; $\lambda_{a}{}^{0}$ — длина свободного пробега распыленных атомов при единичном давлении и температуре 273 К; p_{0} = 273 p/T — давление газа, приведенное к T = 273 К; d — расстояние от мишени до поверхности конденсации; λ_{a} — средняя длина направленного пробега распыленных атомов при единичном давлении газа.

Формула (10.47) имеет физический смысл при $p_0 d > \lambda_a$. При $p_0 d \ll \lambda_a$ все распыленные атомы достигают поверхности конденсации; формула (10.47) принимает вид $K_n^p = K_n^0$. Приведем рассчитанные для некоторых материалов значения средней длины направленного пробега атомов, распыленных ионами аргона с энергией 600 эВ.

Распыляемый	ма-									
териал		Ti	Cu	Ni	Fe	Mo	Au	Та	W	Pt
$\lambda_{a} \cdot 10^{-2}$, $\Pi a \cdot M$		1,41	2,13	2,33	2,54	3,58	5,55	5,80	5,95	6,07

Если $m_a < m_r$, то основным способом возвращения частиц на мишень в области $p_0 d < \lambda_a$ является обратное рассеяние. В этом случае зависимость коэффициента распыления от давления газа при изотропности рассеяния описывается соотношением

$$\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{\Pi}}^{\boldsymbol{p}} = 0.5\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{\Pi}}^{\boldsymbol{0}} \left[1 + \exp\left(-\frac{p_{0}d}{\lambda_{a}^{\mathrm{T}}}\right) \right], \tag{10.48}$$

где $\lambda_a^{\ r}$ — средняя длина свободного пробега распыленных атомов при единичном давлении и температуре T.

В области $p_0 d > \lambda_a$ (при $m_a < m_r$) распыленные частицы возвращаются на мишень как за счет обратного рассеяния, так и за счет обратной диффузии. Тогда

$$K_{\pi}^{p} = 0.5K_{\pi}^{0} \frac{2.3\lambda_{a}^{0} \left[1 + \exp\left(-\frac{p_{0}d}{\lambda_{a}^{T}}\right)\right]}{2.3\lambda_{a}^{0} + p_{0}d}.$$
 (10.49)

Оценка коэффициента распыления с учетом обратных рассеяния и диффузни распыленных частиц необходима для расчета скорости осаждения пленок в распылительных системах. При выборе оптимального технологического режима важно уметь определить давление, при котором начинается обратная диффузия. Рабочее давление можно вычислить по формуле $p_0 \ll \lambda_a/d$. Так, для распыления меди при расстоянии между мишенью и подложкой 70 мм рабочее давление не должно превышать 0,3 Па. В противном случае коэффициент распыления будет уменьшаться вследствие обратной диффузии распыленных атомов на мишень.

Скорость распыления материала мишени

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}} = 10^{9} \mathcal{K}_{\mathrm{u}}^{0} \frac{A I_{i}}{N \mathrm{A} \mathrm{p} \mathrm{ez} S_{\mathrm{K}}} \cos \theta,$$

где v_p — в нм/с; ρ — плотность распыляемого материала, кг/м³; S_{κ} — площадь распыляемой поверхности, м²; θ — угол падения ионов на распыляемую поверхность относительно нормали.

При распылении однозарядных ионов по нормали к поверхности формула (10.50) принимает вид

$$v_{\rm p} = 6.25 \cdot 10^{27} K_{\rm p}^{V} f_{\rm l}$$

где $K_n{}^v$ — коэффициент объемного распыления, м³/ион.

Поскольку в диапазоне рабочих напряжений МРС коэффициент распыления практически линейно зависит от рабочего напряжения, согласно формулам (10.50) и (10.51) скорость распыления (следовательно, и скорость осаждения) должна линейно зависеть от мощности разряда, что и подтверждается экспериментально. В ряде случаев скорость осаждения бывает существенно ниже вычисленной по (10.50) и (10.51). Это различие тем больше, чем выше плотности тока на мишени. Уменьшение скорости осаждения с ростом плотности тока объясняется явлением самораспыления, при котором атомы ионизируются и возвращаются обратно на мишень, способствуя ее распылению. Расчеты показывают, что при распылении алюминия поток его ионизированных атомов составляет около 18% полного тока через мишень, а при распылении меди * - до 45% тока. Следовательно, явление самораспыления при распылении материалов необходимо учитывать. Поэтому при точных расчетах v_p в формулы (10.50) и (10.51) нужно вводить соответствующие корректировки.

Скорость осаждения и равномерность толщины пленки в заданной точке подложки зависят не только от эмиссионных характеристик источника, но и углов распыления ф и конденсации ф, а также расстояния *d* между точками распыления и конденсации. В общем случае толщина пленки в заданной точке подложки

$$\boldsymbol{h} = k_v \frac{\cos\varphi\cos\psi}{d^2} \tau, \qquad (10.52)$$

(10.50)

(10.51)

^{*} Масс-спектрометрические исследования, проведенные при распылении меди, свидетельствуют о наличии в разряде одно- и двухзарядных ионов меди, причем число последних незначительно (1% от однозарядных).

где k_v — постоянный параметр, пропорциональный скорости распыления, т — время нанесения пленки.

При выводе формулы для расчета толщины пленки делают следующие допущения: распределение распыленных атомов в пространстве подчиняется косинусоидальному закону; атомы распыляемого материала незначительно рассеиваются в результате столкновений с атомами газа; распыленные атомы осаждаются в местах соударения с подложкой.

Для обеспечения условий равномерного осаждения пленки существуют два пути. Первый, наиболее широко используемый при термическом испарении материалов, предусматривает движение подложки по сложной траектории относительно источника распыления (планетарные внутрикамерные устройства). Второй путь разработка такой геометрии источника, которая обусловливаст нанесение равномерной по толщине пленки на неподвижную или перемещающуюся по простейшей траектории (например, линейно) подложку.

Конфигурации распыляемых поверхностей разнообразны. Однако можно выбрать такую конфигурацию, которая обеспечит требуемую равномерность распределения пленки по толщине на поверхности подложки заданной геометрии. Простейшей является коническая распыляемая поверхность (рис. 10.19). Для такой поверхности $\cos \varphi (R, \alpha) = [H \cos \beta + (R - R_{\mu} \cos \alpha) \sin \beta]/d;$ $\cos \psi_{\alpha} (R, \alpha) = H/d;$ $\cos \psi_{c} (R, \alpha) = (R_{\alpha} - R \cos \alpha)/d;$ $d (R, \alpha) = (H^{2} + R_{\mu}^{2} + R^{2} - 2R_{\mu}R \cos \alpha)^{1/2},$

где R, \bar{R} — текущий и средний радиусы мишени; α — полярный угол; $H = \bar{H} + (\bar{R} - R)$ tg β , H, \bar{H} — текущее и среднее расстояния от подложки до мишени; β — угол конусности распыляемой поверхности мишени; R_n — расстояние от точки конденсации до центра подложки; ψ_n — угол конденсации на горизонтальную плоскую поверхность; ψ_c — угол конденсации на вертикальную грань ступеньки.

При распылении конической мишени толщину пленки можно найти из формулы

$$h(R, \alpha) = \frac{v_p}{\pi} \int_{R_1}^{R_2} \int_{0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos\varphi(R, \alpha)\cos\psi_{\pi}(R, \alpha)\Pi(R)R}{d^2(R, \alpha)\cos\beta} dRd\alpha, \qquad (10.53)$$

где $R_1 = \overline{R} - b \cos \beta$; $R_2 = \overline{R} + b \cos \beta$ — внутренний и внешний радиусы зоны распыления; b — половина ширины зоны распыления; $\Pi(R)$ — полином, учитывающий реальное распределение плотности ионного тока по радиусу мишени.

При распылении конической мишени экспериментальные данные по распределению ионного тока аппроксимируются полиномом Лангранжа:

$$\Pi(R) = -0.24 | R - \overline{R} | ^{3} + 0.44 | R - \overline{R} | ^{2} - 0.64 | R - \overline{R} | + 1.$$
(10.54)

Для определения толщины пленки по формуле (10.53) необходимо ввести ограничения, учитывающие условия затенения точки конденсации мишенью и неровностями на подложке (при покрытии ступенчатых профилей):

 $\cos \varphi > 0$; $\cos \psi_{\mu} > 0$; $\cos \psi_{c} > 0$.

(10.55)

Расчет удобно вести в относительных единицах, поделив все линейные размеры на средний радиус *R* зоны распыления.



Рис. 10.19. Геометрические параметры, характеризующие МРС с конической мишенью



Рис. 10.20. Зависимость H/R от угла конусности β мишени для пленки с различной неравномерностью толщины:

 $1 - \pm 2\%; 2 - \pm 5\%$

Расчет на ЭВМ распределения толщины пленки показывает, что площадь покрытия с заданной равномерностью зависит от угла конусности мишени β и отношения $\overline{H}/\overline{R}$. Причем для каждого β существует определенное значение $\overline{H}/\overline{R}$, при котором толщина пленки с заданной равномерностью покрытия максимальна (рис. 10.20). При отклонении от этого значения в меньшую сторону наблюдается уменьшение толщины пленки в центре подложки, а в большую — на ее краях.

Таким образом, в МРС, выбирая геометрию мишени, можно обеспечить нанесение равномерных по толщине пленок на неподвижные подложки.

§ 10.5. Нанесение пленок в плазменных ускорителях

Стремление интенсифицировать процессы получения пленок, сохранить стехиометрический состав исходных материалов, осажденных в виде пленок, повысить чистоту пленок и адгезию их к подложкам привело к применению в технологии РЭА импульсных плазменных ускорителей (ИПУ).

При импульсно-плазменном нанесении пленок используют более плотные потоки пара, чем при термовакуумном испарении и ионноплазменном (в том числе и магнетронном) распылении. Создавая плотные потоки плазмы, можно на несколько порядков увеличить скорость осаждения, а следовательно, и производительность процесса, а используя высокий вакуум — получить более чистые пленки, чем при катодном распылении. В ИПУ плазма создается в парах распыляемого материала, испаряемого и ионизируемого любым способом, например в дуговом разряде. Испарение материала протекает, как взрыв в вакууме. При длительности импульса т= =10-7-10-5 с материал поверхности распыляемого вещества в месте образования дуги превращается в пар высокой плотности с температурой (1-4) · 10⁵ К. Такое испарение является уникальным по скорости и энергии частиц и поэтому представляет особый интерес для получения пленок с высокой адгезией при большой производительности процесса.

Сравнение различных методов нанесения пленок с физико-химической точки зрения удобно провести по таким признакам, как плотность плазмы (концентрация заряженных частиц) и энергия потока частиц, движущегося к подложке. При этом удобно использовать диаграмму зависимости концентрации частиц в плазме от их энергии (рис. 10.21). Начало отсчета соответствует концентрации частиц в камере при давлении 1,33 · 10⁻² Па и энергии 1 эВ, характерных для нанесения пленок методом термовакуумного испарения. При этом скорость осаждения составляет 10 нм/с.

Как видно из днаграммы, область термовакуумного испарения, включая электронно-лучевое и лазерное (при температурах испарения не выше 3000 К), занимает лишь узкую полоску. Этой области соответствуют скорости испарения 10—100 нм/с. Область ионно-плазменного (в том числе магнетронного) распыления несколько дальше простирается вдоль оси абсцисе до энергий частиц порядка 50 эВ. При этом обеспечивается скорость осаждения до 300 нм/с.

В областях 1-3 протекают процессы, наиболее широко распространенные в современной технологии. С помощью технологических ИПУ, использующих в качестве генератора плазмы дуговой разряд в вакууме, можно достичь тепловых потоков $10^5 - 10^8$ Вт/см² (область 4). Однако физической границей диаграммы будет линия, соответствующая плотности энергии 10^{10} Вт/см², при которой практически любые вещества реиспаряются с подложки и осаждение (конденсация) частиц невозможно.

Принципиальная схема технологического ИПУ показана на рис. 10.22. Технологический ИПУ с холодным катодом работает в режиме вакуумной дуги и состоит из центрального эрродируемого электрода-катода 4, представляющего собой шайбу, изготавливаемую из испаряемого материала и устанавливаемую в охлаждаемом зажиме 1, который изолирован от плиты камеры 2 диэлектриче-

ской втулкой 3. Для разделения капельной и паровой ионизированной частей потока плазмы 5 над катодом установлен сепаратор 6. Сепаратор представляет собой соленоид, выполненный из медной трубки. Угол поворота плазменного шнура не менее 90°. Сепаратор включается последовательно в цепь разряда. Магнитное поле (0,05—0,1 Тл) возбуждается в сепараторе в момент прохож-



Рис. 10.21. Зависимость концентрации заряженных частиц от их энергии при нанесении пленок:

1 — термовакуумное испарение; 2, 3 иоппо-плазменное и магнетронное распыление; 4 — технологические ИПУ; 5 — реиспарение с подложки



Рис. 10.22. Принципиальная схема технологического ИПУ

дения тока через ИПУ. Длительность разряда изменяется в пределах 0,1—3,0 мс. Амплитуда импульсного тока в разрядной цепи составляет 0,4—4,0 кА. Длина пути плазмы от центрального электрода до подложки 7 достигает 300 мм. Коэффициент полезного действия переноса массы эродируемого электрода к подложке составляет 12—15%. Описанная система позволяет полностью устранить появление капель в пленках, осаждаемых из плазмы.

Наиболее простым способом возбуждения дугового разряда с максимальным быстродействием и наименьшими энергозатратами является импульсная инжекция плазмы из микродуги в межэлектродный промежуток. Инициирование разряда осуществляется путем возбуждения дугового разряда с помощью механического поджигающего электрода 9. После зажигания разряда поджигающий электрод с помощью реле 8 отводится от катода. Питание ИПУ осуществляется блоком 10. В точке касания материал катода испаряется, что инициирует основную дугу разряда. Такой способ зажигания обеспечивает равномерную эрозию катода в течение длительного времени. Рассмотренная система позволяет получить скорость осаждения пленки до 10⁵ нм/с.

Вакуумный дуговой разряд является источником плазмы, состоящей из паров и ионов распыляемого вещества и электронов. Процессы, протекающие в разрядном пространстве, сложны (возникновение, передвижение и гибель катодных и анодных пятен, нагревание и испарение электродов, ионизация пара, действие на плазму электродинамических сил и др.). Они зависят от геометрии и материала электродов, режимов и способов зажигания разряда и т. п. Анализ этих явлений выходит за рамки данного курса. Поэтому кратко рассмотрим процессы, протекающие в технологическом плазменном ускорителе и поверхности подложки на примере получения медных пленок.

В первый момент после зажигания разряда наблюдается низкая концентрация паров и высокая скорость нарастания тока плазмы: за 1—5 мкс формируется разряд типа «токового фонтана». В процессе вытягивания плазмы в сепаратор возникает первичное плазменное образование, или «форстусток» плазмы, движущийся со скоростью 10^5 м/с. Передний фронт такого сгустка имеет концентрацию частиц до 10^{24} м⁻³. По мере дрейфа плазмы концентрация частиц уменьшается за счет расширения ее фронта вследствие тепловых флуктуаций частиц и продольного расширения области плазмы из-за различия скоростей частиц.

После того как передний фронт плазмы достигает анода, наступает стадия основного разряда, сопровождающаяся нарастанием тока в импульсе, испарением вещества с катода и последующим уменьшением тока за счет перенасыщения пара.

Этот режим разряда существует от 3 до 10 мкс. Он нестационарен, в плазме наблюдаются разрывы и сгустки (стримеры разряда). Микросгустки и микроплазмы формируются в локальных местах поверхности катода, способствуя испарению и распылению вещества. В последующие 10-50 мкс основная масса испаряемого материала переносится на подложку в результате движения частиц плазмы к аноду. Ток в разряде уменьшается за счет тепловой инерции и падения отношения магнитного давления к газокинетическому. При увеличении длительности импульса все большее влияние на процесс оказывает испарение вещества. После прекращения разряда резко падает массоперенос вещества от катода к аноду. Основными характеристиками являются: рабочее давление, ускоряющее напряжение анода, электродинамические параметры сепаратора, скорости и механизмы испарения и конденсации, длительность и амплитуда рабочего импульса, допустимая плотность тока, скважность импульсов и температура подложки. Влияние этих факторов на электрические свойства пленок носит сложный характер и рассматривается при описании технологии радиоэлектронных устройств.

Глава 11

Физико-химические основы ионно-плазменного и плазмохимического травления

§ 11.1. Принципы и основные характеристики ионно-плазменного травления

Основным фактором, стимулирующим развитие ионно-плазменного травления (ИПТ), является возможность получения минимальных размеров элементов структур (1 мкм и менее) микроэлектронных устройств (МРЭУ) с большой точностью и без использования жидких реагентов. Эту технологию целесообразно использовать в комбинации с наиболее прецизионными литографическими методами. ИПТ представляет собой процесс удаления (травления) материала по всей плоскости пластины (очистка) или только по рисунку, задаваемому маской, с целью создания требуемых конфигураций элементов МРЭУ.

Принципиальное отличие ИПТ от осаждения пленок заключается в том, что в первом случае мишень и подложка МРЭУ (рабочий элемент структуры) являются одним целым, тогда как во втором они разделены достаточно большим пространством. Кроме того, если в процессах распыления важны только скорость и энергетическая эффективность распыления мишени, то при ИПТ значительный интерес представляют вторичные эффекты (подтравливание, селективность и т. п.), возникающие при распылении материала. При ИПТ всегда имеют дело со сложными структурой, топографией и конфигурацией мишени и более сложной задачей ТП — осуществить в системе селективное, прецизионное травление по строго заданным контуру и профилю. Простейший типовой элемент структуры состоит из подложки и маски фоторезиста толщиной около 1 мкм с размером «окон» в маске 0,2—9 мкм².

В зависимости от механизма ТП различают два метода травления: физическое распыление и плазмохимическое травление. При использовании первого метода предполагается применение химически инертных ионов (травление протекает за счет физического распыления), при втором — использование химически активных частиц (травление осуществляется за счет образования летучих химических соединений стравливаемого вещества и химических компонент плазмы).

Чтобы обеспечить регулируемую скорость ИПТ, необходимо определить основные параметры плазмы. Для ВЧ и СВЧ плазм, наиболее широко используемых в технологин МРЭУ, такими параметрами являются плотность $n_{\pi\pi}$, электронная температура T_c и степень ионизации $\alpha_{\pi\pi}$ плазмы. На рис. 11.1 показаны зависимости электронной температуры и плотности СВЧ плазмы от давления в зоне плазмы. ВЧ плазма образуется при давлениях 1,33-8 Па, когда $n_{n\pi} \approx (2-7) \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$, $T_e = 8-12$ эВ. СВЧ плазма существует при давлениях в 1000 раз меньших, но плотностях заряженных частиц в 100 раз больших, чем ВЧ плазма. Степень ионизации СВЧ плазмы достигает 2%, а ВЧ — 10⁻⁶%.

При низких давлениях, когда длина свободного пробега λ_i велика, ионы, ускоряясь полем, перпендикулярным поверхности подложки, пересекают плазменное пространст-

во без соударений с другими ионами или Те И К ; па 10 17 м 3 нейтральными атомами. В этом случае они бомбардируют поверхность по нормалям к ней, осуществляя травление без подтрава (анизотропно). Глубина травления h обычно на два порядка меньше, чем ширина d_i нонной оболочки, поэтому последняя практически не искажает траектории движения первичных ионов, но искажает траекторию движения вторичных (отраженных поверхностью) ионов. Схема ИПТ представлена на рис. 11.2. Теоретические аспекты процесса распыления описаны в гл. 10, поэтому здесь рассмотрим только механизм образования необходимого рисунка и рельефа МРЭУ.

Для создания заданного топологического рисунка методом ИПТ желательно, чтобы скорости травления маски * и основного материала были различны. Поскольку скорость травления — одна из основных характерис-

4 2.10-4 5.10-4 10-3 2.10-3 2.10a Рис. 11.1. Зависимости

электронной температуры T_e (кривая 1) и плотности плазмы пля (кривая 2) от давления аргона р

тик рассматриваемого ТП и используемых материалов, целесообразно определить ее зависимость от различных факторов. Как отмечалось в гл. 10, основным параметром скорости травления v_{TP} является коэффициент распыления K_n:

$$v_{\rm rp} = 1, 6 \cdot 10^7 K_{\rm u} / n_{\rm a}$$

где n_a — плотность атомов в материале мишени, м⁻³.

Коэффициент К_п зависит от ряда технологических факторов. Например, зависимость К_п от угла падения ионов φ_i описывается соотношением

$$K_{\rm m} = K_{\rm m0} \cos \varphi_i,$$

где K_{п0} — коэффициент распыления при нормальном падении бомбардирующих ионов; cos φ_i — степень уменьшения плотности тока на мишени при отклонении ионов от нормали.

Принимая во внимание, что $K_{\pi 0} = \hat{C}S_n f(m_i/m_a)/\Delta Q_{cv6\pi}$, получим

$$K_{\rm m} = C \frac{S_n f(m_i/m_a)}{\Delta Q_{\rm cy6n}} \cos \varphi_i, \qquad (11.2)$$

* Создание масок на подложке рассматривается в гл. 13.



(11.1)

где C — постоянная; S_n — интенсивность ядерного торможения; $f(m_i/m_a)$ — функция отношения масс падающих ионов и атомов мишени (подложки); $\Delta Q_{\rm субл}$ — поверхностный барьер распыления атомов, приравниваемый к теплоте сублимации распыляемого вещества.



Рис. 11.2. Схема ИПТ:

 $a - p = 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па; $\lambda_i > d_i$; 6 - p = 26,6 Па; $\lambda_i < d_i$: I - плазма. состоящая из ионов +. электронов - и нейтральных атомов n; 2 - ионная оболочка; 3 - маска; 4 - подложка

На рис. 11.3 приведены зависимости скорости травления $v_{\rm Tp}$ некоторых материалов от угла падения ионов φ_i . Эти скорости нормализованы по плотности тока 10 А/м² и мощности 1,6·10⁶ Вт/м² при ускоряющем напряжении 500 В и давлениях аргона и кислорода 1,33·10⁻¹ и 1,33·10⁻² Па. В табл. 11.1 даны характеристики травления * некоторых материалов, используемых в технологии МРЭУ. При травлении пленок, состоящих из различных материалов, вследствие возможного их взаимодействия приведенные скорости травления могут заметно изменять свои относительные значения, что необходимо учитывать при практической реализации ТП.

Используя зависимость $K_{n0} = f(\Delta Q_{cy6\pi})$, можно изменять K_{n0} в процессе селективного травления, меняя $\Delta Q_{cy6\pi}$ отдельных материалов за счет их пассивации. Например, введение в плазму хи-

236

^{*} Эти данные получены при травлении однородных пленочных материалов.

мического пассиватора (кислорода) позволяет благодаря образованию оксидного слоя на таких металлах, как Al, Cr, Ti и др., резко повысить $\Delta Q_{\text{субл}}$, оставив эту величину неизменной для Au, Pt, Ag и тем самым увеличив относительные скорости травления.

Таблица 11.1. Скорости ионного травления и энергии ионов некоторых материалов, нормализованные к плотностлм тока 10 А/м² и мощности 1.6. 10⁶ Вт/м²

Материал	Скорость травления, 10-9 м/с	Энергия ионов, эВ	Материал	Скорость травления, 10-9 м/с	Энергия ионов, эВ
Metaлл: Al Au W Ta Ti Mo Cu Cr Zr Ag Mn	$\begin{array}{c} 0,50-1,10\\ 1,75-2,50\\ 0,30\\ 0,25-0,55\\ 0,33\\ 0,75\\ 0,33-0,66\\ 0,53\\ 0,30\\ 0,45\\ \end{array}$	$500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 500 \\ 1000 \\ $	Металл: V Nb Диэлектрик: SiO ₂ Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄ LiNbO ₃ Полупровод- ник: Si GaAs	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	1000 1000 500 1000 1000 1000 1000

На рис. 11.4 представлены зависимости скорости ИПТ различных материалов от парциального давления кислорода в плазме. Из рисунка видно, что в широком диапазоне значений парциальных давлений кислорода в плазме скорости травления материалов различны. Однако это различие не так велико, чтобы обеспечить достаточную селективность травления, что может стать препятствием для широкого использования ИПТ в производстве МРЭУ. Основные физико-химические характеристики ИПТ, влияющие на точность изготовления МРЭУ при формировании рисунков их элементов, требуют отдельного анализа.

К таким характеристикам относится реиспарение частиц материалов подложки и маски и их осаждение на различных участках формируемой структуры элемента МРЭУ, что нарушает точность ее профиля. Механизм реиспарения связан с обратным распылснием материала со стенок камеры и анода под действием нейтральных атомов и отрицательно заряженных ионов плазмы, а также с распылением маски, частицы которой осаждаются в различных местах системы. На рис. 11.5, а показана схема прямого рассеяния ионов и их реиспарения со стенок маски различной крутизны ($\beta_i \neq \beta_i'$). Важной характеристикой является функция углового распределения $f(\varphi_i)$. Она определяет характер распыления материала от точки O и столкновения травящей частицы с поверхностью,

а также осаждения распыляемого материала на другие точки поверхности. Такое взаимодействие существенно влияет на окончательную топографию поверхностной структуры МРЭУ. На рис. 11.5, б показана схема образования канавок на границе подложка маска. Поскольку область поверхности, прилегающая к краям мас-



Рис. 11.3. Зависимость скорости ионно-плазменного травления $v_{\tau p}$ от угла падения ионов ϕ_i для различных материалов



Рис. 11.4. Зависимость скорости ИПТ $v_{\tau p}$ от парциального давления кислорода p_{O_2} при ускоряющем напряжении 1 кВ, плотности тока 6 А/м², общем давлении в системе 0,13 Па

ки, бомбардируется ионами под меньшим углом φ_i , чем область, удаленная от маски на некоторое расстояние, создаются более благоприятные условия для испарения с поверхности образца, чем в области поверхности, удаленной от края маски. Очевидно, что образование канавки или «ступеньки» зависит от преобладания травления или реиспарения. Оно определяется углами φ_i , ψ_i , β_i (рис. 11.5, *a*).

В большинстве используемых для травления систем применяется несфокусированная плазма. Поэтому травлению подвержены как основной материал, так и маска (рис. 11.6). Анализ профиля краев маски до травления и изменения его в процессе травления ионами в перпендикулярном направлении к поверхности позволяет записать выражения для анизотропии травления подложки ($A_{\rm m}$), маски

(Ам) и селективности травления подложки относительно маски Semu:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{n}} = \boldsymbol{v}_{\text{rp},\mathbf{n}} (0^{\circ}) / \boldsymbol{v}_{\text{rf},\mathbf{n}} (90^{\circ}); \ \mathbf{A}_{\text{M}} = \boldsymbol{v}_{\text{rp},\mathbf{M}} (0^{\circ}) / \boldsymbol{v}_{\text{rp},\mathbf{M}} (90^{\circ}); \ Se_{\text{n},\text{M}} = \boldsymbol{v}_{\text{rp},\mathbf{n}} (0^{\circ}) / \boldsymbol{v}_{\text{rp},\mathbf{M}} (0^{\circ}),$$
(11.3)

где $v_{\text{тр. n}}(0^\circ)$, $v_{\text{тр. м}}(0^\circ)$, $v_{\text{тр. n}}(90^\circ)$, $v_{\text{тр. м}}(90^\circ)$ — скорости травления подложки и маски в пормальном и тангенциальном (боковом) направлениях (угол отсчитывается от нормали к поверхности).

В качестве примера рассмотрим случай, когда скорость бокового травления маски меньше, чем скорость бокового травления подложки, т. е. **v**_{тр.м} (90°) < v_{тр.п} (90°). Тогда Se_{им} > Согласно рис. 11.6, а $tg \alpha = h_{\pi}/\delta_{\pi} = A_{\mu}; \ \delta_{\mu} = h_{\pi}/A_{\pi}; \ L_{\mu} = L_{M} + 2h_{\mu}/A_{\mu},$

где а — угол травления; h_{π} — глубина травления подложки; δ_п — приращение ширины окна в подложке за счет ее бокового травления; L_п-ширина окна в подложке после травления; L_мширина окна в маске.

Учитывая соотношения (11.4) можно оценить анизотропию травления, которая нужна для получения требуемого разрешения в материале подложки. Допустим, L_м=0,3 мкм. Тогда для =0,5 мкм необходимо, чтобы $A_n \ge 30$.

получения примерно такого же размера в подложке на глубине h_{π} ==

(11.4)

На рис. 11.6, б представлен случай, когда $Se_{nM} < \frac{A_n}{A_M}$,

характерно для органических масок фото-, электроно-, рентгено- и ионорезистов, для которых скорость бокового травления маски больше, чем для подложки. Для этого случая

$$\mathbf{ctg} \ \alpha = \frac{v_{\mathrm{rp,M}}(\beta)}{v_{\mathrm{rp,n}}(0^{\circ}) \sin \beta};$$

$$\mathbf{\delta}_{\mathbf{M}} = \mathbf{h}_{\mathrm{fl}} \frac{v_{\mathrm{rp,M}}(\beta)}{v_{\mathrm{rp,n}}(0^{\circ}) \sin (\beta)};$$

$$\mathbf{L}_{\mathbf{n}} = \mathbf{L}_{\mathbf{M}} + 2\mathbf{h}_{\mathrm{fl}} \frac{v_{\mathrm{rp,M}}(\beta)}{v_{\mathrm{rp,M}}(0^{\circ}) \sin \beta},$$



Рис. 11.5. Схема, иллюстрирующая механизм рассеяния ионов, эффекты реиспарения (а) и образования «канавок» (б):

I — маска; 2 — подложка; 3 — канавки; ф., ф.'-углы бомбардировки ионами скошенных поверхностей маски; ψ_i , $\psi_i' -$ углы между направлением полета иона, отраженного от скошенной поверхности маски, и этой поверхностью; В_i, β_i' — углы наклона маски ($\beta_i < \beta_i'$)

что

(11.5)

где δ_{M} — приращение ширины окна в подложке за счет бокового травления маски.

Селективность травления различных материалов достаточно хорошо изучена и обеспечивает возможность создания заданной микротопологии. Основные величины, характеризующие селективность травления, приведены в табл. 11.2.



Рис. 11.6. Профили маски и подложки при одновременном травлении:

I — маска; 2 — подложка; $a - Se_{nM} > A_n / A_M$; $6 - Se_{nM} < A_n / A_M$

Таблица 11.2. Характеристики селективности ИПТ пленок различных материалов

Материал пленки	Материал подложки	Скорость травления пленки 10-9 м/с	Селективность травления пленка — под- ложка	Характер травления
Si ₃ N ₄ Si ₃ N ₄ Поли — Si Поли — Si Термический	SiO ₂ Si SiO ₂ SiO ₂ Si	0,5 1,2 1,7 1,7 1,7 1,0	4:1 7:1 30:1 8:1 6:1	Изотропный Анизотропный Изотропный Анизотропный То же
5102 Фосфоро- силикатное	Si	2,2	13 : 1	»
Al Si ₃ N ₄	SiO ₂ Al	1,7 3,4	6:1	» Изотропный

Отрицательным явлением при травлении является также вторичный эффект напыления на боковые стенки маски. Опишем простую модель потока распыленного материала, осаждающегося на вертикальные стенки маски, при косинусоидальном распределении распыленных частиц и используя схему, показанную на рис. 11.7. Поток вещества в точке y

$$J_y = \int_0^d \frac{J_0 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{r} \, dx,$$

где J_0 — плотность потока частиц при $\varphi_1 = 0$. Для схемы рис. 11.7, *а*

$$J_y = J_0 \left[1 - \frac{y}{(d^2 + y^2)^{1/2}} \right], \tag{11.6}$$



Рис. 11.7. Схема определения потока распыляемого материала на вертикальные (а) и наклонные (б) стенки при травлении подложки нормально падающими ионами

для схемы рис. 11.7, б

$$J_y = J_0 \left[1 - \frac{y \sin \alpha + d \cos \alpha}{(d^2 + y^2)^{1/2}} \right].$$
(11.7)

Зная зависимость скорости травления от угла падения ионов, можно определить значение $\alpha = \alpha_c$ (заданную степень наклона стенок), при котором скорости травления и напыления наклонной плоскости равны между собой (точка пересечения кривых скоростей травления и напыления на рис. 11.8). Из рисунка видно, что для резиста с низкими стенками скорость роста пленки на вертикальной стенке ($\alpha = 90^\circ$) равна половине скорости травления поверхности. Резисты можно использовать в качестве масок при травлении как металлов Al, Cu, Au, так и полупроводников Si, GaAs. На рис. 11.9 приведена технологическая схема такого процесса.

При ИПТ свойства элементов РЭА изменяются в результате появления различных радиационных дефектов на поверхности полупроводника, оксида и границе их раздела. При больших энергиях частиц плазмы в пленке SiO₂ происходит захват ионов поверхностными слоями, возникают поверхностные состояния, фиксированные и подвижные заряды на границе раздела оксид — полупроводник и даже пробой диэлектрика. Поверхностные состояния возникают из-за создания на поверхности SiO₂ фотонов с энергией 8,8 эВ. Такие дефекты ликвидируются путем отжига при температуре 673 К. При такой же температуре ликвидируются дефекты, вызванные захватом ионов пленкой SiO₂. Концентрация захвачен-



Рис. 11.8. Скорости травления (кривая 1) и напыления (кривая 2), нормализованные к скорости травления при нормально падающем ионном потоке

Рис. 11.9. Технологическая схема ИПТ с фоторезистивной маской:

a — экспонирование; б — удаление фоторезиста; в — ионно-плазменное травление; e — готовая структура; I — фотошаблон; 2 — позитивный фоторезист; 3 — слой металлизации; 4 — подложка



ных ионов Ar^+ в пленке до отжига может достигать $2 \cdot 10^{22}$ м⁻³. Дефекты, обусловленные появлением подвижных зарядов, уничтожаются только при 1173 К.

Пробой диэлектрика происходит при облучении его поверхности положительными ионами плотностью мощности, превышающей 10¹⁸ Вт.м⁻². Такой дефект, как правило, не устраняется отжигом.

Описанные виды дефектов являются причиной изменения полупроводниковых свойств подзатворного оксида в МРЭУ на основе МДП-структур. Для сохранения качества необходимо экранировать оксидированную поверхность от облучения, например, с помощью металлизации или каким-либо другим способом.

§ 11.2. Принципы и основные характеристики плазмохимического травления

В ИПТ, рассмотренном в предыдущем параграфе, для травления используется ионно-плазменное распыление. Мишенью при этом служат обрабатываемые пластины. Однако такой метод травления малоэффективен, недостаточно селективен, требует больших энергий частиц, вследствие чего появляется опасность повреждения обрабатываемой структуры элементов МРЭУ.

Селективность травления является одним из важнейших факторов при формировании конфигураций элементов МРЭУ, так как травление не должно идти глубже требуемого слоя и затрагивать близлежащие слои. Чтобы повысить эффективность ИПТ, можно использовать энергию разряда для синтеза химически активных частиц (ХАЧ) в плазме, которые быстро и селективно травят дашную поверхность. Такие процессы называются *плазмохимическим травлением* (ПХТ). Поскольку вещества при плазмохимических методах травятся с высокими избирательностью и скоростью, эти методы более эффективны для технологии МРЭУ, чем простое ИПТ. В зависимости от значений давления, энергии и наличия реагентов характер процесса травления может варьироваться от чисто физического до чисто химического.

Рассмотрим ПХТ твердой поверхности материалов, применяемых в технологии МРЭУ. Поскольку теоретические аспекты ПХТ наиболее полно изучены применительно к кремниевым пластинам, изложение термодинамики, механизма и кинетики рассматриваемых процессов целесообразно базировать на данных, полученных для кремниевых пластин.

В общем случае взаимодействие ионизированного газа с поверхностью твердого тела можно записать в виде следующей реакции:

$$\Pi + \Gamma \xrightarrow{\text{Paspar}} \Pi^{*} + \Gamma^{*} \to (\Pi - \Gamma) \uparrow , \qquad (11.8)$$

где Π , Π — нейтральный и активированный атомы на поверхности твердой подложки; Γ , Γ — нейтральные и активированные в плазме атомные частицы газа-реагента; $(\Pi - \Gamma) \uparrow$ — летучее соединение веществ подложки и активного газа.

Для кремния и фтора реакция (11.8) запишется следующим образом:

$$2\operatorname{Si} + nF_2 \xrightarrow{\operatorname{Paspan}} 2\operatorname{Si}^* + 2n\operatorname{F}^* \to 2\operatorname{SiF}_n$$
(11.9)

при *n*≤4.

Реакция (11.9) протекает в несколько стадий. Сначала атомы фтора хемосорбируются на поверхности кремния с образованием прочной ковалентной связи, которая ослабляет связь атомов кремния с кристаллической решеткой. Атомы фтора индуцируют электроны атомов кремния. В результате индукционного эффекта смещаются электроны атомов кремния, расположенных в более глубоких приповерхностных слоях. Это приводит к ослаблению их связей с кристаллической решеткой. Атомы фтора легко превращают такие атомы в летучее соединение SiF₄. Запишем схемы реакций этих стадий:

$$\{-Si \equiv Si - F\} + F' \rightarrow \left[-\dot{S}i = Si \langle F \rangle\right]$$
(11.10)

$$\left[-\dot{S}i = Si \begin{pmatrix} F\\F \end{pmatrix} + F \rightarrow \left[-\dot{S}i - Si\\F \end{bmatrix} + F \right]$$
(11.11)

$$\begin{bmatrix} -\dot{S}_{i} - F_{i} \\ \downarrow \\ F \end{bmatrix} + F \rightarrow \begin{bmatrix} -\dot{S}_{i} &] + SiF_{4} \uparrow \qquad (11.12)$$

Согласно (11.10)—(11.12) образуются новые активные центры на поверхности кремния, которые, в свою очередь, вступают в реакцию с атомами фтора по схеме (11.8):

'\$i' + 4F'→SiF₄ †

(11.13)

Следует подчеркнуть, что в плазме в результате бомбардировки сорбированных частиц ее компонентами (ионами, электронами) от поверхности могут отрываться не только молекулы SiF₄, но и радикалы SiF, SiF₂, SiF₃. Такие активные газы, как F₂, Cl₂, Br₂, не следует использовать при травлении, так как они разрушают практически все конструкционные материалы в промышленных установках. Поэтому на практике применяются неагрессивные рабочие среды, содержащие галогены (CF₄, CCl₄ и др.), которые под действием плазмы диссоциируют с образованием в зоне плазмы активных частиц F⁻, Cl⁻ и т. п. Под действием плазмы могут протекать и более сложные реакции (табл. 11.3). Здесь будут рассмотрены основные из них, связанные с возбуждением и диссоциацией.

Процессами, определяющими механизм и кинетику травления, являются *диссоциация* и *активация* галоген-содержащих газов. Рассмотрим их на примере диссоциации CF₄. Реакции диссоциации молекул CF₄ в низкотемпературной плазме имеют вид:

$$\mathbb{C}F_4 + e \to \mathbb{C}F_3^{'} + F^{'} + e \tag{11.14}$$

$$CF_4 + e \rightarrow CF_3^+ + F^+ + 2e|$$
 (11.15)

$$CF_4 + e \rightarrow CF_3 + F^- \tag{11.16}$$

Экспериментальные данные показывают, что преобладающей является реакция (11.14).

Для реализации эффективного ПХТ твердой поверхности необходимо осуществить диссоциацию рабочего газа, которая определяет скорость генерации v_{ген} ХАЧ в плазме разряда:

$$\boldsymbol{v}_{\text{res}} = n_{e} n_{\mu} \left(2/m_{e} \right)^{1/2} \int_{E_{\text{II},e}}^{\infty} S(E_{e}) f(E_{e}) E_{e}^{1/2} dE_{e}, \qquad (11.17)$$

Вид плазменного воздействия	Тип реакции	Схема реакции
Электронный удар	Возбуждение Диссоциация Ионизация Диссоциативная ионизация	$AB + e \rightarrow AB^* + e$ $AB + e \rightarrow AB^* \rightarrow A + B + e$ $AB + e \rightarrow AB^+ + 2e$ $AB + e \rightarrow A^+ + B + 2e$
Неупругие столкнове- ния между тяжелыми частицами	Ионизация Ион-атомная рекомбинация Ион-ионная рекомбинация Электрон-ионная рекомбинация Атомная рекомбинация Атомный обмен Атомное дополнение	$M + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e$ $A^- + A \rightarrow A_2 + e$ $M^- + A_2^+ \rightarrow A_2 + M$ $e + A_2^+ \rightarrow 2A$ $2A + M \rightarrow A_2 + M$ $A + BC \rightarrow AB + C$ $A + BC + M \rightarrow ABC + M$
Гетерогенные реакции	Атомная рекомбинация Стабилизация частиц Распыление	$[S_{n} - A] + A \rightarrow S_{n} + A_{2}$ $S_{n} + A^{*} \rightarrow S_{n} + A$ $[S_{n} - A] + M^{*} \rightarrow S_{n} \uparrow + A + M$
Излучение плаз- мы (hv)	Диссоциация Ионизация Возбуждение	$ \begin{array}{c} AB + h\nu \rightarrow A + B \\ AB + h\nu \rightarrow A^{+} + B^{-} \\ AB + h\nu \rightarrow AB^{*} \end{array} $

Таблица 11.3. Типы реакций, протекающих в плазме

Примечание. А, В, С — атомы вещества; М — молекула (радикал); е — электрон; А*, М*, АВ* — возбужденные атом, молекула и соединение АВ; А+, В+, М+ и А-, В-, М- — положительные и отрицательные ионы; S_п — площадь поверхности твердого тела; hv — квант излучения.

где n_e , $n_{\rm M}$ — концентрация электронов и молекул газа, из которых образуются энергетические и химически активные частицы; m_e — масса электрона; E_e — энергия электронов; $S(E_e)$ — сечение взаимодействия электронов и молекул; $f(E_e)$ — функция распределения электронов по энергиям; $E_{\rm п. e}$ — пороговая энергия процесса образования энергетических и химически активных частиц.

Из (11.17) следует, что скорость v_{ren} можно аналитически рассчитать при известных функции распределения электронов $f(E_e)$ и сечении взаимодействия $S(E_e)$. Вид функции распределения находится из кинетического уравнения Больцмана на основании законов взаимодействия частиц. К сожалению, пока нет аналитических выражений для всех функций возбуждения и ионизации. Поэтому уравнение (11.17) можно решить только для некоторых типов разрядов в одноатомных и двухатомных газах. В остальных случаях используют приближенные выражения.

Рассмотрим два основных вида распределения электронов. Первый — распределение по энергиям (распределение Дрюйвестейна), возникающее вследствие потери энергии электронов за счет упругих столкновений при длине пробега λ_e , не зависящей от энергии:

$$f_{\rm II}(E_e) = 1,04 \, (\bar{E}_e)^{-3/2} \exp\left[-0.55 \, (E_e/\bar{E}_e)^2\right] E_e^{1/2},\tag{11.18}$$

где $\bar{E}_e = 0.5 \ m_e v_e^2$ — средняя энергия электронов.

Второй случай — *распределение Максвелла*, учитывающее взаимодействие между электронами, а именно их взаимное отталкивание, приводящее к изменению энергии:

$$f_{\mathcal{M}}(E_{e}) = \left(\frac{27}{2\pi}\right)^{1/2} (\bar{E}_{e})^{-3/2} \exp\left(-1, 5E_{e}/\bar{E}_{e}\right) E_{e}^{1/2}.$$
(11.19)

Для максвелловского распределения вводится понятие электронной температуры $T_e = 2E_e/(3k)$. Тогда выражение (11.19) можно переписать в виде

$$f_M(E_e) = (2/\pi^{1/2}) (kT_e)^{-3/2} \exp\left[-E_e/(kT_e)\right] E_e^{1/2}.$$
 (11.20)

При равной средней энергии электронов для максвелловского распределения в плазме содержится значительно больше быстрых электронов, чем для распределения Дрюйвестейна. Перенос электронов (диффузия и дрейф) зависит от средней энергии, а ионизация и возбуждение атомов — от числа электронов с высокой энергией на «хвосте» распределения.

Максвелловское распределение наиболее точно характеризует распределение электронов в плазме молекулярных газов, поскольку в этих газах уровни возбуждения изменяются от потенциала основного состояния до потенциала ионизации. Потери энергии для неупругих столкновений происходят при относительно низких ее значениях. В инертных газах уровни возбуждения ближе к потенциалу ионизации. Таким образом, при малых E/p важны только потери, обусловленные упругими столкновениями. Средняя энергия электронов \bar{E}_e в инертных газах намного выше, чем в молекулярных газах при одинаковом значении E/p. В этом случае можно применить распределение Дрюйвестейна.

Энергия E_e является характеристикой функции распределения электронов по энергиям, она определяется отношением E/p. Значение E/p контролировать значительно проще, чем находить E_e . Следовательно, отношение E/p — важный параметр, позволяющий оценить скорость генерации энергетических и химически активных частиц в газоразрядной плазме. Другими параметрами, необходимыми для вычисления скорости генерации энергетических и химически активных частиц, являются сечения ионизации и диссоциации. Для наиболее часто используемых при травлении газов (четырехфтористого углерода и аргона) значения сечений диссоциации S_{π} и ионизации S_{μ} приведены в табл. 11.4.

	Селение писсолиании	Сечение ионизации S _и , 10-20 м ^е для			
Средняя энергия электронов E_e , 1,6·10-19 Дж	S _д для СГ ₄ , 10-20 м ²	CF4	Ar		
12,5 14,3 16,3 20 70 90 300 600	$\begin{matrix} 0 \\ 0,08 \\ 0,23 \\ 0,74 \\ 5,25 \\ 5,5 \\ 4,70 \\ 3,26 \end{matrix}$	0 0 3,66 	$ \begin{array}{c} 0\\ 0\\ 0,05\\ 0,63\\ 2,77\\ 1,98\\ 1,3 \end{array} $		

Та	блица	11.4.	Значе	ния се	чений	диссоциации	И	ионизации
для	четырех	фтори	стого	углер	ода и	аргона		

Подставив в (11.17) функцию распределения Максвелла из (11.20) и сечение диссоциации молекул CF₄ из табл. 11.4, получим выражение для скорости генерации ХАЧ CF₃ и F^{*}:

 $\boldsymbol{v}_{\text{rek}} = n_{\boldsymbol{e}} n_{M} \exp\left(-1.45 \cdot 10^{3} / T_{\boldsymbol{e}}\right) \left[7.74 \cdot 10^{-17} T_{\boldsymbol{e}}^{1/2} + 1.03 \cdot 10^{-2} T_{\boldsymbol{e}}^{3/2}\right].$ (11.21)

Одновременно с реакциями диссоциации CF₄ в плазме происходят *рекомбинация* радикалов CF₃ и атомов F, среди которых можно выделить гетерогенные:

 $\mathbf{C}\mathbf{F}_{3}^{*} + \mathbf{F}^{*} + \mathbf{S}_{n} \rightarrow \mathbf{C}\mathbf{F}_{4}^{*} + \mathbf{S}_{n}$ (11.22)

$$\mathbf{F}^{*} + \mathbf{F}^{*} + S_{\mathfrak{n}} \rightarrow \mathbf{F}_{2}^{*} + S_{\mathfrak{n}}$$
(11.23)

$$CF_{3} + CF_{3} + S_{n} \rightarrow C_{2}F_{6}^{*} + S_{n}$$
 (11.24)

и гомогенные:

$$\mathbf{CF}_{3}^{*} + \mathbf{F}^{*} + M \rightarrow \mathbf{CF}_{4}^{*} + M \tag{11.25}$$

$$\mathbf{F}' + \mathbf{F}' + M \rightarrow \mathbf{F}_2^* + M \tag{11.26}$$

$$CF_3^{\cdot} + CF_3^{\cdot} + M \to C_2F_6^* + M$$
 (11.27)

где *М* — частица (обычно молекула CF₄).

В плазме CF₄ без добавок кислорода количество образующегося C₂F₆ очень мало, поэтому реакциями (11.24) и (11.27) можно пренебречь. Реакциями (11.23) и (11.26) также можно пренебречь по сравнению с реакциями (11.22) и (11.25), так как время жизни возбужденной молекулы F_{2}^{*} до стабилизации ее при ударе третьей частицей на 3—5 порядков меньше времени жизни возбужденной молекулы CF₄*. Вероятность реакции (11.22) возрастает с понижением, а реакции (11.25) — с повышением давления.

Реакция (11.25) протекает в три стадии:

$$CF_{3}^{*} + F \xrightarrow{K_{1}} CF_{4}^{*}$$

$$CF_{4}^{*} + M \xrightarrow{K_{3}} CF_{4} + M$$

$$CF_{4}^{*} \xrightarrow{K_{3}} CF_{3}^{*} + F^{*}$$

$$W = W = W$$

$$(11.28)$$

где K₁, K₂, K₃ — константы скоростей химических реакций.

На первой стадии из-за перераспределения энергии взаимодействия по связям образуется короткоживущая частица СF₄*. На второй стадии избыточное количество энергии передается третьей частице *M* с образованием стабильной молекулы CF₄. На третьей стадии происходит распад CF₄* в случае, когда она не сталкнвается с третьей частицей. Скорость реакции образования стабильных молекул CF₄ описывается уравнением

$$\frac{d [CF_4]}{dt} = K_2 [CF_4^*] [M].$$
(11.29)

В течение некоторого времени концентрация промежуточного продукта CF₄* остается постоянной, поэтому

$$\frac{d\left[CF_{4}^{*}\right]}{dt} = K_{1}\left[CF_{3}^{*}\right]\left[F^{*}\right] - K_{2}\left[CF_{4}^{*}\right]\left[M\right] - K_{3}\left[CF_{4}^{*}\right] = 0.$$
(11.30)

Отсюда

$$\left[CF_{4}^{*} \right] = K_{1} \left[CF_{3}^{*} \right] [F^{*}] / (K_{2}^{\prime}[M] + K_{3}).$$
(11.31)

Подставив выражение (11.31) в (11.29), найдем

$$\frac{d [CF_4]}{dt} = \frac{K_1 K_2 [CF_3] [F'] [M]}{K_2 [M] + K_3}.$$
(11.32)

Величина $1/K_3$ представляет собой среднюю продолжительность жизни нестабильной частицы СГ₄*, которая велика по сравнению со временем $1/K_2$ между ее соударениями с частицами M. Поэтому значением K_3 в знаменателе (11.32) можно пренебречь. Тогда

$$\frac{d\left[\mathrm{CF}_{4}\right]}{dt} = \mathcal{K}_{1}\left[\mathrm{CF}_{3}^{*}\right]\left[\mathrm{F}^{*}\right]. \tag{11.33}$$

Таким образом, реакция (11.25) хотя и протекает при одновременном взаимодействии трех частиц, но описывается биомолекулярным законом. Скорость гомогенной рекомбинации свободных атомов F и радикалов CF³

$$\boldsymbol{v}_{\rm row} = d^2 \left[8\pi R T_{\rm XAV} \left(\frac{1}{M_{\rm CF_3}} + \frac{1}{M_{\rm F}} \right) \right]^{1/2} n_{\rm CF_3} n_{\rm F}, \qquad (11.34)$$

где $d=0.5(d_{\rm CF_3}+d_{\rm F}); d_{\rm CF_3}, d_{\rm F}$ — диаметры радикалов CF₃['] и атомов F; R=8,314 Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; $T_{\rm XA4}$ — температура атомов F и радикалов CF₃['], которая в первом приближении равна температуре молекул CF₄; $M_{\rm CF_3}, M_{\rm F}$ и $n_{\rm CF_3}, n_{\rm F}$ — относительные молекулярные массы и равновесные концентрации радикалов CF₃[']и атомов F.

Поскольку $d_{\rm F} = 1, 4 \cdot 10^{-10}$ м, $d_{\rm CF_s} = 2,8 \cdot 10^{-10}$ м, $d = 2,12 \cdot 10^{-10}$ м, в выраженнии (11.34) неизвестными останутся только концентрацин $n_{\rm F}$ и $n_{\rm CF_s}$ радикалов F^{*} и CF_в. Если начальная концентрация молекул газа CF₄ в плазмохимическом реакторе $n_{\rm M}$, а концентрация молекул газа CF₄ в плазме разряда $n_{\rm MII}$, то

$$n_{\rm XAY} = n_{\rm F} = n_{\rm CF_0} = n_{\rm M} - n_{\rm MII},$$
 (11.35)

где *п* _{хач} — концентрация ХАЧ в плазме.

Подставив выражение (11.35) в (11.34) и проведя вычисления, получим следующее выражение для скорости гомогенной рекомбинации радикалов CF₃ и атомов F в плазме разряда:

$$\boldsymbol{v}_{\text{rom}} = 1,69 \cdot 10^{-19} T_{\text{XAV}}^{1/2} (n_{\text{M}} - n_{\text{MII}})^2.$$
(11.36)

Процессы диссоциации молекул CF₄ и рекомбинации атомов F с радикалами CF₃ в плазме разряда со временем приходят в равновесие, поэтому можно приравнять выражение (11.21) и (11.36) и после преобразования получить уравнение

$$\boldsymbol{n}_{M\Pi}^2 - 2n_M \left(n_{M\Pi} + B \right) + n_M^2 = 0, \qquad (11.37)$$

где

$$\boldsymbol{B} = \left(n_{e}/T_{XAY}^{1/2}\right) \left(220T_{e}^{1/2} + 3,05 \cdot 10^{-3}T_{e}^{3/2}\right) \exp\left(-1,45 \cdot 10^{5}/T_{e}\right). \tag{11.38}$$

Решив уравнение (11.37) с учетом (11.35), найдем

$$n_{\rm XAY} = V B (2n_{\rm M} + B) - B.$$
 (11.39)

Определив температуру и концентрацию электронов в плазме разряда, а также температуру газа в реакторе, можно по формулам (11.38) и (11.39) вычислить стационарные концентрации молекул CF₄, атомов F и радикалов CF₃ в плазме разряда. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Приведенная методика расчета стационарной концентрации ХАЧ в плазменной зоне реактора отвечает условию, при котором скорость гибели ХАЧ определяется гомогенной объемной рекомбинацией. Однако причиной гибели ХАЧ может являться и их гетерогенная рекомбинация на стенках реактора. Этот процесс состоит из двух стадий: диффузии ХАЧ к стенкам реактора и захвата ХАЧ стенками. Наиболее медленная из этих стадий определяет скорость гетерогенной рекомбинации. Если лимитирующей стадией является



Рис. 11.10. Состав плазмы после плазмохимической диссоциации рабочих газов (CF₄, CF₄+20% O₂; CF₄+40% O₂) при давлении 66 Па

диффузия, то гетерогенная рекомбинация называется диффузионной и ее скорость характеризуется скоростью диффузии ХАЧ к стенкам реактора, а если взаимодействие ХАЧ с твердой поверхностью, то гетерогенная рекомбинация называется кинетической.

Кинетическая гетерогенная рекомбинация реализуется, когда вероятность взаимодействия ХАЧ с поверхностью при их соударении меньше 10⁻³. В этом случае происходит более тысячи соударений атома или радика-

ла с поверхностью, прежде чем наступает их гибель. Поэтому можно с достаточной степенью точности считать, что концентрация ХАЧ в плазменной зоне реактора стационарна и не зависит от временн. Число ХАЧ, ударяющихся о стенку реактора площадью S_n в единицу времени,

$$N_{\rm p} = n_{\rm XAY} [kT_{\rm XAY}/(2\pi m_{\rm XAY})]^{1/2} S_{\rm u}, \qquad (11.40)$$

где *k* — постоянная Больцмана; *m*_{XAЧ} — масса ХАЧ.

Скорость v_{ret} гибели ХАЧ в единице объема плазменной зоны реактора определяется произведением числа ХАЧ, ударяющихся о его стенку, на вероятность P их взаимодействия со стенкой, деленному на объем $V_{n.3}$ плазменной зоны:

$$\boldsymbol{v}_{rer} = P n_{XAY} \left(\frac{kT_{XAY}}{2\pi m_{XAY}} \right)^{1/2} \frac{S_{u}}{V_{u,s}} \,. \tag{11.41}$$

В стационарном состоянии скорость генерации ХАЧ в единице объема плазменной зоны равна скорости их гибели за счет гетерогенной рекомбинации, поэтому

$$\boldsymbol{n}_{\rm XAY} = \frac{v_{\rm reff}}{P} \left(\frac{kT_{\rm XAY}}{2\pi m_{\rm XAY}} \right)^{-1/2} \frac{V_{\rm n.3}}{S_{\rm u}} \,. \tag{11.42}$$

Подставив в выражение (11.42) значение $v_{\text{ген}}$ из (11.21), можно найти стационарную концентрацию ХАЧ, которая будет обратно

пропорциональна вероятности взаимодействия ХАЧ с материалом стенок реактора и площади поверхности.

При диффузионой гетерогенной рекомбинации скорость гибели ХАЧ на стенках реактора велика, и вероятность взаимодействия *Р* близка к единице. В этом случае стационарная концентрация ХАЧ в плазменной зоне определяется из решения уравнения непрерывности.

Отношение стационарной концентрации ХАЧ в плазменной зоне к исходной концентрации молекул рабочего газа характеризует степень плазмохимической диссоциации: α_{лис} = n_{XAЧ} /n_м.

Степень плазмохимической диссоциации или степень превращения молекул рабочего газа в ХАЧ в плазменной зоне реактора зависит от времени $\tau_{n\pi}$ нахождения молекул газа в плазменной зоне, энергии \bar{E}_e и концентрации n_e электронов в плазме, вида и состава рабочего газа, материала стенок реактора. Она может иметь значение от долей до десятков процентов (рис. 11.10).

§ 11.3. Кинетика процессов плазмохимического травления

В неизотермической низкотемпературной газоразрядной плазме концентрация ХАЧ (атомов, радикалов) определяется не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием плазмы, возникающим в результате генера-

никающим в результате генерации и рекомбинации частиц. Для вывода уравнения, описывающего изменения концентрации ХАЧ в элементе объема плазмы трубчатого реактора, можно воспользоваться закономерностями, приведенными для потоков в гл. 2.

Будем считать, что в зоне плазмы (рис. 11.11) существуют положительный градиент ХАЧ $dn_{XAY}/dx > 0$ и газовый поток, вызванный перепадом давлений



Рис. 11.11. Направление потоков в зоне плазмы

 $p_1 > p_2$ на входе и выходе реактора, перемещающийся со скоростью v_r . В соответствии с рис. 11.11 изменение числа ХАЧ в слое dx за время $d\tau$ составит

$$(n_{XAY}[x, (\tau + d\tau)] - n_{XAY}(x, \tau)) dx = -\frac{\partial n_{XAY}}{\partial \tau} d\tau dx, \qquad (11.43)$$

где $n_{XAY}(x, \tau)$, $n_{XAY}[x, (\tau+d\tau)]$ — концентрация ХАЧ в слое в моменты времени τ и $\tau+d\tau$.

Изменение числа ХАЧ в слое вызывается происходящими в нем процессами генерации и рекомбинации, диффузии (из-за градиента концентрации) и течения газа (из-за градиента давления). Примем скорость генерации ХАЧ в единице объема плазменной зоны равной $v_{\text{ген}}$, а скорость их рекомбинации — v_p . Тогда за время $d\tau$ в слое объем dx создается $v_{\text{ген}}d\tau dx$, а убывает $v_p d\tau dx$ ХАЧ. Наличие градиента концентрации и газового потока, перемещающегося со скоростью v_r , приводит к тому, что поток ХАЧ J_{XAY} (x), входящий в слой dx, не равен потоку ХАЧ J_{XAY} (x+dx), выходяшему из слоя. Изменение числа ХАЧ в слое за время $d\tau$, вызванное этим различием, составляет

$$[J_{XAY}(x) - J_{XAY}(x+dx)] d\tau = -(\partial J_{XAY}/\partial x) dx d\tau.$$
(11.44)

Полное изменение числа ХАЧ в слое dx за время $d\tau$

$$(\partial n_{\rm XAY}/\partial \tau) \, d\tau dx = \left[(-\partial J_{\rm XAY}/\partial x) + v_{\rm reff} + v_{\rm p} \right] dx d\tau. \tag{11.45}$$

Сократив правую и левую части выражения (11.45) на $d\tau dx$, получим уравнение непрерывности для ХАЧ в плазме:

$$\sigma n_{\rm XAV}/\sigma \tau = (-\sigma J_{\rm XAV}/\sigma x) + v_{\rm res} + v_{\rm p}.$$
(11.46)

Преобразуем выражение (11.46). Поток J_{XAY} удобно выразить в виде двух составляющих потоков: газового $J_r = v_r n_{XAY}$ и диффузионного $J_{\mu} = -D_{XAY} dn_{XAY} / dx$ (D_{XAY} - коэффициент диффузии XAY). Тогда полный поток XAY $J_{XAY} = -D_{XAY} (dn_{XAY} / dx) + v_r n_{XAY}$. (11.47)

$$\Pi_{\text{OICT3PHP}} = \text{PUP}_{\text{OICT3PHP}} = \text{PUP}_{\text{OICT3PHP}} = (11.47) \times (11.46) \times (11.47)$$

Подставив выражение (11.47) в (11.46), найдем $\partial n_{XAY}/\partial \tau = D_{XAY} (\partial^2 n_{XAY}/\partial x^2) - v_r (\partial n_{XAY}/\partial x) + v_{res} + v_p.$ (11.48)

Если $\partial n_{XAY} / \partial \tau = 0$, то уравнение непрерывности (11.48) примет вид

$$D_{XAY}(\partial^2 n_{XAY}/\partial x^2) - v_r(\partial n_{XAY}/\partial x) + v_{reH} + v_p = 0.$$
(11.49)

Для трехмерного случая и случая, когда газовый поток является функцией координат, соотношение (11.48) можно записать так:

$$\partial n_{XAY} / \partial \tau = D_{XAY} \Delta n_{XAY} - \text{grad} (n_{XAY} v_r) + v_{reH} + v_p, \qquad (11.50)$$

где
$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
 — оператор Лапласа; grad = $\frac{\partial}{\partial x}$ i +

 $+\frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j}+\frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}$ (i, j, k — единичные векторы вдоль осей координат).

Отметим, что в уравнениях (11.48)—(11.50) под скоростью $v_{\mathbf{p}}$ подразумевается суммарная скорость рекомбинации ХАЧ в единице объема плазменной зоны реактора вследствие гомогенной и гетерогенной (на стенках и электродах реактора) рекомбинаций и реакции травления рабочего материала, т. е.

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}} = \boldsymbol{v}_{\mathrm{p.rom}} + \boldsymbol{v}_{\mathrm{p.rer}} + \boldsymbol{v}_{\mathrm{rp}}, \tag{11.51}$$

.
где $v_{p. rom}$, $v_{p. ret}$, $v_{\tau p}$ — скорости рекомбинации ХАЧ в единице объема плазменной зоны реактора за счет гомогенной и гетерогенной рекомбинаций, а также травления рабочего материала.

Решение уравнения непрерывности с учетом значений этих скоростей позволяет определить стационарную, концентрацию ХАЧ в элементе объема реактора.

Процессы ПХТ материалов являются гетерогенными и многостадийными. В их механизме можно выделить те же стадии, что и в любом физико-химическом процессе: миграция молекул рабочего газа в зону плазмы газового разряда; превращение их в плазме в энергетические и химически активные частицы; движение энергетических и химически активных частиц к поверхности обрабатываемого материала; взаимодействие их с обрабатываемой поверхностью; отвод продуктов взаимодействия от поверхности.

Скорость гетерогенных многостадийных процессов зависит от скорости лимитирующей (наиболее медленной) стадии. Следовательно, для нахождения закономерностей ПХТ материалов нужно выявить лимитирующую стадию и определить, какие параметры влияют на ее скорость. Поэтому необходимо проанализировать каждую из перечисленных стадий.

Движение молекул рабочего газа в зону плазмы характеризуется скоростью потока (расхода газа) и зависит от конструкции реактора, обеспечивающей максимальную эффективность использования газа. Для оценки влияния потока рабочего газа на скорость травления удобно ввести коэффициент использования рабочего газа Кисп, равный отношению скорости удаления атомов материала с поверхности к скорости потока молекул рабочего газа на эту поверхность:

$$\mathcal{K}_{\text{Hcn}} = \rho \, \frac{N_{\text{A}}}{M} \left(v_{\text{Tp}} \, \frac{S_{\text{H}}}{J_{\text{F}}} \right), \tag{11.52}$$

где ρ — плотность травящегося материала; $N_{\rm A}$ — число Авогадро; M — относительная молярная (атомная) масса материала.

Обычно $J_r = 1 \div 100 \text{ см}^3$ /мин в зависимости от вида разряда и конструкции реактора.

Если поток травящегося вещества с поверхности равен 1 см³/мин (что эквивалентно 2,69 · 10¹⁹ мол/мин), то для кремния

$$K_{\rm HCII} = 1, 11 \cdot 10^{-2} v_{\rm rp} S_{\rm fl} / J_{\rm r}, \qquad (11.53)$$

а для диоксида кремния

$$K_{\rm ucn} = 5,93 \cdot 10^{-3} v_{\rm rp} S_{\rm u} / J_{\rm r}.$$

На рис. 11.12 приведены зависимости скорости травления материалов от расхода рабочего газа. При травлении материалов с использованием ХАЧ следует выбирать оптимальное значение рас-

(11.54)

хода рабочего газа, чтобы, с одной стороны, не ограничивать скорость травления материалов недостатком ХАЧ, а с другой — не откачивать непрореагировавшие ХАЧ. Рекомендуется такой расход газа, при котором $K_{\rm исn} > 20\%$. При $J_{\rm r} = {\rm const}$ и $K_{\rm иcn} > 60\%$ в реак-



Рис. 11.12. Зависимость скорости травления материалов химически активными частицами от расхода рабочего газа при воздействии различных факторов:

1 — при полном испаренин ХАЧ; 2 — при откачке ХАЧ; 3 — при недостатке ХАЧ; 4 — результирующая скорость травления; 5 — предельное значение скорости травления торе из-за диссоциации молекул рабочего газа и образования летучих продуктов реакции травления может увеличиваться давление и изменяться состав рабочего газа. Это приводит к снижению скорости и селективности травления материала.

Скорость химической реакции ХАЧ на поверхности зависит от концентрации ХАЧ. Для реакций первого порядка

$$\boldsymbol{v} = \mathcal{K} \boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}^{\mathrm{T}},\tag{11.55}$$

где *К* — константа скорости химической реакции; $n_{XAY}^{"}$ — концентрация ХАЧ на поверхности травления.

В стационарном состоянии скорость реакции ХАЧ на поверхности обрабатываемого материала должна быть равна числу ХАЧ, доставляемых к поверхности в единицу времени в результате молекулярной или конвективной диффузии. Диффузионный поток ХАЧ

(11.56)

к поверхности

$$J_{\mathbf{A}} = (D_{\mathbf{X}\mathbf{A}\mathbf{Y}}/\mathbf{\hat{b}}_{\text{it.c}}) \left(n_{\mathbf{X}\mathbf{A}\mathbf{Y}} - n_{\mathbf{X}\mathbf{A}\mathbf{Y}}^{\text{T}} \right),$$

где $\delta_{n.c}$ — толщина пограничного слоя, в котором происходит резкое изменение концентрации ХАЧ.

Приравняв (11.55) и (11.56), с учетом $D_{XAY}/\delta_{n.c} = \beta$ (β — коэффициент массоотдачи) найдем

$$\boldsymbol{\beta}\left(\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}-\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}^{\mathrm{u}}\right)=\boldsymbol{K}\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}^{\mathrm{u}}.$$
(11.57)

Вычислив из выражения (11.57) концентрацию n^{π}_{XAY} и подставляя ее в (11.55), получим

$$\boldsymbol{v} = (n_{\mathrm{XAY}} \kappa \beta) / (\kappa + \beta). \tag{11.58}$$

В этом случае скорость реакции описывается уравнением реакции первого порядка по концентрации ХАЧ:

$$\boldsymbol{v} = \mathcal{K}' \boldsymbol{n}_{\boldsymbol{X} \mathbf{A}' \mathbf{I}},\tag{11.59}$$

где

$$K' = (K\beta)/(K + \beta) \tag{11.60}$$

- приведенная константа скорости химической реакции.

Формула (11.60) примет наглядный вид, если вместо константы скорости реакции и коэффициента массоотдачи рассматривать их обратные величины:

 $1/K' = 1/K + 1/3. \tag{11.61}$

Обратные величины константы скорости реакции и коэффициента массоотдачи называются кинетическим и диффузионным сопротивлениями.

Заметим, что при $K \gg \beta$ (диффузионное сопротивление больше кинетического) из выражения (11.60) следует, что $K' = \beta$, а из соотношения (11.57), что $n^{n}_{XAY} \ll n_{XAY}$. В этом случае скорость суммарного процесса определяется скоростью диффузии ХАЧ к поверхности обрабатываемого материала (диффузионная область). Очевидно, что в диффузионной области наблюдаемая кинетика реакции отличается от истинной кинетики реакции на поверхности. Реакции, протекающие в этой области, имеют первый порядок по концентрации ХАЧ при постоянном давлении:

$$\boldsymbol{v} = \beta n_{XAY} = n_{XAY} D_{XAY} / \delta_{u.c} = n_{XAY} D_{XAY} N u^m / l_p, \qquad (11.62)$$

где Nu — критерий Нуссельта; *m* — эмпирический коэффициент; l_p — характерный размер реактора.

Скорость реакции в диффузионной области так же, как коэффициент диффузии, зависит от температуры и так же, как критерий Нуссельта, — от скорости газового потока (т. е. пропорциональна скорости газового потока в степени 0,4—0,5) и не зависит от особенностей механизма реакции. Скорости самых различных реакций в диффузионной области различаются только коэффициентами диффузии ХАЧ. Диффузионная область реализуется при высоких температурах и давлениях и малых скоростях газового потока.

При травлении материалов ХАЧ уменьшение скорости травления материала с увеличением обрабатываемой площади (числа образцов) указывает на то, что процесс протекает в диффузионной области (загрузочный эффект или эффект истока).

Если $\beta \gg K$, скорость реакции совпадает со скоростью реакции на поверхности, а концентрация ХАЧ у поверхности — с концентрацией ХАЧ в объеме (n^{π} хач = n хач). Скорость реакции (11.55) зависит от температуры (по закону Аррениуса) и почти не зависит от скорости газового потока. Она пропорциональна площади обрабатываемой поверхности. Область, в которой реализуется истинная кинетика реакции, называется кинетической.

Следует отметить, что в диффузионной области скорость и равномерность травления материалов определяются концентрацией ХАЧ и ее распределением у поверхности обрабатываемого материала. Они мало зависят от уровня и распределения температуры и концентрации активных центров на поверхности материала. В кинетической же области скорость и равномерность травления в основном характеризуются уровнем и распределением температуры и концентрации активных центров на поверхности материала.

Между диффузионной и кинетической областями находится переходная область, в которой скорость реакции первого порядка определяется выражением (11.58).

Формулы (11.55), (11.58) и (11.62) имеют простое молекулярно-кинетическое объяснение. Если концентрация ХАЧ у поверхности обрабатываемого материала $n^{n}_{XA^{u}}$, то поток ХАЧ на поверхность

$$J_{XAY}^{"} = \frac{1}{4} n_{XAY}^{"} \bar{v}, \qquad (11.63)$$

где $\bar{v} = [8kT_{XAY} / (\pi m_{XAY})]$ — средняя скорость теплового движения XAY.

Если вероятность взаимодействия ХАЧ с поверхностью материала *P*, то скорость химической реакции

$$v = \frac{1}{4} P n_{\rm XAY}^{\pi} \bar{v}. \tag{11.64}$$

В результате реакции ХАЧ с поверхностью пластин концентрация ХАЧ в поверхностном слое толщиной $\delta_{n.c}$ уменьшается от $n_{XA\Psi}$ в объеме до $n^{n}_{XA\Psi}$ у поверхности, т. е. создается диффузионный поток ХАЧ из объема к поверхности в соответствии с (11.56). Приравняв выражения (11.64) и (11.56), найдем

$$\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}^{\mathrm{T}} = \frac{\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}}}{\frac{\delta_{\mathrm{uc}} P \bar{\boldsymbol{v}}}{4 D_{\mathrm{XAY}}} + 1} \cdot (11.65)$$

Подставив (11.65) в (11.64) при $D_{XAY} = \frac{1}{3} \lambda_{XAY} \overline{v}$ ($\lambda_{XAY} -$ длина свободного пробега частиц в реакторе), после несложных преобразований получим

$$\upsilon = \frac{\upsilon n_{\rm XAV}}{4\left(\frac{3\delta_{\rm fr.c}}{4\lambda_{\rm XAV}} + \frac{1}{P}\right)} , \qquad (11.66)$$

т. е. скорость химической реакции ХАЧ с поверхностью пластин равна свободному потоку ХАЧ $\left(\frac{1}{4}\overline{v}n_{XAY}\right)$, деленному на сумму диффузионного ($3\delta_{n.c}/4\lambda_{XAY}$) и кинетического (1/P) сопротивлений. Формула (11.66) является молекулярно-кинетическим аналогом формулы (11.58). В диффузионной области, когда $\frac{3\delta_{u.c}}{4\lambda_{XAY}} \gg \frac{1}{P}$, выражение (11.66) совпадает с выражением (11.62), а в кинетиче-

ской области, когда
$$\frac{1}{P} \gg \frac{3\delta_{n.c}}{4\lambda_{XAY}}$$
,

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{4} P \bar{v} n_{XAY} = 0, 4P \left(\frac{kT_{XAY}}{m_{XAY}} \right)^{1/2} n_{XAY}.$$
(11.67)

Подчеркнем, что химическая стадия взаимодействия ХАЧ с активными центрами пластины (материала) состоит из трех подстадий: хемосорбции ХАЧ на активных центрах, химической реакции и десорбции образующихся продуктов реакции. Поэтому любая из этих подстадий может быть лимитирующей для травления, протекающего в кинетической области.

Ускорение процессов десорбции, например, электронным или ионным облучением повышает скорость травления материала. Для десорбции продуктов реакции при условии, что с продуктом реакции удаляется один атом травящего материала, скорость травления

$$\boldsymbol{v}_{r\rho} = (\boldsymbol{v}_{\text{sec}} M) / (\rho N_{\mathbf{A}}), \qquad (11.68)$$

где $v_{\text{дес}}$ — скорость десорбции продуктов реакции с единицы поверхности.

Адсорбция ХАЧ и десорбция продуктов реакции влияют на энергию активации химической реакции на поверхности. Поэтому энергия активации химической реакции, определяемая по зависимости скорости травления от температуры, является не истинной, а кажущейся. Если материал пластины травится ХАЧ одного вида, слабо адсорбирующимися на его поверхности, и продукты травления не тормозят процесс травления, то связь между истинной $E_{\rm a}$ и кажущейся Еак энергиями активации определяется соотношением $E_{a.\kappa} = E_a - \Delta H_{aAc}$, (11.69)

где
$$\Delta H_{acc}$$
 — теплота адсорбции ХАЧ.

Когда адсорбция ХАЧ слабая, а продукта реакции — сильная, TO

$$E_{a.\kappa} = E_a - \Delta H_{afc} + \Delta H_{afc}^{\text{H.P}}, \qquad (11.70)$$

где $\Delta H_{aac}^{u.p}$ — теплота адсорбции продукта реакции.

Таким образом, для расчета истинной энергии активации химической реакции травления необходимо знать теплоту адсорбции ХАЧ и образующихся продуктов реакции. Экспериментальные значения энергий активации реального ПХТ кремния, диоксида кремния и нитрида кремния в парах фреона (CF4) составляют 13 кДж/моль, 17,7 кДж/моль, 16,7 кДж/моль соответственно. Для сравнения отметим, что энергия активации травления кремния молекулярным фтором составляет 33,1 кДж/моль.

При ПХТ поверхность материала подвергается электронной и ионной бомбардировке. В результате увеличивается скорость де-

сорбции молекул продуктов реакции, образуются новые активные центры на поверхности материала, что увеличивает скорость травления материалов.

Таким образом, термодинамический и кинетический анализ процессов, протекающих при ПХТ, показывает, что они могут рассматриваться с тех же позиций, что и химические процессы. Однако они более сложны, чем чисто химические, и имеют большее число влияющих факторов. Поэтому и способы их контроля и регулирования с целью создания оптимальных технологий также являются более сложными. При этом возможности варьирования технологическими факторами более широкие.

В качестве примера приведем расчет скорости травления для кремниевых пластин.

Расчет скорости травления v_{тр} материала можно провести, считая

$$\boldsymbol{v}_{rp} = \boldsymbol{v} \mathcal{K}_{rp} \frac{M}{\rho N_{A}}.$$
(11.71)

Подставив в выражение (11.71) значение скорости реакции в диффузионной области из (11.62), получим

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{TP}} = \boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}} \frac{D_{\mathrm{XAY}}}{\boldsymbol{b}_{\mathrm{d.c}}} K_{\mathrm{TP}} \frac{M}{\rho N_{\mathrm{A}}}.$$
 (11.72)

Согласно (11.67) и (11.71) для кинетической области

$$\boldsymbol{v}_{rp} = 0, 4Pn_{XAY} \left(\frac{kT_{XAY}}{m_{XAY}}\right)^{1/2} \frac{\mathcal{K}_{Tp}M}{\rho N_{A}}.$$
(11.73)

Для переходной области с учетом (11.66) и (11.71)

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{TP}} = \frac{0,25\upsilon}{0,75\,(\delta_{\mathrm{n,c}}/\lambda_{\mathrm{XAY}}) + 1/P} \,\boldsymbol{n}_{\mathrm{XAY}} \mathcal{K}_{\mathrm{TP}} \,\frac{M}{\rho N_{\mathrm{A}}}.$$
(11.74)

Считая $D_{XAY} = 0,33\lambda_{XAY}\bar{v}; \bar{v} = [kT_{XAY}/(8\pi m_{XAY})]^{1/2}$, уравнение (11.72) можно записать в виде

$$\boldsymbol{v}_{\mathrm{TP}} = 0,13 \left(\frac{\lambda_{\mathrm{XAY}}}{\delta_{\mathrm{d.c}}}\right) \left(\frac{kT_{\mathrm{XAY}}}{m_{\mathrm{XAY}}}\right)^{1/2} n_{\mathrm{XAY}} K_{\mathrm{TP}} \frac{M}{\rho N_{\mathrm{A}}}.$$
 (11.75)

При расчете скорости травления для диффузионной области при условии, что распределение по скоростям ХАЧ является максвелловским, λ_{XAY} / $\delta_{n.e}$ =1,7. При травлении Si атомами F согласно (11.13) подставим в (11.75) λ_{XAY} / $\delta_{n.e}$ ==1,7; K_{TP} =0,25 ат/ХАЧ; M=28 г/моль; ρ =2,42·10³ кг/м³; m_{XAY} =31,6× ×10⁻²⁷ кг; N_A =6,023·10²³ ат/моль. Тогла

$$\boldsymbol{v}_{rp} = 4,67 \cdot 10^{-29} n_{\chi A Y} T_{\chi A Y}^{1/2}.$$
 (11.76)

Сравнение экспериментальных данных при травлении Si в BЧ плазме, содержащей CF₄, для $p=20\div100$ Па с расчетными по формуле (11.76) показало их хорошее соответствие.

§ 11.4. Основы технологии плазмохимического травления

Для проведения ПХТ различных материалов (удаления фоторезистов, очистки пластин, вытравливания профиля структур и др.) используется газоразрядная ВЧ плазма низкого давления. Высокочастотный способ возбуждения плазмы имеет ряд преимуществ по сравнению с возбуждением при постоянном токе: 1) ВЧ индуктор или возбуждающие электроды находятся вне камеры и, следовательно, не взаимодействуют с плазмой, не загрязняют пространство рабочей камеры; 2) достигается большая однородность распределения частиц плазмы по рабочему объему реакционной камеры.

Большинство процессов ПХТ проводится при частотах разряда 10⁶—10⁸ Гц. Первоначально из реактора откачивается воздух до давления 10⁻⁵—10⁻⁷ Па, после чего напускается смесь газа-реагента с инертным газом заданного состава или чистый газ-реагент до давлений 10—600 Па. Автоматические вентили на продолжении всего технологического цикла поддерживают заданное давление. Газ-реагент выбирается в зависимости от травящегося материала. Удаление фоторезистов осуществляется в кислородной плазме или смеси кислорода с аргоном и азотом. Для травления кремния Si, его диоксида SiO₂ и нитрида Si₃N₄ используется четырехфтористый углерод CF₄ или дифтордихлорметан CF₂Cl₂. Могут применяться и другие смеси, которые образуют летучие соединения (CF₄+O₂, SF₆+O₂ и т. д.) с травящимся материалом, легко удаляемые путем откачки.

Процесс ПХТ является многофакторным, т. е. на его результаты влияют состав плазмы, мощность разряда, градиент концентрации ХАЧ по длине и сечению рабочей камеры, скорость потоков газа, определяющая газодинамическую обстановку в реакторе, соотношение размеров камеры и обрабатываемых пластин, геометрия их расположения относительно направления полета ХАЧ плазмы, граднент температуры и др. В большинстве случаев взаимосвязь параметров качества обрабатываемых изделий и указанных технологических факторов находится экспериментально. Только после этого строится модель процесса.

Основная область применения ПХТ — создание заданных рисунков элементов МРЭУ. Травление в плазме обеспечивает более высокую разрешающую способность литографин, улучшая качество края пленок и уменьшая подтравливание той части защищенных слоев, которые должны оставаться на пластине. При ПХТ можно осуществить последовательное проведение операций травления и снятия фоторезиста в одной установке. ПХТ позволяет произвести анизотропное травление (травление только по нормали к поверхности структуры), уменьшить число операций за счет ликвидации промывки и сушки, повысить выход годных изделий.

Накопилось достаточно данных, позволяющих количественно оценить влияние ряда физико-технологических факторов на резуль-

таты ПХТ, главным образом на степень подтравливания и равномерность травления. Природа пограничного слоя между плазмой и обрабатываемой поверхностью твердого тела такова, что заряженные частицы в нем движутся в основном по траекториям, перпендикулярным поверхности. Однако это не означает, что боковые стенки слоя совершенно не взаимодействуют с реагентами плазмы. Процесс травления все же остается химическим, поэтому появление какого-то подтравливания неминуемо. Полностью ликвидировать подтравливание можно только детальным исследованием ПХТ и нахождением оптимальных режимов его проведения.

Экспериментально были получены кинетические характеристики ПХТ различных материалов, значения глубины подтравливания и другие технологические параметры.

Выявление кинетических закономерностей и направлений реакций в зависимости от режимов их проведения необходимо прежде всего для рационального управления ПХТ и получения заданных параметров качества, например глубины подтравливания, равномерности и селективности травления. Было установлено, что для каждого газа или смеси газов существует давление, при котором скорость травления материала максимальна. В табл. 11.5 приведены максимальные скорости травления Si, SiO₂ и Mo. Скорость травления различных материалов возрастает при добавлении во фторсодержащие газы определенного количества кислорода (2—30%).

		Максимальная скорость травления υ _{тр.max} .10-9, м/с, для					
Газ	р , Па	s:<111>	SiO2	Мо			
Ar CCl_3F CCl_2F_2 CCl_3F CF_4 $CHCl_2F$ $CHCl_2F$ $CHCl_2F+CHClF_2$ $CHCl_2F+CHClF_2$ $CHCl_2F+CHCl_2F$ $CHClF_2+CHCl_2F$ CH_2Cl_2	$\begin{array}{c} 2,7\\ 53\\ 60\\ 57\\ 146\\ 59\\ 57\\ 63\\ 57\\ 63\\ 57\\ 69\\ \end{array}$	0,23 1,16 1,05 1,75 6,0 0,91 0,75 0,36 0,66	0,26 0,16 0 0,41 0,1 0,08 0,06 0	$\begin{array}{c} 0,3\\ 8,0\\ 6,83\\ 6,83\\ 3,83\\ 3,5\\ 0,91\\ 5,83\\ 1,83\\ 10,83\\ \end{array}$			

Таблица 11.5. Максимальные скорости ПХТ при	различных	давлениях
---	-----------	-----------

Примечание. Площадь поверхности Si — 1,62·10⁻³ м²; SiO₂ — 5,0× $\times 10^{-3}$ м²; Mo — 0,8·10⁻⁴ м².

При дальнейшем увеличении концентрации кислорода скорость травления может резко уменьшиться. Точный механизм этого явления пока не ясен. Предполагается, что под влиянием разряда в плазме протекает ряд реакций, которые схематически можно пред-

ставить в виде $CF_4 + O_2 \xrightarrow{Pa3pg \pi} F' + O' + COF' + COF_2 + CO + CO_2$ $COF' \xrightarrow{\text{Поверхность SI}} F' + CO'$ (11.77) $F' + Si \xrightarrow{\text{Поверхность SI}} SiF_4$ $F' + COF' \xrightarrow{\text{Поверхность SI}} COF_2$

Было установлено, что в плазме CF₄ скорость травления Si резко уменьшается при удалении обрабатываемого образца от зоны генерации плазмы; на расстоянии 15 см травление прекращается. Однако при добавлении кислорода скорость травления возрастает при увеличении расстояния между зоной разряда и образцом. Изучение температурной зависимости скорости травления в диапазоне 298—493 К показало, что она подчиняется закону Аррениуса.

Селективность травления пленок, формирующих структуру элементов МРЭУ, во многих случаях не столь высока, как хотелось бы иметь для совершенной технологии. Поэтому отыскивают способы повышения селективности травления, например добавляют в травящий газ СF₄ водород, который связывает F, образующийся в результате диссоциации CF₄, тем самым сдвигая реакцию вправо: CF₄→CF₃+F[•]+2e.

Радикал СГ₃ взаимодействует с SiO₂, образуя летучее соединение (CF₃)₂O₂ и монооксид кремния SiO, который переходит в летучий силоксан, тогда как в разряде атомарного F восстанавливается до атомарного Si. Уменьшая таким образом скорость травления Si и увеличивая скорость травления SiO₂, получают селективность 16:1.

Профиль травления и его зависимость от физико-химических факторов имеет решающее значение для построения рациональной модели ТП ПХТ. Для получения заданной топологии элементов в РЭА следует точно воспроизводить размеры маски. В случае последующего нанесения металлических, диэлектрических и полупроводниковых слоев края маски должны иметь заданный угол наклона. Степень бокового подтравливания в ПХТ зависит от того, какая часть реагентов взаимодействует с вертикальной стенкой образуемого углубления. Избежать подтравливания можно, увеличив длину свободного пробега частиц и направив их нормально к поверхности. При этом они не будут испытывать столкновений друг с другом, в результате чего боковое (изотропное) подтравливание совсем исчезнет. С этой целью необходимо снижать давление газов в зоне реакции.

Для свободного пробега частиц в плазме $\lambda_{XAY} = (kT)/(pd^2)$, где k — константа; d — молекулярный (атомный) диаметр частицы.

Увеличивая или уменьшая беспорядочность движения травящих частиц, можно получить как значительное боковое подтравливание с пологим профилем, так и совершенно крутой профиль травления. В производстве РЭА, как правило, не следует создавать строго вертикальный профиль травления, так как в этом случае последующий слой будет иметь реальные и потенциальные разрывы на вертикальной стенке протравленного окна. Поэтому при ПХТ стараются получить профиль с минимальным углом наклона в стенки канавки, обеспечивающим неразрывность последующих слоев. Поскольку профиль травления в значительной мере зависит от условий ПХТ, важно в каждом конкретном случае строго определить эти условия.

Глава 12

Физико-химические основы ионной имплантации

§ 12.1. Общие понятия

Достижения физики атомных и ионных столкновений с поверхностью твердого тела позволили создать метод легирования различных материалов в технологии РЭА — ионное внедрение (имплантацию). Этот метод легирования успешно применяется наряду с диффузией и эпитаксией.

При рассмотрении ионно-плазменного распыления (см. гл. 10) было установлено, что частицы, бомбардирующие поверхность, в зависимости от их энергии могут отражаться от нее, сорбироваться ею или проникать через нее в глубь твердого тела. Последнее происходит в том случае, когда энергия ионов выше 1,6·10⁻¹⁵ Дж (10 кэВ). Глубина проникновения зависит от энергии частицы, свойств бомбардируемого вещества и его ориентации относительно падающего пучка ионов.

Имплантация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами легирования: 1) универсальность и гибкость, что позволяет получать необходимые концентрации легирующей примеси даже в том случае, когда другие методы неприменимы (например, путем имплантации бора и фосфора в алмазе были созданы слои с проводимостью в 10¹⁰ раз выше, чем у исходного кристалла); 2) осуществление процесса при низких температурах (вплоть до комнатных), благодаря чему сохраняются исходные электрофизические свойства кристаллов, если удается ликвидировать радиационные дефекты, возникающие в такой структуре.

Недостатком метода является обилие радиационных дефектов в облученном материале вплоть до образования аморфного слоя.

Эти дефекты можно устранить почти полностью путем кратковременного отжига при 900—1100 К.

Технолога при использовании данного метода легирования интересуют следующие физико-химические вопросы: связь энергии внедряемых ионов с их пробегом в твердом теле; местоположение внедренных ионов и их энергетические уровни; влияние дефектов,



Рис. 12.1. Схема устройства для ионной имплантации с магнитной сепарацией пучка ионов:

1 — источник ионов; 2 — электростатические линзы; 3 — вертикально отклоняющие пластины; 4, 6 — горизонтально отклоняющие пластины; 5 — выходнаящель; 7 — камера; 8 — имплантируемые мишени; 9 — печь для подогрева имплантируемых мишеней; 10 — легирующий материал (газ); 11 — нить накала; 12 — лиафрагма; 13, 16 — трехэлектродные линзы; 14 — управляющая пластина; 15 — полюсы магнитного сепаратора; 17 — источник питания

возникших при ионной бомбардировке, на структуру и электрические свойства материалов; возможность ликвидации радиациолных дефектов. В такой последовательности и будет изложен материал данной главы.

На рис. 12.1 показана схема устройства для ионной имплантации. Имплантируемые ионы получаются путем ионизации соответствующего пара или газа и экстрагируются из источника потенциалом 10 кВ. Пучок ионов формируется с помощью системы электростатических линз 2. Для его совмещения с щелью магнита используются отклоняющие пластины 3, 4, 6. Увеличение энергия до значений, превышающих 10⁻¹⁵ Дж, осуществляется ускорением ионов путем подачи высокого напряжения на ускоряющие электроды и мишень (пластины). Геометрия системы позволяет получать пучок сечением 4—5 см². Расходимость пучка согавляет $\pm 2^{\circ}$, плотность тока — 0,3—10 мкА/см². Давление в системе поддерживается на уровне 10^{-3} Па в камере источника ионов и 10^{-5} Па в камере имплантируемой мишени.

§ 12.2. Распределение пробега имплантированных ионов в твердом теле

В технологии РЭА при имплантации используются три вида материалов: аморфные, поликристаллические и монокристаллические. Аморфные и поликристаллические материалы служат в качестве масок при имплантации ионов. В монокристаллических материалах (полупроводниковых) создаются структуры с заданным профилем концентрации примесей.

При внедрении в мишень быстрые ионы в результате столкно-



Рис. 12.2. К определению длины пробега и проекции пробега внедренных ионов

вений с атомными ядрами и электронами теряют свою энергию и останавливаются. Длина пути ионов от поверхности мишени (точка 0) до точки внедрения А называется длиной пробега R. a ее проекция на направление первоначального движения - проекцией пробега R_x (рис. 12.2). Поскольку экспериментально определяемой величиной является R_x , в дальнейшем будем оперировать только ею.

Движущиеся ионы могут остановиться в любой точке твердого тела, так как столкновение с тормозящими частицами носит случайный характер. Поэтому следует ввести понятие распределения пробега ионов. Для разъяснения этого понятия используют такие параметры, как средний пробег ионов, среднеквадратичное отклонение пробега ионов и т. п. Аналогичные характеристики используются и для определения распределения проекции пробега ионов.

При получении заданного распределения пробега ионов в мишени необходимо: определить соотношение распределения пробега и эпергии движущихся ионов для заданных материалов мишени и внедряемых ионов; произвести модуляцию энергии пучка нонов в процессе внедрения; найти зависимость распределения пробега от начальной энергии движущихся ионов и других факторов.

Распределение пробега ионов в аморфном теле зависит главным образом от энергии, массы и атомного номера ионов и вещества мишени. Для монокристаллических мишеней на распределение пробега влияет ориентация их граней относительно пучка иопов и паличие эффекта каналирования, т. е. движения ионов через капалы, образованные атомными плоскостями.

Рассмотрим физические основы процесов потери энергии ионами и их торможения на примере имплантации примесей в полупроводниковый кремний. При движении ионов в твердом теле пужно учитывать два вида потерь энергии: в результате взаимодействия с электронами (как связанными, так и свободными) и ядрами. В первом приближении считается, что оба вида потерь не зависят друг от друга.

Среднее значение удельных потерь энергии для одного бомбардирующего иона можно представить в виде суммы ядерной S_n и электронной S_e составляющих процесса торможения:

$$-dE/dx = N\left(S_n + S_e\right),\tag{12.1}$$

где *E* — энергия иона в точке *x*, расположенной на его пути; *N* — среднее число атомов в единице объема.

Согласно (12.1)
$$dx = \frac{1}{N} \frac{dE}{S_1 + S_e}$$
. При известных S_n и S_e

после интегрирования получим

$$R_{x} = \int_{0}^{R_{x}} dx = \frac{1}{N} \int_{0}^{E} \frac{dE}{S_{n} + S_{e}} .$$
 (12.2)

Величина R_x удобна для простой оценки глубины проникновения ионов в аморфных мишенях.

Ядерная тормозная способность не зависит от энергии движущихся ионов:

$$S_n = 4, 3 \cdot 10^{-30} \frac{Z_1 Z_2}{Z^{1/3}} \frac{M_1}{M_1 + M_2}, \qquad (12.3)$$

где Z_1 , Z_2 — атомные номера движущегося иона и атома мишени; $Z^{1/3} = (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}; M_1, M_2$ — относительные молярные массы иона и материала мишени.

Электронная тормозная способность пропорциональна скорости движущихся ионов:

$$S_e = Cv_i = kE^{1/2}.$$
 (12.4)

Для аморфной мишени коэффициент k определяется природой ионов и материала мишени. Поскольку S_e изменяется с увеличением энергии E, а S_n остается постоянной, должна существовать некоторая энергия $E_{\kappa p}$, при которой $S_e = S_n$. Тогда для кремниевой мишени ($M_2 = 28, Z_2 = 14$).

$$E_{\rm kp}^{1/2} = \frac{S_n}{k_{\rm S1}} = 6,5 \cdot 10^{-9} \frac{14Z_1}{\left[(14)^{2/3} + (Z_1)^{2/3}\right]^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + 28} \,. \tag{12.5}$$

При имплантации в кремний ионов бора ($Z_1 = 5; M_1 = 10$) $E_{\kappa p} \approx 2 \cdot 10^{-15}$ Дж, а ионов фосфора ($Z_1 = 15, M_1 = 30$) $E_{\kappa p} = = 3 \cdot 10^{-14}$ Дж.

Если начальная энергия бомбардирующего атома значительно меньше $E_{\kappa p}$, т. е. $S_n \gg S_e$, то преобладает торможение на ядрах. Уравнение (12.1) можно записать в виде

$$-dE/dx \approx NS_n.$$

(12.6)

Проекция пробега ионов для кремниевой мишени ($N_{S1} = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³) согласно (12.2)

$$\boldsymbol{R}_{x} = 1,12 \cdot 10^{-29} \, \frac{Z^{1/3}}{Z_{1}Z_{2}} \, \frac{M_{1} + M_{2}}{M_{1}} \, \boldsymbol{E}, \qquad (12.7)$$

где R_x — в м; E — в Дж.

Значения R_x , полученные по (12.7), хорошо совпадают (в пределах 10%) с экспериментальными для тяжелых ионов (Ge и As) и плохо (около 50%) для легких ионов (B, C, N).

Если начальная энергия движущихся ионов много больше *Е*_{кр}, то преобладает электронное торможение. При этом проекция пробега для кремниевой мишени

$$R_r \approx 5E^{1/2}$$
.

Формула (12.8) удобна для оценки максимальной длины R_{\star} быстрых бомбардирующих ионов в кремниевых мишенях при отсутствии каналирования. При энергии падающих ионов 1,4 · 10⁻¹⁴ Дж, например, $R_x = 5 (1,4 \cdot 10^{-14})^{1/2} \approx 6 \cdot 10^{-7}$ м $\approx 0,6$ мкм.

Радиационные нарушения в мишени создаются главным образом при $S_n \gg S_e$. Поэтому при внедрении ионов малых энергий радиационные дефекты образуются вдоль всей траектории, а при высокой энергии ионов — только в конце их пробега.

Для построения профиля распределения концентрации примесей, полученного путем имплантации ионов в аморфную мишень, необходимо знать проекцию пробега R_x и среднеквадратичные отклонения этой величины ΔR_x . Значения R_x и ΔR_x , вычисленные на ЭВМ для традиционных легирующих примесей в кремниевой мишени, представлены в табл. 12.1. Зная эти величины и полную ионную дозу облучения, можно определить профиль концентрации примеси в кремниевой мишени. Полной дозе облучения соответствует поверхностная концентрация ионов N_s , бомбардирующих мишень:

$$N_S = Q_{\rm obs}/q,$$

(12.9)

где $Q_{06\pi}$ — доза облучения, Кл \cdot см⁻²; q — заряд одного иона, Кл/ион.

Распределение концентрации примеси в кремниевой мишени, легированной методом имплантации, подчиняется гауссовскому

(12.8)

закону:

$$N_{x} = \frac{N_{S}}{\Delta R_{x} \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_{x}}{\Delta R_{x}}\right)^{2}\right] \pm N_{\text{Hex}}, \qquad (12.10)$$

где $N_{\rm ucx}$ — исходная концентрация примеси в кремниевой мишени. Таблица 12.1. Расчетные значения R_x и ΔR_x различных ионов в кремниевой мишени

, Дж	E	3	N	Į	A	1	Р		Ga	1	A	s	I	,	s	b
ергия 10в		×		н		н		×		8		×		8		
Эн 10и 1,6-	Rx	ΔR	R	ΔR	R _x	ΔR	R_x	ΔR	R _x	ΔR	R.	ΔR	Rx	ΔR	R_x	ΔR,
20	71	28	49	19	29		25	4	15	4	15	3	13	2	13	2
40	141	43	96	31	56	19	49	16	27	6	26	ĬĞ	23	4	22	1 4
60	207	56	141	41	85	27	73	23	38	9	37	8	30	5	30	5
80	269	65	185	48	114	34	98	29	49	11	47	10	38	6	38	6
100	327	73	226	54	144	41	122	35	60	13	57	12	46	7	45	7
120	380	79	265	60	174	48	148	40	71	15	68	14	53	9	52	8
140	429	85	303	69	204	53	174	46	82	18	78	16	60	10	59	9
160	474	91	339	67	233	59	200	51	94	20	88	18	67	11	66	10
180	518	96	373	71	267	64	266	56	105	22	99	20	74	12	73	11
200	559	100	405	74	293	69	251	60	116	24	110	22	81	13	80	12
			Į	l			1		Į –	1	1		1			

Примечание. Здесь R_x , ΔR_x даны в нм.

Профиль распределения концентрации примесей ионов, внедренных в аморфиую мишень, показан на рис. 12.3. При этом значения проекции пробега R_x и ее среднеквадратичного отклонения ΔR_x взяты из табл. 12.1.

Максимальная концентрация примеси, соответствующая наиболее вероятной проекции пробега R_x ($x = R_x$). $N_{\text{max}} = 0.4N_S / \Delta R_x$. (12.11)

Глубина залегания *р-п*-перехода

$$x_{p-n} = R_x \pm \Delta R_x \sqrt{2 \ln \frac{N_s}{\Delta R_x N_{\text{Hex}} \sqrt{2\pi}}}.$$
 (12.12)

При извлечении корня следует учитывать оба знака, так как концентрации определяются в объеме полупроводника. При этом возможно одновременное образование двух *p-n*-переходов (рис. 12.3).

Распределение пробегов ионов в монокристаллических мишенях отличается от их распределения в аморфных тем, что в монокристаллах бомбардирующие ионы могут каналировать, если падающий пучок ионов параллелен одному из кристаллографических направлений с низкими индексами (рис. 12.4).

ţ

Если направление падающего пучка нонов совпадает с одним из основных кристаллографических направлений монокристаллической мишени, то число тормозящих атомов отличается от соответствующего числа атомов в произвольно (по отношению к пучку) наклоненном монокристалле. В этом случае движущиеся ионы проходят достаточно далеко от ядер мишени. Двигаясь



Рис. 12.3. Профиль распределения концентрации примссей ионов, внедренных в аморфную мишень

строго по оси канала, бомбардирующие ионы подходили бы к ядрам мишени не ближе, чем на 10^{-10} м, и, следовательно, теряли при ядерных столкновениях очень малую долю энергии.



Рис. 12.4. Траектория движения каналированного иона

Движение ионов строго по центру канала почти невероятно. Однако может существовать траектория, осциллирующая около оси канала, если имплантированные ионы передвигаются (постоянно ссхраняя импульс, направленный к центру канала) с помощью последовательных легких соударений с атомами, образующими «стенки» канала. Такая траектория движения ионов показана на рис. 12.4, где направление пути иона составляет угол ф с осью канала. Здесь преобладает электронное торможение, и средний пробег движущихся ионов, которые удерживаются около оси канала, превышает их пробег в аморфной мишени.

Максимальный угол ψ , при котором исчезает направляющее действие атомов мишени, называется критическим углом каналирования $\psi_{\text{кр}}$. Значения $\psi_{\text{кр}}$ для кремниевой мишени в зависимости от энергии бомбардирующих ионов приведены в табл. 12.2.

Если падающий пучок ионов направлен к мишени под углом большим, чем критический угол каналирования, то кристаллическая мишень практически неотличима от аморфной.

Для оценки распределений пробегов в произвольно повернутом кристалле можно опираться на теорию, изложенную для аморфной мишени.

Рассчитать с достаточной точностью распределение концентраций внедренных ионов для каналированного пучка не представляется возможным, так как в пределах угла ψ действуют деканалирующие факторы (тепловые колебания атомов мишени, несовершенство структуры и др.). Если отвлечься от их влияния и вычислить максимальную проекцию пробега $R_{x\,max}$, то среднеквадратичное отклонение пробега идеально каналированных ионов

 $\Delta R_x \approx \sqrt{dR_{x\,\mathrm{max}}},$

где d — расстояние между атомами мишени вдоль канала.

Tаблица 12.2. Критические углы каналирования $\psi_{\kappa p}$ для ионов некоторых химических элементов при их имплантации в кремниевую мишень

		Критические угл	ны каналирования	по каналам, град		
Химический элемент	Энергия ионов, 1,6·10-16 Дж	[110]	[111]	[100]		
В	30	4,2	3,5	3,3		
Ν	30 50	4,5 4,0	3,2 3,8 3,4	3,5		
Р	30 50	5,2 4,5	4,3 3,8	4,0 3,5		
As	30 50	5,9 5,2	5,0 4,4	4,5 4,0		
			<u> </u>			

При вычислении $R_{x \max}$ для идеально каналированных ионов ядерным торможением можно пренебречь. Тогда $-dE/dx \sim S_e$. (12.14)

В уравнении (12.14) стоит знак пропорциональности, так как число столкновений иона с ядрами атомов мишени в данном случае зависит от свойств канала, а не от средней атомной плотности.

Если известны экспериментальные значения S_e, то

$$R_{x \max} = 2E^{1/2}/B, \qquad (12.15)$$

где $B = NS_e E_{\Phi}^{1/2}$ — постоянная, зависящая от S_e , измеренной при некотором фиксированном значении E_{Φ} .

Если предположить, что все ионы идеально каналированы, то распределение концентрации ионов в мишени (рис. 12.5) будет иметь два максимума: один для неканалированных ионов согласно (12.11), другой — Для идеально каналированных ионов в соответствии с (12.15).



Рис. 12.5. Схема образования реального профиля концентрации примесей в твердом теле:

1-для неканалированных ионов; 2 – реальное распределение; 3 – для идеально каналированных ионов; 4 – деканалированные ионы; 5 – остаток каналированного пучка

(12.13)

При этом высота второго максимума распределения неопределенна, так как число ионов с максимальным пробегом неизвестно.

Таким образом, распределение концентраций внедряемых примесей зависит от: энергии ионов и дозы облучения, взаимной ориентации пучка ионов и монокристаллической мишени, темпе-



Рис. 12.6. Влияние дозы облучения на распределение ионов фосфора ${}^{31}P^+$ при имплантации в кремниевую мишень с ориентацией (110) с энергией $E = = 6 \cdot 10^{-15}$ Дж:

 $\begin{array}{c} 1-N_{S}\!=\!1.2\!\cdot\!10^{13}~{\rm cm}\!-\!2;~2-N_{S}\!=\!8.9\!\times\\ \times\!10^{13}~{\rm cm}^{-2};~3-N_{S}\!=\!7.25\!\cdot\!10^{14}~{\rm cm}^{-2} \end{array}$





I - T = 673 K; 2 - T = 293 K

ратуры мишени при бомбардировке и режимов отжига после внедрения ионов, а также от свойств мишени.

На образцах кремния $\langle 110 \rangle$, ориентированных относительно пучка с точностью до 0,1°, вероятность каналирования с ростом энергии ионов возрастает, а с увеличением дозы облучения — падает. При углах разориентации пучка ионов и мишени около 8° профили распределения концентраций меняются мало. Увеличение температуры мишени вызывает деканалирование ионов вследствие тепловых колебаний кристаллической решетки, значение R_x при этом почти не изменяется.

На рис. 12.6 и 12.7 показапы кривые, характеризующие влияние дозы и температуры облучения на распределение ионов фосфора в кремпиевой мишени. Профиль распределения концентрации ионов фосфора при имплантации с энергией 1,6 · 10⁻¹³ Дж (рис. 12.8, *a*) указывает на то, что экспериментально полученные значения пробегов близки к теоретическим. Кривая распределения ионов фосфора при имплантации (рис. 12.8, *б*) имеет максимум при $R_x=0,04$ мкм, что соответствует теоретическим расчетам (0,037 мкм). Следует отметить, что глубина залегания *p*-*n*-перехода при $N_{\rm исx}=1,5\cdot10^{17}$ см⁻³ равна 0,19 мкм; она существенно отличается от расчетной (0,125 мкм), что обусловливается влиянием эффекта каналирования.

Поверхностное сопротивление ρ_s легированного слоя является основным электрофизическим параметром, на основе которого оценивается результат легирования. Например, до отжига $\rho_s =$



Рис. 12.8. Профили распределения концентрации ионов фосфора ³¹P⁺ при имплантации в кремниевую мишень с ориентацией $\langle 111 \rangle$ для $T_{\text{отж}}$ =973 К и $\tau_{\text{отж}}$ =30 мин: $a - N_S$ =4·10¹⁴ см⁻², E=1.6·10⁻¹³ Дж; $6 - Q_{06\pi}$ =4·10⁻³ Кл/см², E=4.8·10⁻¹⁷ Дж; I – теоретическая; 2 – экспериментальная

= 10^2 — 10^6 Ом/ \Box , после отжига ρ_s =10— 10^3 Ом/ \Box . Отжиг производится в течение 30 мин при температуре 900—1200 К, он способствует переходу легирующих (примесных) атомов внедрения в примеси замещения, после чего они становятся электрически активными.

§ 12.3. Образование и отжиг радиационных дефектов

Ионная имплантация сопровождается возникновением в материале мишени большого количества разнообразных радиационных дефектов. Наряду с простейшими точечными дефектами Френкеля (междуузельные атомы и вакансии) могут образовываться более сложные дефекты в виде комплексов точечных дефектов, а также линейные и плоскостные дефекты (дислокации, дефекты упаковки). Число и вид радиационных дефектов, их распределение по глубине, заряд и подвижность зависят от массы и энергии ионов, дозы облучения, материала мишени, ее температуры и кристаллической ориентации, наличия на ее поверхности загрязнений и т. п.

При определенных температурах может происходить релаксация точечных дефектов и объединение их в кластеры. Такой процесс иллюстрируется рис. 12.9, где пробеги бомбардирующих ионов представляют собой как бы ствол дерева, ветвями которого являются траектории движения смещенных атомов мишени. Все «дерево» занимает очерченную штриховой линией область, для качественного описания которой вводят понятие кластера радиационных дефектов.

Столкновение имплантируемых ионов с атомами мишени можно описать с помощью закона взаимодействия твердых тел со сферической поверхностью при условии, что энергия движущихся атомов достаточно мала. Максимальное значение энергии E_A , при котором это допущение еще справедливо, можно рассчитать согласно кулоновскому потенциалу взаимодействия двух ядер,

находящихся друг от друга на расстоянии, равном сумме радиусов экранирования:

$$E_A = 2E_R Z_1 Z_2 \left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2} \frac{M_1 + M_2}{M_2} ,$$
(12.16)

где $E_R = 13,6$ эВ; индексы 1 и 2 соответствуют имплантируемым ионам и атомам мищени.

При имплантации в мишень поны за счет упругих ядерных столкновений с атомами мишени выбивают их из положения равновесия в узлах кристаллической решетки, образуя первичные атомы отдачи.

Если энергия ионов меньше E_4 , то число атомов, смещенных первичными атомами отдачи,

$$N_{\rm cM} = E/(2E_{\rm cM}),$$

TOB:

где E — энергия первичных атомов отдачи; $E_{\rm см}$ — эффективная пороговая (т. е. наименьшая) энергия смещения атомов из узла кристаллической решетки.

В полупроводниках пороговая энергия $E_{\rm см} \approx 14$ эВ, поэтому при внедрении в полупроводниковую мишень тяжелых ионов с энергией, превышающей 30 кэВ, на пути их движения возникает несколько сот смещенных атомов. Следует отметить, что число $N_{\rm см}$ необходимо рассматривать как максимальное число смещенных атомов, поскольку не учитывается возможность рекомбинации вакансий и междуузельных атомов при ионной имплантации. Наличие большого числа радиационных дефектов существенно изменяет электрофизические свойства пластины, прежде всего электропроводность, кристаллическую структуру и коэффициенты диффузии.

Наиболее ярко изменение кристаллической структуры матсриала проявляется при аморфизации приповерхностного слоя монокристаллической мишени после облучения ее большими дозами ионов, обладающих высокой энергией. На рис. 12.10 приведены



Рис. 12.9. Образование кла-

стера радиационных дефек-

I — падающий ион; 2 — поверх-

ность кристалла; 3-радиационных дефектов

3 — кластер

экспериментальные зависимости доз аморфизации * кремния и германия от атомного номера легирующих ионов. Аморфизация начинается в локальных областях мишени (кластерах радиационных дефектов), последующее расширение которых приводит к образованию сплошного аморфного слоя. Дозы аморфизации Фам растут с уменьшением массы бомбардирующих ионов и увеличением температуры мишени в процессе облучения. Если температура



Рис. 12.10. Зависимость доз аморфизации Φ_{am} кремния и германия от атомного номера Z_1 легирующих ионов при $E = = 4,8 \cdot 10^{-13}$ Дж, T = 293 К



Рис. 12.11. Зависимость температуры T рекристаллизации изолированной аморфной области в кристаллической среде от радиуса этой области r_{am}

мишени (рис. 12.11) превышает 900 К, то аморфный слой не образуется, так как отжиг дефектов происходит непосредственно в процессе имплантации ионов. Переход кристаллического состояния в аморфное протекает только в том случае, когда свободная энергия области кристалла, обогащенной дефектами, равна свободной энергии аморфной области. Это достигается при относительной концентрации дефектов в кремнии 2—4%.

Электронно-микроскопические исследования показали, что изолированные кластеры радиационных дефектов превращаются в дислокационные петли и диполи в результате отжига в течение 30 мин при температурах 500—900 К. Однако дислокационная сетка сохраняется и после высокотемпературной (1300 К) обработки, если последняя проводится в невысоком вакууме при недостаточной чистоте поверхности образца.

Дефекты являются ловушками для носителей заряда, поэтому до отжига наблюдается уменьшение проводимости легированного образца при увеличении дозы имплантации ионов. Если впедренные атомы имеют большую массу, то образованные дефекты располагаются вблизи трека ионов. Внутри этой области (кластера) копцентрация ловушек может достигать очень большого значения.

Структурные и электрические характеристики кремниевой мишени, подвергнутой ионной бомбардировке, почти такие же, как и аморфной, если доза ионов, а следовательно, плотность радиа-

^{*} Дозы аморфизации — дозы ионов, при которых начинается аморфизация поверхности мишени.

ционных дефектов достаточно высоки. До отжига изменение электропроводности, связанное с внедрением легирующих примесей, полностью маскируется структурными дефектами, создаваемыми в процессе бомбардировки. Следовательно, для получения желаемого эффекта от имплантации ионов необходим отжиг, устраняющий радиационные дефекты. Отжиг тем труднее, чем больше число дефектов, возникающих при бомбардировке. Поэтому имплантацию часто проводят в нагретую мишень при низких плотностях ионного пучка. Тогда радиационные дефекты будут уничтожаться до того, как их плотность достигнет существенного значения. После отжига внедренные ионы приобретают высокую электрическую активность.

Энергия, которую имплантированные ионы передают атомам мишени, влияет на степень изменения кристаллической решетки, а удельные потери энергии — на тип возникающих дефектов и окончательную форму кластера. Окончательный тип дефектов зависит от температуры мишени. При ионизации атомов мишени увеличивается концентрация свободных электронов, что приводит к изменению заряда и условий отжига дефектов, созданных внедренными ионами. Поэтому важное значение для свойств мишени имеют электронные энергетические потери как бомбардирующих ионов, так и атомов отдачи.

Очевидно, что взаимодействие этих факторов слишком сложно, чтобы его можно было учесть в теории. Поэтому при анализе распределения радиационных дефектов в кристалле можно ограничиваться рассмотрением пространственного распределения полных ядерных потерь энергий при внедрении в мишень суммарной дозы ионов.

Приведенные теоретические представления являются наиболее простыми (приближенными), однако позволяют оценить характер распределения энергетических потерь при любой комбинации ион — мишень.

З Литографические и сборочные процессы

t

Глава 13. Физико-химические основы литографии Глава 14. Физико-химические основы технологии неразъемных соединений Глава 15. Физико-химические основы технологии печатных плат



Глава 13

Физико-химические основы литографии

§ 13.1. Сущность процесса литографии

В техпологии почти всех радиоэлектронных изделий одной из основных задач является создание на каком-либо основании (пластине, плате, пленке и пр.) заданного топологического рисунка элементов этих изделий (проводников, резисторов, индуктивных элементов, контактных площадок и т. п.). Такая задача выполняется с помощью операций, называемых литографией. Этот термин заимствован из полиграфии, где с помощью фотолитографии рельефное изображение наносилось на литографский камень, служащий формой для печати.

Наибольшего распространения фотолитография достигла в радиоэлектронных отраслях промышленности благодаря своим исключительным возможностям при изготовлении печатных плат и микроэлектронных изделий, а также микронных размеров в листовых деталях сложного профиля. Несмотря на перспективы распространения электронной, иопной и рентгеновской литографий, применение которых связано в основном с необходимостью получения субмикронных размеров элементов РЭА, фотолитография остается на сегодня и надолго еще останется основным технологическим методом размерной обработки.

Литографией в технологии РЭА называется процесс воспроизведения конфигурации и взаимного расположения элементов изделий на основании (плате) путем формирования на его поверхности защитного рельефного покрытия и последующего переноса изображения на это основание. Покрытие должно быть чувствительно к определенному локально действующему актиничному облучению *. В зависимости от вида облучения литографию делят на фото-, электроно-, рентгено- и ионолитографию.

Общим для всех видов литографии является применение специальных, как правило, органических покрытий — резистов, чувствительных к тому или иному виду излучения. Соответственно различают фото-, электроно-, рентгено- и ионорезисты. В зависимости от механизма протекающих в резисте реакций и особенностей изменения его свойств резисты делят на негативные и позитивные.

^{*} Актиничным называется излучение, воздействующее на специальные материалы — резисты и вызывающее протекание процессов, результатом которых является изменение растворимости облученных участков. К актиничному излучению относятся свет, поток электронов и ионов, рентгеновское излучение.

Позитивные резисты — органические композиции, которые после облучения становятся растворимыми. При последующем проявлении изображения с подложки удаляются облученные участки резиста (рис. 13.1, а). Негативные резисты — органические композиции, которые под действием облучения становятся нерастворимыми. Поэтому после экспонирования и проявления изображения

с подложки удаляются растворением необлученные участки резиста (рис. 13.1, б). В обоих случаях формируется контактная маска.

Контактная маска представляет собой рельефное покрытие из пленки соответствующего материала, воспроизводящее топологический рисунок элементов ПП, ИМС или микросборки и обеспечивающес при переносе изображения на основание защиту определенных участков его от последующего воздействия (травления, ионной бомбардировки, напыления и пр.). В негативном резисте контактная маска повторяет иегативное изображение шаблона, в позитивном — позитивное.

Процесс литографии состоит из трех основных этапов: 1) панесения резистивного покрытия на предварительно очи-

щенную поверхность основания (заготовки); 2) формирования рельефного защитного резистивного покрытия (контактной маски) путем локального экспонирования актиничным облучением и последующего проявления скрытого в слое изображения; 3) переноса изображения контактной маски на подложку изделия.

Принципиальная схема процесса литографии представлена на рис. 13.2. Схема является общей практически для всех литографических способов, поэтому в качестве заготовки могут быть использованы самые различные материалы (металлическая фольга или сетка; диэлектрические подложки с нанесенными на их поверхность пленками из разных материалов; чистые или покрытые металлом, оксидом или нитридом монокристаллы кремния, арсенида галлия, гранатов, ниобатов и др.).

Перенос рисунка контактной маски заданной конфигурации на поверхность заготовки осуществляется химическим («мокрым») или плазменным («сухим») травлением заготовки, а также осаждением необходимого материала в «окна» контактной маски. На заключительной стадии методами химической или плазмохимической обработки резистивная маска удаляется.

Изучение физико-химических основ ТП литографии требует знания основ прикладной фотохимии, определяющей закономер-

a) 3 8)



1 — фотошаблон; 2 — фоторезистивная пленка; 3 — подложка ности протекания химических процессов, обусловленных действием света (излучения), прикладной оптики, анализирующей принципы и точность формирования заданного изображения на чувствитель-



Рис. 13.2. Принципиальная схема процесса фотолитографии:

1—заготовка (пластина); 2 — фоторезист; 3 — излучатель; 4 — фотошаблон; 5 — скрытое изображение контактной маски; 6 — контактная маска; 7 — полученный профиль травления; 8 — пластина после сиятия контактной маски

ном к данному виду излучения слое; теории растворимости и распыления различных материалов под действием химических реактивов и плазменных, плазмохимических и ионно-лучевых процессов. Поскольку теория растворимости и распыления описаны в предыдущих главах, здесь рассмотрим только основы прикладной фотохимии и оптики.

§ 13.2. Воздействие излучения на чувствительные к нему вещества

При экспонировании чувствительных к излучению веществ (фоторезистивных и фотоэмульсионных слоев) в них возникаст скрытое изображение. В основе этого процесса лежат сложные химические превращения и реакции. Для понимания механизма образования скрытого изображения и принципов применения резистивных материалов необходимо ознакомиться с основными законами фотохимии.

Электромагнитное, в том числе и световое, излучение представляет собой поток кваитов (фотонов) с энергией

$$\mathbf{c} = h\mathbf{v} = h\mathbf{c}/\lambda,$$

(13.1)

(13.2)

где $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка; v — частота колебаний электромагнитного поля, создаваемого движением фотонов, с⁻¹; $c = 2,998 \cdot 10^8$ м/с — скорость света в вакууме; λ — длина электромагнитной волны частотой v, M.

Энергия кванта обратно пропорциональна длине волны. Например, для инфракрасного излучения ($\lambda = 10\,000$ нм) $\epsilon = 2 \cdot 10^{-20}$ Дж; для видимого желтого света ($\lambda = 570$ нм) $\epsilon = 3.5 \cdot 10^{-19}$ Дж; для ультрафиолетового диапазона ($\lambda = 300$ нм) $\epsilon = 6.7 \cdot 10^{-19}$ Дж; для мягкого рентгеновского излучения ($\lambda = 1$ нм) $\epsilon = 2 \cdot 10^{-16}$ Дж.

Любая лучистая энергия поглощается веществом дискретно. При этом запас внутренней энергии молекул увеличивается от ε₁ до ε₂:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_2 - \boldsymbol{\varepsilon}_1 = h \boldsymbol{v}.$$

Молекулы, получив избыток энергии, переходят из основного (пормального) состояния в электронно-возбужденное (активированное). Однако активированное состояние является пеустойчивым, и через очень короткий интервал времени молекулы дезактивируются, т. е. переходят обратно в нормальное состояние, теряя избыточную энергию. Переход из активированного состояния в пормальное сопровождается изменением свойств веществ. Часть избыточной энергии превращается в тепловую, расходуемую на нагревание предметов. Молекулы при переходе в нормальное состояние могут отдавать энергию поглощенного кванта в виде лу-

чистой энергии (флуоресценция). В некоторых случаях активированные молекулы вызывают химическое превращение вещества под действием света, что и представляет наибольший интерес для изучаемого курса.

Фотохимическое превращение вещества происходит в три этапа: 1) поглощение квантов света, при котором молекулы активируются; 2) первичные фотохимические реакции с участием активпрованных молекул; 3) вторичные («темновые») фотохимические реакции различных химических соединений, образовавшихся в результате первичных реакций.

Экспериментально был открыт ряд законов, составивших основу фотохимин. Так, русский ученый Ф. Х. Гротгус в 1817 г. сформулировал закон, согласно которому химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью. Поскольку закон Гротгуса непосредственно связывает химическое действие света с его поглощением веществом, важно знать физическую сторону этого явления в полупрозрачных средах.

Поглощение света веществом подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$I=I_0\mathrm{e}^{-kh},$$

где I — интенсивность светового потока (излучения) после прохождения слоя вещества толщиной h; I_0 — интенсивность падающего светового потока; k — линейный коэффициент поглощения света, зависящий от свойств среды и концентрации в ней поглощающих веществ, а также длины волны падающего светового потока.

Поскольку поглощение света слоем толщиной *h* пропорционально числу молекул в нем,

$$k = k'n$$

где k' — молекулярный коэффициент поглощения света; n — число молекул в единице объема поглощающей среды.

Тогда выражение (13.3) примет вид

$$I = I_0 e^{-k'nh}.$$
 (13.5)

Для растворов удобнее использовать не количество молекул в единице объема поглощающей среды, а молярную концентрацию вещества С. В этом случае

$$k'n = \xi C,$$

где § — молярный коэффициент поглощения, зависящий от свойств вещества и длины световой волны. Тогда

$$I = I_0 \mathrm{e}^{-\xi Ch}.\tag{13.7}$$

Если гомогенная среда состоит из нескольких компонентов, то $I = I_0 e^{-(\xi_1 C_1 + \xi_2 C_2 + ... + \xi_n C_n)\hbar}$, (13.8)

где $\xi_i C_i$ — произведение молярного коэффициента поглощения на концентрацию *i*-го компонента раствора.

Закон Ламберта для гомогенных систем выполняется строго, а для гетерогенных (например, фотоэмульсии и многих фоторезистов) — приближенно.

Закон взаимозаместимости, сформулированный Р. В. Бунзеном, устанавливает, что количество химически измененного вещества определяется произведением освещенности E поверхности на продолжительность (время экспонирования) т ее освещения. Если в одном случае при освещенности E_1 за время τ_1 прореагировало N_1 молекул, а в другом (в той же системе) при E_2 и $\tau_2 - N_2$ молекул, то математическое выражение закона имеет вид

$$E_1 \tau_1 = E_2 \tau_2; \quad N_1 = N_2.$$

(13.4)

(13.6)

(13.3)

Этот закон устанавливает равноценность времени облучения и освещенности, т. е. возможно взаимное замещение *E* и т без изменения результата реакции.

Зависимость (13.9) носит приближенный характер, так как не вся поглощенная световая энергия полностью расходуется на химический процесс.

Согласно закону взаимозаместимости при $E_{\tau} = \text{const}$ оптическая плотность (плотность «почернения») негатива D = const, т. е.

она зависит от количества освещения (экспозиции) $H = E\tau$ и не зависит от значений времени экспонирования (выдержки) τ или освещенности E в отлельности.

Однако на практике, несмотря на постоянство экспозиции H, оптическая плотность D различна при различных значениях τ (рис. 13.3, a). Выдержка τ' , при которой оптическая плотность принимает максимальное значение D', соответствует наиболее рациональному расходованию световой энергии. На практике удобнее пользоваться зависимостью $H = E\tau^p$, необходимой для получения некоторой постоянной D. Такая зависимость называется изопакой (рис. 13.3, δ).



Рис. 13.3. Зависимость оптической плотности D от времени $\lg \tau$ при $H = E\tau = \text{const}$ (a) и изопака (б)

Для изопак условие взаимозаместимости имеет вид

$D = \text{const}, E\tau^p = \text{const}.$

При p=1 закон взаимозаместимости в формулировке (13.9) соблюдается, а при $p \neq 1$ нарушается. Значение p определяется из выражения

$$p = 1 - \frac{d(\lg H)}{d(\lg \tau)} .$$
 (13.11)

В минимальной точке изопаки (рис. 13.3, б) производная $d(\lg H)/d(\lg \tau)$ равна нулю (p=1), в левой ее части производная меньше нуля (p>1), а в правой — больше (p<1).

Область изопаки в окрестности ее минимума H'+20% H' называется областью оптимальной выдержки. Использовать светочувствительный слой при этих выдержках выгоднее, так как доза облучения, необходимая для получения определенного значения D, тем меньше, чем выше светочувствительность слоя [см. (13.22)].

Вид изопаки (ширина области оптимальной выдержки, крутизна кривой и т. д.) зависит от природы светочувствительного

(13.10)

слоя и режимов обработки фотоэмульсии, в частности от времени проявления.

Применительно к фоторезистам закон взаимозаместимости означает, что если доза световой энергии постоянна, то фотохимический эффект реакции после экспонирования и проявления фоторезиста также остается неизменным при любом соотношении Е и т. При этом под фотохимическим эффектом для негативных фоторезистов понимается количество «сшитого» (структурированного), а для позитивных — количество «вымытого» (деструктурированного) после облучения и проявления веществ.

Наиболее важным законом фотохимии, на основе которого созданы современные теории и объяснены механизмы фотохимических процессов, является закон фотохимической эквивалентности, сформулированный в 1912 г. А. Эйнштейном. Согласно закону Эйнштейна каждый поглощенный веществом квант hv при первичном поглощении способен активировать только одну молекулу. Одной из основных характеристик фотохимических процессов

является квантовый выход

$$\mathbf{y} = N/n$$
,

где N — число молекул, прореагировавших в единице объема вещества за единицу времени; n — число квантов hv, гоглощенных единицей объема вещества за единицу времени. Согласно закону Эйнштейна γ= 4. Однако на практике кванто-

вый выход часто отличается от единицы вследствие влияния вторичных («темновых») реакций. Если вторичные фотохимические реакции идут в одном направлении с первичными, то у>1, если нет, то у<1. Например, фотолиз бромида серебра, осажденного из водного раствора,

$$\mathbf{A}\mathbf{g}\mathbf{B}\mathbf{r} + h\mathbf{v} = \mathbf{A}\mathbf{g} + \mathbf{B}\mathbf{r}$$

протекает при $\gamma = 0,3$. Низкое значение γ , которое экспериментально определяется по количеству образовавшегося Аg, объясняется вторичным взаимодействием Ag и Br с образованием AgBr по обратной реакции:

$$Ag + Br = AgBr$$

Увеличить у можно, связывая выделяющийся при фотолизе Вг. Связывающие вещества, называемые бромакцепторами, вносятся в зону реакции, вследствие чего Вг выводится из сферы взаимодействия с Ад и у фотолиза повышается. Хорошими бромакцепторными свойствами обладает желатин. Фотолиз AgBr в желатиновой среде, являющейся основой фотоэмульсии, протекает при $\gamma \approx 1$.

Примерами процессов с большими у могут служить фотохимкческая полимеризация (у≫1) и различные цепные реакции (у=

(13.12)

(13.13)

(13.14)

=10³—10⁶), например взрыв хлороводородной смеси при облучении ее УФ или коротковолновым видимым светом.

§ 13.3. Фотохимические реакции

К основным фотохимическим реакциям, протекающим в органических соединениях, являющихся основой при синтезе фоточувствительных материалов, относятся: фотолиз, фотоприсоединение, фотоперегруппировка, фотоперенос, фотосенсибилизация.

Фотолиз (фотораспад) — разложение исходной молекулы на химически активные части: свободные радикалы или ионы. Различают два типа фотолиза:

фотодиссоциацию (распад исходной молекулы на свободные радикалы)

$$\mathbf{A}_{1\mathbf{A}_{2}} \xrightarrow{\hbar_{\mathbf{v}}} [\mathbf{A}_{1\mathbf{A}_{2}}]^{*} \xrightarrow{} \mathbf{A}_{1}^{\cdot} + \mathbf{A}_{2}^{\cdot}$$
(13.15)

и фотоионизацию (распад исходной молекулы на ионы)

$$\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2 \xrightarrow{h_{\nu}} [\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2]^* \to \mathbf{A}_1^+ + \mathbf{A}_2^-, \tag{13.16}$$

где A_1A_2 — молекула в основном состоянии; $[A_1A_2]^*$ — молекула в возбужденном состоянии; A_1 , A_2 — свободные радикалы; A_1^+ , A_2^- — ноны.

Фотоприсоединение — присоединение к активированной молекуле другой молекулы. Возможны следующие виды фотоприсоединения:

фотодимеризация (образование из двух молекул исходного вещества нового, называемого димером)

$$\mathbf{A}_{1} \xrightarrow{h_{v}} \mathbf{A}_{1}^{*} + \mathbf{A}_{1} \rightarrow \mathbf{A}_{1}^{*} \mathbf{A}_{1} \rightarrow \mathbf{A}_{1} \mathbf{A}_{1};$$
(13.17)

фотооксидирование (присоединение к активированной молекуле кислорода)

$$A \xrightarrow{\pi_{\nu}} A^* + O_2 \rightarrow [A^*O_2] \rightarrow AO_2;$$

фотогидролиз (взаимодействие активированной молекулы с водой)

$$\mathbf{A} \xrightarrow{h_{\nu}} \mathbf{A}^* + \mathbf{H}_2 \mathbf{O} \rightarrow \mathbf{H} - \mathbf{A} - \mathbf{O}\mathbf{H}; \tag{13.19}$$

фотополимеризация (объединение молекул мономера в макромолекулы, в результате чего молекулы мономера становятся звеньями в структуре последних).

Фотоперегруппировка — перегруппировка атомов в структуре активированной молекулы. Различают два вида фотоперегруппировки:

(13.18)

фотоизомеризацию (поворот одной группы атомов относительно другой или иное изменение геометрической конфигурации активированной молекулы)

$$\overset{A}{\underset{B}{}} c = D \begin{pmatrix} F & \xrightarrow{hv} & \begin{bmatrix} A \\ B \end{pmatrix} c = D \begin{pmatrix} F \\ C \end{bmatrix}^* \xrightarrow{A} & \xrightarrow{B} c = D \begin{pmatrix} C \\ F \end{bmatrix};$$
 (13.20)

фототаутомеризацию (изменение положения отдельных атомов в структуре активированной молекулы)

$$A \xrightarrow{H}_{B} O \xrightarrow{h\nu} \left[A \xrightarrow{H}_{B} O \right]^{*} \xrightarrow{A \xrightarrow{OH}_{B}} A \xrightarrow{OH}_{B} (13.21)$$

Фотоперенос электрона — отщепление электрона от некоторых активированных молекул под действием света.

Фотосенсибилизация — передача энергии возбуждения от молекулы одного вида к молекуле другого вида, приводящая к химическому превращению веществ.

Энергия активации, необходимая для возбуждения молекул, направленность и регулируемость фотохимических реакций зависят от химического состава вещества и наличия различных функциональных групп в его структуре. Введение в структуру вещества хромофорных и ауксохромных групп увеличивает светочувствительность композиций. При этом поглощение излучения происходит в более длинноволновой области спектра.

Многие из рассмотренных реакций протекают при экспонировании светочувствительных, в том числе и фоторезистивных материалов. При этом они часто протекают одновременно в едином процессе.

§ 13.4. Физико-химические свойства материалов, чувствительных к излучению

Чувствительность материалов к излучению оценивают рядом физико-химических характеристик, знание которых необходимо для целенаправленного использования этих материалов при изготовлении фотошаблонов и литографии. Рассмотрим основные из этих характеристик.

Чувствительность — величина, обратно пропорциональная количеству поглощенной световой энергии, вызывающей в слое материала нужный фотохимический эффект, например, потерю или приобретение растворимости облученными участками фоторезиста:

$$S=1/H=-1/(E\tau),$$

где H — энергетическая экспозиция, Дж/м²; E — энергетическая освещенность, Вт/м²; τ — время облучения, с.

Фотохимический эффект в фотоэмульсионных материалах проявляется в приобретении различной оптической плотности участками фотошаблона под действием облучения. Оптическая плотность D_i, измеренная в проходящем свете,

$$D_i = \lg I_0 / I. \tag{13.23}$$

Иногда оптическую плотность называют плотностью «почернения», которая для фотоэмульсионного материала должна быть максимальной. Светочувствительность фотоэмульсионных материалов определяется характеристической кривой, получаемой в результате специальных сенситометрических испытаний. Сущность таких испытаний заключается в моделировании обычного фотографирования. При этом участки фотоэмульсионного материала получают разные дозы освещения Н_i, и, следовательно, после проявления они приобретают соответствующие значения Di. На основе полученных дан-

ных строится характеристическая кривая, типичная форма которой изображена на рис. 13.4. Каждая характеристическая кривая описывает свойства исследуемого фотографического материала. Участок кривой, параллельный оси абсцисс до точки *a*, называют *областью вуали*, а точку *a*, в которой заканчивается область вуали, порогом почернения. На кривой отмечают три основных участка: нижний *ab* (криволинейный), средний *bc* (прямолинейный) и верхний *cd* (криволинейный).

Практическое значение имеет прямолинейный участок, описываемый уравнением при $L = - \lg H_i + \lg H_A$

$$D_l = L \operatorname{tg} \alpha_{\dagger}$$

где H_i — экспозиция, соответствующая прямолинейному участку кривой и вызывающая почернение плотностью D_i ; H_A — экспозиция, соответствующая точке инерции A; tg α — коэффициент конграстности фотоэмульсии.

С помощью характеристической кривой определяются чувствительность и коэффициент контрастности фотоэмульсионного материала:





Н_{пор} — пороговая экспозиция

(13.24)

 $S = K/H_D;$

 $tg a = (D_2 - D_1)/(\lg H_2 - \lg H_1),$

где K — коэффициент пропорциональности; H_D — экспозиция с индексом, указывающим на оптическую плотность D; D_2 , D_1 — оптические плотности в конце и начале прямолинейного участка (см. рис. 13.4).

По отечественному стандарту (ГОСТ) плотность, по которой находят H_D , $D = D_0 + 0.85$, где $D_0 - плотность$ вуали. Коэффициент K = 10.

Если при экспонировании разных фотоматериалов при равных экспозициях получаются различные значения оптической плотности, то негативы обладают различной контрастностью изображения, что соответствует различным значениям угла наклона характеристической кривой.

На практике фотоматериалы оцениваются не только по виду характеристической кривой, но и по усредненным значениям физико-химических параметров S, tg α , L, D_{max} и D₀. Эти параметры зависят от природы фотоматериалов и технологии их изготовления, экспонирования и обработки. В большинстве случаев желательно иметь наибольшие значения S, tg α , L, D_{max} и наименьшее D₀.

Важной характеристикой светочувствительных материалов является их разрешающая способность (разрешение) — свойство светочувствительного слоя передавать мелкие детали изображения раздельно. Разрешающая способность светочувствительного слоя равна максимальному числу линий одинаковой толщины, формируемому в слое, на 1 мм поверхности

$$A = 10^{3}/(2b_{\rm min})$$

(13.27)

тде bmin — минимальная ширина раздельно воспроизводимой линии или расстояние между линиями равной толщины.

Единица разрешения — линия на миллиметр (лин/мм).

При использовании фотоэмульсионных материалов на b_{min} влияют искажения на границах контура линий «черное — белое», связанные с зернистым строением проявленной фотоэмульсии «почернения» и светорассеянием в оптически неоднородной системе фотоэмульсия — подложка. Впешне эти искажения проявляются в виде нерезкого и перовного краев изображения (рис. 13.5). Нерезкость (размытость) края характеризуется шириной постепенного перехода от прозрачной к оптически плотной области в элементе изображения на фотоэмульсионном негативе, т. е. шириной «серой» зоны Δb_i изображения при переходе от белой области к черной (рис. 13.5, *a*). Неровность края — высота зубцов (микронеровностей) прямолинейного края непрозрачного элемента фотошаблона, измеренная как максимальная высота выступов Δb_2 относительно впадин (рис. 13.5, *б*).

(13.25)

При фотографировании объектов, имеющих резкие перепады по яркости, нерезкость контуров становится еще более заметной в силу проявления так называемых ореолов (рис. 13.6). На негативе ореол представляет собой область вокруг темной размытой



Рис. 13.5. К определению размытости (a) и неровности (б) краев изображения

полосы, постепенно переходящую в фон вуали. На позитиве светлый предмет оригинала изображается в окружении как бы сияния (ореола). Образование ореола вызвано рассеянием света в мутном слое желатина фотоэмульсии и отражением его от подложки. Часто ореолы подразделяют на ореолы рассеяния и отра-



Рис. 13.6. Ореолы на изображении элементов фотошаблона: *а* - оригинал; б - негатив; в - позитив

жения. Для устранения ореола отражения специальное противоореольное покрытие наносят на обратную сторону подложки фотошаблона, в котором свет поглощается или преобразуется в неактиничный, т. е. не вызывающий «почернения». При проявлении это покрытие снимается. Ореол рассеяния практически неустраним, так как возникает в результате мутности коллоидного раствора желатина.

На рис. 13.7 изображена кривая рассеяния света в фотоэмульсионном слое. В более мутном слое рассеяние света увеличивается. Экспериментально получено следующее уравнение для кривой рассеяния:

$$E(x) = \frac{2.3}{A} \cdot 10^{\frac{-2|x|}{A}},$$

(13.28)

где *x* — координата слоя; А — константа, зависящая от природы слоя и длины волны λ действующего облучения.



Рис. 13.7. Рассеяние света в фотоэмульсионном слое:

 E_1 — освещенность поверхности слоя при толщине $h; E_0, E_3$ — освещенности поверхности пластин и фотоэмульсионного слоя



Рис. 13.8. Схема возникновения клина проявления (а) и клина травления (б):

1 -подложка-основание; 2 -слой материала толщиной d, подлежащий стравливанию; 3 слой фоторезиста толщиной h; Δx , $\Delta x' -$ погрешности создания защитного рельефа и переноса изображения маски на заготовку

Константа A возрастает с увеличением мутности слоя и уменьшением λ . Рассеяние света в желатине при этом падает.

Сравнение действий на фотоэмульсионный слой синего и УФ света показывает, что при переходе от синего к УФ свету разрешающая способность увеличивается в 1,5—2 раза. Мелкозернистые фотоэмульсии имеют большую разрешающую способность в длинноволновой части светового спектра. Это явление объясняется неодинаковой способностью рассеивать свет разных длин волн зернами различных размеров. На разрешающую способность фотоэмульсионного слоя большое влияние оказывает состояние его поверхности. В случае шероховатой поверхности световые лучи, падающие на нее, преломляются под различными углами, в результате чего получается размытое изображение. Для обеспечения максчмально гладкой поверхности фотоэмульсионного слоя
необходимо соблюдение жестких требований технологии нанесения эмульсии и чистоты поверхности. Максимальная резкость изображения зависит от абсолютного значения толщины слоя фотоэмульсии, которая должна быть меньше минимальной глубины фокуса прецизионных оптических систем (1—3 мкм).

Следует различать разрешающую способность фотоэмульсии и аналогичный параметр процесса фотографирования. Разрешающая способность фотоэмульсии является теоретической величной, так как после экспонирования создается скрытое изображение, только после проявления которого можно оценить разрешающую способность количественно. Как правило, разрешающая способность фотоэмульсии значительно выше, чем разрешающая способность фотографирования.

Описанные явления, а также некоторые другие, возникающие при создании защитного рельефа (непараллельность плоскостей подложки и слоя фоторезиста, дифракционные и интерференционные явления, неравномерность освещения при экспонировании и т. п.) снижают разрешающую способность фотолитографии, что условно оценивают клином проявления (рис. 13.8, *a*).

Разрешающая способность процесса фотолитографии зависит также от точности переноса изображения фоторезистивной маски на материал заготовки. При жидкостном травлении происходит пропикновение травящего раствора под защитный фоторезистивный слой (боковое подтравливание) и образование условного клина травления (рис. 13.8, б). Наличие бокового подтравливания снижает разрешающую способность процесса. Очевидно, что при прочих равных условиях чем меньше толщина h фоторезистивного покрытия, тем меньше клинья проявления и травления и, следовательно, выше разрешающая способность R. Это утверждение справедливо для любого типа резиста. На рис. 13.9 приведен график экспериментальной зависимости разрешения R от толщины негативного фоторезиста типа ПВЦ (поливинилциннамата).

Еще одной важной характеристикой светочувствительных покрытий является их стойкость к воздействию агрессивных факгоров. Этот параметр относится к резистивным материалам, но если агрессивным фактором считать и окружающую среду, воздействующую на фотоэмульсионный слой при производстве и эксплуатации фотошаблонов, то фотоэмульсионные материалы также подлежат рассмотрению с этой точки зрения.

Фоторезисты должны обладать высокой устойчивостью к действию кислот и щелочей, так как при переносе изображения с фоторезистивной маски на подложку защитный фоторезистивный рельеф значительное время (до нескольких минут) контактирует с концентрированными кислотами и щелочами (HF, HNO₃, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, KOH и т. п.). Свойства фоторезистов противостоять воздействию кислот и щелочей называют кислотостойкостью и щелочестойкостью, которые определяются химическим составом и структурой полимера, являющегося основным их компонентом. Для увеличения кислотостойкости в фоторезистивные композиции вводят специальные добавки, например галлоидные функциональные группы Cl, Br, I. Галлоид, замещая в структуре полимера атом водорода, усиливает и щелочестойкость.

Проявление позитивных фоторезистов осуществляется с помощью проявителей на щелочной основе. Чем меньше время до-



Рис. 13.9. Зависимость разрешающей способности *R* от толщины *h* фоторезиста типа ПВЦ



Рис. 13.10. Зависимость плотности дефектов N от времени τ_{np} проявления фоторезиста при толщине слоя 0,5 мкм

стижения максимальной скорости проявления, тем больше щелочестойкость фоторезиста. Например, для одного из позитивных фоторезистов, в полимер которого не введен галлонд, время проявления составляет 50 с, а для резиста, полимер которого модифицирован группами I, он всего 7 с. При этом время достижения максимальной скорости проявления для фоторезистов с незамещенными атомами водорода больше, чем для фоторезистов с атомами водорода, замещенными атомами хлора, брома и иода.

Кислотостойкость фоторезистивной маски оценивается способностью травителя проникать под слой фоторезиста, т. е. образовывать клин травления, с помощью которого, как было показано, оценивается разрешающая способность фотолитографии. При оценке кислотостойкости фоторезистивной маски имеет значение не только размерная погрешность в виде клина травления, но и качество фоторезиста с точки зрения локальных дефектов. Наличие этих дефектов приводит иногда к неисправимому браку микроструктур изделия при их производстве. Причинами таких дефектов, как поры, инородные и воздушные включения, микротрещины, являются некачественно приготовленный и отфильтрованный фоторезист, внутренние напряжения, возникающие в результате выбора неоптимальных режимов формирования фоторезистивной маски, влияние окружающей среды и др. Кислотостойкость также оценивают допустимой плотностью дефектов фоторезиста, т. е. числом дефектов в слое, приходящихся на единицу площади. Плотность дефектов растет с уменьшением толщины покрытия. Это необходимо помпить, так как от толщины покрытия зависит и разрешающая способность фотолитографии. Для фоторезиста обычно приводится плотность дефектов при данной толщине его слоя. Плотность дефектов в слое фоторезистое, особенно позитивных, определяется не только его толщиной, но и временем нахождения в агрессивной среде, например в проявителе. На рис. 13.10 приведена зависимость плотности дефектов N в пленке фоторезиста от времени проявления т.

При плазменном травлении поверхность фоторезистивной маски непрерывно бомбардируется атомными частицами и вступает и реакцию с потоком реакционноспособных ионов, электронов, групп атомов и молекул. Такое взаимодействие может приводить к термоокислительной деструкции материала маски и радиационному воздействию заряженных частиц через локальные дефекты маски на элементы микроструктур изделия.

Большое значение для плазмостойкости резиста имеет температура заготовки, которая должна быть минимальной. Нарушение плазмостойкости резиста наблюдается при плазмохимическом травлении, когда маска находится в среде реактивного газа. В присутствии кислорода воздуха, даже если содержание его незначительно в общем объеме газа, происходит окислительное разложение резиста, причем повышение температуры способствует этому процессу. Повышение плазмостойкости резистивных масок возможно за счет использования более толстых покрытий, оптимизации параметров травления (мощности источника плазмы, температуры подложки, давления газа и др.), улучшения условий теплоотвода от маски, применения соответствующих реактивных газов или их смесей и разработки новых плазмостойких и высокоразрешающих резистов.

К прочим характеристикам светочувствительных материалов, важным для технологии РЭА, относятся: срок службы и их стабильность во времени, минимум загрязнений изделий продуктами фотохимических реакций, недефицитность, небольшая стоимость и нетоксичность применяемых реактивов, простота применения (технологичность) и др.

§ 13.5. Получение изображения при фотолитографии

При формировании изображений в процессе фотолитографии для экспонирования применяются прецизионные оптические системы. Основным элементом таких систем является объектив, который представляет собой сложную совокупность различного рода преломляющих и отражающих линз. С помощью объективов формируют изображения микронных размеров с высокой точностью на возможно больших рабочих полях.

Рассмотрим схему идеальной * центрированной оптической системы (рис. 13.11), состоящей из сферических преломляющих (отражающих) поверхностей (линз). В этой системе все центры кривизны ее поверхностей расположены на прямой АА', называе-



Рис. 13.11. Схема центрированной оптической системы:

H, *H'* — главные передняя и задняя плоскости оптической системы; *F*, *F'* — передний и задний фокусы оптической системы; *f*, *f'* — переднее и заднее фокусные расстояния оптической системы; *B*, *B'* — передняя и задняя главные кардинальные точки оптической системы: *O*, *O'* — вершины линзы мой оптической осью системы.

Оптическая система делит окружающую среду на пространство предметов и пространство изображений, в которых, соответственно, находятся излучающие свет точки, линии, поверхности и оптические изображения этих предметов. В центрированной оптической системе соблюдается одно из главных положений геометрической оптики: всякой точке, прямой или плоскости пространства предметов соответствует одна сопряженная точка, прямая или плоскость пространства изображений. На рис. 13.11 в соответствии с правилами геометрической оптики построено изображение предмета в центрированной оптической

системе (рассматривается частный случай системы в плоскости, а не в пространстве). Из подобия заштрихованных треугольников находим следующие выражения для масштаба уменьшения:

в пространстве предметов

$M_{y_M} \equiv f/x,$

в пространстве изображений

$$M_{\rm yM}=x'/f',$$

где M_{y_M} — величина отрицательная, так как изображение «перевернуто» относительно предмета на 180°.

Обычно знак минус опускается и учитывается только при необходимости. По формулам (13.29) и (13.30) можно оценить размеры реальной оптической системы для фотоуменьшения. При

(13.29)

(13.30)

^{*} Идеальной центрированной оптической системой является такая, в которой изображение получается с помощью монохроматического и гомоцентрического пучка света.

(13.33)

этом следует учесть, что если среды, с которыми граничит линза, обладают одинаковыми показателями преломления, то f = f'. Для $M_{yM} = 0,001$, f = f' = 100 мм $x = f/M_{yM} = 10^2/10^{-3} = 100$ м;

$$\mathbf{x}' = M_{yM}f' = 10^{-3} \cdot 10^2 = 0, 1 \text{ MM.}$$
 (13.31)

Следовательно, при типичных значениях f и достаточно малых, но реальных $M_{\rm ум}$ размеры оптических систем для фотоуменьшения велики (100 метров), что вызывает большие затруднения в их реализации. Уменьшение размеров оптических систем возможно за счет уменьшения фокусного расстояния f объектива системы или (и) увеличения масштаба фотоуменьшения $M_{\rm ум}$. Однако применение короткофокусных объективов сопряжено с большими трудностями; большое изменение $M_{\rm ум}$ нежелательно из-за снижения точности размеров изображения, так как масштаб увеличения

$$M_{yB} = \delta_{\Phi}/\delta_{p}, \qquad (13.32)$$

где δ_{ϕ} — погрешность размеров элементов на первичном фотооригинале; δ_{p} — погрешность размеров элементов топологии.

Проиллюстрируем приведенные рассуждения примером. Для погрешности изготовления фотооригинала δ_{ϕ} =50 мкм при M_{y_B} =1000 погрешность размеров элементов топологии

$$\mathbf{\delta}_{\mathbf{p}} = \mathbf{\delta}_{\mathbf{\phi}} / M_{\mathbf{y}\mathbf{B}} = 50 / 10^3 = 0,05$$
 мкм,

что допустимо для номинальных размеров элементов рисунка, составляющих более 0,5 мкм. Если уменьшить масштаб увеличения со стороны изображения в 10 раз, то расстояние *x* вдоль оптической оси системы уменьшится до 10 метров. При этом погрешность размеров элементов рисунка $\delta_p = 50/10^2 = 0.5$ мкм.

Получили явно неприемлемую погрешность δ_{p} , хотя не так уж значительно уменьшили расстояние *x*. Вот почему на практике применяют не одноступенчатое, а многоступенчатое фотоуменьшение первичного фотооригинала, а также по возможности короткофокусные объективы оптических систем.

Одним из важнейших параметров объектива является числовая апертура A, которая определяет разрешающую способность и резкость изображения. Числовая апертура A характеризует способность объектива передавать световой поток пропорционально размерам объектива:

$$A = d_{\rm ob}/2f,$$

где d_{05} — диаметр объектива (эффективного отверстия или зрачка); f — фокусное расстояние объектива.

На объективах обычно указывается не A, а ее удвоенное значение 2A = F (относительное отверстие). Значение F определяет поток световой энергии, проходящий через объектив на приемник световой энергии, например фотопластину.

Среди факторов, ухудшающих разрешающую способность оптической системы, имеется один, не поддающийся устранению, — дифракция света при прохождении его через оптическую систему. Дифракция света, искажая идеально сферический фронт волны, нарушает законы геометрической оптики, что приводит к образованию не точки изображения, а пятна рассеяния конечных размеров. Размер этого пятна, перекрывающего близлежащие точки изображения предмета, ограничивает разрешающую способность оптической системы. Дифракционное пятно рассеяния состоит из



Рис. 13.12. Распределение освещенности в дифракционном пятне изображения



Рис. 13.13. К иллюстрации разрешающей способности оптической системы согласно критерию Рэлея

центрального кружка с максимумом освещенности и ряда концентрических колец, разделенных темными промежутками, в которых освещенность по мере удаления от центра падает до нуля. На рис. 13.12 показано распределение освещенности *E* в дифракционном пятне в зависимости от расстояния до центра. В центральном кружке сосредоточено 83,88% всей световой энергии, его радиус

$$r = 0,61\lambda/A$$
.

(13.34)

Очевидно, что чем меньше *r*, тем выше разрешающая способность *R*. Если рассматривать две очень близко расположенные точки изображения, то при наблюдении происходит наложение двух дифракционных картин. Чем ближе эти точки расположены, тем менее вероятно получение их раздельного (не слитного) изображения.

Определим предел разрешающей способности оптической системы и его критерии. Одним из таких критериев (критерий Рэлея) является расстояние между двумя точками изображения, при котором максимум освещенности дифракционного пятна одной точки совпадает с минимумом освещенности дифракционного пятна другой точки. На рис. 13.13 условно показано расположение двух дифракционных пятен согласно критерию Рэлея. При суммировании двух ординат дифракционных кривых образуется некоторая кривая (штрихпунктирная кривая на рис. 13.13) высотой *l*, которая согласно критерию Рэлея составляет 22,5% от высоты *a* максимума кривых. Такое ослабление освещенности по Рэлею оказывается достаточным для определения границ двух близлежащих точек изображения.

Минимальная ширина b_{\min} равна радиусу центрального кружка $b_{\min} = r = 0,61\lambda/A.$ (13.35)

Для линейных изображений принимают

$$b_{\min} = 0.5\lambda/A$$
.

Согласно (13.36) для повышения разрешающей способности системы (уменьшения b_{\min}) необходимо уменьшить длину волны источника света, что не всегда возможно, и (или) применять объективы с высоким значением A.

Одной из важнейших характеристик оптической системы является глубина резкости изображения Γ — расстояние вдоль оптической оси между точками в пространстве изображений, выход за пределы которых не гарантирует заданной резкости изображения. Значение $\Gamma/2$ определяет допуск на совмещение плоскостей приемника световой энергии (фотопластины) и изображения для данной оптической системы. Чем меньше Γ , тем выше требования к точности фокусировки оптической системы, т. е. к ее объективу и конструкции.

Согласно законам волновой оптики и условию, что изображение остается резким при смещении плоскостей приемника и изображения вдоль оптической оси на $\pm \Gamma/2$, глубина резкости изображения

$$\Gamma \cong \lambda/A^2$$
.

Можно сконструировать объектив с такой большой апертурой, что из-за малой глубины резкости будет трудно или невозможно осуществить фокусировку. Например, при A=0.8, $\lambda=0.3$ мкм; $\Gamma==0.3/0.64\approx0.5$ мкм; $\Gamma/2\approx\pm0.25$ мкм. Осуществить фокусировку в столь малых пределах практически невозможно. Таким образом, если применять высокоразрешающий объектив (с большой A), получается очень низкая глубина резкости.

Сферическая волна, искаженная за счет дифракции, в еще большей степени деформируется при прохождении через объектив вследствие аберраций, возникающих из-за погрешностей изготовления и сборки объектива и использования немонохроматического света. От наличия аберраций зависят разрешающая способность системы, резкость и неискаженность изображения.

Аберрации бывают хроматические и геометрические. Хроматические аберрации связаны с разложением видимого света в спектр при прохождении через преломляющие линзы объектива, в резуль-

(13.36)

(13.37)

тате чего на его выходе получают множество лучей с различными длинами волн. Скорректировать хроматические аберрации можно, применяя при экспонировании монохроматические (λ =const) источники света. Оказалось, папример, что фотографические эмульсии обладают максимальной чувствительностью в области спектра свечения паров ртути (спектр зеленого света с λ =0,545 мкм),



Рис. 13.14. Виды искажений изображения правильного квадрата под влиянием дисторсии оптической системы:

а — ненскаженное изображение; б — бочкообразная дисторсия; в подушкообразная дисторсия

поэтому такие источники света и используются на практике. К геометрическим аберрациям относятся сферическая аберрация, кома, астигматизм, кривизна поля изображения и дисторсия. В результате таких аберраций получается некачественное изображение даже при монохроматическом свете. Дисторсия в отличие от других геометрических аберраций не нарушает резкость изображения, но искажает его из-за перавномерного увеличения предметов объективом от его середины к краю (рис. 13.14). Размер дисторсии меняется по мере удаления от оптической оси. На практике все виды аберраций возникают одновременно и не могут быть устрапены полностью. Однако в высококачественных оптических системах применяются так называемые коррегированные объективы, в которых предусмотрены все меры для уменьшения аберраций.

Таким образом, конструирование, выбор и использование объектива, позволяющего получить хорошее качество изображения при высоком разрешении на сравнительно большом рабочем поле, одна из основных проблем фотолитографии.

§ 13.6. Образование оптических изображений

Проанализируем образование оптических изображений на примере фотошаблонов.

Фотошаблон — образец (шаблон), несущий информацию о конфигурации, размерах и взаиморасположении элементов того или иного изделия, например слоя ПП или ИМС. Ввиду специфических особенностей фотошаблонов и требований к ним в производстве РЭА в качестве материала для фотошаблонов применяют пластмассовые фотопленки и пластины из оптического стекла с распо-



Рис. 13.15. Схема трехступенчатого способа изготовления фотошаблонов:

І — первичный фотооригинал; 2 — репродукционная фотокамера; а: 3 — промежуточный фото шаблон (фотооригинал); 4 — фотоповторитель (мультипликатор); 5 — эталонный фотошаблон; 6 — рабочий фотошаблон ложенными на их поверхностях непрозрачными (оптически плотными) элементами, полученными фотографическим или иным путем.

Технология изготовления фотошаблонов является одним из наиболее сложных и трудоемких фотохимических процессов в фотолитографии. Такие технико-экономические показатели, как производительность, надежность изделий, стоимость, а также сроки от их разработки до перехода к серийному производству во многом определяются качеством фотошаблонов,



Рис. 13.16. Схема эталонного фотошаблона после мультипликации:

 Δx , $\Delta y -$ «шаги» мультипликации во взаимно перпендикулярных направлениях; 1 -единичный модуль; 2 стеклянная пластина

трудоемкостью и стоимостью их проектирования и изготовления.

В настоящее время наиболее распространены три способа изготовления фотошаблонов: трех-, двух- и одноступенчатый.

Один из первых традиционных способов изготовления фотошаблонов — трехступенчатый — включает в себя изготовление первичного фотооригинала 1, промежуточного 3 и эталонного 5 фотошаблонов (рис. 13.15). В основе этого способа изготовления лежит двухступенчатое фотоуменьшение первичного фотооригинала специальными оптическими системами. Первичный фотооригинал представляет собой увеличенный во много раз (обычно в несколько сот или тысяч) топологический рисунок изображения изделия (модуля). Эталонный фотошаблон выполняется в масштабе 1:1 по отношению к размерам изделия. Эталонный фотошаблон получают с помощью прецизионного оптического фотоповторителя (мультипликатора). С его помощью помимо окончательного фотоуменьшения происходит размножение (повторение) модуля в пределах рабочей зоны фотошаблона с определенным шагом размещения по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Мультипликация необходима при использовании групповой технологии в серийном производстве изделий. На рис. 13.16 изображена схема эталонного фотошаблона, на поверхности которого размещены (повторены) единичные модули изделия 1. С помощью эталонного фотошаблона методом контактной печати получают копии - рабочие фотошаблоны 6 (рис. 13.15), которые применяют при фотолитографии при серийном производстве изделий.

Трехступенчатый способ изготовления фотошаблонов хорошо освоен промышленностью. Качество получаемой продукции зависит от качества оптики и точности работы оптико-механического фотоповторителя. Основными недостатками данного способа являются многоступенчатость и, как следствие, трудоемкость, а также сравнительно высокая стоимость оборудования.

Двухступенчатый способ менее трудоемок за счет исключения операции изготовления фотооригинала. Этот способ включает в себя изготовление промежуточного фотошаблона с помощью специального оптико-электронного устройства (генератора изображения) и эталонного фотошаблона с помощью того же фотоповторителя, что и при трехступенчатом способе.

Одноступенчатый способ состоит в изготовлении эталонного фотошаблона, например, с помощью усовершенствованного генератора изображения.

Особенностью изготовления фотошаблонов современными методами (двух- и одноступенчатым) является широкое использование средств автоматизации, включая большие и малые ЭВМ. В отечественной промышленности применяют автоматические технологические линии изготовления фотошаблонов, выполняющие также проектирование топологических чертежей.

§ 13.7. Фотохимическое образование скрытого изображения в фотоэмульсионном слое при экспонировании

В результате экспонирования фотоэмульсионного слоя на основе галогенидов серебра, например AgBr, на поверхности и в его толще образуется скрытое изображение фотографируемого объекта. Механизм образования скрытого изображения — один из важнейших и сложных физико-химических процессов при фотографии.

Известно, что монокристаллы галогенидов щелочных металлов (NaCl, KCl, RbCl, CsCl и др.) и галогениды серебра (AgCl, AgBr, AgI) имеют ионную кристаллическую структуру, в узлах кристаллической решетки которой поочередно располагаются положительные ионы металла и отрицательные ионы галогена. При экспонировании фотоэмульсионного слоя на основе AgBr квант лучистой энергии hv поглощается анионом Br⁻ кристаллической решетки AgBr. В результате этого взаимодействия от аниона отрывается один электрон и образуются нейтральный атом Br и свободный электрон:

 $Br^- + hv = Br + e$

Нейтральный атом Вг диффундирует к поверхностному слою и поглощается желатином фотоэмульсии. Свободный электрон мигрирует внутри кристалла и через некоторое время нейтрализует один из катионов Ag⁺, в результате чего возникает нейтральный атом Ag:

$$Ag^+ + e = Ag$$

Выделяющееся в результате реакции (13.39) Ад распределяется внутри фотоэмульсионного слоя, образуя скрытое изображение. Механизм зарождения частиц вещества скрытого изображения подчиняется закономерностям формирования зародышей новой фазы, рассмотренным в гл. 3. Как указывалось в гл. 3, центрами зарождения частиц являются всевозможные нарушения структуры, инородные включения и прочие дефекты (микротрещины, пустоты и др.). Большое количество подобных дефектов имеют кристаллы AgBr в желатине, содержащем включения свободных атомов Ag и Ag₂S.

Свободно мигрирующие электроны, обладающие значительной кинетической энергией, взаимодействуя с дефектами структуры, нейтрализуют в этих местах ионы Ag+. Такие места кристаллической решетки AgBr и являются центрами светочувствительности, которые в процессе экспонирования вырастают до размеров скрытого изображения. Так как центры светочувствительности представляют собой в энергетическом отношении как бы «ловушки» электронов, то они заряжаются отрицательно. Ионы Ag+ в узлах кристаллической решетки AgBr совершают колебательные движения около положений равновесия. Получив определенный избыток энергии при повышении температуры, эти ионы могут выйти из положения равновесия и удалиться от узлов кристаллической решетки, свободно мигрируя внутри кристалла. Чем выше температура, тем больше мигрирующих ионов Ag+; в момент плавления кристалла подавляющее большинство их находится в свободном мигрирующем состоянии.

(13.38)

(13.39)

Электрическое поле, создаваемое отрицательно заряженным центром светочувствительности, приближает мигрирующие ионы Ag⁺ к центру светочувствительности. Ионы Ag⁺ при этом взаимодействуют с электронами и нейтрализуются до атомов Ag. Так происходит образование и рост частиц вещества скрытого изображения.

При действии света высокой интенсивности на фотоэмульсионный слой образуется большая концентрация свободных электронов. Как только электрон закрепится на любом из центров светочувствительности, последний теряет активность и отталкивает другой электрон, движущийся к нему. Вследствие этого электроны закрепляются на всех возможных центрах светочувствительности внутри эмульсионных зерен и на их поверхностях.

Таким образом, при действии света высокой интенсивности в фотоэмульсионном слое образуется скрытое изображение, состоящее из большого числа мелких частиц Ag, расположенных как на его поверхности, так и внутри зерен. Рассуждая подобным образом, можно прийти к выводу, что при действии света малой интенсивности получается противоположный результат. В этом случае скрытое изображение образуется с помощью малого числа крупных частиц Ag, расположенных практически только на поверхности эмульсионных зерен. Размеры и расположение частиц скрытого изображения в фотоэмульсионном слое влияют на оптическую плотность негатива после проявления.

При проявлении центры скрытого изображения выступают катализаторами, ускоряющими реакцию восстановления ионов Ag⁺ проявляющим веществом. Поскольку проявляющее вещество в процессе проявления контактирует с поверхностью эмульсионных зерен, наиболее каталитически активны светочувствительные центры, расположенные на поверхности зерен. При этом чем крупнее центр, тем он более каталитически активен. Следовательно, центры скрытого изображения, образовавшиеся под действием света малой интенсивности, сильнее влияют на скорость проявления, чем центры, образовавшиеся при экспонировании светом большой интенсивности.

Скрытое изображение ослабляется (регрессирует) во время хранения после экспонирования до проявления. На практике отмечены случаи полного исчезновения скрытого изображения за 24 ч хранения проэкспонированной эмульсии. Регрессия скрытого изображения усиливается с увеличением температуры и влажности окружающей среды.

Кислород воздуха существенно не влияет на регрессию скрытого изображения. При хранении проэкспонированной эмульсии в сухом кислороде регрессия протекает с той же скоростью, что и на воздухе или в атмосфере азота. В бескислородных парах воды при повышенных температурах скорость регрессии увеличивается. Предполагают, что регрессия происходит благодаря термическому разрушению вещества скрытого изображения. При этом свободные электроны, мигрирующие в процессе хранения проэкспонированной эмульсии, поглощаются не центрами скрытого изображения, а какими-либо другими ловушками — акцепторами электронов, например молекулами воды и атомами брома, содержащимися в желатине эмульсии.

§ 13.8. Получение видимого изображения

Получение видимого изображения на негативе состоит из четырех последовательных стадий: проявления, фиксирования, промывки и сушки. Основное назначение этих процессов — получение высококачественного, неискаженного изображения элементов фо-

тошаблона с высокими контрастностью и разрешением.

Проявление представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в которой галогенид серебра под действием проявителя восстанавливается до свободного серебра. При этом в первую очередь восстанавливается серебро тех эмульсионных зерен, на которых имеются центры скрытого изображения, так как последние оказывают каталитическое действие на реакцию восстановления серебра. Таким образом,



Рис. 13.17. Кинетические кривые проявления фотоэмульсионного слоя, экспонированного светом

быстрее проявляются те участки фотоэмульсионного слоя, на которых имеется больше центров скрытого изображения. На рис. 13.17 приведены две кинетические кривые проявления фотоэмульсионного слоя, т. е. зависимости изменения оптической плотности D от времени проявления $\tau_{\rm пр}$ для двух фотоэмульсий. Из рисунка видно, что при экспонировании светом большей интенсивности (кривая 1) скорость проявления при прочих равных условиях выше, чем при экспонировании светом меньшей интенсивности (кривая 2).

Различают химическое и физическое проявления. В первом случае восстановление серебра из галогенида серебра, содержащегося в фотоэмульсии, происходит под действием восстановителя (проявляющего раствора). Во втором случае серебро восстанавливается из солей серебра, входящих в состав проявителя. На практике обычно используется химическое проявление.

Проявитель является довольно сложным многокомпошентным раствором, в состав которого входят растворитель и проявляющее, сохраняющее, ускоряющее и антивуалирующее вещества. Большинство проявляющих веществ представляют собой соединения ароматического ряда, из которых наибольшее применение



Проявляющий раствор в процессе его эксплуатации и хранения окисляется кислородом воздуха. Например, гидрохинон окисляется очень быстро. Продукты окисления (хинон, оксихинон и пр.) не обладают восстановительными свойствами, и поэтому при окислении проявитель быстро теряет проявляющую способность. Для предохранения проявителя от окисления в его состав вводят сохраняющее вещество, в качестве которого используют сульфит натрия Na₂SO₃.

Рассмотрим химические реакции, протекающие при проявлении изображения с помощью гидрохинонового проявителя, в состав которого входит Na₂SO₃. В первой стадии проявления одна молекула гидрохинона восстанавливает серебро из двух молекул AgBr, окисляясь при этом до хинона:

$$2AgBr + \bigcup_{OH} 2Ag + 2HBr + \bigcup_{OH} 0$$
(13.40)

Хинон в присутствии воды образует с сульфитом натрия вещество, обладающее проявляющими свойствами, — моносульфогидрохинон:



Моносульфогидрохинон в процессе проявления образует моносульфохинон:



При взаимодействии моносульфохинона с сульфитом натрия получается вещество, которое уже не обладает проявляющей способностью, — дисульфогидрохинон:



Из рассмотрения приведенных уравнений реакций следует, что одна молекула проявляющего вещества (гидрохинона) в присутствии сульфита натрия восстанавливает четыре атома серебра.

В состав проявителя вводят также вещества, создающие щелочную реакцию раствора и тем самым ускоряющие проявление. К ним относятся NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ и др. Наличие таких компонентов имеет большое значение, так как некоторые проявители, например метол, действуют без них очень медленно, а другие, например гидрохинон, вообще не проявляют. Это объясняется тем, что наибольшей восстановительной способностью обладают не молекулы проявляющего вещества, а его анионы. Увеличение же щелочности раствора проявителя приводит к росту концентрации анионов проявляющих веществ, а следовательно, к получению более активного проявителя.

В процессе проявления происходит паразитное почернение фотографического слоя по всей его поверхности. Оптическая плотность этого почернения D_0 , называемого вуалью, зависит от свойств конкретного фотоматериала, способа проявления и его продолжительности и не зависит от световой энергии.

В заключение следует напомнить о жестких требованиях к физико-химическим режимам проявления, от выполнения которых во многом зависит качество изображения: точности поддержания концентрации раствора $\pm 2\%$; точности времени проведения химических процессов ± 2 с; точности изменения температуры растворов, особенно проявителей, $\pm 0,1$ К и др.

Фиксирование изображения, осуществляемое по окончании проявления, позволяет удалить из фотоэмульсионного слоя непроявленный галогенид серебра. Для этого фотоэмульсионный слой обрабатывают специальным раствором, образующим с галогенидом серебра растворимую в воде комплексную соль. В качестве простых фиксирующих растворов (фиксажей) применяют тиосульфат натрия Na₂S₂O₃·5H₂O (гипосульфит).

Фиксирование изображения происходит в две стадии: на первой образуется плохо растворимая (Na[Ag(S₂O₃]), а на второй — хорошо растворимая (Na₃[Ag(S₂O₃)₂]) комплексные соли:

 $AgBr + Na_2S_2O_3 = NaBr + Na [Ag (S_2O_3)]$

(13.44)

 $Na [Ag (S_2O_3)] + Na_2S_2O_3 = Na_3 [Ag (S_2O_3)_2]$ (13.45)

Хорсшо растворимая комплексная соль образуется при избытке гипосульфита, т. е. при «ненстощенном» фиксаже.

Если плохо растворимая соль была удалена из слоя после его промывки не полностью, то она разлагается с образованием желтых и бурых пятен на негативе по реакции

$$2Na [Ag (S_2O_3)] + 2H_2O = Ag_2S + H_2S + 2NaHSO_4$$
(13.46)

Поэтому, если негатив (фотошаблон) должен достаточно долго храниться после изготовления, рекомендуется его хорошо фиксировать в течение длительного промежутка времени.

Простые фиксажи обладают рядом недостатков. Основным из них является склонность к образованию вуали. Это связано с тем, что при фиксировании, особенно в серийном производстве, в фиксаж попадают остатки проявителя, из которого (вследствие щелочности фиксажа) восстанавливается и осаждается серебро в виде вуали. Поэтому при использовании простого фиксажа его необходимо «подкислить» (снизить величину рН). При «подкислении» к фиксажу добавляют слабую органическую кислоту типа уксусной, лимонной и т. п. Применение сильных кислот недопустимо из-за ряда побочных реакций, вызывающих разложение гипосульфита.

Остановимся на некоторых физико-химических особенностях процесса фиксирования.

Важное практическое значение имеет скорость фиксирования, зависящая от состава фотоэмульсии, ее зернистости, а также концентрации, температуры и скорости перемешивания фиксирующего раствора. Установлено, что эмульсионный слой на основе хлорида серебра фиксируется быстрее, чем бромосеребряный и бромиодосеребряный. Известно также, что быстрее проходит реакция фиксирования более мелкозернистого фотоэмульсионного слоя.

Чем выше концентрация и температура наиболее часто применяемого фиксажа — гипосульфита, тем больше скорость фиксирования. Однако при превышении некоторого оптимального значения (30—40%) скорость фиксирования падает. Влияние концентрации гипосульфита на скорость фиксирования можно проследить по уравнению скорости реакции (см. гл. 2), согласно которому чем выше концентрация одного из реагирующих веществ, тем больше скорость реакции.

Снижение скорости реакции после достижения оптимальной концентрации гипосульфита объясняется уменьшением проникновения его в слой вследствие набухания желатина при высоких концентрациях фиксажа.

При обработке негативов применяют также сложные композиционные фиксажи. В их состав помимо основного компонента —

гипосульфита входит еще ряд веществ. Это прежде всего хлористый аммоний — NH₄Cl, который ускоряет фиксирование.

Чтобы фотоэмульсионный слой не размягчался, в фиксаж вводят «дубящие» вещества, например алюмокалиевые [AlK(SO₄)₂· ·12H₂O] или хромокалиевые [CrK(SO₄)₂·12H₂O] квасцы.

Промывка как самостоятельная операция удаления остатков гипосульфита и серебрянотиосульфатных комплексов проводится очень тщательно в чистой воде. Физический смысл этой операции состоит в диффузии остатков гипосульфита и серебрянотиосульфатных комплексов из слоя желатина в воду. Согласно законам диффузии ее скорость пропорциональна разности концентраций диффузанта в слое желатина и в окружающем растворе. Поэтому промывка осуществляется в проточной воде, в которой концентрация гипосульфита и комплексных солей близка к нулю. Продолжительность промывки (в среднем 20 мин) зависит от температуры воды и задубленности фотоэмульсионного слоя.

Сушка фотопластин является заключительным этапом процесса и осуществляется с помощью обеспыленного воздуха или чисто отфильтрованного азота в специальных сушильных шкафах. Температура и влажность осушающего газа имеет большое значение. Необходимо помнить, что желатиновый слой при температуре 303—313 К плавится, а при большой влажности подвержен бактериальному разложению.

В результате погрешностей при экспонировании и обработке могут быть получены фотошаблоны неудовлетворительного качества (недостаточная или излишняя контрастность, небольшая или чрезмерная оптическая плотность, большая вуаль ит. д.). Учитывая многоступенчатость и сложность процесса изготовления фотошаблонов, часто предусматривают некоторые дополнительные виды обработки фотопластин с целью усиления или ослабления изображений.

Процесс ослабления негативов с большим почернением заключается в растворении некоторого количества серебра в специальных растворах ослабителей. Усиление негативов с недостаточной оптической плотностью изображения производят либо наращиванием металла на серебряные зерна изображения, либо окрашиванием изображения. Чаще всего применяют первый способ, для чего изображение сначала «отбеливают» в специальных составах, а затем усиливают, например, в обычных проявителях.

В качестве отбеливающих составов используют солянокислый раствор бихромата калия. При усилении негативов происходит восстановление серебра из хлорида серебра, образовавшегося при отбеливании.

Несмотря на высокое качество выпускаемых в настоящее время эмульсионных галлоидо-серебряных фотоматериалов, фотошаблоны, изготовленные из них, не выдерживают более 15—20 контактов экспонирования из-за механической непрочности эмульсионного слоя.

В последнее время наиболее перспективными фотоэмульсионными материалами стали так называемые диазотипные материалы, содержащие в качестве светочувствительного компонента диазосоединения. К преимуществам этих материалов относятся: высокая разрешающая способность, низкая себестоимость вследствие отсутствия в их составе серебра, возможность получения цветного и непосредственно позитивного изображения, практическое отсутствие жидкостной технологии обработки, малая дефектность диазокопий и высокая размерная стабильность. Однако интегральная светочувствительность диазотипных материалов намного порядков меньше. Кроме того, они обладают узким спектром поглощения (320— 450 нм).

Технология изготовления диазотипных фотошаблонов состоит из экспонирования и проявления. Экспонирование производится с помощью УФ источников, а проявление — в парах аммиака.

Следует особо отметить еще одно преимущество фотошаблонов из диазотипных материалов — прозрачность проявленного изображения для видимого света. Это свойство облегчает совмещение такого шаблона с «рисунком» предшествующего слоя изделия, так как оператор «видит» сквозь шаблон.

В настоящее время диазотипные материалы используются пока только для изготовления шаблонов в копировальных процессах и производстве ПП, где нужна меньшая точность, чем в производстве микроэлектронных изделий.

§ 13.9. Синтез фоторезистов

При изготовлении фотошаблонов методами фотолитографии важнейшую роль играет синтез фотоэмульсий с заданными характеристиками и качеством, а при изготовлении изделий РЭА этими же методами — синтез фоторезистов. Последние должны иметь характеристики, обеспечивающие технологический процесс фотолитографии. Кратко рассмотрим физико-химические основы изготовления фоторезистов, используемых в технологии микроэлектронных радиотехнических устройств.

Основная задача синтеза фоторезистов (фоторезистивных композиций) — создание таких модификаций полимеров, в которых под действием света фотопревращение протекает с максимальным квантовым выходом для данного материала.

Как было отмечено ранее, при поглощении света в фоторезистивных композициях происходят превращения типа структурирования или деструкции. В обычных полимерах оба эти процесса конкурируют. Протекая иногда с одинаковыми скоростями в разных направлениях, они значительно уменьшают светочувствительность полимеров. Соотношение скоростей этих процессов зависит от особенностей химического строения композиций и спектрального состава актиничного облучения. Наличие таких процессов не позволяет использовать в качестве фоторезистивных композиций обычные немодифицированные полимеры или полимеры без специальных светочувствительных добавок.

Высокая светочувствительность фоторезистов при однонаправленности и управляемости фотохимического процесса достигается тремя основными способами: 1) введением в несветочувствительные полимеры специальных химических групп, в результате чего полимеры приобретают необходимую светочувствительность, а квантовый выход достигает максимального значения; 2) введением (растворением или смешиванием) в полимерные композиции светочувствительных добавок, обеспечивающих требуемую светочувствительность резиста и возможность проводить процесс в нужном направлении; 3) введением в композиции материалов, склонных к фотополимеризации.

Перечисленные способы, особенно первые два, используются при синтезе негативных и позитивных фоторезистов.

Негативные фоторезисты широко применяются в технологии РЭА. Основными полимерными составляющими негативных фоторезистов являются поливиниловый спирт (ПВС), поливинилциннамат (ПВЦ), циклокаучуки и их производные. Приведем в качестве примера один из вариантов химического состава фоторезиста типа ПВС: ПВС (8% -ный водный раствор) — 450 мл; бихромат аммония (20% -ный водный раствор) — 3,5 мл; уксусная кислота (10% -ный водный раствор) — 12,5 мл; этиловый спирт — 30 мл; вода — 10 000 мл. Для повышения светочувствительности в этот состав иногда вводят добавки типа метил-виолет, бромофор и иодофор.

Процесс структурирования фоторезиста ПВС заключается в образовании под действием УФ облучения полимера с поперечными связями, стойкого к растворению. Предполагается, что первичными реакциями при облучении является фотохимическое восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного с образованием оксида хрома:

$$(NH_{4})_{2} Cr_{2}O_{7} \rightarrow (NH_{4})_{2} CrO_{4} + CrO_{3}$$

$$2CrO_{4}^{2-} + 3 (-CH_{2} - CH_{-})_{7} + 10H^{+} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3 (-CH_{2} - C_{-})_{n} + 8H_{2}O$$

$$\downarrow OH \qquad O \qquad (13.47)$$

$$(13.47)$$

$$(13.47)$$

$$(13.47)$$

$$(13.47)$$

При вторичных реакциях за счет наличия функциональных карбонильных групп происходит образование новых поперечных связей — С — полимера в результате конденсации. Проявление необлученных участков ПВС производится чистой водой.

Преимуществами фоторезиста типа ПВС являются простота его приготовления и эксплуатации, отсутствие в композиции дефицит-

ных и токсичных составляющих, недостатками — нестабильность при хранении из-за склонности к темновым реакциям структурирования даже в темноте, невысокая разрешающая способность. Поэтому фоторезист типа ПВС применяется только в производстве ПП, масок и трафаретов из фольги.

Высокоразрешающим негативным фоторезистом является резист типа ПВЦ. В этой фоторезистивной композиции в качестве основы используется модифицированный полимер — сложный эфир ПВС и коричной кислоты. Общая структурная формула фоторезиста такого типа R₁—О—R₂, где R₁ — пленкообразующая часть полимера; R₂ — функциональная светочувствительная группа, введенная при синтезе полимера.

Один из способов синтеза ПВЦ — смешивание суспензии ПВС в пиридине и хлорангидрида коричной кислоты. Готовый продукт ПВЦ тщательно очищается от остатков пиридина. Реакция синтеза фоторезиста ПВЦ имеет следующий вид:

В настоящее время нет единого мнения о механизме структурирования фоторезиста типа ПВЦ. Предполагается, что этот процесс при поглащении квантов света происходит за счет разрыва ненасыщенных групп и последующего поперечного сшивания молекул полимера в стойкую к растворению трехмерную структурную сетку.

Отечественной промышленностью выпускается ПВЦ, например, марки ФН-5ТК, зарубежные аналоги которого — фоторезисты КРR фирмы «Kodak». Спектральная чувствительность сенсибилизированного ФН-5ТК — 260—460 нм. В качестве сенсибилизаторов, сдвигающих спектральную чувствительность в область более длинных волн, применяют для данной фоторезистивной композиции добавки типа тиазолинов. В качестве растворителей для фоторезистов типа ПВЦ используются разнообразные органические вещества, например смеси хлорбензола с толуолом. Проявителями служат также органические растворители: толуол и трихлорэтилен.

Основное применение фоторезисты ФН-5ТК находят в производстве микроэлектронных устройств и особенно там, где важна кислотостойкость фоторезиста, например при фотолитографической обработке SiO₂, когда используются травители на основе плавиковой кислоты.

Широкое распространение получили также негативные фоторезисты на основе несветочувствительных полимеров (циклокаучука или его производных) со светочувствительными добавками диазосоединений. Такие фоторезисты по сравнению с исходными (не подвергнутыми циклизации) имеют более высокую адгезию, кислотостойкость и разрешение. В качестве растворителей используются смесь ксилола с толуолом, а проявителей — составы на основе толуола, спирта и ксилола.

Промышленностью выпускается ряд фоторезистов на основе циклокаучуков со светочувствительными добавками бис-азидами. Это фоторезисты типа ФН-103, ФН-106 и т. п. Данные фоторезисты отличаются друг от друга химической структурой бис-азида, а следовательно, и некоторыми свойствами, например разрешающей способностью.

Преимущество перечисленных фоторезистов — высокая стойкость к действию агрессивных сред, основной недостаток (как и всех негативных фоторезистов) — невысокое разрешение. Эти фоторезисты применяются в производстве ИМС малой и средней степени интеграции, масок и ПП.

Позитивные фоторезисты благодаря их высокой разрешающей способности занимают в настоящее время доминирующее положение в технологии микроэлектронных устройств. Светочувствительными составляющими в позитивных резистах являются органические диазосоединения — производные нафтохинондиазидов (НХД), которые получаются при взаимодействии их сульфохлоридов с гидроксил- или аминосодержащими соединениями. Основную часть композиций на основе НХД составляет светочувствительный продукт, получаемый путем конденсации производной НХД с тем или иным полимером, например, новолачной смолой. Отечественная промышленность выпускает много светочувствительных продуктов, на основе которых изготавливается тот или иной позитивный фоторезист. Каждому светочувствительному продукту присвоен номер, отличающий тип фоторезиста по ряду свойств. В качестве растворителей используются диоксан, ксилол, деметилформамид, метилэтилкетон, органические эфиры, ацетаты и др. Для увеличения кислотостойкости и ускорения пленкообразования в состав фоторезиста добавляют эпоксидные смолы (2-8 мл на 100 мл фоторезиста) и бакелитовый лак (раствор резольной смолы в спирте), а для улучшения щелочестойкости — поливинилбутираль (0,5 г на 100 мл резиста).

Опишем процесс деструкции позитивного фоторезиста на основе НХД, для чего представим в структурной форме реакции, происходящие в фоторезисте при его экспонировании:



где R_2 — полимерная пленкообразующая часть молекулы пронзводной НХД.

При фотолизе фоторезиста на основе НХД образуется соединение — карбен производного нафтохинопа и выделяется в газовую фазу свободный азот. Затем неустойчивый карбен превращается в индепкетон. Ипденкетон, обладающий высокой реакционной способностью, взаимодействуя с водой, содержащейся в композиции, образует инденкарбоновую кислоту, дающую легко растворимые соли в щелочном проявителе.

В последнее время уделяется внимание разработке позитивных фоторезистов для субмикронной УФ фотолитографии. Поскольку разрешающая способность фотолитографии связана с длиной волны облучения λ [см. (13.36)], можно увеличить ее, уменьшая λ . Экспонирование обычных фоторезистов в УФ диапазоне длин волн (λ =180÷250 нм) затруднено вследствие малых поглощений световой энергии и непрозрачности обычных стекол фотошаблонов для данного излучения. В этом случае используют ксенон-ртутные лампы и стекла, прозрачные для УФ диапазона волн. При создании фоторезистов для УФ фотолитографии применяют органические материалы, молекулы которых способны деструктурировать под действием УФ света. В качестве таких материалов служат модифицированные полимеры типа полиолефинсульфонов.

В заключение следует отметить, что рассмотренные основные закономерности и явления фотолитографических процессов в общем случае распространимы и на электроно-, рентгено- и ионолитографию.

Глава 14

Физико-химические основы технологии неразъемных соединений

§ 14.1. Общие сведения

При сборке радиоэлектронных элементов, функциональных устройств и систем, т. е. соединении их в единое законченное изделие, часто используются неразъемные соединения (НС), обеспечивающие заданную степень надежности электрического и механического контактов. Такие контакты в зависимости от назначения и условий эксплуатации должны отвечать ряду требований. Например, если контакт создается для электрической коммутации системы, то он должен обладать хорошими электрическими свойствами, основным из которых является минимальное значение переходного электросопротивления. Контакт двух и более конструктивных элементов РЭА может формироваться, например, для герметизации

корпусов микроэлектронных устройств. В этом случае основное требование к соединению — герметичность, т. е. отсутствие пор, отверстий, трещин и т. п. Иногда неразъемные соединения используются в РЭА для чисто механического сочленения конструктивных элементов изделия. Однако здесь этот случай не рассматривается, так как он является предметом технологии неразъемных соединений в машиностроении.

Наиболее распространенными методами создания НС являются сварка, пайка, накрутка и клейка. Первые три метода применяются как для формирования электрических, так и механических соединений, последний, как правило, - для механического соединения конструктивных элементов. Электрические соединения производятся на четырех конструктивно-технологических уровнях: 1) внутрисхемные соединения в ИМС; 2) соединения ИМС и других электронных устройств внутри корпусов; 3) контактирование отдельных устройств на ПП; 4) коммутация ПП и типовых элементов замены (ТЭЗ). Для соединения внешних выводов кристаллов полупроводниковых ИМС с их корпусами используется главным образом сварка, в гибриднопленочных ИМС и микросборках часто, а в ПП преимущественно — пайка. Накрутка производится на более высоком уровне — жгутовом соединении блоков РЭА. Склеивание применяется в основном для монтажа и крепления паяемого или свариваемого соединения, а также механического (там, где этот способ более эффективен, чем пайка и сварка, или последние невозможно осуществить).

При создании любых НС к соединяемым поверхностям предъявляются жесткие требования в отношении их физической и химической чистоты, степени шероховатости, а также природы свариваемых или паяемых материалов, так как эти факторы влияют на качество соединения. Выбор соединяемых материалов ограничен конструкцией изделия и, как правило, не может быть изменен без серьезных причин, тогда как набор методов очистки соединяемых поверхностей достаточно широк. Некоторые из этих методов были подробно описаны в предыдущих главах, поэтому здесь рассмотрим только механизмы образования НС в зависимости от технологических факторов физико-химической природы.

Важнейшими аспектами проблемы создания НС в РЭА являются обеспечение хорошего электрического контакта (с минимальным переходным сопротивлением) и надежного (механически прочного) сцепления соединяемых элементов конструкций, а также стабильность этих параметров в различных условиях эксплуатации.

Часто считают, что любое соединение является годным с электрической точки зрения, если общая площадь контактной поверхности равна или больше площади поперечного сечения соединяемых проводников. Это верно только в том случае, когда зона контакта имеет ту же (близкую) структуру, что и соединяемые матерналы. Если же физико-химическая природа зоны контакта и соединяемых материалов различна, то правильнее выбрать критерием качества электрического контакта (соединения) отношение плотности тока J_c , протекающего через соединение, к плотности тока $J_{\rm M}$, протекающего через соединяемые материалы. В этом случае учитывается не кажущаяся, а эффективная площадь поверхности соединения. Условие качественного электрического контакта

$$\frac{J_c}{J_M} > 1. \tag{14.1}$$



Рис. 14.1. Схема электрического соединения без присадочного материала (контакт двух твердых тел):

а — равномерная плотность тока в сплошном проводнике; б — увеличенная плотность тока в точках контакта



Рис. 14.2. Схема электрического соединения с помощью присадочного материала (паяное соединение):

I— соединяемые металлы; 2— зойы сплавления вследствие диффузии припоя и основного материала; 3— присадочный материал (припой); h_0 — зазор между соединяемыми металлами перед пайкой

На рис. 14.1 показана схема электрического соединения без использования дополнительных промежуточных материалов, а на рис. 14.2 — с применением специальных электропроводящих соединяющих материалов (припоев, проводящих клеев и т. п.). В первом случае соединение осуществляется сваркой или накруткой, во втором — пайкой или клейкой проводящими клеями.

При образовании электрического соединения к собственному сопротивлению проводника $R_{\rm Me}$ добавляется переходное сопротивление $R_{\rm H}$, возникающее за счет появления неоднородностей в соединительном слое. В случае, представленном на рис. 14.2, к $R_{\rm H}$ добавляется сопротивление третьего (соединяющего) материала $R_{\rm c.M}$. Следовательно, общее сопротивление области соединения

$$R_{\rm obm} = R_{\rm Me} + R_{\rm n} + R_{\rm c.m} + R_{\rm n.m},$$

(14.2)

где R_{nn} — сопротивление оксидных и других пленок на поверхности контакта.

Под влиянием технологических факторов и условий эксплуатации толщина и природа пленок меняются, что приводит к резкому изменению R_{пл}, особенно при соединении неблагородных металлов. При передаче электрических сигналов их искажения в местах контактов зависят от *характера изменения электрического сопротивления в соединительном слое*. Поэтому технология формирования электрических контактов должна оказывать минимальное влияние на прохождение сигналов, что важно для слаботочных цепей, используемых в микроэлектронных устройствах.

Прочность соединения является важным параметром качества НС, обеспечивающим его надежную работу в процессе эксплуатации. Поскольку физико-химические аспекты прочности сварных, паяных и клееных соединений подробно описаны в различных курсах машиностроения и технологии сварочного производства, то в данной главе о них будут даны лишь краткие сведения.

§ 14.2. Возникновение электрического контакта при формировании сварного соединения

Нанболее распространенным методом сварки в технологии РЭА является сварка давлением, стимулируемая различными физическими и физико-химическими факторами, главные из которых вибрация и температура. Различают следующие виды сварки давлеинем: термокомпрессионную, ультразвуковую, токами высокой частоты, диффузионную, контактную, импульсным нагревом и др. Для этих видов характерны деформация свариваемых поверхностей при осуществлении сцепления материалов и образование соединения за счет взаимного растворения и диффузии соединяемых материалов. Давление и температура ускоряют эти процессы.

В технологии МЭУ сварка в большинстве случаев производится на специальных контактных площадках, а в технологии объемных изделий РЭА широко применяются стыковая сварка, сварка внахлестку и др. (рис. 14.3). Сжатые поверхности не контактируют всей площадью, а соприкасаются только отдельными ее элементами.

Сопротивление участка l проводника

 $R = \rho l/S,$

ļ

где ρ — удельное сопротивление проводника; *S* — площадь сечения проводника.

Сопротивления монолита и сварного паяного шва различны. С ростом давления и температуры в результате деформации поверхности контакта, разрушения оксидных пленок и взаимной диффузии металлов площадь поверхности соприкосновения увеличивается пропорционально степеням пластичности материалов и разрушения пленок.

При возникновении сварного соединения (рис. 14.4, *a*) из всей контактируемой поверхности металлов S₁ механический контакт осуществляется поверхностью S₂. Однако только через часть S₃ этой поверхности, содержащей проводящие, полупроводящие и супертонкие диэлектрические пленки, может протекать ток. Микроповерхность контакта для простоты анализа можно принять круглой радиусом r_{κ} . Для двух соединяемых поверхностей с радиусами кривизны r_1 и r_2 радиус r_{κ} можно вычислить по уравнению Герца:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{K}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4}} F_{\mathbf{A}} \left(\frac{1 - \mu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \mu_2^2}{E_2} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)^{-1}, \qquad (14.3)$$



Рис. 14.3. Виды сварных соединений:

a — параллельных плоских поверхностей; δ — плоской и цилиндрической поверхностей; s — встык с образованием гантели; z — параллельных цилиндрических поверхностей; ∂ — крестообразное; e, ∞ — угловое

где F_{π} — усилие сжатия; μ_1 , μ_2 — коэффициенты Пуассона контактирующих материалов; E_1 , E_2 — модули упругости.

Для медных контактирующих круглой и плоской (1/r₂=0) поверхностей (см. рис. 14.3, б)



Рис. 14.4. Сечение (а) и профиль (б) сварного соединения:

 S_1 — контактируемая площадь поверхности металлов; S_2 — площадь механического (несущего) контакта; S_3 — площадь электрического контакта

$$\boldsymbol{r}_{\mathrm{K}} = 1, 1 \sqrt[3]{F_{\mathrm{A}}r/E}. \qquad (14.4)$$

Переходное сопротивление такого соединения можно рассчитать, исходя из следующих соображений. Линии тока имеют радиальное направление, а эквипотенциальные поверхности представляют собой концентрические полусферы (рис. 14.5). Ток проходит через полусферу, и ее сопротивление R_{π} при радиусе r, толщине dr и удельном сопротивлении ρ описывается соотношением $dR_{\rm fl} = (\rho dr)/(2\pi r^2)$. (14.5)

Проинтегрировав это уравнение в пределах от $r = r_{\kappa}$ до $r = \infty$, получим

$$\boldsymbol{R}_{n} = \frac{\rho}{2\pi} \int_{r_{K}}^{\infty} \frac{dr}{r^{2}} = \frac{\rho}{2\pi r_{K}} \,. \tag{14.6}$$

Переходное сопротивление двух контактирующих поверхностей $R_{n}^{*} = \rho / \pi r_{\kappa}.$ (14.7)



Рис. 14.5. Сферическая модель соединения (контакта) двух металлов:

І— сферический контакт; 2— линии тока; г— радиус полусферы



Рис. 14.6. Изменение относительного сопротивления сварного соединения в зависимости от числа микроконтактных площадок

Предполагая, что число контактных микроплощадок радиусом *к* на всей поверхности контактной площадки равно *n*, результирующее переходное сопротивление

$$\boldsymbol{R}_{\Sigma\pi} = \rho/(\pi n r_{\mathrm{K}}).$$

(14.8)

Поскольку суммарная площадь поверхности контакта $\pi n r_{\kappa} = \pi r^2 n p$,

$$\boldsymbol{r}_{\kappa}/\boldsymbol{r}_{\mathrm{np}} = 1/\sqrt{n}, \qquad (14.9)$$

где *г*_{пр} — радиус проводника.

Сучетом (14.7) выражение (14.8) можно записать в виде $R_{yn} = R'_{...}/n.$ (14.10)

График уравнения (14.10), представленный на рис. 14.6, показывает, что увеличение числа микроконтактных площадок *n* выше определенного значения не может существенно снизить сопротивление контакта. Приведенные рассуждения позволяют связать значение переходного сопротивления с давлением, оказываемым на контакт при формировании электрических соединений, и с твердостью соединяемых материалов. Например, при соединении круглых поверхностей наибольшее давление возникает в центре контакта:

$$p_{\max} = 1,5F_{A}/(\pi r_{\kappa}^{2}). \tag{14.11}$$

Подставив соотношение (14.4) в уравнение (14.7), найдем

$$R'_{\mu} = \frac{\rho}{\pi r_{\kappa}} \approx \frac{\rho}{\sqrt[3]{F_{\Lambda}} r/\sqrt[3]{E}} \approx \rho \sqrt[3]{\frac{E}{F_{\Lambda} r}}.$$
(14.12)

Сопротивление контакта прямо пропорционально кубическому корню модуля упругости металлов *E* и обратно пропорционально кубическому корню усилня сжатия *F*_д. Для оценочных расчетов можно использовать эмпирическую формулу, справедливую при высоких значениях контактного давления:

$$R'_{\rm ir} \approx 1/\sqrt{F_{\rm A}}.\tag{14.13}$$

Полученные соотношения имеют большое значение при создании неразъемных соединений сваркой и накруткой, а также упругих электрических соединений (контактов).

§ 14.3. Формирование сварного и паяного соединений

Создание надежного соединения двух материалов * происходит при их тесном контакте; оно обусловлено образованием межатомных связей атомов соединяемых поверхностей. Результатом такого межатомного взаимодействия является формирование соединения, свойства которого зависят от степени близости структуры соединительного слоя к структуре соединяемых объемных материалов. Если соединяются тела различной физической природы, то необходимо, чтобы соединительный слой (сварной шов) обеспечивал плавный переход свойств от одного тела к другому. Только в этом случае можно надеяться на получение соединений, качественных с точки зрения эксплуатации.

Данные положения подтверждаются многими экспериментами. Например, при сближении двух пдеально чистых и гладких поверхностей с одинаковой кристаллической структурой на малые расстояния (порядка 10 пм) между ними возникают силы притяжения. В результате соединение происходит без дополнительных затрат энергии. Согласно данным, приведенным в гл. 1 и 5, этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии за счет снижения поверхностной энергии на зпачение, равное сумме энер-

^{*} В дальнейшем будем рассматривать только сварку и пайку металлов.

гий двух соединенных (исчезнувших) поверхностей. В реальных условиях таких идеальных поверхностей не встречается. Реальные поверхности, которые необходимо соединить, имеют высокую концептрацию физических неоднородностей и химических загрязнений, а также микронеровности, определяемые степенью чистоты обработки поверхностей. Соединить такие поверхности простым соприкосновением невозможно, так как межатомные связи могут образовываться только в местах непосредственного соприкосновения отдельных участков поверхностей (см. рис. 14.4, б), площадь которых недостаточна для образования прочного соединения.

Таким образом, даже из самых общих физико-химических представлений становится ясно, что для создания прочных соединений с заданными электрофизическими характеристиками необходима тщательная предварительная обработка соединяемых поверхностей с целью ликвидации микронеровностей (шероховатости) и удаления загрязнеший. Такая обработка называется подготовкой поверхности к сварке, пайке и клейке. Иногда целенаправленную обработку поверхностей совмещают с самим процессом соединения. Если соединяемые поверхности одновременно подвергаются воздействию давления, высоких температур или (и) вибрации, то ликвидировать микронеровности можно, увеличив площадь соприкосновения их чистых участков. При этом усилие сжатия приводит к механическому разрушению загрязняющих пленок, высокие температуры способствуют взаимной диффузии металлов через границу соедипения (диффузионное соединение металлов), вибрации вызывают вибрационные разрушения (измельчения) загрязняющих пленок и т. п. К таким методам создания соединений можно отнести термокомпрессионную, диффузионную и ультразвуковую сварки.

Одним из основных способов сварки является *сварка плавле*нием, которая применяется для соединения массивных конструктивных элементов, но практически неприемлема при соединении тонкопленочных устройств. Оплавленные поверхности, соприкасаясь друг с другом, образуют однородный расплав (сплошной слой) в зоне соединения, при затвердевании которого получается качественное соединение с плавным переходом физических свойств от первого материала ко второму (если материалы различны) и малым изменением свойств сварного шва по сравнению с массивным образцом (для одинаковых материалов). Схема создания сварного соединения данным методом показана на рис. 14.7. По своей физико-химической природе сварка плавлением близка к пайке — важнейшему способу создания неразъемных электрических контактов в радиоэлектронных устройствах.

Пайка — процесс соединения твердых металлических конструктивных элементов с помощью специального материала — припоя, более легкоплавкого, чем соединяемые металлы. Припой в жидком или твердом состоянии вводится в пространство между соединяемыми поверхностями и при затвердевании или рекристаллизации и диффузии образует с ними прочное соединение. Припой должен обеспечивать хорошую смачиваемость соединяемых поверхностей, растворение поверхностных загрязнений, образование при затвердевании ненапряженных прочных и электрически эффективных соединений с металлами.

Существует несколько технологических способов пайки: точечная, погружением, волной припоя, оплавлением предварительно нанесенных пленок припоя (луженых) и др.



Рис. 14.7. Схема создания сварного соединения путем плавления и изменение свойств Π в сварном шве при соединении различных (*a*) и одинаковых (*б*) материалов:

1 — ссединение оплавленных поверхностей; II — образование сплошного слоя между поверхностями; III — получение твердого сварного шва

В процессе пайки происходит оплавление соединяемых металлов при контакте с жидким припоем, т. е. образование низкоплавкой пары металл — припой. Неразъемное соединение металлов с помощью пайки получается при их контактном локальном плавлении в результате хорошего смачивания припоем, растекания, заполнения зазоров (капиллярный зазор) и сцепления при затвердевании жидкой фазы. Реальные процессы, протекающие при этом на поверхности паяемых металлов, довольно сложны и лишь приближенно описываются уравнением

$$\boldsymbol{b} = \frac{2\boldsymbol{\sigma}_{\boldsymbol{\mathcal{K}}-\mathbf{r}}\cos\varphi}{g\rho_{n}d}, \qquad (14.14)$$

где h — высота подъема припоя в зазоре; σ_{m-r} — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ; φ — угол смачивания; g — ускорение силы тяжести; ρ_{n} — плотность припоя; d — ширина зазора.

В системе металл — припой — газовая среда поверхностные натяжения о_{ж-тв}, о_{тв-г}, о_{ж-г} непостоянны и в зависимости от локального действия температуры могут заметно изменяться во времени, что, в свою очередь, может привести к необратимым термическим и химическим процессам на межфазовых границах, характеризуемым метастабильным равновесием. Вследствие этого создаются ненадежные контакты, которые легко разрушаются даже при незначительном воздействии внешних факторов (эксплуатации).

Изложенные данные о природе сварных и паяных соединений позволяют условно разделить процесс создания соединения металлов на три стадии:

1) сближение соединяемых материалов на расстояние, при котором возможно межатомное взаимодействие (образование физического контакта);

 возникновение межатомной связи (металлического или химического типа), обеспечивающей прочное «сцепление» соединяемых материалов;

3) формирование соединения с заданными физическими и электрическими свойствами в результате специальной обработки соединительного слоя (сварного или паяного шва).

К таким видам обработки можно отнести отжиг дефектов, взаимную диффузию материалов и рекристаллизацию в результате специальных режимов нагрева и охлаждения системы металл соединительный слой.

На третьей стадии может происходить зарастание замкнутых микро- и макроскопических пор и релаксация напряжений, что улучшает качество соединительного слоя. Условия и режимы проведения процесса выбираются в каждом конкретном случае исходя из свойств и природы соединяемых материалов и требований, предъявляемых к ним.

§ 14.4. Механизм образования сварных соединений

Создание качественного сварного соединения необходимой структуры, отвечающего требованиям надежности, прочности и минимального переходного сопротивления, а также напряженность сварного шва относительно свариваемых материалов определяются физико-химическим механизмом формирования сварных соединений.

Существуют следующие виды сварных соединений: гомогенное, интерметаллическое, диффузионное, адгезионное.

Гомогенное соединение происходит за счет взаимного растворения свариваемых металлов в жидком состоянии (выше температуры ликвидуса) и кристаллизации твердого раствора при затвердевании (охлаждении) соединительного слоя.

Интерметаллическое соединение свариваемых металлов образует более сложную структуру, чем имеет каждый из них. К типичным интерметаллическим соединениям, возникающим при сварке металлов, относятся: Cu₃Sn, Cu₆Sn₅, Cu₃Al, AuCu₃, AuSn₄, AuSn, Au₂Pb, Ni₃Sn₂. Интерметаллические соединения обычно имеют экстремальные значения физико-химических и электрофизических характеристик по сравнению с компонентами, из которых они состоят.

Диффузионное соединение металлов осуществляется за счет взаимной диффузии металлов и формирования твердого раствора ниже температур плавления, но при высоком давлении. Адгезионное (когезионное) соединение металлов происходит за

Адгезионное (когезионное) соединение металлов происходит за счет адсорбционных и хемосорбционных сил межатомного взаимодействия. Этот механизм позволяет сваривать металлы с неметаллическими материалами.

При формировании всех видов соединений, чтобы получить достаточно качественную межатомную связь, необходимо сблизить атомы свариваемых металлов до межатомных расстояний и затратить энергию на ускорение процессов растворения, диффузии, хемосорбции и т. п. Эта энергия может затрачиваться в виде теплоты, давления, трения, вибраций, перемешивания, которые и представляют собой основные энергетические технологические факторы при сварке.

Повышение температуры увеличивает подвижность атомов, стимулируя диффузию, ускоряя ее выше линий солидуса и особенно ликвидуса.

Давление, увеличивая степень деформации микронеровностей на соединяемых поверхностях, разрушая изолирующие пленки и расширяя за счет этого область непосредственного касания чистых поверхностей металлов, формирует межатомную связь, благоприятствует диффузии.

Трение способствует перемещению металлических поверхностей друг относительно друга. В местах соприкосновения возникают области с высоким удельным давлением, которое приводит к пластическому течению и даже расплавлению неровностей на поверхностях, что повышает качество соединения. Кроме того, трение может разрушать поверхностные пленки, стимулируя образование чистых областей на поверхности.

Вибрации и перемешивание вызывают, с одной стороны, те же эффекты, что давление и трение, а с другой — способствуют лучшему перемешиванию частиц свариваемых металлов и их диспергированию в слое сварного соединения, что повышает его качество. В технологии РЭА для геперирования вибраций используются ультразвуковые колебания (ультразвуковая сварка).

Большинство технологических методов сварки основано на применении определенных комбинаций указанных факторов для стимулирования физико-химических процессов образования контактного соединения высокого качества.

Наличие на поверхностях большинства металлов оксидов, обеспечивающих их защиту от коррозии, а также сульфидов, карбонатов, жиров, полимеров, воды и т. п. препятствует непосредственному коптакту и взаимодействию свариваемых металлов. Поэтому на практике пеобходимо учитывать влияние этих примесей на качество сварки и устранять их перед формированием соедипения.

Возникновение различных дефектов в сварном шве приводит к его неоднородности и резкому изменению свойств в зоне контакта металлов, особенно прочности, коррозионной стойкости, электропроводности, пластичности и др. Характерными свойствами интерметаллических соединений являются повышенные (по сравнению с чистыми металлами) прочность, твердость, электросопротивление, хрупкость. Если в зоне контакта образуются большие скопления интерметаллидов, например, толщиной 1 мкм, то это может привести к образованию пор и трещин, снижающих прочность соединения н его коррознонную стойкость.

Основными технологическими факторами сварки являются скорости нагрева и охлаждения. При невысоких скоростях нагрева свариваемые металлы, находящиеся в холодподеформированном (напряженном) состоянии вследствие предварительной обработки (волочения проволоки, штамповки, плакирования, осаждения пленок и т. п.), могут претерпевать различные изменения, например рекристаллизацию, укрупнение зерен и др. Эти изменения влияют на прочностные, электрические и коррозионные свойства сварного шва. При высоких скоростях охлаждения в сварном шве могут появиться «усадочные раковины», которые возникают за счет выхода растворенных в металлах газов, так как в твердом металле растворимость газов значительно меньше, чем в жидком.

Определить влияние технологических факторов на качество сварных соединений можно по изменению следующих параметров в зоне контакта: усредненной микротвердости шва; фактической площади контакта; переходного сопротивления; прочности сварного шва и микроструктуры его шлифов, определяемой методами оптической и электропной микроскопии, и др.

Сложный механизм образования сварных соединений удобно рассматривать как результат развития и протекания нескольких последовательно-параллельных элементарных стадий процесса. Изменение некоторых из указанных параметров на отдельных стадиях формирования сварных соединений показано на рис. 14.8. Первая стадия (рис. 14.8, стадия I) — разрушение оксидных и адсорбированных пленок и увеличение фактической площади соприкосновения поверхностей металлов. Для этой стадии характерен быстрый рост температуры и незначительное изменение микронеровностей соединяемых поверхностей в зоне контакта, увеличение относительного скольжения поверхностей, т. е. внешнего трения. Вторая стадия (рис. 14.8, стадия *II*) — пластическая деформация микровыступов в местах фактического касания и образование устойчивых контактных зон. Для этой стадии характерно снижение темпов роста температуры и площади в зоне контакта и увеличение темпов роста прочности. Микротвердость шва снижается до минимального значения. Скольжения поверхностей относительно друг друга к концу стадии уже не происходит.

Третья стадия (рис. 14.8, стадия *III*) — рост и слияние отдельных микропятен касания в крупные контактные пятна с появлени-



Рис. 14.8. Изменения площади контакта S, прочности σ , температуры Tи микротвердости H_{μ} на различных стадиях формирования сварного шва при постоянной энергии W ем отдельных несоприкасающихся участков, которые образуют области «непровара». Эта стадия характеризуется существенным ростом площади контакта при малом увеличении прочности и температуры в зоне контакта. Скольжение поверхностей относительно друг друга прекращается. Микротвердость шва усганавливается на минимальном уровне.

Четвертая стадия (рис. 14.8, стадия IV) — формирование объединенной кристаллической сварного структуры шва и соединяемых металлов вдоль плоскостей раздела поверхностей. На этой стадии «залечиваются» пятна «непровара», увеличивается прочность соединения, стабилизируются площадь контакта и температура, начинается рост микротвердости шва.

Для ряда методов сварки, использующих высокие плотности энергии, например лазерной или электронно-лучевой, процессы протекают с такой большой скоростью, что выделить какие-либо отдельные стадии невозможно, т. е. они практически одновреосуществляются менно. Поэтому механизм образования соединения может оказаться более сложным, а данные, полученные из металлографических (металловедческих) представлений, — недостаточными для определения «свариваемости» тех или иных металлов. Например, электронно-лучевой сваркой можно сварить керамические и металлические материалы. Надежная связь при этом достигается за счет

вплавления материалов друг в друга и их высокой адгезии.

§ 14.5. Формирование соединений сваркой давлением

Рассмотрим один из наиболее распространенных способов формирования сварного соединения круглого (сферического) проводника и жесткой пластины (пленки на подложке) — сварку давлением, предполагая, что контактное давление вызывает вязкое или пластическое течение соединяемых материалов по схеме, показанной на рис. 14.9.

Скорость деформации проводника в приконтактной области

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{d\varphi}{d\tau} = 3p^m,$$

где φ — угол деформации (рис. 14.9); τ — время контактного давления; β — коэффициент ползучести, зависящий от температуры; m — эмпирический показатель степени.

При давлениях, меньших предела ползучести * (m=1), уравнение (14.15) описывает вязкое (ньютоновское) течение:

 $\beta = 1/\eta = DV_a/(RT),$ (14.16)

где η — коэффициент вязкости; D — коэффициент диффузии; V_a — атомный объем; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

При давлениях, больших предела ползучести ($m=4\div4,5$), уравнение (14.15) описывает дислокационное течение, обусловленное перемещением дислокаций в плоскости скольжения. В этом случае

Рис. 14.9. Схема контакты рования проводниковсямате:

2 — плоский проводник; 3 —

проводнык;

сферический-

ансон

при

 $\beta = AC_{\pi}$

 $A = \frac{75 \mathrm{vb}^{3/2}}{G^{1/2} k \Gamma \exp\left[-\Delta E/(kT)\right]} ,$

где $C_{\rm d}$ — плотность дислокаций (поверхностная концентрация); v — частота колебаний атомов в решетке, с⁻¹; b — вектор Бюргерса; G — модуль сдвига; ΔE — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Движущаяся дислокация преодолевает потенциальный барьер при пороговом давлении $p_{\text{пор}} \approx 10^{-4} G$. При $G \approx 10^{10}$ Па $p_{\text{пор}} \approx 10^{5}$ — 10^{6} Па. Перемещение дислокаций (течение материала) тормозится их взаимодействием с расположенными вокруг дислокациями. При этом $p_{\text{пор}} \approx 6 \cdot 10^{-2} C_{\pi}^{1/2}$. В сильно деформированных металлах $C_{\pi} \approx 10^{14}$ см⁻².

Обычно давления составляют значения порядка 10⁸ Па, т. е. больше пороговых для дислокационного течения. Это позволяет



(14.15)

^{*} Предел ползучести — механическое напряжение (давление), при котором за данное время достигается определенная деформация.

при построении модели образования неразъемного соединения использовать механизм дислокационного течения.

В процессе пластической деформации материал проводника из области A как бы перемещается в области B (см. рис. 14.9), вследствие чего центр сферического проводника приближается к плоской поверхности контакта на значение l. При этом получаются следующие геометрические соотношения:

$$\mathcal{I} = r (1 - \cos \varphi); \quad x = r \sin \varphi; p = F_{A} / (\pi x^{2}) = p_{0} / \sin^{2} \varphi,$$
(14.18)

где r — раднус проводника; πx^2 — площадь фактического соприкосновения проводников; $p_0 = F_{\pi}/(\pi r^2)$.

Уравнения (14.15) — (14.18) справедливы вплоть до 50%-ной деформации, что соответствует $\phi \ll \pi/2$. Подставив (14.18) в (14.15), найдем

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \beta p_0^m / \sin^{2m} \varphi. \tag{14.19}$$

Проинтегрировав уравнение (14.19) от $\tau = 0$ до τ , получим

$$\Phi(\varphi) = \int_{0}^{\varphi} \sin^{2m} \varphi d\varphi = \int_{0}^{\tau} \beta p_0^m d\tau = \beta p_0^m \tau.$$
(14.20)

Определив зависимость угла φ от различных значений p_0 и т, т. е. $\varphi = f(p_0, \tau)$, можно найти площади фактического соприкосновения проводников и степень их деформации. Оптимальному значению степени деформации, т. е. углу φ_{opt} , соответствуют оптимальные давление $p_{0 opt}$ и время τ_{opt} . Предполагается, что такие процессы на границе контакта проводник — пленка, как диффузия и релаксация напряжений, приводящие к образованию качественного соединения, протекают за время, меньшее τ_{opt} . Таким образом, можно записать следующее уравнение:

$$\tau_{\rm opt} = [\Phi(\varphi) - \Phi(\varphi = 0)] / (\beta p_{0\,\rm opt}^m).$$
(14.21)

Приведенный анализ показывает, что время сварки определяется давлением, температурой и степенью деформации контактируемых тел. Оно уменьшается с увеличением температуры и давления и уменьшением размеров проводников.

Теоретически далеко не всегда удается рассчитать оптимальные значения времени сварки, давления и температуры для образования надежного соединения, так как при создании реальных контактов не учитываются все факторы, описывающие данную физикохимическую систему, например наличие посторонних фаз, загрязнений, пыли и т. п. на границе раздела соединяемых поверхностей матерналов. Поэтому после теоретического анализа необходимо провести экспериментальные исследования для установления строгой
количественной взаимосвязи технологических факторов и параметров качества соединения.

§ 14.6. Механизм образования паяных соединений

Физико-химические процессы, протекающие при создании неразъемных соединений в РЭА методами пайки, отличаются от аналогичных процессов при сварке плавлением и без плавления. Качество паяных соединений и эффективность используемого способа пайки определяются возможностями получения бездефектных структур в системе металл I — припой — металл II (Ме_I—Пр—Ме_{II}). Появление дефектов в значительной степени завнсит от механизмов образования паяных соединений и сложных взаимодействий спаиваемых металлов с вспомогательными материалами (припоями, флюсами, покрытиями, газовыми средами и т. п.). Знание этих механизмов позволит предупредить появление дефектов и, следовательно, брака при пайке.

Создание паяного соединения характеризуется механизмом взаимодействия соединяемых материалов. Различают два типа соединений: адгезионное и когезионное. К первому типу соединений отпосятся соединения с адсорбционным и хемосорбционным характерами связи, ко второму — соединения, в которых образуются промежуточные слои со структурой твердых растворов, химических соединений, эвтектик или перитектик.

Адгезионные соединения могут быть и разъемными (с позиций ремонтопригодности их можно «перепаять»), тогда как когезионные всегда неразъемны.

Для улучшения смачивания металлической поверхности припоем, растворения вредных продуктов, появляющихся при пайке, очистке поверхности от загрязнений и оксидов, а также защиты от последующих загрязнений и окисления применяются специальные материалы, называемые флюсами.

Использование флюсов позволяет создать прочную связь металлов. На рис. 14.10 показапа схема пайки с флюсом. В технологии РЭА наиболее широко применяются флюсы на основе канифоли, активными составляющими которой являются смоляные кислоты (например, абиетиновая кислота с температурой плавления 173°С). Для повышения растворимости оксидов в канифоль добавляют различные активаторы. Один из типичных составов флюса, применяющихся в технологии РЭА, содержит 20—25% канифоли, 5% салициловой кислоты и 70—75% этилового или изопропилового спирта. В табл. 14.1 приведены составы некоторых флюсов, используемых при пайке меди.

Остатки флюса должны либо легко удаляться с мест пайки, либо не влиять на электрические и прочностные свойства соединений и не вызывать коррозии конструкций.

Марка флюса	Вид растворителя	Концентра- ция раство- рителя, %	Активатор	Концентра- ция актива- тора, %
КЭ ЛК2 Ф55	Этиловый спирт » Этиленгликоль	75 67 46—73 25—50	Канифоль Канифоль, хлорид цинка Солянокислый гидра- зин	$25 \\ 30 \\ 3 \\ 2-4$

Таблца 14.1. Состав флюсов для пайки меди легкоплавкими припоями



Рис. 14.10. Схема пайки с флюсом:

a — металл в вакууме; δ — окисление металла воздухом; δ — смачивание окисленной металлической поверхности флюсом; ϵ — восстановление и очистка поверхности металла флюсом; ∂ — смачивание поверхности металла припоем; ϵ — возникновение зоны сплава за счет диффузии; 1 — вакуум; 2 — свободные силы связи поверхностных атомов; 3 — основной металл; 4 — атомы кислорода; 5 — оксидный слой; 6 — флюс; 7 — жидкий припой

MINIERS CO.

Припои являются важнейшими компонентами формирования паяных соединений. Они создаются из сплавов с невысокими температурами плавления, так как термостойкость почти всех элементов РЭА и ПП не превышает 300°С. Наиболее широко в технологии РЭА применяются припои на основе сплавов олова и свинца (ПОС). Возможные концентрации и фазовый состав припоев показаны на диаграмме состояния Sn—Pb (рис. 14.11). В системе Sn—Pb образуется два внда твердых растворов: богатые свинцом (α) и оловом (β). При эвтектической температуре (183°С) и составе сплава 61,9% Sn и 38,1% Pb из сплава одновременно выделяются α - и β -твердые растворы, образуя мелкодисперсную смесь.

Процесс расслоения сплава в твердом состоянии, который может быть длительным при комнатной температуре, типичен для системы Pb—Sn. При этом непрерывно снижается растворимость Pb в Sn: от 19% при 183°С до 1,9% при 20°С. Преимущественно перенасыщается оловом α -раствор, чему способствует его ускоренное охлаждение. Через год наблюдается выпадение частиц β -раствора из α -раствора, что сопровождается изменением его твердости и про-

водимости. У сплавов с 6% содержанием Sn обнаружен эффект дисперсионного затвердевания при выделении из сплава в-частиц крупных размеров, вследствие чего возникают деформации кристаллической решетки. Такое выделение со временем увеличивается настолько, что наступает разупрочнение сплава и его твердость постепенно падает. образом. Таким структура сплава Pb—Sn после затвер-



Рис. 14.11. Диаграмма состояния Sn-Pb

девания не стабильна. Она изменяется с течением времени. Чтобы ликвидировать эти вредные эффекты, сплавы Pb—Sn легируют различными металлами (добавками). Для пайки контактируемых металлов, которые подвергаются незначительным термическим нагрузкам, применяют припои на основе сплавов Sn-—Pb—Sb (табл. 14.2).

Таблица	14.2.	Состав	прилоев с	низкими	температурами	плавления	TORLASTO
---------	-------	--------	-----------	---------	---------------	-----------	----------

				Темпера	rypa, °C	
Марка припоя	Sn, %	Pb,	Sb %	солидуса	ликви- дуса	Плотность припоя, г/см ³
ПОС 90 ПОС 61 ПОС 40 ПОС СУ 61—0,5 ПОС СУ 40—0,5 ПОС СУ 95—5	$\begin{array}{c} 89 - 91 \\ 60 - 62 \\ 39 - 41 \\ 60 - 62 \\ 39 - 41 \\ 94 - 96 \end{array}$	9—11 38—40 59—61 37—39,5 61—69 —		183 183 183 183 183 183 183	220 190 238 189 216 277	7,6 8,5 9,3 8,5 8,9 7,3

§ 14.7. Структура паяных соединений

В зависимости от физико-химических свойств основного металла и припоя, а также режимов пайки, переходный слой (спай) между ними может иметь различное строение. При взаимодействии чистых металлов, т. е. когда пленки оксидов с основного металла и жидкого припоя удалены, можно получить спаи нескольких видов: бездиффузионные, растворно-диффузионные, контактно-реакционные, диспергированные. Взаимодействие основного металла и расплавленного припоя, протекающее при недостаточном нагреве и ограниченное во времени, может происходить на стадии хемосорбции, когда процессы диффузии на межфазной границе не получили развития. Полученный спай называют бездиффузионным. Он образуется при малом времени контакта твердого и жидкого металлов. Бездиффузионный спай без массопереноса основного металла и припоя в обычных условиях пайки получить практически невозможно. Такой спай можно создать в специальных условиях, например при напылении припоев на основной металл и регулировке температуры годложки.

Спай, возникающий в зоне коптакта твердого и жидкого металлов при их высоких взаимпых растворимости и диффузии, называется растворно-диффузионным. В зависимости от природы основного металла и припоя растворно-диффузионный спай может образовъваться металлами с неограниченной и (или) ограниченной взаимной растворимостью, а также металлами, создающими эвтектические и (или) перитектические сплавы и химические соединения. С увеличением температуры и времени пайки бездиффузионный спай может превращаться в растворно-диффузионный.

Строение спаев различно в зависимости от характера и продолжительности взаимодействия металла и припоя на межфазовой границе. Если припой не насыщается металлом до концентраций, соответствующих линии ликвидуса, то происходит неизотермическая кристаллизация шва, вследствие чего спай представляет собой смесь кристаллических образований, возникающих в результате выделения избыточного компонента сплава при быстром охлаждении шва.

Если достигается изотермическая кристаллизация (медленное охлаждение), то формируется диффузионная зона. Спай в этом случае имеет структуру, характерную для этого вида кристаллизации в соответствии с диаграммой состояния металл — припой. При длительных выдержках изотермическая кристаллизация припоя может произойти во всей зоне сплавления, образуя растворнодиффузионный спай.

Расплавленные припои, смачивая твердый металл, оказывают на него адсорбционное воздействие. В зависимости от условий под влиянием адсорбционного воздействия основной металл может стать более пластичным или более хрупким, а также обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию. Адсорбционное понижение прочности твердых металлов под действием расплавов более легкоплавких металлов наблюдается у металлов, диаграмма состояния которых является эвтектической с узкой областью твердых растворов.

При пайке в области эвтектической температуры жидкая фаза имеет эвтектический состав. При более высоких температурах концентрация жидкой фазы изменяется согласно линии ликвидуса и соответствует точке пересечения ее с изотермой температуры пайки.

Жидкая фаза возникает в зоне контакта металлов преимущественно на границах зерен и дефектах их структуры. В отдельных случаях она образуется в объеме зерен. Например, при пайке меди серебряными припоями наблюдается образование жидкой фазы в зернах серебра.

При большом количестве твердых частиц в шве затвердевание зоны сплавления носит характер спекания порошков в присутствии жидкой фазы. В результате образуется диспергированный спай.

Дефекты в паяных соединениях появляются в результате несовершенства механизма пайки. Например, непропаи и неспаи возпикают при плохом смачивании паяемых металлов жидким припоем, приводящем к неполному затеканию припоя в зазор. Хрупкие прослойки химических соединений или интерметаллидов на поверхностях раздела Ме₁—Пр и Пр—Ме_П образуются из-за сильной химической связи между паяемыми металлами и припоем. По этой же причине могут появляться трещины в местах контакта паяемого металла с жидким припоем, который «охрупчивает» металл. Трещины могут также возникнуть вследствие больших внутренних напряжений при значительных различиях коэффициентов термического расширения и низкой пластичности соединяемых металлов.

В большинстве случаев общей причиной возникновения дефектов в паяных соединениях является несовершенство контактных процессов на межфазовых поверхностях при большом различии состояний этих поверхностей (например, неизотермичность поверхностей контакта, наличие на них оксидных пленок, влаги или (и) жиров и т. п.).

Для формирования качественного паяного соединения необходимо создать определенные условия, которые обеспечили бы протекание таких процессов на границе основной металл — припой и в области припоя, как флюсование, смачивание, капиллярное течение, диффузия, растворение, кристаллизация.

Поскольку физико-химические основы этих процессов, кроме флюсования, были рассмотрены в предыдущих главах, кратко остановимся только на процессе флюсования.

§ 14.8. Флюсование при пайке

Наличие оксидной пленки на поверхности основного металла и расплавленного припоя препятствует их взаимодействию. Для удаления пленки при пайке применяют флюсы, самофлюсующие припои, контролируемые газовые среды, вакуум, физико-механические средства. Чаще используют флюсы, применение которых было известно уже в древности. Перед пайкой или в процессе ее на соединяемые поверхности металлов и припой наносится флюс в виде водных, спиртовых и глицериновых растворов, паст или в порошкообразном состоянии.

Различные физико-химические свойства соединяемых пайкой металлов и сплавов приводят к образованию на их поверхностях различных пленок. Поэтому были созданы разнообразные флюсующие композиции. Наиболее универсальными для высокотемпературной пайки конструкционных материалов являются флюсы на основе тетраборнокислого натрия Na₂B₄O₇ (обезвоженная бура) и борной кислоты H₃BO₃, для низкотемпературной пайки — флюсы на основе хлористых цинка ZnCl₂ и аммония NH₄Cl.

Флюс должен обладать:

1) температурой плавления на 50—100°С ниже температуры плавления припоя;

2) хорошей растекаемостью по поверхности основного металла и припоя для образования сплошной пленки, защищающей эти поверхности от вредного воздействия окружающей среды;

3) способностью снижать поверхностное натяжение расплавленного припоя и обеспечивать полное смачивание соединяемых поверхностей металлов;

4) стабильностью свойств на протяжении всего процесса пайки;

5) простотой удаления с поверхностей деталей после пайки.

Известно небольшое число химических веществ, которые удовлетворяют перечисленным требованиям. К ним можно отнести флюсы на основе буры и хлористого цинка.

Большинство флюсов состоит из нескольких химических веществ, например, флюс 34А для пайки алюминия и его сплавов состоит из четырех компонентов: КС1 (50%), LiCl (32%), NaF (10%), ZnCl₂ (8%).

Флюсы включают в себя основу, растворитель оксидных пленок и активное флюсующее вещество. Иногда отдельные компоненты флюсов выполняют несколько функций. Во флюсах для низкотемпературной пайки в качестве основы применяют воду, спирты, глицерин, вазелин. При приготовлении паст за основу берут вазелин, машинное масло, воск, смолы и др. В пастообразные флюсы вводят небольшое количество фторидов, способствующих растворению оксидных пленок. В качестве активных флюсующих компонентов наряду с хлористыми цинком и аммонием в канифольных флюсах применяют специальные активаторы в виде анилина $C_6H_5NH_2$, триэтаноламина N (CH₃CH₂O)₃, салициловой кислоты HOC₆H₄CO₂H и др.

В процессе пайки флюсы находятся в жидком состоянии, но, поскольку температура пайки значительно выше температуры кипения растворителей, они быстро испаряются. Поэтому практически при флюсовании имеют дело с расплавами. Особенность флюса состоит в том, что он «работаєт» на твердой поверхности основного металла и на жидкой поверхности расплавленного припоя. Поэтому он должен обладать флюсующими свойствами как по отношению к основному металлу, так и к припою, химический состав и свойства которых различны. Это достигается специальным подбором состава флюсов или применением нескольких флюсующих веществ.

Флюс должен смачивать оксидные пленки основного металла и припоя, заполняя имеющиеся в них микропоры и микротрещины и обеспечивая хороший контакт с оксидными пленками, а также растворять материал пленки. Поскольку на поверхностях деталей толщина оксидных пленок не превышает нескольких микрометров, то процессы флюсования протекают в тонких слоях на границе фаз флюс — основной металл. В этих условиях большое значение приобретают равномерность нагрева поверхностей соединяемых деталей, их чистота и высокое качество флюса. Недостаточный нагрев отдельных участков контактирующих поверхностей исключает взаимодействие соединяемых металла и флюса, что приводит к частичному сохранению оксидных пленок, служащих причиной появления непропаев.

Для качественной пайки в расплавленном состоянии флюс не должен содержать твердых частиц, которые, повышая его вязкость, затрудняют затекание флюса в зазор и удаление из зазора. Адгезия флюса с соединяемыми металлами должна быть меньшей, чем у припоя, что достигается также подбором состава флюса.

Смачивание поверхности металла флюсом и удаление с нее оксидных пленок активизирует эту поверхность, усиливая ее взаимодействие с расплавленным припоем в условиях, исключающих возможность окисления атмосферой окружающего воздуха. Это позволяет получить высокое качество спая.

Согласно современным физико-химическим представлениям солевые флюсы в расплавленном состоянии имеют ионное строение, являясь электролитически диссоциированными системами. Соли щелочных и щелочно-земельных металлов содержатся, например, в расплавах флюсов в виде катионов Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺ и отрицательных ионов Cl⁻, F⁻, O²⁻ и др. Поэтому в системе соединяемый металл — оксидная пленка — флюс при температуре пайки протекают сложные электрохимические процессы.

Анализ флюсования показывает, что этот процесс связан с взаимодействием оксидных пленок или непосредственно металлов с расплавами оксидных и галлоидных флюсов. Оксидные флюсы взаимодействуют преимущественно с оксидной пленкой, а галлоидные — с основным металлом. К оксидным относятся флюсы на основе тетраборнокислого натрия, борной кислоты и их сплавов, применяющиеся главным образом при высокотемпературной пайке. Смачивание соединяемого металла оксидным флюсом сопровождается реакцией между оксидной пленкой этого металла МеО и оксидом флюса, например В₂О_{3(ф)}:

 $MeO + B_2O_{3(\phi)} = MeO \cdot B_2O_{3(\phi)}$

В результате этой реакции образуется соединение, способствующее разрушению оксидной пленки металла и переносу ее в расплав флюса.

Галлойдные флюсы непосредственно взаимодействуют с соединяемым металлом. Удаление оксидной пленки в этом случае происходит в результате проникновения флюса в микропоры и микротрещины и протекания реакций под ее поверхностью. Интенсификации взаимодействия флюса с металлом способствует диспергирование оксидной пленки физико-механическими методами. Например, взаимодействие алюминия и его сплавов с флюсами, содержащими хлористый цинк, протекает по реакции

 $2A1 + 3ZnCl_2 = 2A1Cl_3 + 3Zn$

Выделение хлористого алюминия способствует механическому разрушению (отрыву) оксидной пленки, а выделяющийся цинк, осаждаясь тонким слоем на поверхности алюминия, облегчает сплавление его с припоем.

Флюсы должны растворять оксиды всех металлов. Лучшим растворителем является тетраборнокислый натрий. Флюсование при пайке должно протекать в течение нескольких секунд. Поэтому для повышения растворяющей эффективности флюсов по отношению к оксидам металла в их состав вводятся специальные растворители в виде фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Хлорид цинка разлагается в условиях пайки по реакции

$$ZnCl_2 + H_2O = ZnO + 2HCl$$

Выделяющийся в процессе реакции оксид цинка, являясь активным флюсующим веществом по отношению к меди, железу и другим металлам, связывает находящиеся на их поверхности оксиды и переводит их в шлак, а хлористый водород химически очищает контактную поверхность согласно реакции

 $MeO + 2HCI = MeCI_2 + H_2O$ (14.25)

Таким путем оксиды металлов переводятся в растворимые хлориды. Кроме того, растворяясь в воде, хлористый водород образует соляную кислоту, которая повышает химическую активность флюса. При пайке оксиды основного металла частично растворяются в хлористом цинке, а частично разрушаются механически выделяющимися газами.

Поскольку при пайке взаимодействие флюса с поверхностями металлов и припоя, а тем более с атмосферой воздуха приводит к потере его флюсующих свойств, целесообразно снижать время пайки.

(14.23)

(14.22)

(14.24)

Глава 15

Физико-химические основы технологии печатных плат

§ 15.1. Принципы и основные характеристики ТП изготовления ПП

Печатные платы (ПП) являются одними из главных конструктивно-технологических элементов современной РЭА, а совершенствование их технологии представляет собой важную проблему производства РЭА. На ПП монтируется большинство радиоэлектронных устройств и элементов. С конструктивно-технологической точки зрения ПП представляет собой коммутационный узел, обеспечивающий электрическую связь между элементами и компонентами радиоэлектронного устройства.

В зависимости от выполняемых функций применяемые отдельно или в комбинации слои ПП можно разделить на проводящие, диэлектрические, контактные, защитные, коммутационные. Кроме того, для создания различных конфигураций материала, разделения влияющих друг на друга слоев используются технологические слои.

Многослойная печатная плата (МПП) состоит из нескольких слоев диэлектрического материала, между которыми располагаются проводящие (металлические) пленочные линии. Эти линии изготавливаются в большинстве случаев методами фото-, трафаретной или офсетной печати. Диэлектрические слои склеиваются между собой с помощью специальных связывающих веществ: клеев, лаков, термопластиков и т. п. Известно много конструктивно-технологических вариантов изготовления МПП. Однако на практике реализуется не более четырех-пяти вариантов.

Большинство процессов и явлений, рассмотренных в предыдущих главах, используются в технологии ПП: химическое и электрохимическое осаждение, ионно-плазменные и плазмохимические процессы, фотолитография и др. Однако существуют принципиальные отличия технологии производства ПП и микрорадиоэлектронных устройств (МРЭУ). При производстве МРЭУ применяются твердые и стойкие к нагреву материалы (ситал, поликор, керамика, кремний, диэлектрические и полупроводниковые стекла и др.) со сравнительно небольшой площадью поверхности (единицы квадратных сантиметров), а при производстве ПП используются гибкие материалы [пластики, металлы, покрытые пластиком. реже — ударопрочная керамика с большой площадью поверхности (сотни квадратных сантиметров)]. Поэтому в МРЭУ следует обеспечивать очень малые размеры элементов с очень большой точностью (доли микрометров) на сравнительно малых площадях

плат, тогда как при изготовлении ПП необходимо обеспечивать на порядок меньшую точность (микрометры) на два порядка больших площадях плат: Следовательно, технологические проблемы при производстве ПП стоят столь же остро, как и в производстве МРЭУ.



Рис. 15.1. Схемы ТП изготовления односторонних ПП: 1 — металлический слой; 2 — диэлектрик; 3 — резистивная маска; 4 — маска

Рассматривать физико-химические основы ТП, используемых в технологин ПП, с тех же позиций, что и в предыдущих главах, значило бы во многом повториться. Важнее проанализировать физико-химические основы таких процессов в последовательности, соответствующей технологической схеме их изготовления. Кратко рассмотрим профильные технологические схемы изготовления односторонних (рис. 15.1), двухсторонних (рис. 15.2) и многослойных (рис. 15.3) печатных плат (МПП).

Технология изготовления ПП различными методами (субтрактивным, аддитивным, послойного наращивания) так же, как и



Рис. 15.2. Схема ТП изготовления двухсторонних ПП:

1 — металлический слой; 2 — диэлектрик; 3 — сенсибилизационный слой; 4 — химически осажденная медь; 5 — фоторезистивная маска; 6 — гальванически осажденная медь; 7 — маска



Рис. 15.3. Схема ТП изготовления многослойных ПП с металлизацией сквозных отверстий:

1 — металлический слой; 2 — диэлектрик; 3 — изоляционная прокладка

производство интегральных микросхем, не обходится без нанесения металлических и неметаллических пленок. Материал пленок, требуемая точность рисунка, структура основания и покрываемой поверхности определяют существующее разнообразие методов их нанесения. Для массового производства ПП имеют значение только те из них, которые обеспечивают получение пленок толщиной от 1 до 70 мкм.

§ 15.2. Очистка и защита поверхностей ПП

Первым физико-химическим процессом в технологии производства ПП является очистка поверхности, которая может осуществляться несколько раз в технологической цепочке после тех или иных операций.

С физико-химической точки зрения, как подчеркивалось ранее (см. гл. 5), абсолютно чистых поверхностей на практике не существует из-за адсорбционных явлений. Чистая поверхность имеет слишком большое значение свободной энергии, что приводит к мгновенному протеканию процессов (адсорбции, хемосорбции, образованию химических соединений и др.), стимулирующих убыль свободной энергии. Это, в свою очередь, ведет к быстрому загрязнению поверхности побочными продуктами (влагой, оксидами, пылью и т. п.). Состав и структура этих загрязнений, как правило, неизвестны. Они могут иметь физическую (пыль, влага) или химическую (оксиды, сульфаты, нитриды и др.) природу. Поэтому необходимо проводить как физическую, так и химическую очистку поверхностей от загрязнений.

Физическая очистка предполагает обработку поверхности ПП сильными струями воды, щетками из тканей, а также ультразвуковую обработку, а химическая — растворение загрязнений в тех или иных растворителях. Поскольку химические загрязнения имеют различную природу, для очистки применяют такие растворители, как щелочи, кислоты, органические растворители, растворы солей и т. п. При очистке ПП широко используются специальные моющие смеси на основе фосфорнокислых солей (Na₃PO₄, Na₆P₃O₁₀ и т. п.) с добавками хлористых солей, обладающих хорошим моющим воздействием. При этом необходимо проводить специальную очистку поверхностей от остатков самих моющих сред, которые адсорбируются на поверхностях ПП и не менее вредны, чем первичные загрязнения. Растворимые соли, кислоты и щелочи легко удаляются с поверхностей ПП тщательной промывкой чистой проточной воде. Для очистки воды осуществляют ее двойную дистилляцию, а в особых случаях — дополнительную обработку ионно-обменными смолами.

Очистка поверхности от органических пленок производится специальными органическими растворителями или эмульгаторами. Они состоят из воды, фреона и поверхностно-активных добавок, растворимых в воде.

Химическая очистка изменяет поверхность обрабатываемой ПП. С ее помощью поверхность обезжиривается, протравливается, нейтрализуется или промывается.

Щелочные растворы используются при температуре 343—368 К. В этих условиях они могут окислять поверхность металлов и вымывать (выщелачивать) те или иные компоненты из неметаллических материалов ПП, снижая их щелочеустойчивость.

Среди органических растворов для обезжиривания можно использовать такие распространенные вещества, как бензин, ксилол, толуол и бензол. Однако эти растворители легко воспламеняемы, что ограничивает их применение. К негорючим обезжиривающим растворам относятся жидкие углеводороды: четыреххлористый углерод CCl₄, перхлорэтилен C₂Cl₄, трихлорэтилен C₂HCl₃. Они токсичны, поэтому при обезжиривании необходимо применять эффективную приточно-вытяжную вентиляцию. При воздействии света, сильном перегреве, использовании агрессивных растворителей и алюминиевых стружек трихлорэтиленовые и перхлорэтиленовые растворы взрывоопасны. Устранить это вредное свойство можно лишь добавками в них специальных стабилизаторов. Для очистки от флюсов, оставшихся после пайки, применяются эти же растворители с учетом растворимости в них компонентов флюсов. При необходимости сохранить лаковые покрытия для очистки используют фторированные углеводороды, которые не разрушают эти покрытия.

Травление металлических поверхностей ПП производится в тех случаях, когда для последующих ТП требуется чистая поверхность металла. При травлении удаляются плотные пленки оксидов, сульфидов, фосфидов, карбонатов и других соединений. Для этого ПП гогружают на короткое время в разбавленные кислоты или щелочи. Наряду с очисткой травление обеспечивает создание требуемой микрошероховатости поверхности, повышая ее адгезионные свойства.

Очень тонкие слои (потускнения) оксидов и других соединений, образующихся почти на всех металлах при их соприкосновении с воздухом или водой, удаляются декапированием. При этом металлическая поверхность погружается на несколько секунд в разбавленные 2—3% минеральные кислоты, цианистые и щелочные растворы. В отличие от травления декапирование проводят непосредственно перед последующей технологической операцией, так как даже при непродолжительном промежуточном хранении металлические поверхности вновь тускнеют.

Нейтрализация осуществляется после каждой обработки ПП в кислотах или щелочах, так как промывка водой не может удалить эти растворители из отверстий и различных неровностей. После обработки в щелочах проводится нейтрализация 0,51%-ными растворами серной, янтарной или винной кислот. Для нейтрализации действия кислот ПП обрабатываются 1—2%-ными растворами соды, едкого кали или едкого натра. По окончании нейтрализации вновь проводится интенсивная промывка ПП. Для улучшения обработки ПП жидкостями используются ультразвуковые колебания, для чего в ванну рядом с обрабатываемой поверхностью помещается источник ультразвуковых колебаний. Механическое воздействие на поверхность ПП, вызываемое ультразвуковыми колебаниями в среде растворителя, ускоряет растворение загрязнений и жировых пленок. Очищенная поверхность ПП покрывается специальным лаком, предохраняющим ее от внешнего воздействия.

Вторым физико-химическим процессом в технологии производства ПП можно считать покрытие поверхности ПП специальным лаком, содержащим сенсибилизатор. Нанесение лака на поверхность осуществляется несколькими способами: погружением (окунанием) ПП в ванну с лаком, пульверизацией (распылением), центрифугированием и т. п. Во всех случаях критериями качества покрытия будут такие характеристики, как адгезия покрытия к ПП, равномерность состава и толщины покрытия по поверхности ПП. Этн характеристики зависят от свойств поверхности и лака: смачиваемости поверхности ПП лаком, вязкости, скорости отвердевания, прочности н эластичности отвердевшего лака и т. п. Лаки наносятся на ПП в виде раствора или расплава с последующей сушкой для их отвердевания.

Процессы очистки ПП и нанесения на них лаков с сенсибилизатором являются хотя и важными, но все же вспомогательными (предварительными) операциями. Они необходимы для качественного осуществления основных ПП формирования металлических пленок с заданными электрофизическими и механическими свойствами. К последним относится химическая и электрохимическая металлизация.

§ 15.3. Химические методы осаждения металлических пленок на поверхности ПП

Химическое осаждение из растворов используется преимущественно в технологии производства ПП и декоративных элементов РЭА. Осаждение металла на ПП с образованием металлической пленки происходит в результате восстановления растворенных ионов металла на поверхности ПП. Восстановление проводится при одновременном окислении (потере электронов) восстановителя. Рассмотрим эти процессы на примере осаждения никеля.

В щелочном растворе хлорида никеля в присутствии восстановителя, например ионов гипофосфита (PO₃³⁻), протекает окислительно-восстановительный процесс по суммарной реакции:

$$NiCl_2 + PO_3^{3-} + H_2O \rightarrow Ni\downarrow + PO_4^{3-} + 2HCl$$
 (15.1)

Нужно предотвратить выпадение элементарного никеля в объеме раствора, т. е. так осуществить процесс, чтобы металл осаждался только на поверхности ПП (пластине). на которой необходимо сформировать металлическую пленку. Для этого значение свободной энергии процесса осаждения на ПП должно быть значительно меньше, чем в объеме раствора. Так как разность свободных энергий гомогенного и гетерогенного зарождений новой фазы может оказаться недостаточной, особенно в начальной стадии (до получения первого слоя осажденного металла), то следует активировать поверхность ПП. После получения первого слоя осаждение последующих слоев металла, т. е. рост пленки, протекает при минимуме свободной энергии. Поэтому осаждение на ПП будет происходить с большей вероятностью, чем выпадение частиц металла в объеме раствора (см. гл. 3).

Для стимулирования процесса осаждения поверхность диэлектрических ПП сенсибилизируется и активируется специальными составами, вводимыми в лаки, которыми покрываются ПП перед началом обработки. Активаторами служат ионы олова, палладия, серебра. В качестве сенсибилизаторов используются соли олова. Неровности поверхности ПП способствуют адсорбции сенсибилизаторов этой поверхностью. Сенсибилизация проводится при комнатной температуре в солянокислом растворе хлорида олова, например, такого состава: 20 г/л SnCl₂·2H₂O+10 мл/л HCl (концентрированной) с добавками SnCl₄ и NaCl.

Для предотвращения разложения раствора в объеме из-за гидролиза солей необходимо поддерживать высокое значение pH раствора в присутствии металлического олова в ванне. Подготовительные процессы (очистка, сушка поверхности и т. п.) улучшают адсорбцию сенсибилизатора, что позволяет получить покрытия высокого качества.

В результате сенсибилизации поверхность ПП покрывается слоем молекул типа Sn(OH)_{1,5}Cl_{0,5}. Химический процесс осаждения сенсибилизатора можно условно записать в виде следующей реакции:

 $SnCl_2 + H_2O \rightarrow Sn (OH)_{1,5} Cl_{0,5}\downarrow + HCl$

Молекулы Sn (OH) 1.5Cl_{0.5} активно адсорбируются поверхностью. Они служат восстановителями палладия при его осаждении на ПП из аммиачных и солянокислых растворов хлористого палладия, благодаря чему и активируется поверхность ПП. Сепсибилизаторы задерживаются в глубине микронеровностей и микропор, являясь центрами кристаллизации (размером 10—15 нм) при осаждении палладия. Расстояние между центрами кристаллизации не превышает 10—15 нм, что соизмеримо с размерами критических зародышей при осаждении металлического палладия из раствора.

(15.2)

Технологические операции сенсибилизации необходимо проводить в затемненных условиях или при неярком желтом свете, так как под действием света Sn (OH)₂ переходит в SnO₂, а следовательно, теряет свои восстановительные свойства. Процесс сенсибилизации заканчивается промывкой и сушкой ПП. Поскольку скорости процессов сенсибилизации и активации высокие, то их продолжительность составляет 2—3 мин.

При производстве ПП осуществляют осаждение металлов из водных растворов их ионов, которое основывается на восстановлении катионов металлов по реакции

$$Me^{z+} + ze \rightarrow Me$$

(15.3)

Если электроны поступают в водный раствор от внешнего источника постоянного тока, то осаждение называют гальваническим, если же в результате реакции окисления, то химическим.

Химический метод используют для осаждения меди и никеля в межслойных переходах ПП при их изготовлении аддитивным методом, а также для декоративной металлизации пластмассовых деталей.

Химическое осаждение пленок (металлизация) осуществляется в основном на непроводящие материалы (керамику, пластмассу и т. п.). При этом после соответствующей активации на них осаждают проводящий слой толщиной до 3 мкм и затем гальванически наращивают более толстый слой.

Химическая металлизация основывается на окислительно-восстановительной реакции, при которой необходимые для восстановления катиона металла электроны образуются в результате окисления в водном растворе. По типу реакции (источника электронов) различают осаждение путем погружения, контактное и восстановительное осаждение.

Металл с более отрицательным электродным потенциалом может выделить другой металл из раствора его солей. При этом поверхность первого металла ионизируется. Этот процесс можно описать реакциями окисления

 $Me_1 - ze \rightarrow Me_1^{z+}$ (15.4) восстановления $Me_2^{z+} + ze \rightarrow Me_2$ (15.5)

и суммарной

 $Me_1 + Me_2^{z+} = Me_1^{z+} + Me_2 \downarrow$

где Me_1 — металл с более отрицательным электродным потенциалом, чем Me_2 .

Примером осаждения путем погружения является погружение стального стержня в раствор сульфата меди, в результате чего

стержень быстро покрывается тонким слоем меди. При этом реакция окисления: Fe—2e→Fe²⁺; реакция восстановления: Cu²⁺+2e→Cu; суммарная окислительно-восстановительная реакция:

 $\mathbf{Fe} + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$

Процесс осаждения протекает до тех пор, пока металлизируемая поверхность не покроется сплошным слоем металла с более



Рис. 15.4. Схемы контактной (a) и гальванической (б) металлизации

высоким электродным потенциалом. При этом разность потенциалов твердой металлической фазы и раствора равна нулю, вследствие чего реакция прекращается. Данный способ позволяет осаждать слои толщиной не более 10⁻² мкм.

Более совершенным является контактное осаждение пленок, при котором в водный раствор соли металла Me_2 погружают металл Me_3 с более отрицательным электродным потенциалом, чем Me_1 . Между металлами Me_1 и Me_3 создается электрический контакт (рис. 15.4, *a*).

Реакцию процесса осаждения можно записать следующим образом:

$$m \operatorname{Me}_3 + n \operatorname{Me}_2^{m+} = m \operatorname{Me}_3^{n+} + n \operatorname{Me}_2$$

(15.7)

(15.6)

где *m*, *n* — валентности Ме₂ и Ме₃.

Так как Me₃ имеет более отрицательный электродный потенциал, чем Me₁, то разность потенциалов относительно содержащихся в растворе ионов Me₂^{m+} увеличивается, что ускоряет осаждение Me₂ на поверхности Me₁. Косвенное участие Me₁ в осаждении металла Me₂ позволяет выращивать более толстые пленки последнего. Практическое применение контактного осаждения незначительно, поскольку не всегда удается добиться необходимой разности потенциалов Me₁, Me₂, Me₃ для заданной их комбинации. При восстановительном осаждении пленок электроны, необходимые для восстановления ионов металлов, образуются в результате сложных окислительно-восстановительных реакций в растворе, содержащем ионы Me₂. Протекающие реакции можно записать следующим образом (на примере осаждения меди):

 $Cu^{2+} + 4OH^{-} + 2HCOH \rightarrow Cu + 2HCOO^{-} + H_2 + 2H_2O$ (15.8)

При формировании межслойной коммутации ПП и слоя меди при изготовлении ПП аддитивным методом используют восстановительные растворы. Высокопроизводительные восстановительные растворы для меднения позволяют при температуре примерно 323 К осадить слой толщиной 25 мкм в течение 4 ч. Типичный восстановительный раствор для химического меднения имеет следующий состав: сульфат меди (CuSO₄·5H₂O)—25 г/л (соль осаждаемого металла); сегнетова соль (KNaC₄H₄O₆·4H₂O)—50 г/л (комплексообразователь); раствор едкого натра (NaOH)—33 г/л; тиосульфат натрия (Na₂S₂O₃)—4 мг/л; формальдегид (HCHO) — 100 мл/л (восстановитель).

Наряду с основной реакцией (15.8) может произонти нежелательная побочная реакция

$$2Cu^{2+} + 5OH^{-} + HCOH \rightarrow Cu_{2}O + HCOO^{-} + 3H_{2}O$$
(15.9)

в результате которой образуется оксид меди Cu₂O. Эту реакциюнеобходимо предотвращать, регулируя параметры состояния раствора (концентрацию, температуру, значение pH) добавлением буферных веществ и комплексообразователей.

Для получения металлического проводящего слоя применяют растворы для химического никелирования, которые являются более стабильными. Такие растворы состоят из хлорида никеля; солей уксусной, янтарной и лимонной кислот (буферные вещества, комплексообразователи); диметиламиноборана (СН₃)₂NHBH₃ (восстановитель, растворенный в спирте); стабилизатора (предотвращает окислительно-восстановительную реакцию в растворе); поверхностно-активных веществ (снижают поверхностное натяжение). Такой состав типичен для восстановительных растворов. В присутствии диметиламиноборана при осаждении никеля протекают сложные окислительно-восстановительные реакции, которые в упрощенной форме можно представить в виде

 $(CH_3)_2 NHBH_3 + 3NiCl_2 + 3H_2O \rightarrow 3Ni + (CH_3)_2 NH_2Cl + H_3BO_3 + 5HCl$ (15.10)

$$2 (CH_3)_2 NHBH_3 + 4NiCl_2 + 3H_2O \rightarrow Ni_2B + 2Ni + 2 (CH_3)_2 NH_2Cl +$$

 $+ H_3BO_3 + 0,5H_2 + 6HC1$

Диметиламиноборан разлагается кислотой согласно реакции $(CH_3)_2$ NHBH₃ + 3H₂O + HCl \rightarrow (CH₃)₂ NH₂Cl + H₃BO₃ + 3H₂ (15.11)

Эту реакцию предотвращают добавлением буферных веществ, препятствующих изменению кислотности (значения рН), вызывае-

мому образованием кислот в результате реакции (15 10). Стабилизаторы добавляют для того, чтобы реакции происходили только на данной поверхности, а не в объеме раствора. При температуре 325—327 К, pH=5÷6 и отношении площади поверхности к объему ванны 1 дм²/л в течение 7—10 мин на поверхности ПП образуется слой никеля толщиной 1 мкм.

Химическое осаждение может быть периодическим и непрерывным. При *периодическом* осаждении предназначенные для покрытия детали на соответствующих подвесках погружают в ванну. Состав раствора в процессе металлизации меняется и по истечении определенного времени становится непригодным для использования. Поэтому в ванну вновь добавляют исходные компоненты раствора. В результате состав раствора, а следовательно, и качество покрытия меняются скачкообразно. При восстановительном осаждении большую роль играет материал, из которого изготовлена ванна, так как он при определенных условиях тоже покрывается металлом. Поэтому необходима футеровка корпуса ванны защитной пленкой, например из полиэтилена.

При непрерывном осаждении пленок состав раствора поддерживается постоянным, благодаря чему качество покрытия не меняется.

Таким образом, на практике химическое осаждение можно осуществить лишь для немногих металлов в связи с большими трудностями подготовки раствора и сложностью его стабилизации. С успехом применяют химическое осаждение меди и никеля при производстве ПП и металлизации пластмассовых деталей. Кроме того, используют химическое осаждение серебра, золота и олова при изготовлении ИМС. Для производства ПП применяют восстановительное осаждение. Предпочтение отдается непрерывным процессам. При этом усилия технологов направлены на разработку более стабильных растворов, которые используются при комнатной температуре и обеспечивают получение качественных покрытий. Скорость роста слоев толщиной 0,5—40 мкм составляет 0,005—1 мкм/мин. Толщина слоя должна быть не меньше 0,2 мкм, иначе пленка может получиться не сплошной.

Основными преимуществами восстановительного осаждения пленок являются: равномерное распределение толщины слоя на поверхностях деталей сложной геометрической формы; меньшая пористость, чем при электрохимическом покрытии; возможность нанесения покрытий на диэлектрические основания. К недостаткам восстановительного осаждения относятся: сложное обслуживание; пизкая стабильность растворов; невозможность осаждения некоторых металлов; трудоемкая предварительная обработка матернала основы; высокая стоимость (в 3—4 раза выше, чем при электрохимическом осаждении).

§ 15.4. Активация поверхности диэлектриков

Химическое осаждение металла на поверхности диэлектриков можно проводить после ее каталитической активации. При этом обработку поверхности диэлектриков осуществляют в одну-две ступени. При двухступенчатой активации поверхности ПП тщательно очищают в специальных растворах, обращая особое внимание на обезжиривание. Если ПП имеют отверстия очень малых диаметров, то их необходимо очищать в ультразвуковых ваннах. После этого производят подтравливание медных слоев ПП, например в персульфате аммония. Подтравливание придает медным поверхностям шероховатость, улучшая их сцепление с наносимыми на них слоями. После нескольких травлений поверхность тщательно промывается, декапируется и вновь окончательно промывается.

Первая ступень активации — сенсибилизация. Для этого ПП опускают на 2-3 мин в солянокислый раствор дихлорида олова (10 г/л SnCl₂·2H₂O и 40 мл/л концентрированной HCl). Для предотвращения разрушения в результате гидролиза в растворе поддерживается высокая концентрация кислоты. Постепенное разбавление сенсибилизирующего раствора водой, остающейся на поверхности ПП после промывки, предотвращают, предварительно погружая заготовку в 10%-ный раствор НСІ. Время воздействия сенсибилизирующего раствора можно увеличить, добавляя в него гранулы металлического олова.

После сенсибилизации ПП промывают в течение 2-3 мин. При этом на их поверхности образуется нерастворимый и несмываемый гидроксид олова: (15.12)

 $SnCl_2 + 2H_2O \rightarrow Sn (OH)_2 + 2HCl$

Часть дихлорида олова образует с водой продукты гидролиза, которые адсорбируются на поверхности ПП. После этого проводится непосредственно активация (вторая ступень), для чего платы погружаются примерно на 2 мин в солянокислый раствор дихлорида палладия (0,5 г/л PdCl₂ и 3 мл/л концентрированной HCl). Процесс осаждения палладия описывается реакцией

$$SnCl_2 + PdCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Pd$$

Атомы палладия являются высокоактивным катализатором для химической металлизации поверхности диэлектрика. Чтобы не загрязнять растворы, применяемые для химической металлизации, ПП вновь тщательно промывают. Качество покрытия поверхности ПП палладием и последующей химической металлизации определяется концентрацией реактивов, значением рН раствора и степенью предварительной очистки плат.

Можно проводить активацию и в одну стадию. При этом активация осуществляется при комнатной температуре в коллоидном растворе, содержащем HCl, катионы Sn²⁺, Sn⁴⁺ и Pd²⁺ (0,1-1 г/л). Наиболее распространенный состав раствора следующий: дихлорид олова SnCl2—50—60 г/л; дихлорид палладия PdCl2—

(15.13)

1 г/л; концентрированная соляная кислота HC1 — 300 мл/л. Растворы не подвергаются регенерации, а эксплуатируются до полной выработки. Для покрытия поверхности 100 м² расходуется около 2 г палладия.

При одноступенчатой активации протекают те же процессы, что и при двухступенчатой. Однако после погружения ПП в раствор катионы палладия и олова адсорбируются одновременно. При последующей промывке поверхностей ПП в результате реакции воды с ионами Sn⁴⁺ получаются гидроксилхлориды (типа Sn (OH)₂Cl₂). Продукты гидролиза удаляются, а палладий остается адсорбированным и инициирует химическое осаждение.

Наряду с методом активации, основанным на каталитическом действии палладия, иногда применяется метод, обеспечивающий непосредственное осаждение металла на диэлектрический слой ПП. Для повышения реакционной способности поверхности этого слоя проводится химическое модифицирование его путем обработки в специальных растворах. Для придания шероховатости и смачиваемости поверхности пластмасс применяют растворы, содержащие ионы шестивалентного хрома (например, растворы бихромата натрия Na₂Cr₂O₇), концентрированную серную и, в качестве буфера, фосфорную кислоты.

Механизм процесса модифицирования можно представить следующим образом. При обработке ПП серной кислотой происходит разрушение связей в слое полимера с присоединением к ним других ионов или групп, например гидроксильных или сульфогрупп, легко замещающихся по ионообменной реакции последовательно другими группами и благородным металлом. Этот процесс можно описать реакциями типа



Наряду с этим возможно и прямое присоединение к цепочке полимера серной кислоты:

$$H_{C=CH}^{1} + H_{2}SO_{4} \longrightarrow H_{C}^{1} - H_{C}^{1} -$$

Хромовая кислота вызывает окислительную деструкцию полибутадиеновой цепочки с образованием CO₂ и H₂O согласно реакциям

$$HC = CH + 0 \longrightarrow HC - CH + 0 \longrightarrow HC - CH$$

$$HC = CH + 30 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$
(15.16)

§ 15.5. Электрохимическая металлизация поверхностей ПП

Физико-химические основы электрохимического осаждения металлических пленок были рассмотрены в гл. 8. Остановимся на особенностях этого процесса при изготовлении ПП.

Впервые метод электрохимического покрытия изделий пленками металлов был изобретен в России в 1837 г. Б. С. Якоби. До настоящего времени он является одним из наиболее распространенных в технологии получения токопроводящих элементов (медь, серебро, золото) в ПП, а также защитных пленок из различных металлов и сплавов (никель, серебро, золото, олово — свинец, олово — никель).

Основой для электрохимической гальванической металлизации является водный раствор солей, содержащий осаждаемый металл в виде положительных ионов. Необходимые для восстановления электроны поступают от внешнего источника постоянного тока. Под действием внешнего напряжения ионы металла движутся к катоду, присоединяя электроны, и осаждаются на нем как нейтральные атомы. Примером может служить восстановление меди: Cu²⁺ + 2e → Cu

На рис. 15.4, б показана схема электрохимического осаждения металлов на поверхность деталей в упрощенной форме. Катодом является предмет, подлежащий покрытию, например ПП. В качестве анода преимущественно используют металл, образующий покрытие. Процессы, происходящие на аноде и катоде, имеют сложный характер, определяемый переносом ионов, их диффузией и адсорбцией, которые, в свою очередь, зависят от концентрации компонентов и температуры раствора.

Внешний источник тока нарушает равновесный потенциал, вследствие чего потенциал катода смещается в отрицательную область, а анода — в положительную. При этом повышается концентрация ионов металла в растворе за счет растворения материала анода. Постоянная скорость осаждения обеспечивается в том случае, когда на электродах установится концентрация ионов металла, соответствующая приложенному напряжению. Однако на практике часто невозможно поддерживать постоянное значение концентрации ионов металла в растворе, например, при недостаточном его перемешивании. Вызванная этим концентрационная поляризация уменьшает скорость осаждения металла. Интенсивно перемешивая электролит, можно уменьшить поляризацию. К поляризации приводят также малые скорости процессов переноса и диффузии ионов в непосредственной близости от электродов и применение комплексных ионов осаждаемых металлов, которые имеют малую скорость диссоциации, например, в циановых растворах.

 $Cu (CN)_2 \swarrow Cu^{2+} + 2CN^{--}$

(15.17)

Для преодоления факторов, замедляющих скорость электролитического осаждения, необходимо увеличить внешнее напряжение на значение, получившее название напряжения химической поляризации. Смещение потенциала в отрицательную сторону с помощью комплексных ионов является одним из основных способов уравнивания потенциалов осаждения различных металлов. Это позволяет осаждать их одновременно в виде сплавов.

Неравномерность толщины осажденного слоя зависит от положения обрабатываемой поверхности относительно анода и от явлений поляризации, которые особенно сильно проявляются в критических местах (краях, углах, углублениях), препятствуя повышению плотности тока и тормозя процесс металлизации.

Свойство электролита образовывать на катоде ровный по толщине слой металла определяют как его рассеивающую способность. Она тем лучше, чем выше поляризация при осаждении. Поэтому электролиты с комплексными ионами (например, цианистые) имеют лучшую рассеивающую способность, чем кислые, так как осаждение в них протекает при повышенной поляризации. Рассеивающая способность электролита измеряется экспериментально в специальной измерительной ячейке.

Важнейшая характеристика гальванического покрытия — его структура. Она зависит от характера кристаллизации металлической пленки, структуры поверхности металла (основы), типа электролита и параметров процесса (концентрации, плотности тока, температуры, степени перемешивания, выделения газов и др.).

Типичным для гальванически осаждаемых пленок является вертикальный рост кристаллов в виде столбиков, причем часто они повторяют кристаллическую ориентацию подложки. Такая волокнистая структура (текстура роста) нежелательна, так как она ухудшает механические свойства пленок. Гальванические пленки металлов, используемые в РЭА, должны иметь высокую чистоту, равномерную толщину и быть беспористыми и пластичными.

Для получения специальных физических и химических свойств покрытий особое значение придается осаждению сплавов метал-

лов. Практическое применение находят сплавы Cu-Sn, Sn-Ni, Sn-Pb, Cu-Zn, Ni-Co, а также сплавы золота. Гальванически осажденные сплавы термодинамически неравновесны и обнаруживают свойства, отличные от свойств сплавов, полученных сплавлением, например пониженную коррозионную стойкость. При изготовлении ПП гальваническое наращивание меди осуществляется после химического осаждения медного или никелевого подслоя. Покрытия меди толщиной 20-30 мкм (в исключительных случаях до 70 мкм) осаждают из кислых, пирофосфатных электролитов. Цианистые электролиты нежелательны ввиду их высокой токсичности. Основными критериями для использования того или иного электролита являются рассеивающая способность (особенно при металлизации отверстий), рабочая скорость осаждения, стойкость к электролиту диэлектрика и соединительного слоя между диэлектриком и медной фольгой, а также экономические факторы. Помимо медных гальванических покрытий на ПП осаждают оловянно-свинцовые сплавы и золото в качестве маскирующих слоев при травлении Си и Ni, Pd, Ag, Rh, Au в качестве контактных материалов. Кроме названных функций эти слои обеспечивают защиту от коррозии и могут в течение длительного времени сохранять способность к пайке.

Гальванические пленки Sn—Pb гарантируют хорошую паяемость только в случае их последующего оплавления, без которого они предрасположены к коррозии. Сплав Sn--Pb осаждают из борфтористоводородных электролитов в соотношении 60% Sn и 40% Рb, что соответствует составу приноя, применяемого при пайке. Для обеспечения паяемости и стойкости к травителям не-Для получения сплава обходим слой толщиной 10-20 мкм. Sn-Pb даже при осаждении достаточно толстых покрытий нужно тщательно контролировать толщину пленки в отверстиях. Ввиду нестойкости некоторых сплавов Sn-Pb к действию раствора персульфата аммония следует строго придерживаться указанного состава сплава.

Электролиты для блестящего лужения, работающие в кислой среде, позволяют получить относительно твердые оловянные пленки с хорошим блеском. Однако они редко используются из-за плохой паяемости оловянных пленок по сравнению с пленками из Sn—Pb. Кроме того, покрытия из чистого Sn таят в себе опасность образования «усов» — тончайших монокристаллических нитей металла, которые могут спонтанно вырасти из твердой среды при комнатной температуре. Однако следует заметить, что их рост наблюдается только на пластинах из латуни и железа. В электроиных устройствах появление «усов» вызвало бы короткие замы кания соседних слоев.

Покрытия из золота обеспечивают наилучшую защиту от коррозии и при травлении, но могут вызвать трудности при пайке. Слишком тонкие (менее 4 мкм) и пористые слои золота растворяются припоем из олова с образованием интерметаллических фаз, что может привести к плохому растеканию и некачественной пайке. Более толстые слои золота паяются хорошо, но слишком дороги. Поэтому гальваническое покрытие золотом применяется только для контактных площадок ПП.

Серебро используется исключительно для облагораживания контактов ПП. Хотя серебро обладает хорошими термо- и электропроводностями, относительно дешево и легко осаждается, возможность его применения ограничена взаимодействием этого металла с серой и ее соединениями, а также наблюдаемой в ряде случаев повышенной миграцией серебра по поверхности ПП.

§ 15.6. Дефекты ПП

Анализ ТП, непосредственно относящихся к химическому осаждению металлов, выявил небольшое количество реакций, протекающих на поверхности ПП при использовании различных химических растворов. Обычно химически осаждают только первый проводящий слой толщиной не более 2 мкм. После этого его электролитически наращивают до требуемой толщины (30— 40 мкм), поскольку электрохимическое осаждение для производства ПП эффективнее других методов. В этом случае металл осаждается не только на гладкой поверхности химически осажденного слоя металла, но и на всех выступах, неровностях и прочих дефектных поверхностях. Следовательно, качественное химическое осаждение металла является основой для получения хорошей электролитической пленки.

Дефекты ПП при гальванической металлизации их поверхностей с физико-химической точки зрения можно разделить на две большие группы: 1) дефекты, вызванные предыдущей технологической обработкой диэлектрического основания и возникающие при осаждении металла; 2) дефекты, причиной которых является структура металлических пленок.

Устранить трещины и не покрытые металлом участки при химическом осаждении можно только при соответствующих условиях осаждения и составе электролита. Почти каждый технологический этап подготовки ПП сопряжен с появлением многочисленных дефектов, препятствующих образованию качественного химического слоя металла.

ческого слоя металла. На рис. 15.5, а показан небольшой дефект в химически осажденном слое меди толщиной 3 мкм. Этот дефект можно устранить при последующем электрохимическом осаждении металла. Если размеры дефектов превышают определенное значение (рис. 15.5, б), то устранить их трудно или невозможно. Причинами появления больших пор в пленках при химическом осаждении могут быть остатки химических растворов, которые задерживаются в микротрещинах диэлектрического основания после операций очистки и травления; трещины в основании, возникающие при сверлении; пористые образования на стенках отверстий; неудовлетворительный профиль поверхности и т. п.

Основным качественным показателем осажденной металлической пленки является ее структура. Мелкозернистая пластичная пленка оказывает механическим нагрузкам бо́льшее сопротивле-



Рис. 15.5. Вид кромки (a) и участка (б) металлизированного отверстия ПП после химической металлизации:

1 — плакированный слой меди; 2 — химически осажденный слой меди; 3 — монтажное отверстие; 4 — диэлектрик

ние, нежели крупнокристаллическая. При механической нагрузке слой на границах зерен, возникающих вследствие ориентированного роста кристаллов, разрывается (рис. 15.6). Разрыв возникает вдоль границы крупных кристаллов в месте контакта с внутренним слоем меди. Другим дефектом ПП может быть некачественная структура слоя ПП. На рис. 15.7, а показан поперечный вид металлизированного отверстия двухсторонней ПП, на котором электролитически осажденный слой Sn—Pb почти на две трети окислился. Окислению способствовало наличие шишкообразных наростов, появление которых обусловлено загрязнением стенок отверстия.

!

На качество металлизации отверстий влияют дефекты предшествующих технологических операций. Если внутренние слои меди в МПП слишком перетравливаются (например, из-за отсутствия контроля за температурой травильного раствора), то образуется недопустимый профиль слоя (рис. 15.7, б). На рисунке показаны химический подслой меди и гальванически ориентированно выращепный медный слой. Такие слои предрасположены к образованию трещин вследствие резких границ между ними.

Если неровности пластины находятся в благоприятных для осаждения зонах, то в процессе роста они могут сильно увеличиться. На рис. 15.8, а показан такой дефект на краю отверстия до химической металлизации, когда дефект пластины был относительно мал, и после осаждения меди (рис. 15.8, б).



Рис. 15.6. Вид края металлизированного отверстия с оплавленным покрытием Sn—Pb

Рис. 15.7. Вид шлифов металлизированного отверстия двухсторонней (a) и многослойной (б) ПП:

1—слой Sn—Рb (корродированный); 2—слой Sn—Рb; 3—слой Сu; 4— материал основы

Неровности стенок отверстий, вызванные сверлением, подтравливанием и травлением, покрываются металлической пленкой без предварительного выравнивания. Слой металла при электролизе растет почти вертикально. При этом могут возникать причудливые дендридные поликристаллы, которые затрудняют пайку и установку элементов на ПП. Некоторые дефекты ПП обусловлены продуктами распада пластмассовой основы, образующимися при очистке и травлении, или грубой механической обработке. Хотя такие поверхности и металлизируются, но вследствие пористой структуры содержат адсорбированные примеси, которые трудно удалить. Если примеси вредно влияют на последующие операции ТП, например пайку, то возникают новые дефекты ПП.

Металлизированные узлы стекловолокна иногда внедряются в гальванический слой, образуя дефекты в виде гетерогенных включений.

Повреждения гальванически осажденного слоя возникают иногда при сильных механической и термической нагрузках, которые возникают при оплавлении слоя в процессах пайки или сварки. При механической нагрузке слой меди разрывается преимущественно на дефектных участках.

Часто стенки отверстий ПП при химической металлизации покрываются металлом не полностью. При электрохимическом на-





Рис. 15.8. Форма края металлизированного отверстия до (а) и после (б) химической металлизации

Рис. 15.9. Вид шлифа металлизированного отверстия

ращивании слоев эти дефекты могут частично или полностью зарастать. Большие разрывы в слое химически осажденной меди не выравниваются при гальванической металлизации. Так, химический слой меди, показанный на рис. 15.9, отсутствует на площади 1600 мкм². Хотя при последующем электролитическом осаждении металла часть поверхности (600 мкм²) пластины зарастает, все же остается еще непокрытой значительная ее часть, которая и является источником фактического или потенциального разрушения слоя металлизации и образования соответствующего дефекта в пленке металла.

Дефекты можно обнаружить исследованием поверхности слоя или поперечного шлифа ПП под микроскопом.

§ 15.7. Травление ПП

В предыдущих главах неоднократно подчеркивалось, что травление — один из важнейших процессов в технологии производства РЭА. При травлении происходит химическое разрушение материала под действием газообразных или жидких травителей. Продукты реакции удаляются вместе с травителем. В производстве ПП травление применяется для создания определенного рисунка металлических слоев, расположенных на нетравящемся диэлектрическом основании; сквозных отверстий микрометровых размеров в металлической фольге при изготовлении масок и сетчатых трафаретов; чистых металлических поверхностей для последующего осаждения слоя или контактирования с другими деталями; требуемого рельефа поверхности и удаления изоляционных слоев для частичного обнажения металлических слоев (подтравливание МПП).

При использовании травления для создания рисунка ПП субтрактивным методом удаляется до 90% металлической фольги. Нужные участки металлизации защищаются лаковыми пленками, устойчивыми к травлению. Травлению в основном подвергают: медь и ее сплавы; никель и его сплавы; хром, алюминий, железо. Металлы растворяются, образуя положительно заряженные ионы, например Cu²⁺, или комплексные ионы, например [Cu(CN)4]²⁻.

Степень растворения металлов определяется разностью потенциалов данного металла и раствора относительно электрода сравнения. Если в качестве электрода используют равновесный водородный электрод, а другим электродом является металл, помещенный в одномолярный раствор своих ионов, то получают стандартный потенциал.

Стандартные потенциалы металлов сведены в электрохимический ряд напряжений металлов (табл. 15.1), по данным которого можно определить степень растворения металлов. Чем отрицательнее потенциал электрода, тем активнее металл растворяется. Количественно этот процесс описывается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C , \qquad (15.18)$$

Электрод	Стандартный потенциал, В	Электрод	Стандартный потенциал, В	Электрод	Стандартный потенциал, В
Li+/Li Rb+/Rb K+/K Cs+/Cs Ca2+/Ca Na+/Na Mg2+/Mg Al ³⁺ /Al Tl ²⁺ /Ti Mn ²⁺ /Mn	$\begin{array}{c c}3,045 \\2,925 \\2,924 \\2,923 \\2,866 \\2,714 \\2,363 \\ -1,663 \\1,63 \\1,179 \end{array}$	C: $2+/Cr$ Zn ²⁺ /Zn Cr ³⁺ /Cr F ϵ ²⁺ /Fe Cd ²⁺ /Cd Co ²⁺ /Co Ni ²⁺ /Ni Sn ²⁺ /Ni Pb ²⁺ /Pb Fe ³⁺ /Fe	$\begin{array}{c}0,913\\ -0,763\\ -0,744\\ -0,440\\ -0,403\\ -0,277\\ -0,250\\ -0,136\\ -0,126\\ -0,037\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} H^+/H\\ Bi^3+/Bi\\ Cu^2+/Cu\\ Cu^+/Cu\\ Hg_2^2+/2Hg\\ Ag^+/Ag\\ Hg^{2+}/Hg\\ Pt^{2+}/Hg\\ Pt^{2+}/Pt\\ Au^{3+}/Au\\ Au^+/Au \end{array}$	$-0 \\+0,215 \\+0,337 \\+0,52 \\+0,789 \\+0,799 \\+0,85 \\+1,188 \\+1,498 \\+1,692$

Таблица	15.1.	Электрохимический	ряд	наряжений	металлов
---------	-------	-------------------	-----	-----------	----------

где E — потенциал электрода; E^0 — стандартный потенциал электрода; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура процесса; z — валентность ионов металла; F — постоянная Фарадея; C — концентрация ионов металла.

После подстановки в уравнение (15.18) значений постоянных получим

$$E = E_0 + \frac{0.058}{z} \lg C.$$
(15.19)

Обычно различают три способа травления: 1) с выделением водорода; 2) восстановлением кислорода; 3) образованием комплексов.

Рассмотрим травление с выделением водорода. При растворении металлов в кислотах с образованием катионов на их поверхности возникает двойной электрический слой, препятствующий дальнейшему растворению. При этом протекают реакции

Me —
$$ze \rightarrow Me^{z+}$$
 (анодная);
 $zH^+ + ze \rightarrow \frac{z}{2}$ H₂ (катодная).

По характеру поляризационных кривых (рис. 15.10) можно проследить ход реакций. Если реакции характеризуются одинаковыми плотностями тока, то система находится в равновесии (точка $E_{c\tau}$). Чем больше плотность тока, тем интенсивнее процесс травления. Согласно (15.19)

$$E_{\rm H_{2}} = -0,058 \, {\rm pH}.$$

Большой концентрации ионов водорода (меньшему значению pH) соответствует более высокий равновесный потенциал $E_{\rm H_2}$. Это влечет за собой увеличение плотности тока; т. е. эффективность травителя растет.

Металлы, потенциал которых положительнее водородного, растворяются в травителях с восстановлением кислорода (рис. 15.11) по реакциям:

в кислых растворах

Me — $ze \rightarrow Me^{z+}$ (анодная), O₂ + 4H⁺ + 4 $e \rightarrow 2H_2O$ (катодная);

в щелочных растворах

 $Me - ze \rightarrow Me^{z+} (ahoghas),$

 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH-$ (катодная).

С увеличением концентрации ионов кислорода интенсивность травления усиливается. Вследствие этого травители благородных металлов должны содержать окислители или вещества, образующие кислород при вторичных реакциях. Наиболее эффективными являются азотная, хромовая кислоты, хлорное железо, перекись водорода, персульфаты и соли меди.

(15.21)

(15.20)

(15.22)

(15.23)

Рассмотрим третий способ травления — с образованием комплексов. Обеспечивать растворение благородных металлов можно, снижая концентрацию их ионов. При этом электродный потенциал



Рис. 15.10. Поляризационные кривые растворения металлов с выделением водорода:

 $E_{\rm cr}$ — стационарный потенциал; $j_{\rm cr}$ — плотность тока при $E_{\rm cr}$; $E_{\rm Me}$, $E_{\rm H}$ — равновесные потенциалы





сдвигается в отрицательную область, что приводит к возникновению катодных реакций. Уменьшение концентрации ионов благородных металлов достигается добавками к травителю комплексо-



Рис. 15.12. Поляризационные кривые растворения Аи и Си с образованием комплексов образователей, например цианидов, которые связывают ионы металлов в комплексы с небольшой степенью диссоциации. Принцип происходящих при этом процессов можно понять с помощью поляризационных кривых (рис. 15.12). Образование [Au (CN)₂]- и [Cu (CN)₄]²⁻ комплек-COB приводит Κ сдвигу электродных потенциалов в отрицательную область и растворению Аи и Си. Рассматриваемый способ описывается только с учетом электрохимических факторов. Однако в

действительности он более сложен. Существуют явления, ускоряющие, замедляющие или останавливающие процесс травления. Эффекты, сдерживающие электрохимический процесс травления, как указывалось в гл. 8, объединены понятием перенапряжения.

Кристаллизационное перенапряжение проявляется при переходе атомов металла из кристаллической решетки в водные растворы травителя. Реальная поверхность металлов (например, из-за различной ориентации граней кристаллов) обладает определенной неоднородностью. Поверхностные атомы имеют меньшую энергию связи, чем внутренние. Атомы металла в решетке Мер сначала переходят не в раствор, а в адсорбционный слой на поверхности металла по схеме

$$Me_p \rightarrow Me_{aAc}$$

Адсорбированные атомы Меадс обладают свободными силами связи и на следующем этапе под действием дипольных молекул воды подвергаются гидратации:

$$Me_{alc} - ze \rightarrow Me_{aa}^{z+}$$



 H_2O

H₂O

 H_2O

 H_2O 10

 H_2O

Me H_2O

 H_2O

1 — атомы металла в кристаллической решетке; 2 — адсорбированные атомы; 3 – гидратированные ионы металла в растворе

Рис. 15.14. Стадии изменения топологии слоя при травлении металлов в зависимости от плотности упаковки поверхностных ато-MOB:

1 — поверхность перед травлением; 2 — направление более плотной упаковки атомов; 3 — поверхность после травле-ния; 4 — направление менее плотной упаковки атомов

В результате на поверхности металла образуется слой, из которого катионы переходят в травитель (рис. 15.13). Скорость перехода ионов в адсорбированный слой определяет скорость процесса в соответствии с теорией лимитирующих стадий (см. гл. 5).

Замедление растворения металла может также происходить из-за пассивации поверхности металла. Тонкие, твердые и беспористые оксидные пленки покрывают поверхность металла. В результате травитель не может достигнуть металлической фазы. Неравномерная пассивация может стать причиной сильного локального растворения металла, что нежелательно. Именно поэтому необходимо учитывать состояние поверхности травящегося металла и добиваться ее чистоты.

При высококачественных травителях и покрытиях высокая точность конфигураций, получаемых травлением (рисунки ΠΠ, маски, сетчатые трафареты), зависит от физико-химических свойств



(15.25)

357

травящихся материалов. Физическая или химическая неоднородности поверхности приводят к ускоренному или замедленному удалению металла.

Физическая неоднородность поверхности определяется различной ориентацией поверхностных кристаллов, а также различными дефектами кристаллической решетки и связанной с ними анизотропией большинства физических и химических свойств. Поверхность металла с наибольшей плотностью упаковки атомов является термодинамически более устойчивой и поэтому травится с минимальной скоростью (рис. 15.14). Каждая грань кристалла травится со скоростью, зависящей от ее ориентации. Поэтому на участках, предназначенных для вытравливания, крупнокристаллическая структура металлических слоев нежелательна.

Химическая неоднородность поверхности характеризуется различным химическим составом, а также неоднородностью границ раздела кристаллов, на которых предпочтительно концентрируются дефекты и загрязнения. Такая неоднородность поверхности проявляется в виде различных локальных аномалий микроскопических размеров (отверстий, зазоров, пор и т. п.). Вот почему важно уже на стадии получения металлических слоев обращать внимание на их мелкозернистость, химическую чистоту и беспористость.

Поскольку в технологии ПП наиболее широко применяются фольгированные медью диэлектрические основания, то целесообразно более подробно рассмотреть виды травителей и способы травления таких полуфабрикатов.

§ 15.8. Виды травителей и способы травления ПП

Эффективность травления определяется процессами диффузии, окисления и восстановления, протекающими на границе фаз металл — раствор и в растворе. Ход этих процессов можно регулировать, поддерживая заданные температуру и состав травителя и учитывая сложность рисунка ПП, толщину травящегося слоя металла, тип защитного покрытия (резистивного слоя).

Основным параметром является *скорость травления*. При растворении металлических слоев она составляет 0,1—0,5 мкм/с. Поскольку состав травителя со временем изменяется, для заготовок, время пребывания которых в растворе постоянно, необходимо устанавливать оптимальную скорость травления, стремиться к уменьшению неровностей травления и снижению бокового подтравливания слоя. Для этого состав травителя должен быть постоянным, что достигается применением непрерывной регенерации раствора.

Качество травления, как и при литографии, характеризуется степенью бокового подтравливания слоя, покрытого резистом. Степень бокового подтравливания принято определять фактором травления, который равен отношению глубины травления в направлении, перпендикулярном поверхности заготовки, к глубине бокового травления. При изготовлении ПП субтрактивным методом фактор травления достигает 2-4.

Для травления меди и ее сплавов применяют травители на основе хлорного железа, персульфата аммония, хлорида, меди, хромовой кислоты, перекиси водорода и щелочного раствора хлорита натрия. При выборе того или иного вида травителя необходимо учитывать объем и техническую оснащенность производства, экономичность и проблему сточных вод, возможности регенерации и извлечения меди из отработанных растворов. В табл. 15.2 приведены виды травителей.

Наиболее распространенным травителем является хлорное железо благодаря его низкой стоимости, универсальности, высокой скорости травления. При содержании в растворе 500 г/л FeCl₃ И 6% НСІ и температуре 308—323 К скорость травления меди составляет 0,5 мкм/с. Растворение меди протекает по реакции

$$2FeCI_3 + Cu \rightarrow 2FeCI_2 + CuCI_2$$

Предельная концентрация меди в травильном растворе составляет 60 г/л. При концентрации 80 г/л он становится непригодным для дальнейшего использования. При концентрации меди меньше 50 г/л скорость травления падает. Очистка и регенерация отработанного травителя сопряжена с большими материальными затратами. Регенерация основана на взаимодействии меди с железными стружками или железным порошком и окислении оставшегося раствора хлором (путем барбатирования его через раствор) для перехода FeCl₂ в FeCl₃ по реакции $2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

В качестве защитных масок используются резисты трафаретной печати и фоторезисты. Покрытие медных пленок сплавом Sn-Pb в этих случаях не практикуется из-за неустойчивости его к данному травителю.

Применение травителя на основе персульфата аммония вызвано необходимостью получения четких границ металлических полосок при травлении и устойчивостью к нему защитных покрытий из сплавов Sn—Pb эвтектического состава. Типовой травитель имеет состав 200 г/л (NH₄)₂S₂O₈ и 0,3-0,5% H₂SO₄. При температуре 313-323 К скорость травления составляет 0,02-0,04 мкм/с. В качестве катализатора иногда добавляется хлорид руути. Тогда травитель содержит 200 г/л (NH₄)₂S₂O₈, 1% H₂SO₄ и 0,05 % HgCl₂. Травление протекает согласно реакции

$$Cu + (NH_4)_2 S_2O_3 \rightarrow CuSO_4 + (NH_4)_2 SO_4$$
 (15.28)

Поскольку с повышением температуры растет скорость разложения персульфата аммония, температура травления не должна превышать 325 К. При травлении персульфатом аммония в медных полосках ПП образуются «зубчатые» края за счет высокой

(15.26)

(15.27)

Таблица 15.2. Виды травителей для различных материалов

						Ma	атериал							
 Ÿď	U	e.	Au	Fe и его сплавы	Си и ее сплавы	Ċ	Mo	Ni и его сплавы	Ag		Zn	Sn	Стекло	Эпок- сидная смола
+				+	+							+		
			_								+	•		+
+			_	+		+		+	+		• +	+		-
			÷				+				+		-	
+									+				+	
Т	т								· +	+	+	+	• +	
					+									
					÷	<u>.</u>		+			+			
					+									
					+			+						
							+		. ,	+				
+	Ŧ				+									
										<u> </u>				
								• <u> </u>			<u>.</u>			
анизотропности травителя. Чтобы снизить этот эффект, пользуются различными добавками, например хлористого натрия (в 25%-ный раствор персульфата вводят 3% NaCl). Введение добавок с учетом скорости травления позволяет снизить степень неровности (зубчатость) края.

Для травления растворами персульфата аммония характерно значительное подтравливание проводников. Особенно это проявляется при защите медных проводников серебром. Это объясняется образованием электрохимической пары медь -- серебро, обладающей высокой разностью потенциалов (0,35 В). Для снижения подтравливания в 10-15 раз применяют специальные органические добавки (метилазол, аминотриазол, изопропилтриазол и др.), понижающие электрохимическую активность металлов. Преимуществами персульфатных растворов по сравнению с растворами хлорного железа являются низкая стоимость; простота регенерации и утилизации. Регенерация раствора основана на выпадении в осадок соединений меди при глубоком охлаждении или выделении меди в процессе электролиза. К недостаткам такого травления относятся образование труднорастворимых медных комплексных соединений и небольшие концентрации меди.

Травление в растворе хлорида меди высокоэффективно. Преимущества данного травителя — простота полной регенерации раствора в замкнутом цикле, высокие скорости растворения меди. Травление протекает по схеме

$$Cu + CuCl_2 \rightarrow 2CuCl$$

Регенерация раствора CuCl осуществляется следующими способами:

хлорированием

 $2CuCl + Cl_2 \rightarrow 2CuCl_2$

окислением

ł

 $2CuCl + 2HCl + H_2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$

 $2CuCl + 2HCl + 0,5O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$

Добавки при регенерации, как это следует из (15.31), окисляют хлористую медь до хлорной меди. Поэтому хлорная медь добавляется только в начале травления.

При температурах 300—315 К и толщине меди 35 мкм время травления составляет 1—3 мин. В качестве защитных пленок используются позитивные (ФП) фоторезисты и негативные (ФН) трафаретной печати. Сплавы SnPb, применяемые для лужения при производстве ПП, в данном случае использовать нельзя, так как они быстро разрушаются в этих растворах.

Основным преимуществом травильных растворов на основе хлорной меди являются их низкая стоимость (в 25 раз дешевле

(15.31)

(15.30)

(15.29)

хлорного железа), простота изготовления и корректировки состава. Например, можно не вводить в раствор хлорид меди, а получать CuCl₂ за счет растворения меди (фольги) в смеси водных растворов перекиси водорода и соляной кислоты.

Растворы хромового ангидрида и серной кислоты можно применять для травления в том случае, когда при лужении проводящих пленок используют сплав Sn—Pb, так как он не растворяется в данных растворах вследствие образования на его поверхности нерастворимого сульфата свинца PbSO₄. Процесс травления меди можно описать следующей реакцией:

$$3Cu + 2CrO_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 3CuSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$
(15.32)

Ввиду низких скоростей травления (30—40 мкм/мин), малой предельной растворимости меди и, как следствие, малой полной емкости раствора по меди (при концентрации CuSO₄, равной 35 г/л, растворимость практически исчезает), высокой стоимости эти растворы используются только в лабораторной практике.

Травление меди в растворе перекиси водорода проводится с добавлением серной или соляной кислот. При добавлении в раствор серной кислоты (2—8% H₂O₂ и 5—10% H₂SO₄) реакция травления запишется в виде

 $Cu + H_2O_2 \rightarrow CuO + H_2O$

 $CuO + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$

Содержание меди в растворе может достигать 100 г/л. Медь выпадает в осадок в виде сульфата. Кроме сульфата меди, других побочных продуктов не образуется. В качестве защитных покрытий применяются резисты трафаретной печати, фоторезисты и сплавы типа ПОС (Sn—Pb).

В растворе соляной кислоты перекись водорода обеспечивает непрерывную регенерацию травящего компонента CuCl₂, что позволяет осуществлять травление по замкнутому циклу:

 $Cu + 2HCl + H_2O_2 \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$

 $CuCl_2 + Cu + 2HCl \rightarrow 2H [CuCl_2]$

 $2H [CuCl_2] + H_2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$

К преимуществам растворов на основе перекиси водорода следует отнести устойчивость в них большинства защитных пленок и возможность регенерации, к недостаткам — необходимость точного контроля состава раствора вследствие опасности разложения перекиси водорода, увеличенное время травления при накоплении меди в растворе и химическое разрушение (коррозия) металлических частей оборудования.

Травление в щелочном растворе хлорита натрия осуществляется следующим образом. Водные растворы NaClO₂, NH₄OH, (NH₄)₂CO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄Cl или другой соли аммония при

(15.33)

(15.34)

температуре 310—325 Қ растворяют медь с образованием комплексов по реакциям: 2Cu + NaClO₂ + 4NH₄Cl + 4NH₄OH \rightarrow 2Cu (NH₃)₄Cl₂ + NaCl + 6H₂O

 $Cu + Cu (NH_3)_4 Cl_2 \rightarrow 2Cu (NH_3)_2 Cl$

 $2Cu (NH_3)_2 Cl + 0,5O_2 + 2NH_4Cl + 2NH_4OH \rightarrow 2Cu (NH_3)_4 Cl_2 + 3H_2O$

Этот механизм травления аналогичен механизму растворения меди в растворах перекиси водорода с добавлением соляной кислоты или регенерируемом растворе CuCl₂. Медь окисляется хлоритом натрия до двухвалентного состояния Cu (NH₃)₄Cl₂. Это соединение, как и хлорит натрия, растворяет медь, образуя соль одновалентной меди Cu (NH₃)₂Cl, которая при окислении воздухом вновь переходит в Cu (NH₃)₄Cl₂. Полученное соединение опять растворяет медь и т. д. Процесс протекает в температурном интервале 300—328 К. Для поддержания его необходимо, чтобы pH \approx 9, для чего к раствору периодически добавляют NH₄OH.

При травлении в щелочных растворах хлорита натрия получают минимальное подтравливание при достаточно высоких скоростях. Однако эти травители редко используются в промышленной практике из-за того, что хлорит натрия самопроизвольно разлагается со взрывом. Поэтому при работе с такими растворами требуется особо тщательное соблюдение мер по технике безопасности.

(15.35)

Рассмотренные в настоящем курсе физико-химические процессы технологии РЭА можно считать минимально необходимыми и достаточными для изучения, анализа и исследования основных ТП производства РЭА.

Во многих ТП, используемых в промышленной практике, реализуются сложные сочетания нескольких сложных физико-химических процессов (плазмохимические, электронно-лучевые, фото- и электронно-литографические, реакционно-диффузионные и др.). Описание и анализ таких процессов — трудная задача. Решить ее помогает разбиение процессов на элементарные, последовательный анализ которых можно осуществлять в рамках теоретических закономерностей, изложенных в данном курсе.

Главными направлениями развития физико-химических процессов в технологии РЭА следует считать дальнейшее совершенствование плазменных и плазмохимических, ионно-имплантационных, фото-, электронно-, ионно-лучевых литографических методов обработки, процессов формирования МПП и др. Основные усилия при этом будут направлены на составление математических моделей, учитывающих всю совокупность химических, физических, механических, оптических, ионно-лучевых взаимодействий, используемых при изготовлении РЭА, и их влияние на параметры качества изделий. Решение этих проблем потребует десятилетий трудоемких исследований. Получаемые данные будут непрерывно обогащать наши знания о физико-химических основах технологии РЭА и ЭВА, что несомненно позволит создать более эффективные технологии производства этих устройств.

1. Аброян А. И., Андронов А. Н., Титов А. И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа. 1984.

2. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии: Пер. с англ. — Л.: Химия, 1970.

3. Березин А. С., Мочалкина О. Р. Технология и конструирование интегральных микросхем. — М.: Радио и связь, 1983.

4. Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты — М.: Радио и связь. 1982.

5. Броидай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии: Пер. с англ./Под ред. А. В. Шальнова. — М.: Мир, 1985.

6. Буренков А. Ф. и др. Таблицы параметров пространственного распрелеления ионно-имплантированных примесей. — Минск: Изд. БГУ, 1980. 7. Бушминский И. П., Морозов Г. В. Технология гибридных интегральных

схем СВЧ. М.: Высшая школа, 1980.

8. Глазов В. М. Основы физической химии. М.: Высшая школа. 1981.

9. Глудкин О. П., Черняев В. Н. Анализ и контроль технологических процессов производства РЭА. М.: Радио и связь, 1983.

10. Готт Ю. В. Взаимодействие частиц с веществом в плазменных исследованиях. М.: Атомиздат, 1978.

11. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Ионное травление микроструктур. М.: Советское радио, 1979.

12. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы.-М.: Радио и связь, 1982.

13. Епифанов Г. И. Физические основы конструирования и технологии РЭА и ЭВА. М.: Советское радио, 1979.

14. Ефимов И. Е., Козырь И. Я. Основы микроэлектроники. Т. 1 — М.: Высшая школа, 1986.

15. Иванов — Есипович Н. К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Высшая школа, 1979.

16. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. М.: Радио и связь, 1986.

17. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии.---М.: Химия, 1976.

18. Киреев В. Ю., Кузнецов В. И., Данилин Б. С. Субмикронная технология интегральных микросхем. В сб.: Итоги науки и техники, ВИНИТИ, сер. «Электроника», 1982, т. 14.

19. Красов В. Г., Петрауская Г. Б., Чернозубов Ю. С. Толстопленочная технология в СВЧ микроэлектронике. М.: Радно и связь, 1985.

20. Курносов А. И., Юдин В. В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. -- М.: Высшая школа, 1986.

21. Лифшиц Е. М., Питаевский А. Ф. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 22. Мейзда Ф. Интегральные схемы. Технология и применения. Пер. с англ. /Под ред. М. В. Гальперина. — М.: Мир, 1981.

23. Палатник Л. С., Папиров И. И. Эпитаксиальные пленки. М.: Энергия. 1971.

24. Палатник Л. С., Черемской П. Г., Фукс М. Я. Поры в пленках. М.: Энергоиздат, 1982.

25. Парфенов О. Д., Технология микросхем. М.: Высшая школа, 1986.

26. Петрунин И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М.: Высшая школа, 1972.

27. Полак Л. С. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975.

28. Пресс Ф. П. Фотолитографические методы в технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. — М.: Советское радио, 1978.

29. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл — газ: Пер. с англ./ Под ред. В. М. Грязнова. М.: Мир, 1981.

30. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация: Пер. с нем./Под ред. М. И. Гусевой. — М.: Наука, 1983. 31. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плаз-

ме. — М.: Наука, 1980.

32. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики и физической химии. — М.: Высшая школа, 1982.

33. Тарауи Я. Основы технологии сверхбольших интегральных схем: Пер. с японск./Под ред. В. Г. Ржанова. - М.: Радио и связь, 1985.

34. Тилл У., Лаксон Дж. Интегральные схемы. Материалы, приборы, изготовление: Пер. с англ./Под ред. М. В. Гальперина. -- М.: Мир, 1985.

35. Технология СБИС. Пер. с англ./Под ред. С. Зи в 2-х книгах. М.: Мир. 1986.

36. Технология тонких пленок. Справочник: Пер. с англ./Под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. М.: Советское радио, 1977.

37. Фотолитография и оптика/Под ред. Я. А. Федотова, Т. М. Поля. М.: Советское радио, 1974.

38. Федулова А. А., Котов Е. П., Явич Э. Р. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. - М.: Радио и связь, 1981.

39. Ханке Х. И., Фабиан Х. Технология радиоэлектронной аппаратуры: Пер. с нем./Под ред. В. Н. Черняева. М.: Энергия, 1978.

40. Хейс Д. Пер. с англ. Причинный анализ в статистических исследованиях.-М.: Финансы и статистика, 1981.

41. Черняев В. Н. Технология производства интегральных микросхем. -- М.: Энергия, 1977.

42. Черняев В. Н., Кожитов Л. В. Технология эпитаксиальных пленок GaAs и приборов на их основе. - М.: Энергия, 1974.

43. Чистяков Ю. Д., Райкова Ю. П. Физико-химические основы микроэлектроники. — М.: Металлургия, 1980.

44. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. Пер. с англ./Под ред. М. М. Колтуна.— М.: Мир, 1986.

45. Электронно-лучевая технология в изготовлении микроэлектронных приборов: Пер. с англ./Под ред. Ф. П. Пресса. М.: Радио и связь, 1984,

Аберрации 295, 296 Адгезия 74, 87, 96-100, 170 физическая 98 — химическая 98, 106 Адсорбшия 85, 88, 95, 168, 171 — физическая 88, 90, 92-94 — химическая 88, 90, 92, 93, 95 Активалия поверхности диэлектриков 345. 346 Анализ кинетический 42 термодинамический 14, 23 Анизотроппя травления 238, 239 Анод условный 221 Ансамбли частиц 30 — — вырожденные 30, 37 — — невырожденные 30, 36 Апертура числовая 293 Аппаратурно-процессная единица 8,9 Вероятность состояния системы термодинамическая 27, 29, 37 Вещества поверхностно-активные 166, 171, 172 Внутренняя энергия системы 14, 16, 17 Вращение циклотронное 218 Время наработки на отказ 192, 194 сварки 324 Вторичный эффект напыления 240 Высота потенциального барьера 108, 109 Выход годных изделий 10 — квантовый 282 — продукта реакции 145 Глубина резкости изображения 295 Градиент давления 251 — концентрации 50, 126, 133, 251 - коэффициента диффузии 193

- скорости 46
- температуры 50, 193

Давление эффективное 146 Десорбция 88, 94 Дефекты в паяных соединениях 329 --печатных плат при химическом осаждении 350 — с гальванической металлизацией 351—353 радиационные 241, 262, 266, 271— 274 Диаграммы равновесия 182 - рассеивания 188 — состояния 24—26 Дисперсность материалов 86, 87 Диссоциация 244 Дифракция света 293, 294 Диффузия компонентов 125, 126 - восходящая 138 обратная 226—228 поверхностная 75—77, 79, 195 трубчатая 139 Длина свободного пробега 44, 46, 176, 207, 213 Закон Аррениуса 261 — Бугера — Ламберта — Бера 280 взаимозаместимости 280, 281 — Генри 113 — Γесса 142 - Гротгуса 279 — диффузии второй 127, 135, 138 - косинуса 177 — Ома для плазмы 207 — Пашена 209 — Рауля 114, 179 — термодинамики второй 16, 17 — термодинамики первый 16 Фарадея 157 фотохимической эквивалентности 282

80 куполообразный 70, 71 нестабильный 68 стабильный 68, 73, 81 сферический 67 Изменение свободной энергии 19, 47, 85, 143, 159-161 — энтропии 28, 29, 48 Изопака 281 Имплантация 262 Искажения динамические 39, 40 статические 39, 40 Источники системы 55, 56 Кислотостойкость 289-291 Кластер радиационных дефектов 272, 273Константа равновесия 58, 95, 118, 144, 145, 155, 156 — скорости 57, 150, 155, 236 — обратного процесса 57, 144, 145 прямого процесса 57, 58, 144, 145 Концентрация химически активных частиц в плазме 249-251, 256 — на поверхности травления 254, 256 Коэффициент активности 179-181 — динамической вязкости 44, 46 — диффузии 44, 47, 117, 131-140, 192 — — эффективный 138 ионно-электронной эмиссии 224 — испарения 177, 178 — использования рабочего газа 253 — тока 157 - контрастности 285, 286 — массоотдачи 54 — массопередачи 117, 156 — межфазового разделения 179, 183 — переноса импульса 54 — — эмпирический 54 поглощения молекулярный 280 — — молярный 280 ползучести 323 распыления 213, 225—227, 235

Зародыш критический 66-68, 71-75,

- теплоотдачи 54 — теплопроводности 44, 46 - трансформации 152 — электропроводности 44 Критерий Рэлея 294, 295 Литография 276 Локализация плазмы 221 Маска контактная 277, 278 — фоторезиста 234, 241, 289—291 Механизм образования соединений — — паяных 325 — — — сварных 319—322 Микросхема интегральная 108 Модифицирование химическое 346 Натяжение поверхностное 85-87 Область травления диффузионная 255, 256 — кинетическая 255, 256 Образование зародышей гетерогенное 65, 66, 69, 71 — — гомогенное 65, 69, 71 Осаждение металла 339-344 — — методом восстановления 343, 344 — — — контактной металлизации 342 — — — погружения 341, 342 — — электрохимическое 339—341, 344, 347 - 349Отжиг 271-274 Отказы в пленках 189, 192-195, 202 Очистка плат 337, 338 — — физическим воздействием 337 — — химическая 337—339 — поверхности 100, 103-105 Пайка 317, 318 Параметры состояния системы термодинамические 15, 16, 18, 20, 23, 30, 38 Пассивирование поверхности катода 168, 171 — — материалов 237

í

Пассивирование металла 357 Перенапряжение кристаллизационное 168 на электродах 159, 160 Плазма 203, 204, 206, 208 высокотемпературная 212 низкотемпературная 208 Плазмостойкость 291 Плата печатная 333-337 Пленки 65-67, 72-76, 167-172. 178, 187 Плоскость Мотано 141 Плотность оптическая 285 плазмы 234, 235 тока в плазме 206 Полином Лагранжа 230 Поляризация 162 анодная 164 — катодная 164—166, 170, 173 - концентрационная 162, 163 - электрохимическая 162, 163 Порядок реакции 58, 59, 150 — — суммарный 58, 150 Потенциал разложения 158 стандартный 354 — химический 18, 21, 22, 25, 37, 38, 89 — электродный 158 Потенциалы термодинамические 20 Поток импульса 52, 54, 59 компонента 52, 59, 64 — конвективный 52, 59 — — ламинарный 52 - - турбулентный 52, 53 — массы 52, 54, 59 — параметра 45, 48 переходящий 53, 54 — теплоты 52, 54, 64 Принцип Больцмана 27 — Гиббса — Кюри 86 Припои 326, 327 Пробой диэлектрика 242 Проекция пробега 264-266 Промывка 305 Профиль травления 261 Процессы неравновесные 51 равновесные 51

— переноса 43 — — вещества 43, 47, 174, 175 — количества движения 43, 45 — — теплоты 43, 46, 51 — — электрического заряда 43, 47 Проявление 301-303 Работа равновесного процесса 16 расширения 16 Радиус дебаевский 205 — ларморовский 218, 219, 222 Распределение Дрюйвестейна 246 — Максвелла 246 — пробегов 264, 267 — угловое 215 — частиц по импульсам движения 32 - по координатам 31 — по энергиям 34 Распыление ионно-плазменное 216 - магнетронное 217 — физическое 212, 213, 234 - химическое 212 Раствор 113—116, 122 Реакции рекомбинации гетерогенные 247, 250 — — гомогенные 247, 250 химические гетерогенные 148 — - гетерофазные 148 --- гомогенные 148 — — гомофазные 148 Регрессия скрытого изображения 300 Резисты 276 — негативные 277 - позитивные 277 Рекомбинация диффузионная гетерогенная 251 Релаксация 42 Сварка давлением 313, 314, 322-324 — плавлением 317 Светочувствительность 284, 285 Селективность травления 239, 240, 243, 261 Сенсибилизация 340, 341, 345 Сечение эффективное 207 Сила адгезии 96-98 обобщенная 49

Сила равнодействующая 190 электрического поля 190, 191 - электронного ветра 190, 191, 193 Силы Ван-дер-Ваальса 90, 92 Система гетерогенная 15 - гомогенная 15 макроскопическая 14, 25 — оптическая 291—293 - термодинамическая 15, 17, 25 Скорость генерации химически активных частиц 244, 247, 250, 252 деформации 323 — диффузии 139 - ионно-плазменного распыления 216, 218, 226-228 - испарения веществ 41, 42 - образования зародыша 68, 69, 71, 72, 74, 78, 169 — растворения 117, 118, 120, 121 — — диффузионной стадии 117, 120, 147 — — реакционной стадии 119, 120, 147, 149 - реакции общая 58, 156 — химически активных частиц 254 рекомбинации гетерогенной 250 — гомогенной 249 — технологического процесса 57-59 травления 235, 236, 241, 252, 253, 257, 258, 260, 358 - химического процесса 148 Смачивание 87, 88, 100 Соединения неразъемные 310-313 Сопротивление процесса диффузионное 255 — — кинетическое 255 контакта переходное 314 Состояние системы неравновесное 15, 43 — — равновесное 15, 27, 42 стандартное 142, 143 Состояния поверхностные 242 Способность разрешающая 286, 288-290, 295 рассеивающая электролита 348 тормозная электронная 265, 266 — — ядерная 265, 266

Среднее значение кинетической энергии частиц 36 скорости частиц 36 Статистика Бозе — Эйнштейна 30, 37 Максвелла — Больцмана 27, 30, 39 — Ферми — Дирака 30, 37 Степень ионизации 234, 235 испарения 183, 184 плазмохимической диссоциации 251 Стоки системы 54, 56 Структура паяных соединений 327-329Структуры тестовые 198 Сушка 305 Теория Гиббса — Фольмера 66, 79 Френкеля — Родина 66, 80, 82 Термодиффузия 48 Травление ионно-плазменное 234-242 плазмохимическое 234, 243, 259— 261 - с восстановлением кислорода 355 - с выделением водорода 355 - с образованием комплексов 356 Угол контактный 69, 70, 87 Уравнение Аррениуса 150 — баланса 56 Ван-дер-Ваальса 24 Ван-Лаара 180 — Герца 314 Герца — Кнудсена 176 – Гиббса адсорбционное 89 – Гиббса – Гельмгольца 20 – Гиббса – Дюгема 180 — Кельвина 89 Клапейрона — Клаузиуса 114, 115, 174 Клапейрона — Менделеева 24 — Ленгмюра 95, 96, 177 – Леннард – Джонса 91 - непрерывности для химически активных частиц 252 переноса импульса 59, 60 — — компонента 59, 60 — массы 59

Уравнение свойства обобщенное 45 — — энергии 59, 60 — Пуассона 204 Стокса — Эйнштейна 131 — Фрейндлиха 96 — Шредера — Ле Шателье 115 Уравнения состояния системы 15, 24 Условия равновесия в системе 20-22 Фактор геометрический 69 травления 358 Факторы технологические 11 Фиксирование 303, 304 Флуктуации 39, 40 Флюсы 325, 326, 329-332 Формула Чайлда — Ленгмюра 220 Фотолиз 283 Фотоперегруппировка 283, 284 Фотоперенос 284 Фотоприсоединение 283 Фоторезисты 306, 307-310 негативные 307, 308 позитивные 309, 310 Фотосенсибилизация 284 Фотошаблон 296, 297 Функция ошибок дополнительная 129 распределения скоростей движения частиц 35 — — Бозе — Эйнштейна 37 — — Максвелла — Больцмана 31, 33, 34 — Ферми — Дирака 37

Частота перескоков 132-134 плазменная 206 Число степеней свободы 23 Чистота поверхности 99 Электродиффузия 47, 190, 192, 193, 197, 201, 202 Электролиз 158, 159, 162 Электропроводность удельная средняя 207 Энергия активации 118-121, 134, 135, 151, 152, 195, 199, 200, 257 — взаимодействия 90, 93, 97 — испарения 175 поверхностная 18 — свободная 17, 174 — — Гельмгольца 19 — — Гиббса 19 — образования зародыша 167, 168 — — реакции 144 Энтальпия 19 Энтропия 17, 19, 27-29 Эпитаксия 75, 76, 79-83 Эффект аморфизации 272, 273 каналирования 265, 267—269 Эффективность ионно-плазменных систем 224 ионного распыления 225 плазмообразования 224 системы ионного

 энергетическая системы ионного распыления 226

Предисловие	3
Введение	4
Раздел первый	
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	
Глава 1. Принципы термодинамического и физико-статистического опи- сания и анализа технологических процессов	14
§ 1.1. Основные понятия и способы описания термодинамической и технологической систем	14
§ 1.2. Условия равновесия в системе	20
§ 1.3. Число степеней свободы, уравнения и диаграммы состояния си- стемы	23
§ 1.4. Физико-статистическое описание и анализ термодинамической системы	26
§ 1.5. Законы распределения частиц по координатам, импульсам, энер- гиям и скоростям	30
§ 1.6. Флуктуации параметров термодинамической системы	39
§ 1.7. Расчет скорости испарения вещества	41
Глава 2. Принципы кинетического описания и анализа технологических	42
\$ 21 Основные понятия термолинамики необратимых процессов	49
	10
ров в системе	50
§ 2.3. Поток как основная кинетическая характеристика системы	52
§ 2.4. Источники и стоки системы	54
§ 2.5. Основы кинетики процессов	56
§ 2.6. Общие кинетические уравнения элементарного процесса	59
§ 2.7. Основы физического моделирования кинетики процессов	62
лава о. чизико-химические основы зарождения и роста новой фазы.	65
у 3.1. Анализ гомогенного и гетерогенного зарождения новой фазы	65
§ 3.2. Влияние технологических факторов зарождения новой фазы на структуру пленок	72
§ 3.3. Рост пленок. Эпитаксия	75
§ 3.4. Химический рост эпитаксиальных пленок	79

Оглавление

Глава 4. Физико-химические основы поверхностных процессов	84 84 88 90 94 97 100 108
Раздел второй	
ФОРМИРОВАНИЕ И ТРАВЛЕНИЕ СЛОЕВ	111
Глава 5. Физико-химические основы процессов растворения при очистке и травлении поверхностей	112
§ 5.1. Термодинамика процесса растворения	112
§ 5.2. Основы кинетики растворения твердых тел	116
§ 5.3. Травление поверхности твердого тела	122
§ 5.4. Расчет кинетических параметров очистки поверхности пластин .	124
Глава 6. Физико-химические основы диффузионных процессов	125
§ 6.1. Законы диффузии	125
§ 6.2. Методы решения уравнения диффузии	128
§ 6.3. Влияние температуры на коэффициент диффузии	131
§ 6.4. Влияние концентрации примесей на коэффициент диффузии § 6.5. Влияние дефектов кристаллической решетки на коэффициент	135
диффузии	138
§ 6.6. Диффузия в пленочных структурах	140
Глава 7. Химические процессы осаждения пленок	141
§ 7.1. Термодинамика химического осаждения пленок	141
§ 7.2. Кинетика химического осаждения пленок	146
§ 7.3. Связь физико-химических и технологических характеристик ТП	152
Глава 8. Электрохимические процессы осаждения и растворения пленок	157
§ 8.1. Термодинамика электрохимического осаждения и растворения металлов	157
§ 8.2. Электрохимическое осаждение металлических пленок	163
§ 8.3. Влияние физико-химических факторов на структуру осаждае- мых металлических пленок	167
Глава 9. Физико-химические основы получения пленок методами термо- вакуумного испарения	174
§ 9.1. Термодинамика и кинетика процессов испарения	174
§ 9.2. Термодинамика и кинетика испарения сплавов	178

	100
у 9.5. Состав осаждаемой пленки при испарении сплавов	182
§ 9.4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ПРО- иоссо получеские вараметры и технологические факторы про- наческие вараметри и технологические вараметри и технологические ракторы про- наческие вараметри и технологические вараметри и техно	107
цесса получения пленок	107
§ 9.5. Физико-химический механизм деградации свойств металлических	100
	189
у 9.0. Физико-химический механизм отказов тонкопленочных элементов	195
Глава 10 Физико-Уимические основы и очно-плазменных процессов полу-	
чения пленок	203
	200
§ 10.1. Характеристика плазмы и ее параметры	203
§ 10.2. Получение пленок ионно-плазменным распылением	212
§ 10.3. Получение пленок магнетронным распылением	217
§ 10.4. Эффективность ионно-плазменных технологических систем	224
§ 10.5. Нанесение пленок в плазменных ускорителях	230
5	
Глава 11. Физико-химические основы ионно-плазменного и плазмохими-	
ческого травления	234
§ 11.1. Принципы и основные характеристики ионно-плазменного	
травления	234
§ 11.2. Принципы и основные характеристики плазмохимического трав-	
ления	242
§ 11.3. Кинетика процессов плазмохимического травления	251
§ 11.4. Основы технологии плазмохимического травления	259
Глава 12. Физико-химические основы ионной имплантации	262
§ 12.1. Общие понятия	262
	202
§ 12.2. Распределение просега имплантированных иснов в твердом теле	264
	201
g 12.0. Obpasobanne n orann padaadnonnink dewerrob	271
Раздел третий	
THTOTOLOUGONAL A CEODOUTHE TROUFCON	975
INTO PROPRESSION AND AND IN OLECCER	270
Глава 13. Физико-химические основы литографии	276
§ 13.1. Сущность процесса литографии	276
§ 13.2. Воздействие излучения на чувствительные к нему вещества	278
§ 13.3. Фотохимические реакции	283
§ 13.4. Физико-химические свойства материалов, чувствительных к из-	004
лучению	284
§ 13.5. Получение изображения при фотолитографии	291
§ 13.6. Образование оптических изображений	296
§ 13.7. Фотохимическое образование скрытого изображения в фото-	9 09
эмульсионном слое при экспонировании	290
§ 13.8. Получение видимого изооражения	301
§ 13.9. Синтез фоторезистов	300

1 лава 14. Физико-химические основы технологии неразбемных соедине-
ний
§ 14.1. Общие сведения
§ 14.2. Возникновение электрического контакта при формировании
6 14.3. Формирование сварного и надного соелинений 316
6 14.4. Маханизм образования сварных соединений 319
§ 14.5. Фермиророние соорнионий сраркой даржением 399
§ 14.6. Маначирование соединении сваркой давлением
§ 14.6. Механизм образования паяных соединении
§ 14.7. Структура паяных соединении
§ 14.8. Флюсование при пайке
Глава 15. Физико-химические основы технологии печатных плат 333
§ 15.1. Принципы и основные характеристики ТП изготовления ПП. 333
§ 15.2. Очистка и защита поверхностей ПП
§ 15.3. Химические методы осаждения металлических пленок на по-
верхности ПП
§ 15.4. Активация поверхности диэлектриков
§ 15.5. Электрохимическая металлизация поверхностей ПП 347
§ 15.6. Дефекты ПП
§ 15.7. Травление ПП
§ 15.8. Виды травителей и способы травления ПП
Заключение
Список литературы
Прелметный указатель

÷

375

Учебное издание

Владимир Николаевич Черняев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ РЭА

Зав. редакцией В. И. Трефилов Редактор Е. М. Романчук Младшие редакторы И. А. Исаева, И. А. Титово Художественный редактор Т. М. Скворцова Оформление художника Ю. Д. Федичкина Технический редактор Р. С. Родичева Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 6097

Изд. № ЭР-429 Сдано в набор 02.10.86. Подп. в печать 20.01.87. Т-23589. Формат 60×90¹/16. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная Печать высокая. Объем 23.5 усл. печ. л. +0.25 усл. печ. л. форзац. 24 усл. кр.-отт., 23.94 уч.-изд. л. +0.40 уч.-изд. л. форзац. Тираж 12 000 экз. Зак. № 625. Цена 1 р. 30 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, 101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.