

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

**И.К. Мешковский, А.Ф. Новиков,  
А.В. Токарев**

# **ХИМИЯ РАДИОМАТЕРИАЛОВ**

Часть 2. Поверхность и ее обработка.

**Учебное пособие**



**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург  
2015

УДК 621.315.592; 538.95; 66.926.

*Мешковский И.К., Новиков А.Ф., Токарев А.В.* **Химия радиоматериалов.** Ч.2. Поверхность и ее обработка. Учебное пособие. – СПб.: СПб НИУ ИТМО, 2015 г. – 124 с.

Учебное пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Химия радиоматериалов» для студентов ряда специальностей Университета ИТМО, пособие освещает достаточно трудные для усвоения, но важнейшие для дальнейшего обучения разделы. Основное внимание уделено современным физическим представлениям о структуре и свойствах поверхности твердого тела, а также о физико-химических и химических процессах на поверхности.

Предназначено прежде всего для магистров по направлению подготовки: 21.07.00 «Инфокоммуникационные технологии и системы связи», профиль: 21.07.00.60 «Оптические системы и сети связи», учебная дисциплина – «Нанотехнологии в волоконной оптике». Отдельные разделы могут быть рекомендованы также магистрам направления 11.03.03 «Конструирование и технология электронных средств» в рамках специализации «Проектирование безопасных компьютерных систем».

Рекомендовано к печати Ученым советом факультета Инфокоммуникационных технологий – протокол № 7 от 22 июня 2015 г.



**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© СПб Национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики, 2015  
© И.К. Мешковский, А.Ф. Новиков, А.В. Токарев, 2015

## Содержание

<b>I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА</b>	<b>5</b>
1.1. Термодинамические соотношения	6
1.2. Образование пространственного заряда	6
1.3. Атомарно-чистая поверхность	9
<b>II. ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ</b>	<b>10</b>
2.1. Межмолекулярные взаимодействия	10
2.2. Адсорбционные явления	12
2.2.1. Физическая и химическая адсорбция	12
2.2.2. Основы теории Ленгмюра	14
2.2.3. Теория Брунауэра-Эммета-Теллера	15
2.3. Свойства адсорбционных слоев	18
<b>III. ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ</b>	<b>22</b>
3.1. Виды загрязнений	22
3.2. Способы очистки поверхности	22
3.3. Методы защиты поверхности	27
3.3.1. Лакирование и эмалирование	27
3.3.2. Силанирование	27
3.3.3. Покрытие нитридом кремния	28
3.3.4. Гидрофобизация	29
3.3.5. Оксидирование	30
3.3.6. Защита легкоплавкими стеклами	30
<b>IV. ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ</b>	<b>34</b>
4.1. Равновесие на границе металл – электролит	34
4.2. Реакции на границе полупроводник – электролит.	34
4.3. Кинетические соотношения	42
4.4. Селективное травление	44
4.4.1. Полупроводники	44
4.4.2. Металлы	50
4.4.3. Диэлектрики	51
<b>V. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ</b>	<b>52</b>
5.1. Химическая металлизация	52
5.2. Электрохимическая металлизация	56
5.3. Конверсионные покрытия	58
5.4. Коррозия многослойных покрытий	59
5.5. Трафаретная печать пленок	60
5.6. Диффузия в многослойных покрытиях	64

<b>VI. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ</b>	<b>65</b>
6.1. Основы метода	65
6.2. Дефекты при ионном легировании и способы их устранения	69
6.3. Каналирование и радиационные дефекты	70
6.4. Отжиг легированных структур	72
<b>VII. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОНТАКТИРОВАНИЯ</b>	<b>74</b>
7.1. Микропайка	74
7.2. Микросварка	77
7.3. Полимерные адгезивы	79
7.4. Проводящие клеи	85
<b>VIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОЛИТОГРАФИИ</b>	<b>86</b>
8.1. Основные понятия фотохимии	88
8.2. Фотохимические реакции органических соединений	91
8.3. Негативные фоторезисты	96
8.4. Позитивные фоторезисты	100
8.5. Фототехнические параметры фоторезистов	102
8.6. Процессы проявления	106
8.7. Перспективы фотолитографии	110
8.8. Рентгеновская литография	111
8.9. Электронная литография	116
<b>IX. ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>119</b>

## I. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В первой части данного учебного пособия «Химия радиоматериалов» нами рассматривались, в основном, объемные свойства кристаллов. Однако изучение и использование свойств вещества в тонкопленочной микро- и нанoeлектронике невозможны без учета поверхностных явлений.

На первый взгляд, идеальную поверхность кристалла можно представить себе как кристаллографическую плоскость, на которой атомы или ионы расположены так же, как и на соответствующих плоскостях внутри кристалла (рис. 1.1,а). В этом случае поверхность должна рассматриваться просто как дефект кристаллической решетки, поскольку здесь кардинально нарушается периодичность структуры и, следовательно, могут появляться ненасыщенные связи или происходить процессы регибридизации электронных орбиталей.

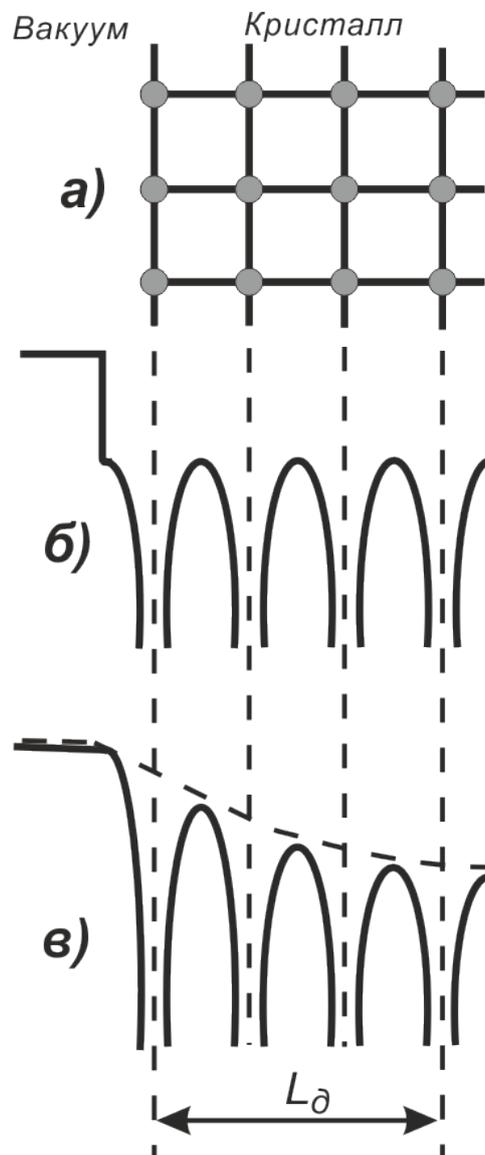


Рис. 1.1. Потенциальное поле у поверхности твердого тела.

Ход потенциала на границе должен был бы иметь вид, показанный на рис. 1,б.

Однако учет электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия приводит к более сложной картине. В приповерхностном слое образуется переходная область, которая отличается по строению и свойствам от объема. Таким образом, поверхность отнюдь не является просто нарушением внутренней структуры кристалла. При этом следует иметь в виду следующее: рост кристалла идет не изнутри его, как думали в прошлом долгое время, а снаружи, из окружающей среды при неравновесных условиях. Поэтому свойства поверхности могут быть поняты лишь при рассмотрении условий равновесия двух или даже трех фаз.

### 1.1. Термодинамические соотношения

Уравнение Гиббса для поверхности раздела двух жидких фаз  $\alpha$  и  $\beta$  имеет вид:  $dU = TdS - \rho_\alpha dV_\alpha - \rho_\beta dV_\beta + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA$ . При этом  $\gamma = \frac{dW}{dA}$  представляет собой обратимую работу, которую необходимо совершить, чтобы создать путем расчленения тела единичную площадку  $dA$  при неизменных  $T$ ,  $V$  и  $\mu_i$ .

Химический потенциал фазы  $\mu_{\beta,r}$  внутри сферической капли радиусом  $r$  :

$$\mu_{\beta,r} = \mu_{\beta,\infty} + V_\beta \frac{2\gamma}{r}.$$

Для поверхности твердого кристалла с линейным размером  $L$  и объемом  $V$ , у которого обратимая работа  $\gamma$  может зависеть от ориентации, химический потенциал можно выразить формулой:  $\mu_{\beta,r} = \mu_{\beta,\infty} + V_\beta \frac{\sum \gamma A}{dV_\beta}$ , где  $\sum \gamma A$  – сумма поверхностных натяжений граней на площади этих граней. Согласно теореме Вульфа, сумма  $\sum \gamma A$  должна быть минимальна. В общем случае должно выполняться условие:

$$\int \gamma(\varphi) dA \rightarrow \min.$$

Поверхностное натяжение  $\gamma$  в полярных координатах изменяется для кристаллического тела в соответствии с кристаллографической ориентацией поверхности и при температуре 0 К испытывает минимум при всех рациональных значениях индекса Миллера. При  $T > 0$  К эти минимумы размываются тепловыми колебаниями. Для аморфного или жидкого тела равновесной формой с минимальным значением  $\int \gamma(\varphi) dA$  является сфера, для кристалла – многогранник. Эти тела представляют собой системы классов кристаллов, отличающиеся внешней морфологией.

### 1.2. Образование пространственного заряда

Итак, поверхность предоставляет собой особую фазу вещества с иными расстояниями между атомами и порядком их расположения, с измененной коорди-

национной сферой атомов.

Если алмаз рассекается по плоскости (001), то у каждого атома разрываются по две связи, которые замыкаются между различными атомами, и происходит регибридизация  $sp^3$ - орбиталей. В случае раскола по плоскости (111) возникает одна свободная связь, направленная в вакуум перпендикулярно плоскости (111). При этом образуется зонная структура, отличная от зонной структуры объема.

Поверхностные состояния, возникшие на поверхности, имеют концентрацию, равную концентрации атомов или несколько меньшую из-за “залечивания” и химической адсорбции (см. с. 12). Состояние и свойства поверхности определяются числом возникших “дефектов”. Причём вид и количество этих дефектов обуславливают, в общем случае, образование заряда на поверхности  $Q_{\text{пов.}}$ . Значительное влияние оказывают дефекты с донорными или акцепторными свойствами и с уровнями Ферми, отличными от уровня Ферми на поверхности.

Образец в нормальных условиях должен быть электрически нейтрален, следовательно, заряд  $Q_{\text{пов.}}$  должен быть скомпенсирован равным по величине и обратным по знаку зарядом в приповерхностном слое полупроводника или диэлектрика. Этот заряд, экранирующий объем твердого тела от проникновения в него электрического поля, состоит из находящихся в объеме ионизированных доноров и акцепторов, а также из электронов и дырок. Таким образом, приповерхностный слой является областью пространственного заряда (ОПЗ), как показано на рис. 1.1,в.

Оценим его толщину.

Воспользуемся для этого известным в электростатике уравнением Пуассона, описывающим изменение потенциала и заряда по длине проводника:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi n_0 e^2 \varphi(x)}{\varepsilon kT}.$$

Решая это дифференциальное уравнение для  $0 \leq x \leq L_{\partial}$ , получаем так называемую дебаевскую длину экранирования заряда:

$$L_{\partial} = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{4\pi n_0 e^2}}.$$

Для германия входящие в уравнение величины имеют следующий порядок:  $n_0 = N_{\text{дон}} = 10^{14} \text{ 1/см}^3$ . Значение  $\varepsilon = 16$ , тогда  $L_{\partial} = 10^{-4} \text{ см}$ .

Это значит, что ОПЗ простирается от поверхности в объем кристалла на расстояние, соответствующее примерно 5000 постоянных решеток.

Образование ОПЗ приводит к изменению энергетической зонной структуры у поверхности (рис. 1.2,а,б) и, следовательно, к изменению концентрации носителей заряда в объеме и на поверхности:

$$n = n_i \exp\left[\frac{e(\varphi_{\text{пов.}} - \varphi_n)}{kT}\right]; p = p_i \exp\left[\frac{e(\varphi_p - \varphi_{\text{пов.}})}{kT}\right],$$

где  $n, p$  – реальная концентрация носителей заряда на поверхности;  $n_i, p_i$  – реальная их концентрация в объеме;  $\varphi_{\text{пов.}}$  – электростатический потенциал, он характеризует искривление энергетических зон;  $\varphi_n, \varphi_p$  – квазиуровни Ферми;  $e$  – заряд электрона.

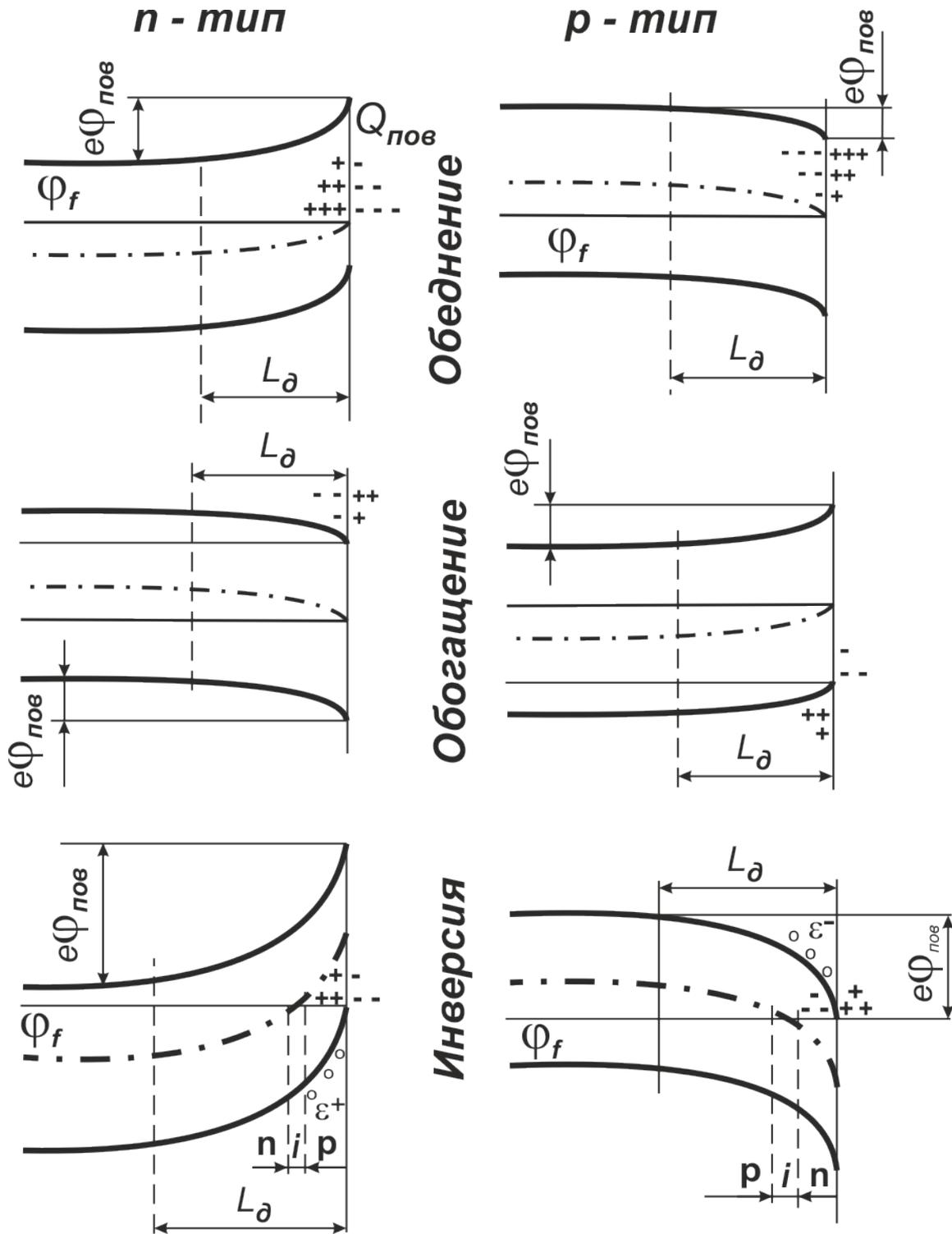


Рис. 1.2. Искривление зонной диаграммы у поверхности твердого тела.

Искривление зон характеризуется разностью уровней энергии в объеме и на поверхности:  $V_s = E_s - E_v$ . Ход изменения энергии у поверхности полупроводника может быть записан как:  $V(x) = E(x) - E_v$ . Соответственно, текущие концентрации носителей заряда – следующим образом:

$$n(x) = n_0 \exp\left[-\frac{V(x)}{kT}\right]; p(x) = p_0 \exp\left[-\frac{V(x)}{kT}\right].$$

При этом концентрации носителей заряда в объеме полупроводника:

$$n_0 = n(\infty) = C_n \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right); p_0 = p(\infty) = C_p \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right).$$

Изгиб энергетических зон приводит либо к обеднению, либо к обогащению приповерхностного слоя основными носителями, а при больших изгибах может образоваться так называемый инверсионный слой (рис. 1.2,в).

Деформация зонной картины влечет за собой ряд важных последствий: изменение работы выхода электрона из образца; для образцов малой толщины изменение электропроводимости из-за изменения концентрации носителей и даже знака носителей; изменение при больших искривлениях распределения примесей в приповерхностном слое, чаще всего они сегрегируют на поверхности; изменение динамики неравновесных процессов (рекомбинация носителей, фотопроцессы, реакция на термические воздействия и т.д.).

В частности, при воздействии фотоактивного излучения появляются избыточные заряды, которые приводят к изменению поверхностного заряда  $Q_{\text{пов.}}$  за счет захвата части неравновесных носителей поверхностными состояниями.

При освещении поверхности ее проводимость и емкость изменяются.

Аналогично на поверхностные состояния влияют потоки частиц высокой энергии (электронов, нейтронов), а также мощные когерентные потоки излучения.

### 1.3. Атомарно-чистая поверхность

Естественно, что явления, близкие к теоретическим моделям, могут происходить и происходят только на поверхностях, приближенных к идеальным. Такими поверхностями являются атомарно-чистые поверхности, которые могут быть получены перечисленными ниже способами.

#### Метод раскалывания в вакууме.

Как правило, образец монокристалла дробится в условиях высокого вакуума. Однако при раскалывании выделяется небольшое количество газа, растворенного в объеме кристалла, который может загрязнить поверхность. Для уменьшения этого влияния необходимо повышать степень дисперсности. Пределом этого повышения является агрегация (слипание) частиц в процессе дробления.

Метод высокотемпературных прогревов основан на термическом разложении в вакууме поверхностных химических соединений, но он имеет ограничения из-за относительно низкой температуры плавления важных полупроводниковых соединений. При обжиге, кроме того, изменяется распределение дефектов примесей, которые диффундируют к поверхности. Газы также выделяются и хемосорбируются поверхностью. Часто этот метод сочетают с действием восстановительной атмосферы.

Метод ионной бомбардировки заключается в обработке поверхности пучком ионов инертного газа ( $Ar, 10^{-2}$  Па) с энергией ионов в сотни электрон-вольт. При этом удаляются все поверхностные загрязнения и несколько верхних слоев решетки исходного вещества. Часто этот метод совмещается с методом высокотемпературных прогревов.

Метод холодной эмиссии состоит в удалении атомов с поверхности образца, которому придана форма острия, при высоких напряжениях поля. Недостатком метода является малая поверхность очищенного участка.

### *Литература*

1. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности. / Под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006 г., 490 с.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Нааука, 1985 г., 398 с.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979 г., 568 с.
4. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980 г.

## **II. ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ**

### **2.1. Межмолекулярные взаимодействия**

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что частицы (атомы, молекулы, ионы) с завершенными атомными или молекулярными орбиталями, а также поверхности твердых и жидких тел в целом ряде случаев не утрачивают способности образовывать более или менее прочные связи с другими частицами. Таким образом, подходы к трактовке химической связи в рамках известных теорий валентных связей и молекулярных орбиталей оказываются, в общем, не универсальными.

Силы, которые связывают между собой частицы с целиком заполненными электронами орбиталями, называют силами Ван-дер-Ваальса, по фа-

мии голландского физика. Им предложено уравнение состояния реальных (в противоположность идеальным) газов. Для одного моля газа:

$$[ P + a / V_M^2 ] \cdot ( V_M - b ) = RT,$$

здесь  $P$  – давление;  $V_M$  – молярный объем;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $a$  – константа, учитывающая силы притяжения между нейтральными молекулами;  $b$  – объем всех молекул газа.

Поправка к давлению, введенная в уравнение состояния идеальных газов, учитывает, в частности, то, что имеется определенное взаимодействие между молекулами в газе. Дальнейший анализ показал, что именно силы Ван-дер-Ваальса ответственны за процессы, происходящие на поверхности раздела фаз.

Различают несколько механизмов образования межмолекулярных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и, соответственно, видов этих взаимодействий.

#### Диполь-дипольное взаимодействие.

Этот вид связи обусловлен электростатическим взаимодействием полярных молекул, то есть молекул, обладающих собственным дипольным моментом  $\mu_c$ . Состояние взаимной ориентации молекул способствует понижению потенциальной энергии системы.

#### Взаимодействие типа диполь-индуцированный диполь.

Если система содержит как полярные, так и неполярные частицы, то неполярные частицы, обладающие деформационной поляризуемостью  $\alpha_{\text{деф}}$ , поляризуются в поле, создаваемом полярными молекулами, так что у них появляется индуцированный дипольный момент. Связь при этом, естественно, менее прочная, чем в предыдущем случае.

#### Дисперсионное взаимодействие.

К этому виду связи относят взаимодействие мгновенных диполей неполярных частиц. Современная теория строения атома базируется на представлении о вероятностном характере локализации электрона в атоме. Данный подход не исключает некоторой вероятности и того, что электроны в многоэлектронных частицах в определенный момент времени окажутся смещенными в одну сторону относительно положительно заряженного ядра. Взаимное смещение положительных и отрицательных зарядов приводит к появлению мгновенного диполя, поле которого воздействует на окружающие частицы, индуцируя на них в свою очередь дипольные моменты, в результате чего энергия системы понижается, чем и обеспечивается связь между частицами.

#### Водородная связь.

В соединениях водорода с сильно электроотрицательными атомами (F, Cl, O) электронная плотность в значительной степени смещается от водорода к этим атомам, оставляя практически не экранированным электронным облаком положительно заряженный протон, создающий вокруг себя относительно сильное электрическое поле. Другие молекулы, оказавшиеся в сфере его действия, ориентируются таким образом, что электроотрицательный атом в одной молекуле располагается ближе к атому водорода в другой молекуле.

Именно поэтому данный тип связи получил название водородной связи. Энергия водородной связи может достигать 100 кДж/моль, что значительно превосходит энергию для прочих видов межмолекулярных взаимодействий.

Названные силы межмолекулярного взаимодействия обуславливают такое явление вблизи поверхности, в частности, твердого тела, как адсорбция.

## **2.2. Адсорбционные явления**

Адсорбцией в интересующем нас смысле называют процесс изменения концентрации компонента или компонентов смеси веществ (жидких или газообразных) у границы раздела этих сред с поверхностью твердого тела. Для технологии микроэлектроники имеют значение границы раздела между твердым телом (полупроводник, металл, диэлектрик) и внешней жидкой или газообразной средой. Ввиду сходства терминов по звучанию иногда смешивают понятия адсорбции и абсорбции. В последнем случае процесс состоит в проникновении частиц из окружающей среды через поверхность в объем твердого тела. При адсорбции речь идет только о перераспределении частиц окружающей среды вблизи поверхности раздела без их проникновения в объем твердого тела. За явления адсорбции ответственны по большей части силы межмолекулярного взаимодействия.

### **2.2.1. Физическая и химическая адсорбция**

Различают процессы химической и физической адсорбции.

При химической адсорбции на поверхности образуются новые химические соединения, как например, оксиды при контакте металлов с кислородом атмосферы или парами воды, здесь возникают силы обменного и ионного взаимодействия.

Энергии химических связей с поверхностью (ковалентного, ионного типов) здесь достаточно велики – до сотен кДж/моль, так что процесс является практически необратимым (см. потенциальную кривую 1 на рис. 2.1,а).

Совершенно иная ситуация складывается в случае физической адсорбции. Изменение концентрации вещества у поверхности раздела осуществляется за счет относительно слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий описанного выше типа. Энергии межмолекулярного взаимодействия здесь редко превышают 100 кДж/моль, новые химические соединения не образуются, даже умеренного нагревания или понижения концентрации молекул в растворе часто оказывается достаточно для того, чтобы адсорбированные частицы покинули поверхность. Таким образом, процесс физической адсорбции является обратимым (см. потенциальную кривую 2 на рис. 2.1,а).

Часто адсорбцию представляют в виде общей кривой (рис. 2.1,б) с активационным барьером, который возникает в том случае, когда адсорбция молекулы сопровождается ее разрывом на отдельные атомы или радикалы.

При физической адсорбции адсорбируемая молекула и решетка адсорбента рассматриваются как две независимые системы. Действие адсорбента на адсорбат считается слабым возмущением.

В случае хемосорбции адсорбируемая молекула и адсорбент образуют единую квантово-механическую систему и рассматриваются как единое целое.

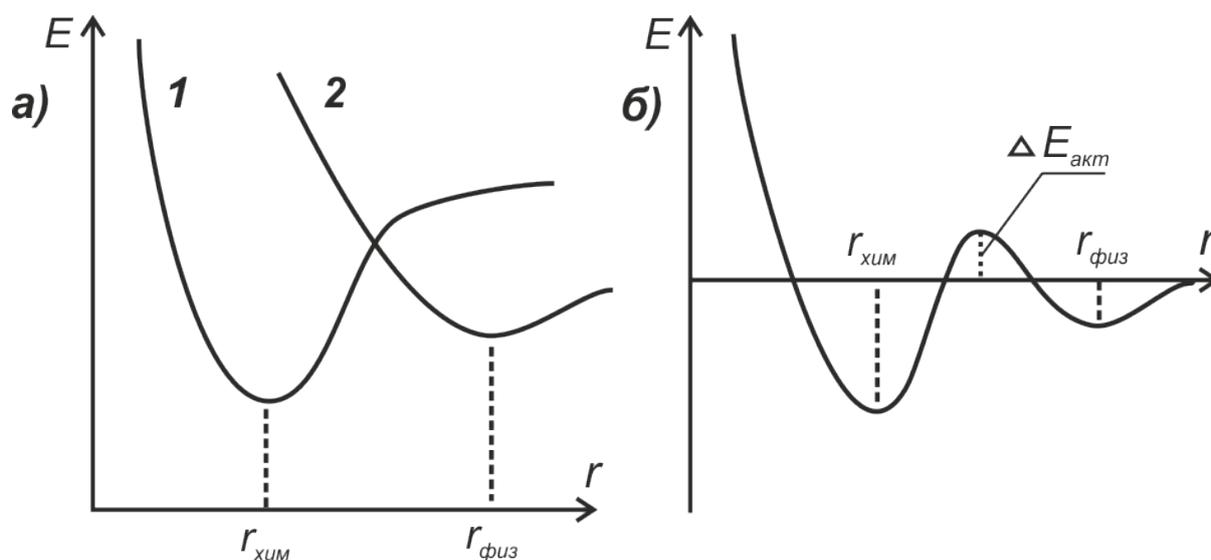


Рис. 2.1. Потенциальные кривые (а) для химической (1) и физической (2) адсорбции и общая потенциальная кривая адсорбции (б) с активационным барьером  $\Delta E_{акт}$ .

Процессы адсорбции могут быть быстрыми и медленными. Важно изучение кинетики адсорбции, то есть функции  $N = N(t)$ , где  $N$  – поверхностная концентрация адсорбируемых частиц, она выражает адсорбционную способность поверхности.

При установившемся адсорбционном равновесии концентрация  $N$  зависит от внешних условий:  $N = N(p, T)$ . Если  $T = Const$ , то имеем изотерму адсорбции, соответственно – изобару при  $P = Const$ , изостеру – при  $N = Const$  (рис. 2.2).

Практически наиболее удобно получение и изучение изотерм.

Известно несколько теоретических подходов к объяснению природы адсорбционных явлений, каждый исходит из различных предположений. Рассмотрим основные из принятых сейчас теоретических подходов.

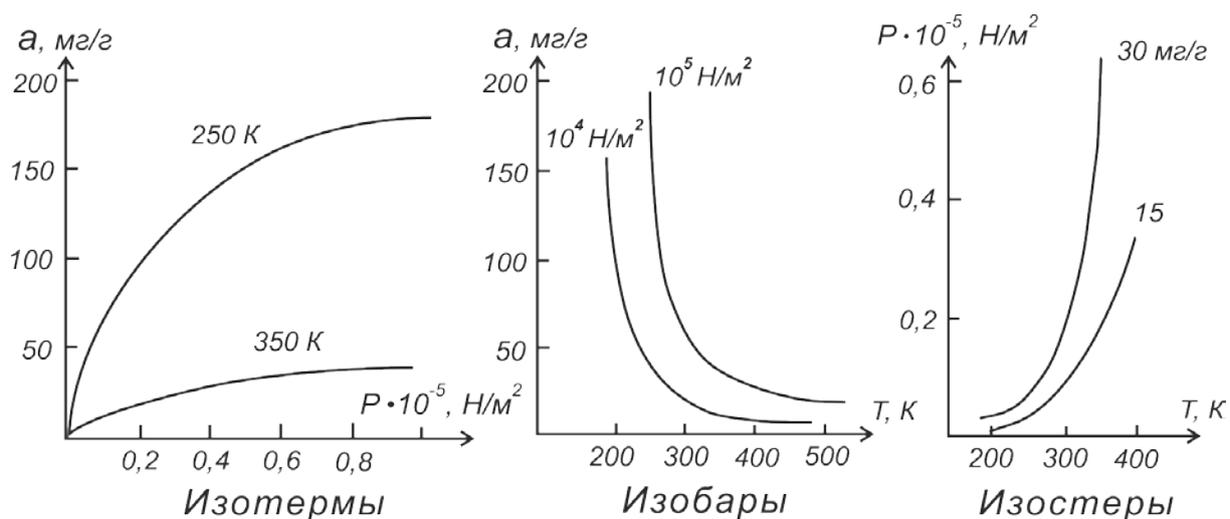


Рис. 2.2. Характеристики адсорбции.

### 2.2.2. Основы теории Ленгмюра

Самая известная теория физической адсорбции – это теория Ленгмюра. В основе ее лежат следующие предположения:

- 1) адсорбция происходит под действием сил, близких по своей природе к Ван-дер-Ваальсовым;
- 2) адсорбция происходит не по всей поверхности адсорбента, а лишь на отдельных ее участках – активных центрах (ими могут быть углы и ребра кристаллов, неровности на поверхности, дефекты кристаллической решетки);
- 3) один активный центр способен адсорбировать только одну молекулу, следовательно, теория предсказывает насыщение, соответствующее мономолекулярному заполнению поверхности адсорбатом;
- 4) энергия частиц адсорбата на всех центрах одинакова, так что молекулы газа на поверхности адсорбента не взаимодействуют друг с другом;
- 5) адсорбированная молекула может переходить обратно в газовую фазу, а ее место может занять другая молекула.

Процессы адсорбции и десорбции находятся в динамическом равновесии, так что скорости процессов равны:  $v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}}$ .

Если общее число активных центров адсорбента принять равным единице и обозначить долю занятых активных центров как  $\theta$ , то доля свободных активных центров равна  $(1 - \theta)$ . За единицу времени число адсорбируемых молекул адсорбата пропорционально давлению адсорбата и доле свободных активных центров.

Число молекул, переходящих с поверхности в газовую фазу в единицу времени (десорбирующихся молекул), пропорционально числу занятых активных центров. Скорости соответствующих процессов равны:

$$v_{\text{адс}} = K_1 P(1 - \theta); v_{\text{дес}} = K_2 \theta,$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скорости;  $P$  – давление;  $\theta$  – доля покрытой адсорбатом поверхности.

В условиях равновесия:  $K_1 P(1 - \theta) = K_2 \theta$ , откуда:

$$\theta = \frac{\frac{K_1 P}{K_2}}{1 + \frac{K_1 P}{K_2}}, \text{ или } \theta = \frac{bP}{1 + bP}.$$

Соответственно, переходя к объемам, получаем:  $\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1 + bP}$ , где  $V$  – объем адсорбируемого газа;  $V_m$  – объем газа, необходимого для образования мономолекулярного слоя;  $b$  – коэффициент адсорбции.

Выражение  $V = V_m \frac{bP}{1 + bP}$  является уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра.

При малых давлениях, когда  $bP \ll 1$ , справедливо уравнение Генри:

$$V = V_m bP^{1/n}.$$

По экспериментальной изотерме адсорбции находят величины  $b$  и  $V_m$ . По величине  $V_m$  можно судить об удельной поверхности дисперсной системы. Величина  $b$  представляет собой константу сорбционного равновесия, по ней можно найти изменение свободной энергии системы при адсорбции:  $\Delta F_0 = -RT \ln b$ .

### 2.2.3. Теория Брунауэра-Эммета-Теллера

Теория Ленгмюра, однако, не универсальна по причине ограниченности исходных посылок. В общем случае ни одна из них не выполняется. Кроме того, вне рассмотрения остаются полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация.

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при отсутствии адсорбции вещества поверх мономолекулярного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, при физической адсорбции газов при небольших давлениях и при температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов. Приведенные выше уравнения Ленгмюра

могут применяться с ограничениями, связанными не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу.

В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела не вполне энергетически однородна; адсорбция, как правило, не является строго локализованной; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; наконец, стехиометрия может нарушаться, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции всегда отклоняются от изотерм Ленгмюра.

Еще самим Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная адсорбция на всех центрах будет выражаться следующим образом:

$$V = V_m \frac{bP}{1+bP}.$$

Теория Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) отказывается от третьего допущения Ленгмюра, приводящего к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда температура адсорбата выше критической (то есть это пока еще пар), авторы разработали теорию полимолекулярной адсорбции. После анализа многочисленных реальных изотерм адсорбции ими была предложена классификация изотерм на основе выделения шести основных их типов (см. рис. 2.3).

Изотермы I типа отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают с образованием при адсорбции многих слоев, то есть с полимолекулярной адсорбцией. Причем, в случае II взаимодействие адсорбент – адсорбат сильнее взаимодействия адсорбат – адсорбат, а в случае III – наоборот. Изотермы типа IV и V отличаются тем, что для них характерна конечная адсорбция при приближении давления пара к давлению насыщения  $p_s$ . Изотермы типа II и III характерны для адсорбции на непористом адсорбенте, а типа IV и V – на пористом твердом теле. Изотермы типа VI характерны для непористых адсорбентов с однородной поверхностью. Все пять типов изотерм адсорбции описываются теорией полимолекулярной адсорбции БЭТ.

Согласно этой теории при адсорбции на поверхности твердого тела образуются полимолекулярные слои уже в самом начале адсорбции. При этом с поверхностью прочно связан только первый. Последующие слои связаны уже с предыдущими. Теплота адсорбции каждого слоя равна теплоте конденсации. Скорость образования каждого слоя равна скорости его разрушения. Общее число адсорбированных молекул с учетом кратности каждого слоя:  $a = a_m(\theta + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots)$ , где  $a_m$  – число молекул, необходимое для образования одного слоя;  $\theta$  – относительные площади конденсируемых слоев.

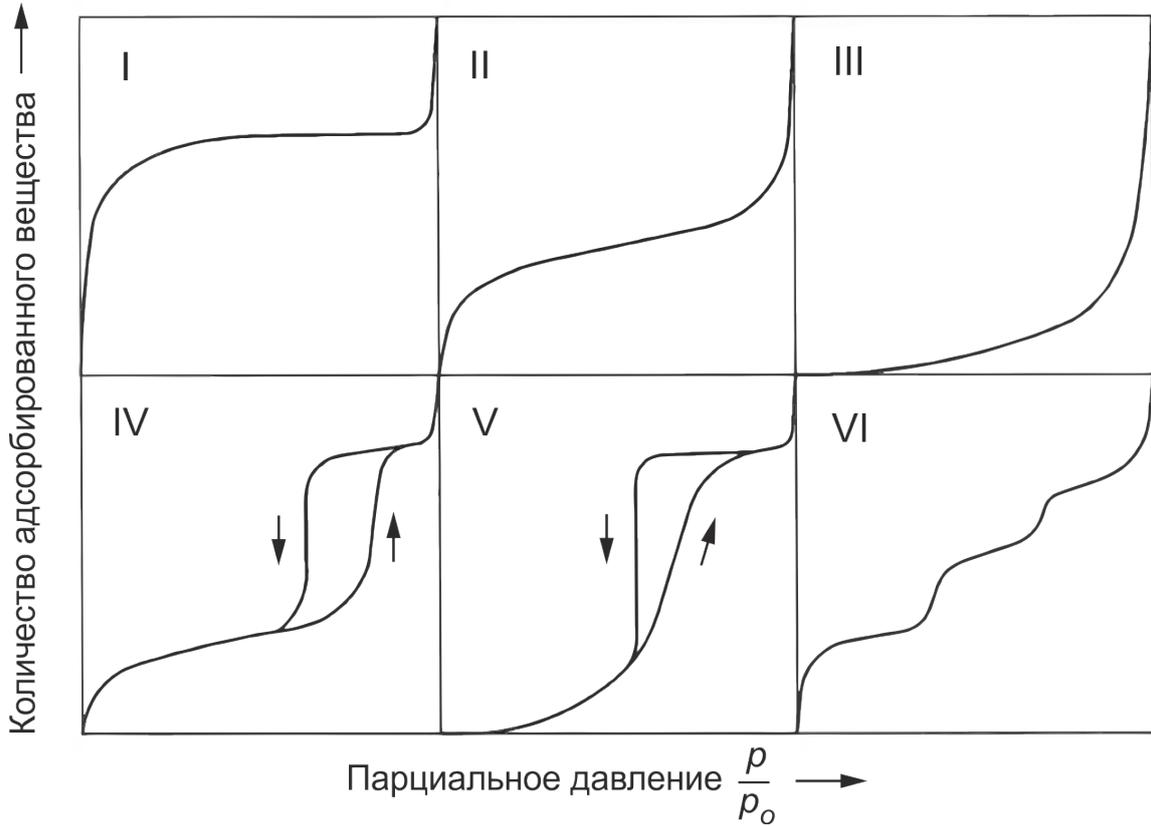


Рис. 2.3. Основные типы изотерм адсорбции.

Адсорбционные равновесия для ряда конденсируемых слоев могут быть представлены системой уравнений:

$$\begin{cases} k_1 p \theta_0 = k_2 \theta_1; \\ k_1 p \theta_1 = k_2 \theta_2 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ k_1 p \theta_i = k_{2i} \theta_{i+1} \end{cases}$$

Константы равновесия для каждого из адсорбируемых слоев:

$$\frac{K_1}{K_2} = K' = \frac{\theta_1}{p \theta_0}; \frac{K_1}{K_2'} = K'' = \frac{\theta_2}{p \theta_1}; \dots; \frac{K_1}{K_{2i}} = K^{i+1} = \frac{\theta_i}{p \theta_{i+1}}.$$

Отсюда:  $\theta_1 = K' p \theta_0$ ;  $\theta_2 = K'' p \theta_1 = K' K'' p^2 \theta_0$ ;  $\theta_3 = K' K'' K''' p^3 \theta_0$  и т.д. Начиная со второго слоя, адсорбция становится полностью подобной конденсации жидкости, и  $K'' = K''' = \dots = K_{\text{ж}} = \frac{1}{p_s}$ , где  $K_{\text{ж}}$  – константа равновесия пар – жидкость;  $p_s$  – давление насыщенного пара. Следовательно, уже  $\theta_3 = K' K_{\text{ж}}^2 p^3 \theta_0$ .

Подставим полученные выражения в исходное уравнение БЭТ:

$$a = a_m (K' p \theta + 2K' K_{\text{ж}} p^2 \theta_{p_1} + 3K' K_{\text{ж}}^2 p^3 \theta_0 + \dots).$$

Если  $p = p_s$ , то  $p = \frac{p}{K_{ж} p_s}$ , а  $\frac{K'}{K_{ж}} = C$ , тогда получаем следующее выражение:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_s}\right]}$$

Если преобразовать его в линейную форму, то получится уравнение адсорбции по БЭТ:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c - 1}{a_m c} \frac{p}{p_s} = A + B \frac{p}{p_s}$$

Графическая форма этого линейного уравнения описывает, в частности, изотерму адсорбции по БЭТ для пористой системы (рис. 2.3, IV). Полученные из нее значения  $a_m$  позволяют рассчитать реальную удельную поверхность системы. Кроме того, изотермы позволяют рассчитать распределение пор по размерам и средний их размер.

### 2.3. Свойства адсорбционных слоев

Рассмотренные адсорбционные процессы оказывают огромное влияние на свойства вещества, связанные с поверхностью.

На спектр исходных, “биографических” состояний (случай атомарно-чистой поверхности в вакууме) накладываются спектры состояний, создаваемых адсорбированными атомами и молекулами.

Адсорбированные частицы не только создают свои уровни, но могут изменять параметры уже существующей системы уровней неадсорбционного происхождения.

Поверхностные состояния играют роль центров захвата и рекомбинации свободных носителей на поверхности кристалла. Локализация носителей на поверхностных состояниях, а также протекающие на них рекомбинационные процессы оказывают влияние на электрофизические параметры кристалла: проводимость, работу выхода, фотоэлектрические свойства и т.д.

Таким образом, поверхностные состояния, с одной стороны, воздействуют на электрофизические свойства кристаллов, а с другой стороны, состояние электронно-дырочного газа в кристалле влияет на поверхностные состояния и свойства адсорбированной фазы.

Практически могут иметь место локальные адсорбционные уровни на поверхности кристалла, которые являются ловушками для электронов и дырок.

В связи с этим наблюдаются две формы хемосорбции: нейтральная и заряженная (рис. 2.5).

Нейтральной форме соответствуют пустые локальные уровни, заряженной – заполненные. Нейтральная форма трактуется как слабая связь при адсорбции. В

этом случае адсорбат может быть удален откачкой.

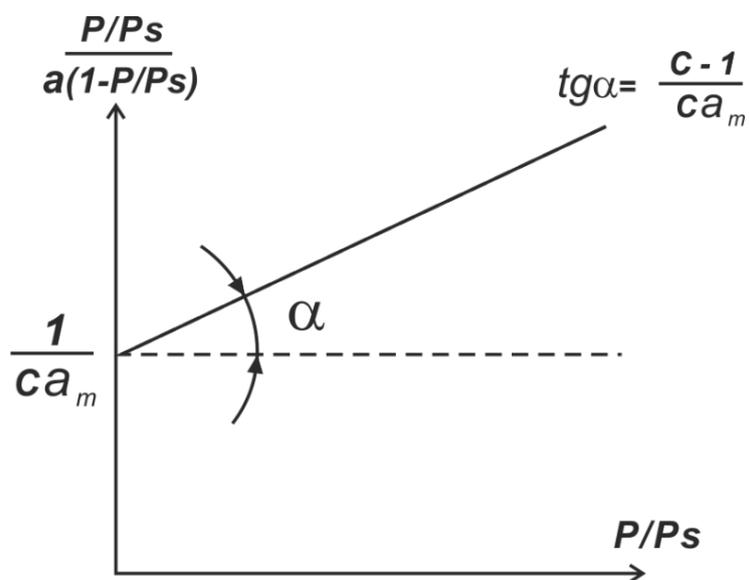


Рис. 2.4. Изотерма адсорбции по теории БЭТ.

Заряженная форма соответствует более прочной связи: на поверхности образуется химическое соединение, которое откачкой не удаляется. Поэтому различают два типа адсорбции: обратимую и необратимую.

Заряжение поверхности в результате адсорбции может изменять такие характеристики, как работа выхода из полупроводника или диэлектрика, поверхностная проводимость, фото-эдс и проч.

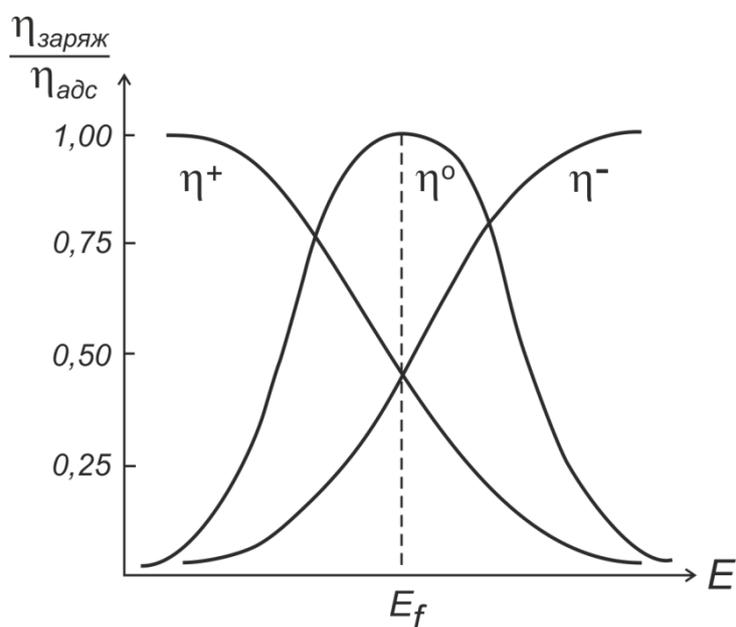


Рис. 2.5. Энергетическая зависимость относительной концентрации заряженных частиц.

Известно, что адсорбция воды, спиртов, карбоновых кислот, аминов при комнатной температуре приводит к положительному заряду поверхности полупроводников  $ZnO, TiO_2, In_2O_3, CdO, PbS$  и др. Как правило, гидратированные поверхности окислов и сульфидов обратимо адсорбируют воду, спирты и т.д., причем теплота адсорбции равна  $\sim 1$  эВ, то есть энергия активации процесса весьма мала.

В качестве примера на рис. 2.6,а приведены данные по работе выхода по отношению к  $Au$  для гидратированной поверхности оксида титана  $TiO_2$   $n$ -типа.

Подобный же характер имеет изменение сопротивления германия  $n$ -типа при увлажнении (см. рис. 2.6,б).

Очевидно, что изменение работы выхода  $e\varphi_{\text{вых}}$  на 10 % приведет к соответствующему изменению фото-эдс поверхности. Изменение  $e\varphi_{\text{вых}}$  скажется также и на свойствах поверхности: на контактной разности потенциалов и на степени изгиба зон. Адсорбция может снимать или наводить инверсионный слой на поверхности.

Увеличение проводимости в полтора и более раза также существенно для изоляционных свойств и релаксационных процессов. Адсорбция воды, нитробензола и этилового эфира на откачанном при 500 К образце  $Ge$  приводит к резкому уменьшению скорости рекомбинации на поверхности. Адсорбированная влага играет роль донора носителей заряда. Нужно отметить, что адсорбированная вода оказывает особенно сильное влияние на работу полупроводниковых приборов.

Изотермы адсорбции воды на германии имеют вид, характерный для многослойной адсорбции. При этом в первых двух монослоях адсорбированные молекулы воды неподвижны, а в последующих – подвижны. Это приводит к изменению проводимости, причем не одинаково для германия  $n$ - и  $p$ -типов (рис. 2.6,б).

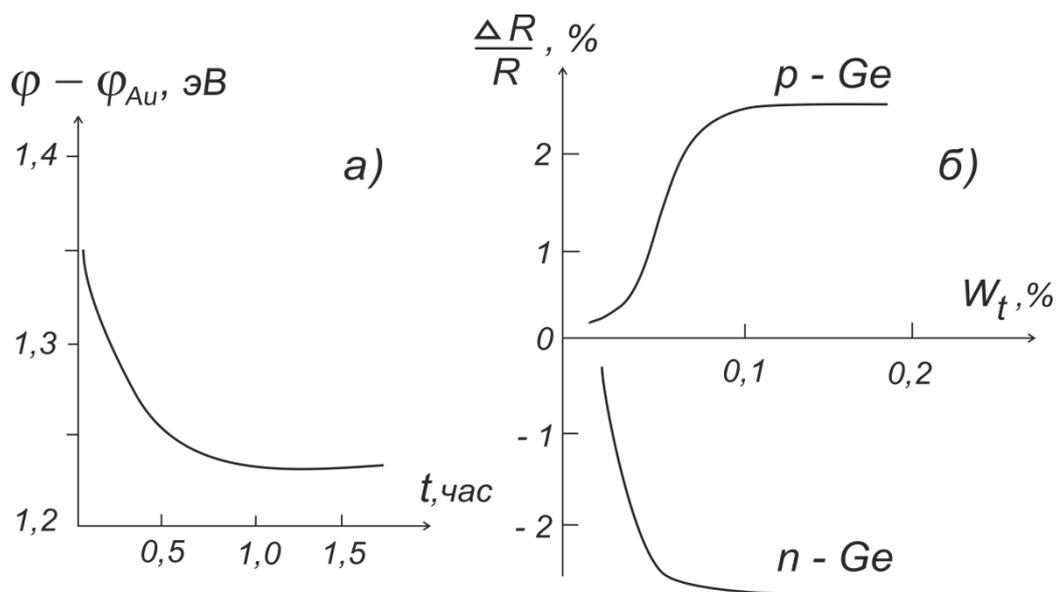


Рис. 2.6. Зависимость энергии выхода электрона от времени выдержки во влажной атмосфере (а) и изменение сопротивления от относительной влажности (б).

Обращает на себя внимание, что насыщение наступает при очень малых относительных влажностях, действие которых на проводимость  $n$  - и  $p$  - типа противоположно. Очевидно влияние влаги на работу  $p - n$  - перехода. Например, обратный ток  $p - n$  - перехода меняется при увлажнении более чем на порядок за счет увеличения поверхностной проводимости. Последняя экспоненциально зависит от числа адсорбированных слоев. Это явление можно объяснить образованием на поверхности слоев инверсной проводимости. Не исключена также возможность ионной проводимости. Влага оказывает влияние и на вольтамперные характеристики диодов.

Известно, что кислород также образует отрицательный заряд на поверхности германия.

Помимо ухудшения основных параметров приборов, под воздействием влаги могут меняться средняя амплитуда и спектр шума, появляться избыточные шумы в приборе, возникать температурная и временная нестабильности, снижаться срок службы (из-за каталитического действия влаги).

Часть этих явлений обратимы, что приводит к необходимости и возможности защиты прибора после их изготовления. Каталитическое действие влаги заставляет принимать меры по влагозащите уже в процессе изготовления прибора.

После изготовления прибора, в частности, транзистора, корпус его может быть заполнен сухим газом или воздухом.

Это можно сделать либо откачкой и наполнением корпуса через специальный отвод, либо герметизацией в соответствующей атмосфере (в скафандре), либо помещая в корпус прибора поглощающее влагу вещество (геттер). В качестве последнего используются силикагель, пористое стекло, цеолит. При этом если геттер будет обеспечивать парциальное давление паров на уровне, соответствующем точке росы, которая ниже самой низкой температуры хранения, то пары не будут конденсироваться вообще.

Для улучшения влагопоглощения внутрь корпуса устройства могут вводиться химические вещества, способные химически реагировать с водой: щелочные металлы (особенно натрий) и их гидриды. Они применяются в дисперсном состоянии (от 0,01 мкм до 1 мм). Однако слишком низкая влажность может тоже отрицательно сказываться на параметрах приборов (например, при очень малых влажностях снижается скорость поверхностной рекомбинации).

Необходимо отметить, однако, что высокая степень адсорбции не всегда является отрицательным свойством полупроводникового прибора. При разработке полупроводниковых газовых сенсоров это свойство стремятся как раз максимально усилить и использовать. Каталитическое действие некоторых газов (пропан, угарный газ и т.д.) приводит к обратимому изменению сопротивления нагретого оксидного полупроводника ( $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$ ). Например, это свойство используется при разработке систем пожарной сигнализации.

### III. ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ

На параметры приборов влияет не только адсорбция паров воды, кислорода и других газов. Реальная поверхность полупроводников, диэлектриков, металлов, применяемых в микроэлектронике, всегда покрыта слоем инородных атомов или молекул, так называемых загрязнений. Рассмотрим их основные виды и методы устранения.

#### 3.1. Виды загрязнений

В процессе изготовления пластины и кристаллы исходных веществ проходят последовательные технологические операции резки, шлифовки, полировки и травления, каждая из которых вносят определенный вид загрязнений. Источниками их могут быть смазки, смазочно-охлаждающие жидкости, абразивные частицы, пыль, остатки щелочей, кислот, солей, а также различные газы. Все виды загрязнений могут быть разделены на пять групп:

- механические (металлическая крошка, ворсинки, абразивные частицы, пыль и т.д.);
- органические (смазка, воск, парафин, масло, компаунды и др.);
- ионные (соли, кислоты, щелочи);
- химические (пленки оксидов, сульфидов, нитридов);
- газообразные (газы, пары и проч.).

Наличие примесей может быть установлено как прямыми, так и косвенными методами. К прямым относятся: визуальный и микроскопический контроль (в том числе электронно-микроскопический); рентгено- и электронографический; химический (декорирование поверхности, методы качественного микроанализа и т.д.), масс-спектрометрический (для газов).

Косвенные методы основаны на измерении параметров и свойств заготовок, на которые влияют загрязнения: поверхностная проводимость, пробивное напряжение, скорость поверхностной рекомбинации неосновных носителей, фото-эдс на поверхности и проч.

#### 3.2. Способы очистки поверхности

Практически любой технологический процесс включает в себя обязательные операции очистки от загрязнений. В промышленности применяются специальные установки для комплексной промывки пластин и кристаллов для устранения всех видов загрязнений.

Для удаления химических загрязнений используют материалы, продукты взаимодействия которых с поверхностью легко удаляются при последующей обработке. Адсорбированные на поверхности остаточные органические загрязнения удаляют составами, которые разрушают молекулы этих загрязнений с образованием летучих продуктов. Солевые загрязнения удаляют промывкой пластин

и кристаллов сверхчистой деионизованной водой в специальных устройствах с проточной или фонтанирующей струей.

Для полной отмывки используются растворители, кислоты, дистиллированная и деионизованная вода.

Основные требования, предъявляемые к ним:

- минимальное содержание посторонних примесей в исходном материале;
- отсутствие механических загрязнений;
- отсутствие ионов химических элементов, способных диффундировать в кристалл;
- отсутствие веществ, способных адсорбироваться на поверхности и ухудшать параметры приборов.

Для очистки заготовок используются материалы трех основных марок: ХЧ (химически чистые), ЧДА (чистые для анализа) и Ч (чистые). Менее чистые материалы применяют лишь для вспомогательных деталей и оснастки. Перед использованием все химические материалы подвергаются входному контролю.

#### Растворители.

К ним относятся органические соединения и смеси, способные растворять жиры, масла, воски, смолы, нитроцеллюлозу, каучук и т.д.

Наиболее часто в производстве используются смеси углеводородов (бензин, лигроин, керосин, скипидар и т.п.); индивидуальные углеводороды (бензол, толуол, ксилол); спирты – метиловый, этиловый; эфиры – метиловый, бутиловый, ацетаты; кетоны – ацетон, циклогексанон, метилэтилкетон; сероуглерод; хлорорганика – дихлорэтан, трихлорметан и проч.

Органические растворители (кроме хлорорганических) легко воспламеняются, они летучи, взрывоопасны на воздухе, токсичны. Свойства некоторых из них приведены в табл. 3.1.

Для устранения каталитического окисления (под действием влаги) поверхности прибора весь технологический цикл проводится в защитной атмосфере, а на последнем этапе транзисторы заливаются лаком или другим компаундом, который защищает, хотя и не полностью, поверхность от влаги.

#### Вода.

В технологии используется дистиллированная вода после многократной перегонки. Ее сухой остаток не превышает 5 мг/л,  $NH_3$  и  $NH^+$  не более 0,05 мг/л, примеси солей и гидроксидов веществ  $\leq 1$  мг/л.

Деионизованная вода получается методом ионного обмена с ионообменными смолами (катионитовые КУ-1, 2, 8 – 4 °С, КБ-4) и анионитовые (АЗ-16, АЗ-17-18, АЗ-17-3-4с; АН-2Ф и т.д.).

Применяются две марки воды:

*А* – для пластин и кристаллов с *p* – *n* - переходами, ее удельное сопротивление не менее 7 МОм · см, органических примесей 1,3 мг/л; кремниевой кислоты не более  $2 \cdot 10^{-6}$  %.

*Б* – для всех остальных приборов; удельное сопротивление не менее 1

МОм·см, примесей 2,5 мг/л, кремниевой кислоты  $2 \cdot 10^{-5}$  %.

Таблица 3.1

## Органические растворители для очистки поверхности.

Растворитель	Способ получения (химич. формула)	Физико-химические свойства	Содержание примесей
<u>Бензин</u> Б 95/130, Б-70, БР-1; Бр-2	Перегонка нефти, $T_{\text{нач}} = 70 - 80 \text{ } ^\circ\text{C}$	Желтый, зеленый, бесцв.; плотн. $0,73 \text{ г/см}^3$	Тетраэтилсвинец – 3 г/кг; ароматич. со- единения – 3 %
<u>Лигроин</u>	Перегонка нефти, $T_{\text{нач}} = 145^\circ\text{C}$ ( $C_6H_{16}$ )	Легковоспламеним	–
<u>Бензол</u>	Перегонка нефти, $T_{\text{нач}} = 145^\circ\text{C}$ ( $C_6H_6$ )	Легковосплам.; плотн. $0,88 \text{ г/см}^3$ ; показатель прелом- ления – $1,501$ ; $T_{\text{крист}} = 5,5 \text{ } ^\circ\text{C}$	Сероуглерод – $10^{-4}$ %; Нелетучий остаток – $2 \cdot 10^{-3}$ %
<u>Толуол</u>	Перегонка нефти, $T_{\text{нач}} = 110^\circ\text{C}$ ( $C_7H_8$ )	Легковоспламен.; плотн. $0,87 \text{ г/см}^3$ ; Показатель прелом- ления – $1,495$	Нелетучий остаток – $10^{-3}$ % ; сера – $5 \cdot 10^{-4}$ % ; бром – $2 \cdot 10^{-2}$ % ; вода – $3 \cdot 10^{-2}$ %
<u>Спирт этиловый</u> <u>ректифициро-</u> <u>ванный «Экстра»,</u> <u>«Высшей очист-</u> <u>ки», «Первого</u> <u>сорта»</u>	Перегонка спир- та, ( $C_2H_5OH$ )	Конц. 96%; плотн. – $0,78 \text{ г/см}^3$ ; показатель преломл. – $1,360$ ; $T_{\text{кип}} =$ $78,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; $T_{\text{крист}} =$ $117 \text{ } ^\circ\text{C}$	Кислоты – до 20 мг/м; эфиры – до 50 мг/л; альдеги- ды – до 10 мг/л; су- хой остаток – до 10 мг/л
<u>Спирт этиловый</u> <u>синтетический</u> <u>«Очищенный»,</u> <u>«Технический»</u>	Гидратация эти- лена	Конц. 95%.  Конц. 92%.	Кислоты – до 30 мг/л; эфиры – до 250 мг/л, сивушные масла – до 0,1%; сухой остаток – до 200 мг/л
<u>Спирт этиловый</u> <u>гидролизный</u>	Брожение сахаров при гидролизе древесины расте- ний, сульфатной варке целлюлозы	Конц. 95%.	То же
<u>Спирт метиловый</u>	Сухая перегонка древесины, вос-	Плотн. – $0,79 \text{ г/см}^3$ ; показатель преломл.	–

	становление углекислого газа водородом. ( $CH_3OH$ )	$-1,73$ ; $T_{\text{крист}} = -97\text{ }^\circ\text{C}$ Яд!	
<u>Циклогексанон</u>	( $CH_2(CH_2)_4CO$ )	Плотн. $-0,89\text{ г/см}^3$ ; $T_{\text{кип}} = 155\text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{вспыш}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$	–
<u>Ацетон</u>	( $CH_3COCH_3$ )	Плотн. $-0,79\text{ г/см}^3$ ; $T_{\text{кип}} = 56\text{ }^\circ\text{C}$	Вода $-0,5\%$ ; нелетучий остаток $-2 \cdot 10^{-3}\%$
<u>Четыреххлористый углерод</u>	Перегонка $T_{\text{нач}} = 76\text{ }^\circ\text{C}$ ( $CCl_4$ )	Конц. $99\%$ ; плотн. $-1,59\text{ г/см}^3$ ; показатель преломл. $-1,460$	Вода $-5 \cdot 10^{-3}\%$ ; нелетучий остаток $-10^{-5}\%$ ; сероуглерод $-2 \cdot 10^{-4}\%$
<u>Дихлорэтан</u>	( $CH_2CHCl_2$ )	Плотн. $-1,256\text{ г/см}^3$ ; $T_{\text{кип}} = 83,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Яд!	Вода – до $0,1\%$
<u>Амилацетат</u>	( $CH_3$ )( $CH_2$ ) <sub>4</sub> $OCOCH_3$	Конц. $90\%$ ; плотн. $-0,87\text{ г/см}^3$ ; показатель преломл. $-1,400$ ; $T_{\text{кип}} = 115\text{ }^\circ\text{C}$ $T_{\text{крист}} = -75\text{ }^\circ\text{C}$	Сухой остаток – до $0,01\%$

Промывка изделий ведется в проточной деионизованной воде до тех пор, пока удельное сопротивление на выходе не сравняется с удельным сопротивлением на входе.

После удаления промывкой в деионизованной воде следов растворителей и травителя заготовки обрабатываются некоторыми другими реактивами с целью удаления ионов, адсорбированных поверхностью полупроводника из растворителя и травителя. Хотя эти ионы имеют концентрацию всего десятитысячные и тысячные доли процента, однако для полупроводников часто оказывается достаточно и этого, чтобы резко изменить проводимость, работу выхода и т.д. Так, например, после обработки германия травителем, содержащим смесь кислот (плавиковой, азотной, уксусной), и последующей промывки в деионизованной воде на его поверхности были обнаружены (масс-спектрометрическим методом) ионы и атомы натрия, калия, кальция, меди, серебра в количестве до  $10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>. Плотность поверхностных состояний для германия *p*-типа составляет  $10^{10} - 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup> для слабоокисленных поверхностей. Для сильноокисленных они возрастают примерно на порядок.

Для удаления этих примесей применяется обработка в комплексообразующих органических веществах. Эти вещества образуют стабильные комплексы с металлами загрязнений в основных растворах. В качестве таких комплексообразующих

зующих десорбентов используются этилендиаминтетрауксусная кислота (трилон Б), тиооксин (8-меркаптохинолин), аценитрил, цианистый калий и др.

Процесс обработки протекает, например, в такой последовательности:

- пластина кремния после удаления окислов и загрязнений травлением, промывается в деионизованной воде;

- промывается в р-диоксиде, помещается на 16 часов в раствор гидроокиси тетраметиламмония, 2,4-пентадиона и этилового спирта;

- промывается в р-диоксане.

Таким образом удастся добиться того, что время жизни неосновных носителей не снижается. После подобной обработки  $p - n - p$  - транзисторы показали увеличение допустимого срока, хранения при 100 °С на 2000 ч. Рабочие характеристики их при этом были более стабильными.

Наряду с химическими методами очистки поверхности могут применяться также более прогрессивные электрохимические. При прохождении тока от полупроводника к электролиту происходит растворение исходного вещества, которое служит анодом. При этом вместе с поверхностным слоем удаляется и адсорбированные на нем загрязнения. Электрохимическими методами можно выполнять операции травления и полировки, выявлять  $p - n$  - переходы, исследовать структуру материала и неоднородности в нем, придавать кристаллам любую форму и т.д. При этом плотность проходящего тока легко контролируется и регулируется. Подробнее процессы, происходящие при химическом и электрохимическом травлении материалов, будут рассмотрены в следующем разделе.

Среди нехимических методов следует указать один из самых распространенных способов очистки от грубых загрязнений после механической обработки ультразвуком. Отмывку от следов шлифовального порошка и грубых органических загрязнений производят в ультразвуковой ванне (УЗУ-1, УЗУ-2) в толуоле или четыреххлористом углероде. Возникающие кавитационные пузырьки создают в отдельных точках у поверхности пластины большое локальное давление, что способствует эффективному удалению всех макрозагрязнений.

До сих пор мы имели в виду либо макрозагрязнения, либо адсорбированные группы атомов и ионов металлов. Однако на поверхности могут адсорбироваться и газы.

Например, было обнаружено, что с поверхности монокристалла германия, обработанной в травящей смеси кислот, выделяется при откачке 0,13 см<sup>3</sup>/г газа, состоящего на 76 % из паров воды и на 20 % из углекислого газа, имеются также следы метана и водорода. Еще большее газовыделение происходит после травления перекисным составом: соответственно 78 % воды и 16,5 % углекислого газа. Следовательно, адсорбционная способность поверхности резко различается в зависимости от предыстории образца. Было установлено, к примеру, что ионы натрия являются центрами адсорбции влаги.

Таким образом, загрязнения на поверхности имеют различную природу и агрегатное состояние, которые сильно влияют на свойства материалов и параметры приборов.

### 3.3. Методы защиты поверхности

Учитывая рассмотренное вредное действие загрязнений на параметры приборов, принимают меры по защите поверхности прибора непосредственно после изготовления той или иной структуры. Влияние химических реагентов и атмосферы на поверхность неустранимо. Поэтому разработаны и порою применяются методы защиты микросхем от внешних воздействий без изъятия их из технологического бокса или камеры.

Рассмотрим некоторые из наиболее распространенных методов.

#### 3.3.1. Лакирование и эмалирование

Эти методы защиты отличаются простотой и в особых пояснениях не нуждаются. Наряду с технологическими достоинствами лакирование и эмалирование имеют, однако, ряд недостатков:

- недостаточные влагостойкость и устойчивости к термоциклам;
- несогласованность по термическим коэффициентам расширения с материалами полупроводниковой техники.

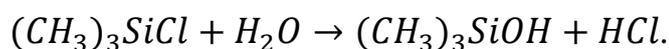
Для устранения этих недостатков используют лаки на основе кремнийорганических соединений с добавками, спасающими от присущей им хрупкости и неустойчивости при низких температурах.

Поясним механизм действия одной из таких добавок. Часто в полимеризующиеся лаки и смолы вводят вещества, обладающие высокой поляризацией, например, мелкодисперсный титанат бария. При включении  $p - n$  - перехода в цепь защитный слой подвергается действию электрического поля, в результате чего диполи ориентируются по силовым линиям поля. Поляризация слоя настолько высока, что исключает возможность воздействия воды, так как поляризация связывает полярные молекулы воды.

#### 3.3.2. Силанирование

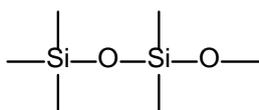
Более надежной защиты поверхности можно достигнуть силанированием. В процессе силанирования защитная кремнийорганическая полимерная пленка создается непосредственно на увлажненной поверхности полупроводниковых переходов в результате реакции гидролиза алкилгалогидсиланов  $R_{i-4}SiHal$  ( $i = 1, 2, 3 \dots$ ),  $R$  – органический радикал ( $CH_3; C_2H_5; C_6H_5$ ),  $Hal$  – галоген ( $Cl, I, Br$ ).

Эффективна, например, реакция:



Силаны способны полимеризоваться, в результате чего атомы кремния связываются в цепочки различной длины. При этом происходит химическое связывание с поверхностными соединениями кремниевого перехода. Высокие энергии

связи кремния с другими элементами обуславливают термостойкость пленок (до 300 °С).



У полисилоксанов структура подобна структуре силикатов, чем создается постепенность перехода от неорганики поверхности к органике защитной пленки и улучшается согласование. Отрыв R - групп при нагреве не портит пленку, а улучшает её, так как образующиеся кислородные мостики не допускают проникновения окисляющих газов к поверхности.

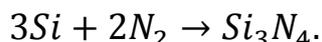
Быстрое образование пленки происходит при коротких цепочках, но лучшая стабилизация параметров обратных токов – при длинных. Недостатком метода является выделение хлористого водорода в процессе гидролиза (он взаимодействует с пленкой алюминия). Перед погружением в жидкие метилхлорсиланы поверхность необходимо увлажнять. На качество получаемой пленки влияют кислотность среды и чистота исходного продукта.

### 3.3.3. Покрытие нитридом кремния

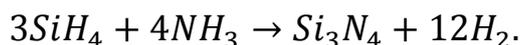
Одним из наиболее прогрессивных методов защиты является покрытие пленками нитрида кремния.

Развитие планарной технологии требует все большей надежности и стабилизации параметров приборов. С этой целью для пассивации поверхности переходов, диэлектрической изоляции, маскирования при диффузии применяются пленки нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) вместо двуокиси кремния. Пленка нитрида кремния более прочна, непроницаема, может быть сделана тоньше, чем пленка двуокиси кремния. Поэтому разрешающая способность, например, при фотолитографии возрастает. Пленки нитрида кремния растут быстрее и при более низких температурах.

Кремний взаимодействует с азотом при температурах 1100 – 1200 °С:

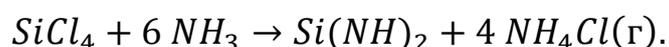


Обычно азот заменяют аммиаком, который, разлагаясь при высокой температуре, реагирует с кремнием легче. Однако из-за высоких температур этот метод малоприменим. Поэтому азотирование проводят в кварцевой трубе при 700 – 1100 °С. В трубу, в потоке водорода (4 л/мин), подают пары силана и аммиака (1:20). Водород препятствует разложению силана при 500 °С:



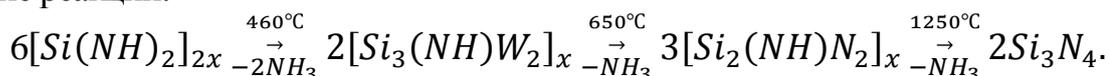
В качестве газа-носителя может быть использован также аргон. Пленки при этом получаются аморфные.

Защитная пленка может быть получена аммонолизом:

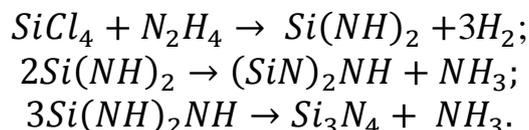


При комнатной температуре реакция дальше не идет, но происходит поли-

меризация диимида кремния  $Si(NH)_2$ . При нагреве подложки происходят следующие реакции:



Вместо аммиака может быть применен гидразин ( $N_2H_4$ ):



При этом процессе температура может быть снижена до  $550^\circ C$ .

Помимо химических методов, известны методы получения нитрида кремния в газовом разряде: катодное распыление и высокочастотное реактивное распыление. В первом случае катодная пластина кремния распыляется в атмосфере азота и водорода, и на аноде осаждается нитрид кремния. Во втором – в высокочастотном разряде ионы азота бомбардируют мишень из кремния и распыляют его. Затем также происходит реакция в газовой фазе, и осаждается пленка.

Аморфные пленки дают меньшие термические напряжения на границе, но они менее кислотостойки, чем кристаллические. Длительный отжиг улучшает кислотостойкость.

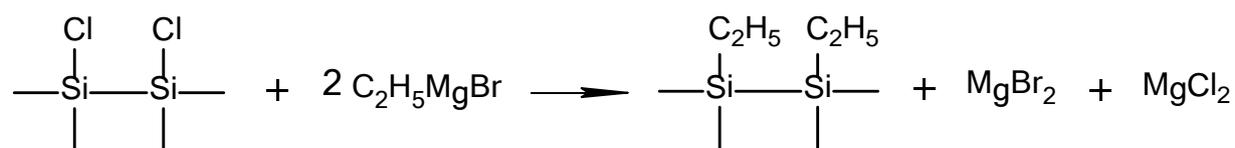
Пленка нитрида кремния толщиной 180 мкм полностью экранирует кремний от диффузии алюминия из эвтектики кремний-алюминий при  $1150^\circ C$  в течение 44 ч. Основные параметры пленки нитрида кремния:

$$\begin{aligned} T_{пл} &= 2800^\circ C; \quad \varepsilon = 6 - 10; \quad \alpha = 3 \Gamma / \text{см}^3; \quad \rho = 10^{15} \text{ Ом}; \\ E_{проб} &= 6 \cdot 10^6 \text{ В/см}; \quad T_{\text{травл}}^{\text{HF}} = 10 - 60 \text{ мин.} \end{aligned}$$

### 3.3.4. Гидрофобизация

В отдельных случаях оказывается достаточным покрытие поверхности  $p - n$  - перехода водоотталкивающей пленкой.

Пластины германия или кремния с переходами травят и промывают. Затем поверхность галогенируют; после обработки в потоке азота или аргона над пластинами пропускают смесь хлористого водорода и хлора (1:1). В результате возникают связи между атомами поверхности и атомами хлора. После этого пластину погружают в алкилирующий агент  $-MeR$  ( $Me - Li, Na, K$ ;  $R -$  органический радикал) или  $RMgBr$  ( $RMgCl$ ):



Затем для удаления продуктов и избытка алкилирующего агента пластины промывают в деионизованной воде и сушат.

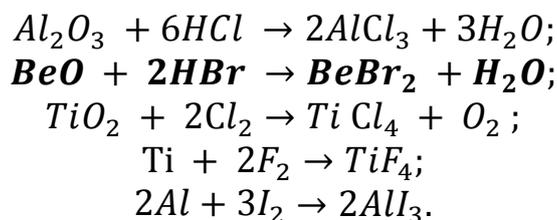
Гидрофобная пленка может быть образована из соединений бора, сложных эфиров и др.

### 3.3.5. Оксидирование

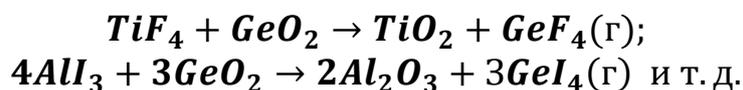
Все большее распространение получает защита поверхности оксидами посторонних металлов. Как известно, особой стойкостью к окружающим воздействиям обладают окислы алюминия, бериллия, титана, циркония и др.

Помимо традиционных методов нанесения окислов (катодного, термического вакуумного), в последние годы широко применяются методы химического транспорта.

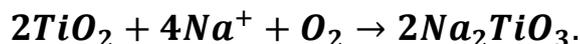
В качестве источника в одном из концов откачанной кварцевой трубы помещается лодочка, наполненная либо оксидом, либо чистым металлом. Источник нагревается до 900 – 1000 °С. На другом конце располагается подложка с пластинами полупроводника при температуре 500 °С. В трубу запускают соответствующий транспортирующий газ:



Образующаяся газообразная соль реагирует на поверхности подложки с окислом полупроводника, и в продуктах получается соответствующий оксид:



Роль образовавшегося окисла сводится не только к механической защите поверхности, но и к связыванию некоторых нежелательных ионов, увеличивающих обратный ток перехода:



### 3.3.6. Защита легкоплавкими стеклами

Под легкоплавкими подразумевают стекла, которые обладают температурой размягчения ниже 600 °С. Такие стекла находят широкое применение в тех случаях, когда температура герметизации и спаивания не должна превышать 500 – 600 °С во избежание нарушения работы прибора. Легкоплавкие стекла применяются, в основном, как заливочные компаунды для изоляции полупроводниковых приборов с целью их защиты от механических воздействий и химической коррозии, а также в качестве припоя в вакуумной и электронной технике и во многих других узлах радиоэлектронной и микроэлектронной аппаратуры. Они позволяют осуще-

ствить спаивание различных материалов при низких температурах, что предотвращает, например, окисление и деформацию спаиваемых деталей. Стекла могут также применяться для защиты конденсаторов, резисторов и печатных плат от влаги и других атмосферных воздействий. Кроме того, легкоплавкие стекла применяются в качестве защитных и маркировочных эмалей, для нанесения различного рода рисунков и надписей. Среди прочего стоит отметить хорошую смачиваемость поверхностей легкоплавкими составами и их высокую адгезию к подложкам.

Легкоплавкие стекла имеют ряд преимуществ по сравнению с органическими полимерами: высокая влагостойкость, стойкость к растворителям и способность выдерживать воздействие относительно высоких температур. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол меньше, чем у полимерных лаков и может составлять  $40 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , что увеличивает надежность защиты полупроводниковых приборов в условиях резких перепадов температур и снижает остаточные напряжения в герметичных швах. Однако стекла с низкими температурами размягчения обычно имеют ослабленную структуру и пониженные физико-механические свойства, что обусловлено менее прочными связями между стеклообразующими атомами и ионами. Поэтому стремятся модифицировать стекла путем введения различных компонентов, которые стабилизируют структуру стекла и в то же время не увеличивают температуру размягчения. Исключения составляют стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3$  у которых при снижении температуры размягчения может снижаться также и температурный коэффициент линейного расширения.

Все легкоплавкие стекла можно разделить на оксидные, бескислородные и комбинированные. К оксидным относятся: свинец-, висмут-, таллий-, ванадий-, теллур-, германий-, мышьяк-, сурьма-, молибден- и цинксодержащие стекла; стекла боратные; фосфатные; стекла, содержащие анионные группы  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и  $VO_4^{3-}$ . К бескислородным стеклам относятся фторсодержащие, халькогенидные стекла (например,  $As_2Se_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $As-Ge-Se$ ) и стекла, содержащие ион  $Cl^-$ . К комбинированным стеклам относятся оксихалькогенидные ( $Sb_2S_3-Sb_2O_3$ ) и оксифторидные стекла.

Снижение температуры плавления разных стеклообразующих систем может быть реализовано за счёт:

- увеличения числа ионов кислорода по сравнению с катионами стеклообразователей в составе стекла (например, замена  $SiO_2$  на  $P_2O_5$ );
- замещения в структурном каркасе стекла тетраэдров ( $SiO_4^{4-}$ ) на плоские структуры ( $BO_3^{3-}$ );
- частичной замены одного стеклообразующего элемента на другой с большим размером атома или более низкой валентностью (замена  $SiO_2$  на  $TiO_2$ );

– введения модификаторов с более высоким ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу) и увеличение числа модификаторов (замена  $Na_2O$  на  $Li_2O$ );

– введения легко поляризуемых ионов ( $Pb^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $As^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ );

– замещения иона кислорода однозарядным анионом (замена  $O^{2-}$  на  $F^-$ ).

Оксиды свинца, бора и кремния являются основой большинства легкоплавких стекол. Оксид свинца может входить в состав стекла в очень больших количествах, способствуя снижению температуры плавления и существенному понижению вязкости расплава. Оксиды бора и кремния, в зависимости от их соотношения, способны существенно изменить температуру размягчения стекла. Так, на рис. 3.1 показана зависимость точки размягчения стекол в системе  $PbO-SiO_2-B_2O_3$  при замене  $B_2O_3$  на  $PbO$  при неизменном содержании  $SiO_2$ .

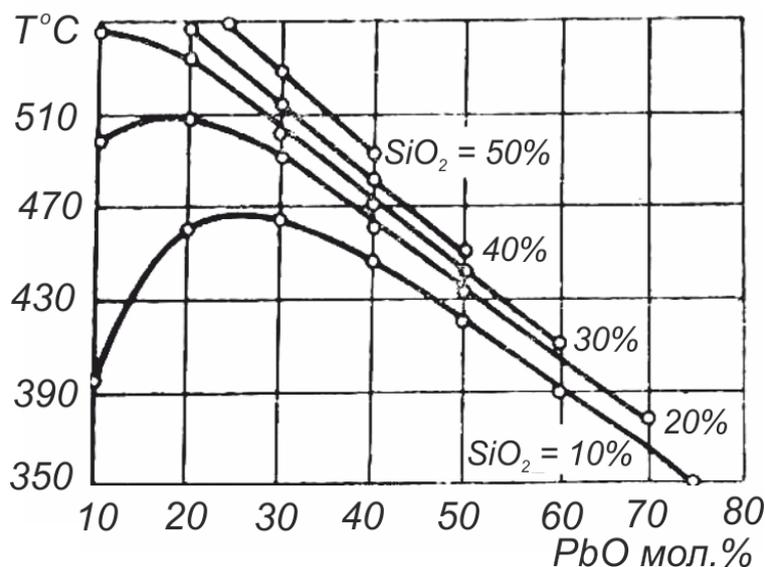


Рис. 3.1. Зависимость температуры размягчения стекол от содержания  $PbO$ .

При производстве микроэлектромеханических систем часто используют композитные легкоплавкие стекла в виде паст с температурой плавления 400 – 450 °C, которые могут наноситься на подложку трафаретной печатью (см. ниже). Такие пасты, помимо стеклообразующих компонентов (имеющих в составе  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $B_2O_3$  и др.) с размером частиц менее 15 мкм, содержат также органическое связующее для образования пасты, неорганические наполнители с низким ТКЛР и растворители для уменьшения вязкости смеси. В процессе нанесения такие пасты обрабатываются при нескольких температурных режимах: для полимеризации связующего (125 °C), для выгорания связующего (350 °C), для плавления стеклообразователя и смачивания поверхности (425 – 450 °C).

### Халькогенидные стекла.

Помимо рассмотренных легкоплавких стекол, было обнаружено, что ряд иных составов в тройных оксидных системах может образовывать аморфную стеклообразную фазу, которая размягчается и плавится при довольно низких температурах 200 – 380 °С. Это, прежде всего, халькогенидные стекла. Состав одного из них определяется фигуративной точкой (40% As, 40% S, 20% Tl) на тройной диаграмме состояния.

Халькогенидные стекла оказались чрезвычайно эффективными материалами в электронной и оптической технологии. Они обладают уникальным сочетанием полезных свойств. Во-первых, технологичностью: эти стекла имеют невысокую, по сравнению с другими стеклами, температуру плавления 200 – 300 °С. Следовательно, остекловка не сопряжена с повышенными термическими воздействиями на защищаемый прибор. При рабочих же температурах стекло монолитно и непроницаемо. Имеется возможность наносить стекло расплавлением смеси исходных порошков на поверхности прибора термическим испарением в вакууме; осаждением суспензии, содержащей необходимые компоненты; опрессовкой стеклом защищаемого прибора.

Во-вторых, удельное сопротивление стекол может быть увеличено (до  $10^{12}$  Ом · см), Однако изменением состава можно сообщить ему практически любую проводимость. На основе халькогенидов получены стеклообразные аморфные полупроводники, свойства которых обусловлены ближним порядком в системе.

В-третьих, благодаря высокому показателю преломления в различных участках спектра (от видимого до ИК) эти стекла используются в оптике как иммерсионные среды.

При защите приборов на основе германия в халькогенидное стекло вводят германий, что позволяет избежать термических напряжений. Стекло, помимо этого, связывает мигрирующие ионы натрия.

При защите кремниевых диодов, триодов и т.д. используют стекла несколько иного состава: 16% SiO<sub>2</sub>; 50% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 22% ZnO; 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Правда, стекла этого типа более тугоплавки ( $T_{пл} = 700$  °С). Метод защиты стеклами применяется на большинстве типов  $p - n$  - переходов: планарном, диффузионном, сплавном.

### *Литература*

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия, 1970. – 145 с.
2. Knechtel, R., Chapter Thirty Three – Glass Frit Bonding. In: Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies. 2010, William Andrew Publishing: Boston. Pp. 521–531.

## IV. ТРАВЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Одним из основных процессов в микроэлектронной технологии является подготовка поверхности к нанесению защитных или рабочих покрытий либо на пассивную подложку, либо на предварительно нанесенную структуру.

Травление является одним из самых совершенных способов получения чистой поверхности, приближающейся по свойствам к атомарно-чистым. Возможность процесса травления и его скорость зависят от типа материала и от вида травителя.

Рассмотрим химические основы травления.

### 4.1. Равновесие на границе металл – электролит

Одним из основных понятий электрохимии металлов является понятие стандартного потенциала металла. Если погрузить, например, стержень из цинка в воду, то полярные молекулы электролита начнут действовать на ионы кристаллической решетки металла и тепловые колебания приведут, в конце концов, к переходу части ионов  $Zn^{2+}$  в раствор, который зарядится положительно по отношению к металлу. Образовавшаяся разность потенциалов приведет к обратному переходу части ионов  $Zn^{2+}$  из раствора обратно на металл, он будет продолжаться до тех пор, пока не наступит динамическое равновесие. Оно достигается благодаря образованию у поверхности металла так называемого двойного электрического слоя. Он состоит из скачка потенциала, обусловленного адсорбированными ионами, и диффузной части потенциала, обусловленной пространственным распределением ионов  $Zn^{2+}$  в растворе вблизи металла (рис. 4.1).

Здесь мы имеем дело с обратимой реакцией типа  $Me \rightleftharpoons Me^{n+}$



Разумеется, различные металлы в различных растворах будут давать неодинаковые значения. Поэтому установлен ряд стандартных потенциалов металлов, или ряд напряжений металлов, характеризующих их химическую активность (способность к окислению).

Стандартным называется потенциал растворения металла, погруженного в раствор собственного иона с концентрацией 1 моль/л, по отношению к водородному электроду (его потенциал принят равным 0).

Рассмотрим теперь, чем принципиально отличаются процессы растворения полупроводника и металла.

### 4.2. Реакции на границе полупроводник – электролит

В Части 1 настоящего пособия мы установили принципиальное отличие электронной структуры полупроводника от металла.

Характерным признаком полупроводника является наличие запрещенной

зоны, и, как следствие, меньшая, чем у металла, концентрация носителей заряда. Причем знак носителей заряда определяется типом химической связи и составом вещества, а концентрация – внешними энергетическими воздействиями.

В электрохимии металлов электронная структура однозначно определяется видом материала электрода. Переход от одного металла к другому сопровождается изменением одновременно как электронной структуры, так и химической природы твердого тела, причем последнее преобладает. В результате перехода ионов металла в раствор и последующей обратной сорбции ионов из раствора на поверхность металла (рис. 4.1,а) образуется так называемый двойной электрический слой (см. рис. 4.1,б).

При использовании же полупроводников их электрохимическое поведение определяется видом и концентрацией носителей в приповерхностной области. Мы уже рассмотрели структуру приповерхностного слоя полупроводника, проследили образование ОПЗ, изгиба зон, и установили, что это приводит к повышению или понижению концентрации носителей или даже к образованию инверсионных слоев.

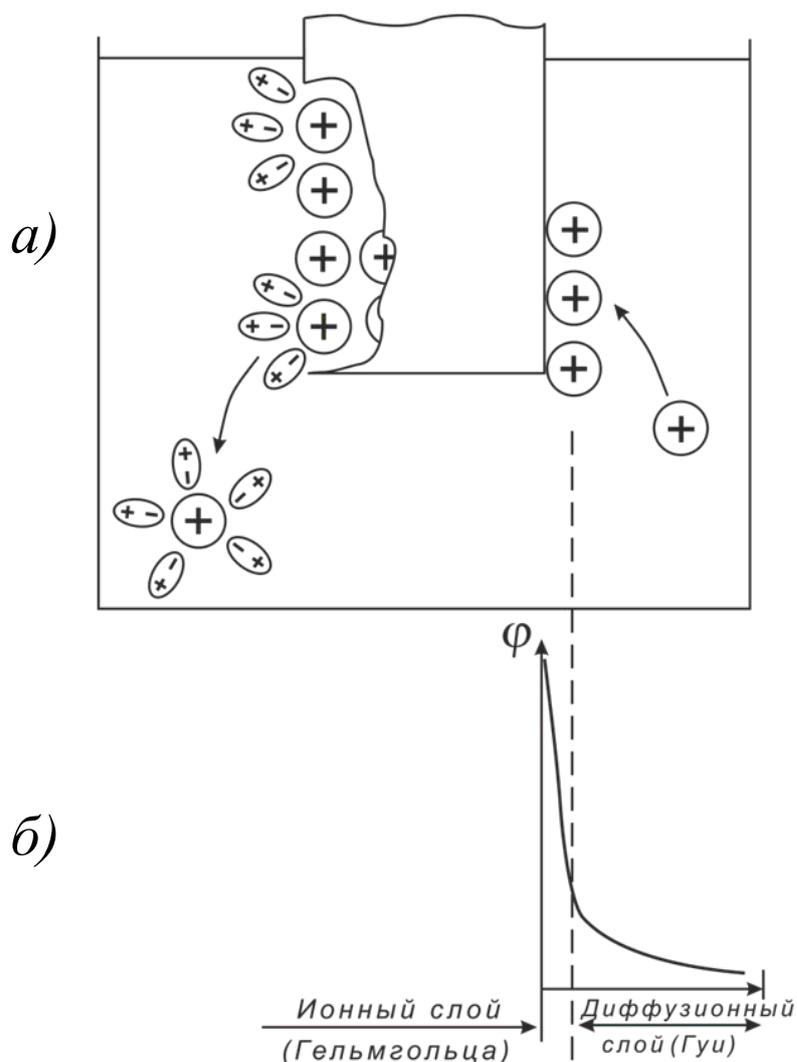


Рис. 4.1. Образование двойного электрического слоя у поверхности металла.

Пусть имеется граница раздела полупроводник–электролит (рис. 4.2,а) Предположим, что в полупроводнике у границы образован положительный пространственный заряд, который будет притягивать к себе отрицательные ионы из электролита, создавая в нем отрицательный заряд, подобный двойному электрическому слою у поверхности металла.

Потенциал его изменяется, как показано на рис. 4.2,б.

Сам заряд имеет распределение по длине в соответствии с рис. 4.2,в.

Таким образом, для полупроводника с положительной ОПЗ знак заряда двойного электрического слоя противоположен ему же у металла. При отрицательной ОПЗ явления совершенно подобны, но противоположны по знаку.

Определим толщину двойного электрического слоя.

Если в полупроводнике концентрация носителей заряда определяется как  $n(x) = n_0 \exp \frac{e\varphi(x)}{kT}$ , то для концентрации ионов электролита у поверхности полупроводника существует подобное же соотношение Больцмана:

$$c(x) = c_0 \exp \frac{e\varphi(x)}{kT}. \text{ Совершенно аналогично: } L_{\text{э}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_3 kT}{4\pi e^2 c}}.$$

Для электролита со сравнительно большой концентрацией ионов (0,01 М)  $C_0 = 10^{19} \text{ 1/см}^3$ ,  $\varepsilon_3 = 81$  (вода),  $L_{\text{э}} = 10^{-4} \text{ см}$ , следовательно, основная часть гальванического потенциала падает в полупроводнике.

При концентрациях электролита порядка  $10^{-7} \text{ М}$   $C_0 = 10^{14} \frac{\text{л}}{\text{см}^3}$  и  $L_{\text{э}} = 10^{-4}$ , то есть она сравнима с дебаевской длиной экранирования для полупроводника ( $10^{-4} \text{ см}$ ).

В металлах, где  $n_0 = 10^{22} \text{ 1/см}^3$ , весь заряд сконцентрирован в поверхностном слое толщиной порядка  $10^{-8} \text{ см}$ , поэтому падение потенциала в металле мало по сравнению с падением потенциала в слоях Гюи и Гельмгольца.

Таким образом, границу можно рассматривать как конденсатор, обе обкладки которого имеют диффузное строение. Емкость пограничного слоя обычно составляет единицы  $\text{мкФ/см}^2$ . Поскольку на границе имеет место скачок потенциала, следовательно, ей должны быть свойственны контактные явления, которые наблюдаются при твердотельном контакте, в первую очередь – односторонняя проводимость. И действительно, вольт-амперная характеристика имеет типичную форму (рис. 4.3). Граница полупроводник–электролит является выпрямляющей, в запиорном направлении ток равен:  $i = i_0 [i + \exp \frac{e(\varphi_i - \varphi_i^0)}{kT}]$ .

Вольтамперная характеристика напоминает характеристику  $p - n$  - перехода.

Ток обмена электрохимической реакции  $i_0$  может быть намного меньше предельного диффузионного тока неосновных носителей, определяющего запиорный ток  $p - n$  - перехода. Это явление даже предлагалось использовать на практике.

Было разработано устройство, в котором контакт  $Si - H_2SO_4$ , подвергается облучению видимым светом. В области пространственного заряда генерирова-

лась пара электрон-дырка. Если не образовывались экситоны или время их жизни было мало, то происходила миграция дырок к электролиту, а электронов – в глубь полупроводника. Высота потенциального барьера изменялась, и через контакт протекал фототок. Чувствительность такой батареи примерно на порядок выше, чем у солнечных полупроводниковых, однако электролитические элементы нестабильны из-за протекания электрохимических и коррозионных процессов.

Более перспективной оказалась модуляция электрическим полем ширины ОПЗ, что могло бы явиться основой для разработки полевых электрохимических транзисторов.

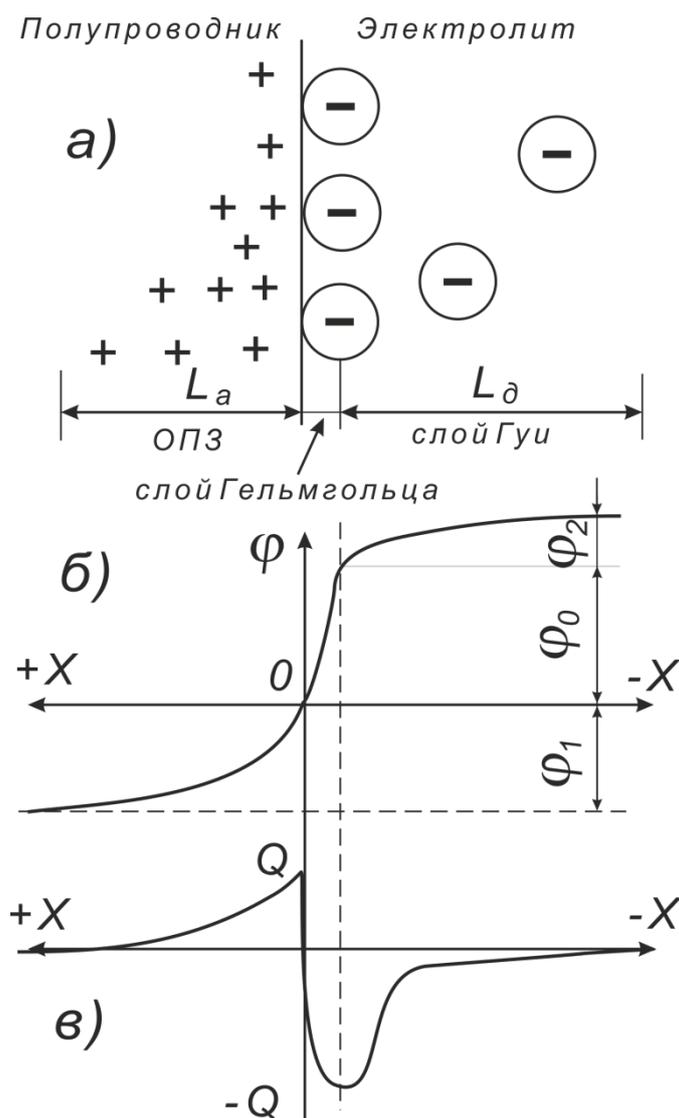
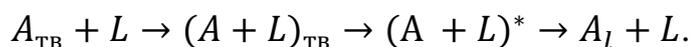


Рис. 4.2. Образование двойного электрического слоя у поверхности полупроводника.

Уже упоминалось, что молекула растворителя  $L$  может образовывать с поверхностным атомом твердого тела  $A$  адсорбционный комплекс. Этот комплекс, переходя в возбужденное состояние, перемещается в раствор, где, отдав свою

энергию, распадается уже на ион и молекулы растворителя. В общем виде реакция записывается так:



Рассмотрим протекание этого процесса для германия.

При переходе атома германия в раствор образуется четыре свободных отрицательных заряда:  $Ge \rightarrow Ge^{4+} + 4e^-$ .

Травление всегда происходит в активной среде, поэтому в растворе (или на поверхности) образуются соединения германия. При этом освобожденные электроны переходят одновременно и в зону проводимости, и в валентную зону, если там имеются дырки. Поэтому существенной особенностью реакции является необходимость подвода дырок к поверхности:

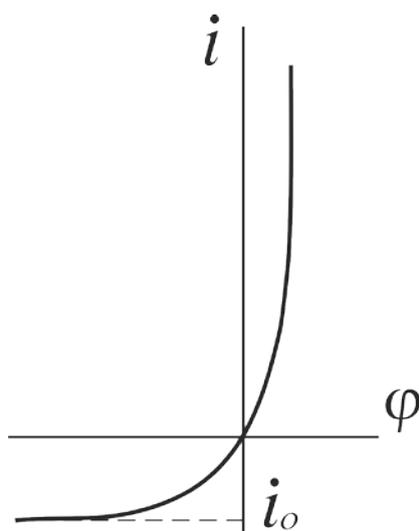
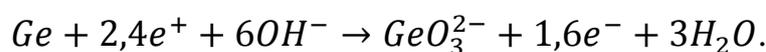


Рис. 4.3. Вольт-амперная характеристика контакта полупроводник–электролит.

Наиболее вероятно, реакция протекает ступенями, как это представлено на следующей странице.

Таким образом, при малых концентрациях неосновных носителей дырочно-го типа их диффузия в область пространственного заряда будет определять лимитирующую стадию процесса растворения. Приложением напряжения процесс смещается в сторону растворения германия.



да – причина малой скорости растворения  $Ge$  в нейтральной среде.

Анодными процессами являются:

- $pH = 0 - 4$ : образование коричневой модификации  $GeO$ ;
- $pH = 6 - 12$ : образование желтой модификации  $GeO$ ;
- $pH = 12,5$ : образование германатов  $GeO^{2-}$ .

На скорость растворения влияет и может ее увеличивать целый ряд факторов внутренней природы и внешней среды, перечисленных ниже.

1. В кристаллах с ковалентной связью в различных кристаллографических направлениях различно число атомов на единицу поверхности и различна структура переходного слоя. Поэтому растворение кристаллов в различных направлениях происходит с неодинаковой скоростью. На этом явлении основано так называемое селективное травление поверхности.

2. Чисто химически, примеси на саморастворение полупроводника не влияют ввиду их ничтожной концентрации. Однако влияние инжектируемых из электролита носителей может оказаться значительным. Например, если погрузить  $p - n$  - переход в раствор окислителя, то в процессе саморастворения в образец инжектируются электроны и дырки. В поле  $p - n$  - перехода они разделяются и изменяют высоту потенциального барьера,  $p$  - область является при этом анодом и растворяется быстрее, чем  $n$  - область.

3. Дислокации обычно выходят на поверхность. Энергия их повышена, поэтому следует ожидать понижения энергии активации адсорбции и химической стадии реакции коррозии, поэтому скорость растворения увеличивается.

4. На процесс растворения германия влияет кислотность электролита. Причем, как это следует из рис. 4.4, чем выше кислотность среды, тем более отрицательный потенциал приобретает германий и тем быстрее проходят на нем анодные процессы растворения.

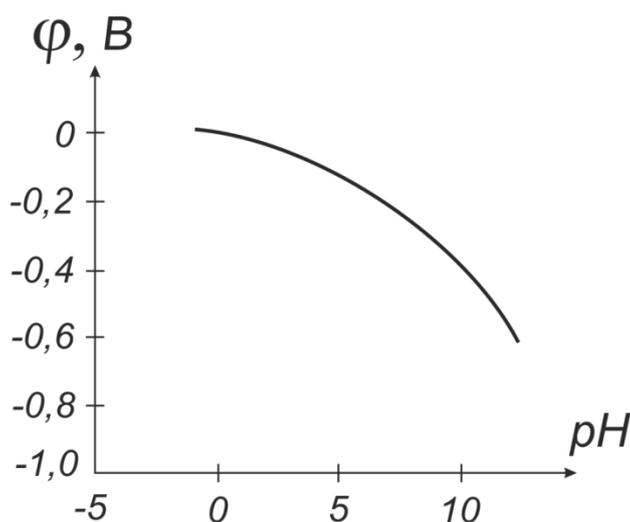


Рис. 4.4. Влияние кислотности среды на потенциал растворения германия.

5. Коррозию усиливает облучение поверхности квантами света. Облучение приводит к генерации электронов и дырок.

Под действием поля пространственного заряда носители переходят в объем кристалла и там рекомбинируют. Так что если коррозия связана с током дырок, то имеет место усиление коррозии:  $i_{св} = -k(p + \Delta p) \exp(-\frac{e\varphi_{св}}{kT})$ .

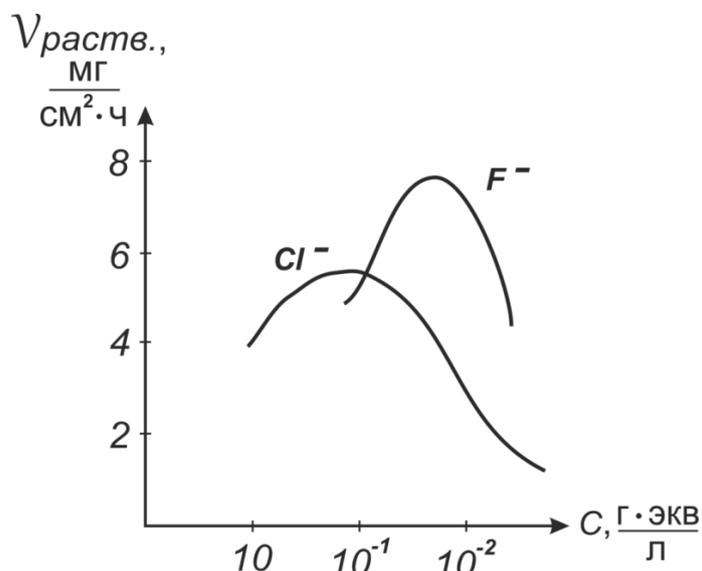


Рис. 4.5. Влияние концентрации ионов на коррозию полупроводника.

В образцах  $p$  - типа дырки – основные носители, поэтому влияние света на коррозию мало. Если же мы имеем дело с  $n$  - полупроводником, то коррозия ускоряется в соответствии с увеличением тока неосновных носителей.

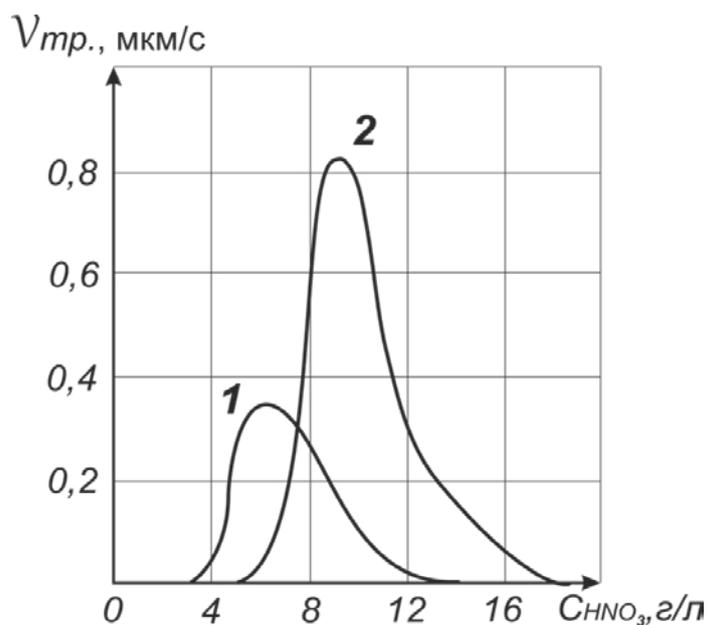
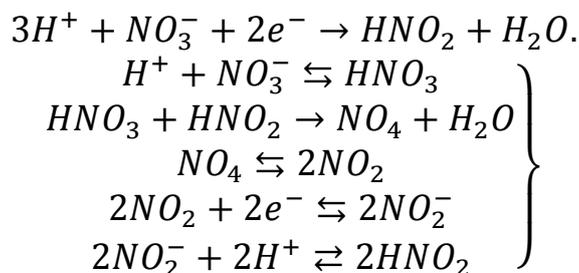


Рис. 4.6. Влияние концентрации кислоты на растворение полупроводника:  
1 – без перемешивания, 2 – с перемешиванием.

6. Значительное влияние на коррозию оказывает состав электролита. Особенно критичным является наличие растворенного кислорода. Скорость саморастворения определяется катодной реакцией: восстановлением молекулярного кислорода. Этот процесс облегчается при наличии в растворе посторонних анионов. Уменьшение скорости при повышении нормальности (рис. 4.5) связано с конкуренцией в доставке к поверхности ионов кислорода и фтора.

Подобная же зависимость скорости коррозии от концентрации кислоты (рис. 4.6) наблюдается в случае контакта германия с азотной кислотой – практически важный случай. Однако здесь при повышении концентрации в первый период имеет место резкое увеличение скорости, после – максимум, а затем довольно быстрое падение, обусловленное пассивированием, то есть образованием пленки  $GeO_2$  толщиной от 20 нм до 2 – 3 мкм.

Перемешивание смещает максимум в сторону больших концентраций. Смещение потенциала  $Ge$  в положительную сторону до наступления максимума ускоряет саморастворение, а после – замедляет. Катодной реакцией при этом служит:



Эта реакция, а точнее её стадия 2, является медленной, она и определяет скорость реакции. Поэтому на практике всегда в раствор азотной кислоты добавляют плавиковую кислоту для растворения пассивирующей пленки.

Помимо травления в азотной кислоте, широко используется также травление в перекиси водорода с добавлением щелочи, рис. 4.7.

Восстановление перекиси водорода



не сопровождается инжекцией дырок в полупроводник. Восстановление перекиси служит в качестве катодной реакции, а анодное растворение германия происходит с участием анионов гидроксила, как показано выше.

### 4.3. Кинетические соотношения

Действие одного и того же травителя с различными добавками или же при различных условиях травления (температура, перемешивание и пр.) может быть двоякого рода: полирующее и селективное.

Селективное травление применяется, когда необходимо обеспечить травление той или другой кристаллографической плоскости отдельно от других участков поверхности.

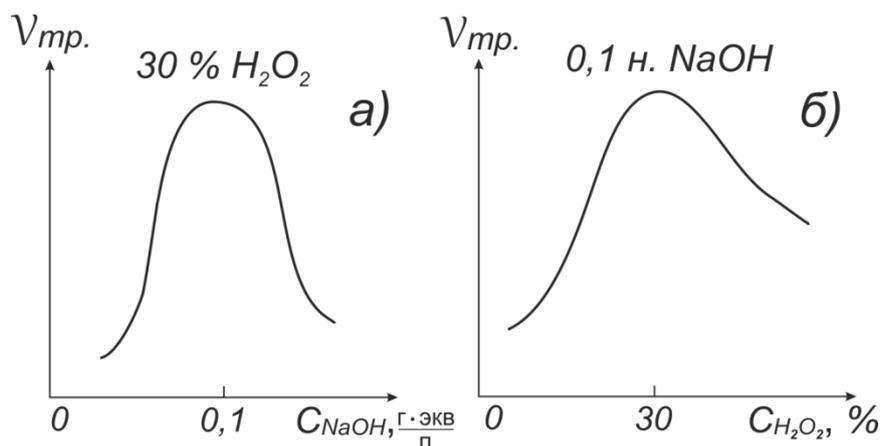


Рис. 4.7. Влияние концентрации компонентов перекисно-щелочного раствора на скорость травления германия.

Действие полирующего растворителя сводится к тому, что растворение различных шероховатостей и микронеровностей происходит намного быстрее, чем растворение окружающей поверхности, в результате чего поверхность постепенно выравнивается.

Поскольку травление представляет собой гетерогенную химическую реакцию, то осуществление того или другого типа процесса определяется кинетикой протекания реакции на границе раздела и описывается нижеследующим образом. Скорость травления:  $v_{\text{тр}} = KC' \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$ , где  $K$  – константа скорости;  $C'$  – концентрация травителя у границы твердого тела.

Скорость диффузии:  $v_{\text{д}} = K_{\text{д}}(C - C')$ , где  $C$  – концентрация травителя в объеме раствора;  $C'$  – концентрация травителя у границы твердого тела.

В начальный момент  $C = C'$ , поэтому скорость травления максимальна. Однако по мере прохождения реакции  $C'$  падает, приводя к образованию слоя, обедненного веществом травителя.

Через некоторое время  $v_{\text{тр}} = v_{\text{д}}$ , и  $K_{\text{д}}(C - C') = KC' \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$ .

Комбинируя два уравнения, получаем:

$$v = \frac{K_{\text{д}}KC' \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)}{K_{\text{д}} + K \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)} C.$$

Имеется две возможности:

1.  $K_{\text{д}} \gg K \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$ , тогда

$v = KC \left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$  – травление селективное,  $v$  зависит от  $\Delta E_{\alpha}$ .

2.  $K_{\text{д}} \ll K \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$ , тогда  $v = K_{\text{д}}C$  – травление полирующее,

$K_{\text{д}}$  и  $K \exp\left(-\frac{\Delta E_{\alpha}}{kT}\right)$  – это единичные скорости диффузии и травления, соответственно.

Любой полирующий травитель в первый момент селективен, так как обедненный слой пока отсутствует. С увеличением температуры создаются условия для увеличения единичной скорости травления (2), поэтому горячий травитель обладает полирующим действием. Такое же действие оказывает уменьшение единичной скорости диффузии. Это происходит при добавлении к травителю вязких веществ (глицерина, гликолей).

Для получения селективного травления травитель интенсивно перемешивают.

#### 4.4. Селективное травление

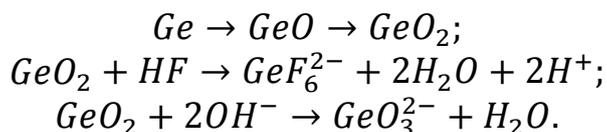
Процесс селективного, или избирательного, травления материалов является завершающей стадией формирования элементов схем и оказывает решающее влияние на электрические параметры и выход годных изделий. Требования к процессу:

- полное удаление материала на незащищенных участках;
- возможность последующего полного удаления продуктов реакций;
- минимальное взаимодействие с материалом резиста и другими, не подлежащими травлению;
- минимальное искажение геометрических размеров элементов.

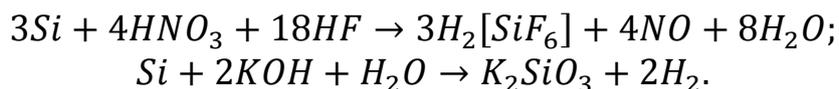
На практике применяются следующие виды травления: химическое и электрохимическое (изотропное и анизотропное), плазменное, электронно-лучевое, фотохимическое. В зависимости от типа травливаемого материала имеются некоторые специфические черты процесса. Рассмотрим их.

##### 4.4.1. Полупроводники

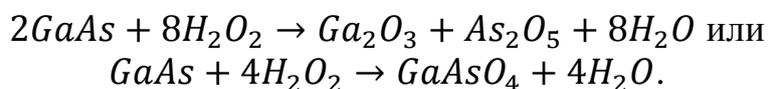
Будем иметь в виду в первую очередь наиболее широко применяемые германий, кремний, арсенид галлия. Реакции при травлении германия записываются так:



Травление кремния проводят в подобных же растворах:



Полупроводники группы  $A^{III}B^V$  могут травиться также в перекиси водорода:



Некоторые соединения этой группы имеют настолько сильную полярность ковалентной связи, что могут растворяться просто в соляной кислоте.

В качестве окислителей используются системы, содержащие металлы с переменной степенью окисления:  $Fe^{3+}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $V(OH)_4^+$ .

К окислителю обычно добавляют какой-либо комплексообразователь для образования ионов, стабильных в данном травителе.

Основные типы травителей, применяемые для травления  $Si$ ,  $Ge$  и  $GaAs$ , даны в табл. 4.1.

Таблица 4.1

## Основные типы травителей для полупроводников.

Состав и условия травления	Объект и действие травителя	Скорость пов. травления, мкм/мин
1	2	3
Серебряный: $WAg$ (Westinghouse): 4 см <sup>3</sup> HF; 2 см <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> ; 4 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O; 200 мг AgNO <sub>3</sub> . Выдержка 30 мин. Время травл. 1–2 мин. Температура комнатная	$Ge$ , селективно травит (111) плоскости, выявляет границы зерен. Откладывающееся серебро может быть вымыто в растворах цианидов	25
Медный: 2 мл HF; 1 мл HNO <sub>3</sub> ; 1 мл Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; (10% раствор) Выдержка 30 мин. Время травления 1–2 мин.	$Ge$ , селективно травит (111) плоскости, может быть использован для $Si$ .	12
CP – 4 (CP – 4A) 15 мл HF; 25 мл HNO <sub>3</sub> ; 15 мл CH <sub>3</sub> COOH; (0,3 мл Br <sub>2</sub> – (CP – 4)) Выдержка 30 мин. Время травления 1 мин. (CP – 4) 3 мин. (CP – 4A). CP – 4 может быть использован при 70°C.	$Ge$ и $Si$ Полируют и травят (111) и (100), выявляют границы зерен, $p-n$ - переходы, двойники. Не стареют.	30–50
Перекисный: 100 мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> с подогревом: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1 мл;	Полирует до матовости; выявляет границы зерен, $p-n$ - переходы; полирует и слабо	8,5

$HF = 1$ мл; $H_2O = 4$ мл (травитель №2); $H_2O_2 = 1$ мл; $H_2O$ – до 50 мл. Выдержка 30 мин, Травить в зависимости от разбавления 2–16 часов.	травит (100) и (111), хорошо травит (100). Лучший травитель для (110), создает фигуры травления с тонкой структурой на (111), (100), (110). При соответствующем разбавлении травит другие ориентации.	
Щелочной: $NaOH(KOH) = 30\%$ ; $H_2O_2 = 70\%$ . Температура 50-100°C. Время травления 1–5 мин.	$Ge, Si$ селективно травит (111), быстро выявляет детали структуры, двойники.	–
Кислотный: $H_2O_2 : H_2SO_4 : H_2O = 1 : 3 : 1$	$GaAs$ – то же	5
Кислотный: $HNO_3 : HF = 3 : 1$	$GaAs$ , – то же	20 мг/см <sup>2</sup> /мин
Перекисно-щелочной: $NaOH(5\%) = 5$ мл; $H_2O_2(30\%) = 1$ мл.	$GaAs$ , травит селективно.	10 – 15
Гипохлорит-натриевый: 10% $NaClO = 1$ мл; $H_2O = 10$ мл. Время травления 40 мин.	$Ge, Si, GaAs$ . Быстро уменьшает толщину пластин.	–

Имеется множество других составов травителей, однако они отличаются, в основном, лишь концентрацией составляющих и некоторыми добавками. Чаще всего для германия и кремния применяются кислотные травители типа СР–4 и СР–4А и перекисные или перекисно-щелочные.

Роль азотной кислоты или перекиси водорода состоит в окислении германия или кремния до оксида. Плавиковая кислота или щелочь служит для растворения оксида. Повышение концентрации плавиковой кислоты в травителе увеличивает скорость травления полированных образцов, при этом увеличение концентрации азотной кислоты слабо ускоряет травление, но усиливает газовыделение (рис. 4.8).

Травление тонких пленок проводят, как правило, в слабых растворах еще и во избежание уменьшения геометрических размеров элементов, когда они сравнимы с толщиной. При травлении в крепких кислотах выделяемые газовые пузырьки, прилипая к поверхности подложки, вызывают искажение размеров структуры.

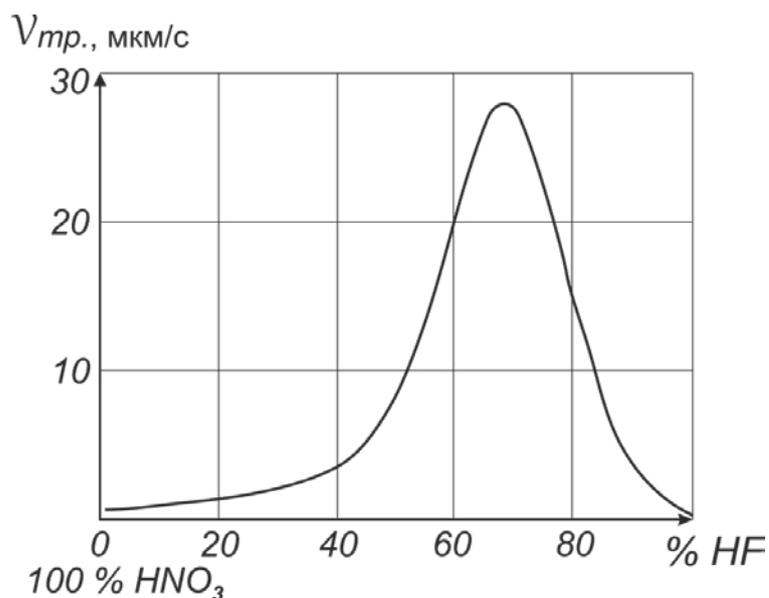


Рис. 4.8. Влияние концентрации компонентов кислотного раствора на скорость травления кремния.

Для устранения газовыделения в травитель рекомендуется вводить специальное вещество, например, натриевую соль ароматической сульфокислоты. Для уменьшения газовыделения предпочтительнее составы травителей, содержащие ионы металлов с переменной валентностью.

Исследования показали, что шлифованная поверхность легче вступает в реакцию, чем полированная. Наилучшие результаты травления получаются при его малой скорости (малых концентрациях плавиковой кислоты).

Соли меди и серебра служат для введения металлических ионов, ускоряющих травление.

Замена плавиковой кислоты на органические соединения (щавелевую, лимонную, винную, уксусную кислоты) дает, в общем, те же результаты. Однако использование слабых кислот все-таки предпочтительно ввиду коррозионности плавиковой кислоты и ее токсичности.

Скорость травления зависит от кристаллографического направления.

В кислотных травителях скорость травления плоскостей убывает в последовательности:  $(110) > (100) > (111)$ ; в щелочных травителях:  $(100) > (110) > (111)$ .

Это явление особенно существенно для соединений типа  $A^{III}B^V$ . У этих соединений явно выражены физико-химические различия между поверхностями  $(111)$ , образованными атомами III группы, и поверхностями  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , образованными атомами V группы. Один и тот же травитель дает различные фигуры травления на различных плоскостях, или же одну поверхность селективно травит, а другую — полирует.

Детальное исследование механизма химического травления показывает, что растворение германия и кремния в травителях (CP-4) представляет

собой электрохимический процесс. Растворяемый материал переходит в раствор на анодных микроучастках поверхности, а на катодных происходит восстановление окислителя. Скорость химической реакции растворения не зависит от свойств полупроводника и лимитируется лишь диффузией ионов и молекул окислителя к микрокатодным участкам. Это обусловлено тем, что окислитель, восстанавливаясь на полупроводнике, захватывает электроны, а образующиеся при этом дырки расходуются на растворение материала. Условия протекания (из-за различных скоростей диффузии растворителя и продуктов реакции) различны для различных неоднородностей поверхности. Неоднородности поверхности служат центрами инициации процесса травления и образования ям травления. Эти неоднородности возникают при механической обработке и деформациях при повышенных температурах. Быстродействующие травители имеют тенденцию сглаживать местные различия в реакционной способности поверхности и приводят к химической полировке:

$$K_{\partial} \ll K \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right) \text{ и } v = K_{\partial} C.$$

Для выявления местных неоднородностей применяют “медленные” травители.

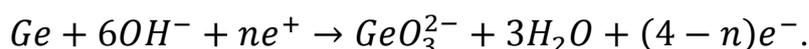
Электролитическое травление. Если через пластину полупроводника и металлический электрод, погруженные в электролит, пропускать электрический ток, то начинается процесс электролиза. Если полупроводник является анодом (“+” источника), то он окисляется, то есть происходит его электролитическое травление. Осаждение из раствора, содержащего ионы соответствующего металла, происходит, когда полупроводник является катодом.

Применяя электролитическое травление, необходимо иметь в виду вторичное взаимодействие растворенных ионов анода и растворителя.

Анодное окисление германия происходит в кислотных и щелочных электролитах. В кислотных продуктом окисления является метагерманиевая кислота:

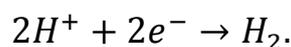


В щелочных – германаты:

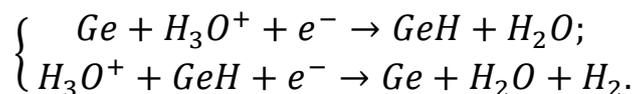


Скорость анодного окисления пропорциональна концентрации дырок на поверхности *Ge*, поэтому освещение, нагрев и другие способы повышения концентрации дырок ускоряют процесс.

На катоде в кислой среде происходит выделение водорода:



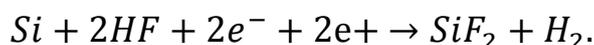
Если катод выполнен тоже из германия, то материал участвует в этой реакции. Являясь самым медленным, этот процесс лимитирует скорость всей реакции:



Особое значение в последние годы приобрела электрохимическая обработка кремния.

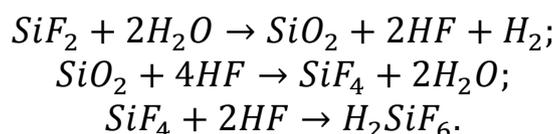
В растворах, содержащих плавиковую кислоту, на поверхности кремния протекают многоступенчатые химические реакции. Для обеспечения непрерывности процесса травления продукты этих реакций должны быть растворимыми, в противном случае образуется пассивирующая пленка.

В настоящее время предполагают, что на начальных стадиях травления кремния образуются бифториды. Эти реакции протекают с участием положительных носителей заряда – дырок:



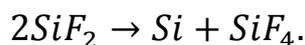
В кремнии, легированном акцепторными примесями (бором, алюминием), концентрации дырок достаточно для протекания этой анодной реакции. Если же мы имеем дело с кремнием, легированным донорными примесями (мышьяком, фосфором), то для увеличения концентрации неосновных носителей (дырок) обрабатываемую поверхность приходится или нагревать, или облучать квантами света, или прикладывать электрическое поле, достаточное для преодоления потенциального барьера.

Затем следует стадия химического окисления бифторида кремния до его двуокиси и её растворения в плавиковой кислоте:



Фторкремниевая кислота хорошо растворима в воде и легко удаляется с поверхности. Так происходит электрополировка поверхности.

Опыт показал, что при определенной концентрации плавиковой кислоты в растворе (10 – 50 %) и плотности тока (5 – 300 мА/см<sup>2</sup>) на поверхности кремния могут быть созданы условия для получения слоев пористого кремния. При этом, вероятно, протекает реакция диспропорционирования, в результате которой кремний после первой стадии травления вновь восстанавливается из бифторида:



Тетрафторид растворяется, подобно указанному выше:



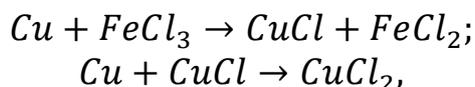
Таким образом могут быть выращены толстые (до 200 мкм) слои пористого кремния, обладающего целым рядом полезных для микроэлектроники свойств. Например, слои пористого кремния позволяют решить проблему формирования диэлектрических пленок (в результате его последующего окисления). Кроме того, по поверхности пор облегчается диффузия примесей, и можно осуществлять глубокое легирование слоев. Пористый кремний благодаря развитой поверхности способен удерживать на себе нежелательные примеси металлов. Они диффундируют в слой пористого кремния при высокотемпературном отжиге. Затем пористый кремний окисляют и вместе с примесями стравливают. Этим достигается эффективное геттерирование.

#### 4.4.2. Металлы

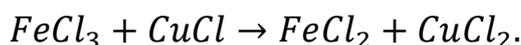
Помимо травления полупроводников, серьезную проблему в микроэлектронике представляют также оптимальные методы травления металлов: меди, алюминия, золота, никеля и проч.

Травление меди осуществляется при помощи составов, содержащих сильные кислоты, бихроматы, персульфаты и т.д. Азотная кислота является очень активным травителем для меди, однако из-за бурного протекания реакции в раствор приходится добавлять ингибиторы, например,  $KNO_2$ .

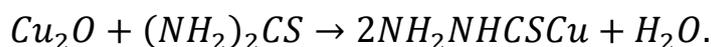
Широко применяются травители на основе хлорида железа:



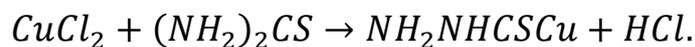
однако раствор при этом истощается:



На поверхности меди образуется пленка  $Cu_2O$ , для предотвращения ее образования при травлении вводятся пассивирующие компоненты, например, тиомочевина:

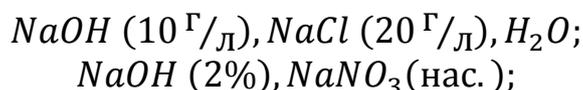


То же в растворе  $FeCl_3$ :



Травители, содержащие различные соединения хрома ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_2SO_4 + Cr_2O_3$ ), менее активны, они действуют при высоких температурах.

Травление алюминия может проводиться и в кислых, и в щелочных растворах. Широко применяются 10–20 % растворы  $NaOH$  или  $KOH$  с присадками различных солей для обеспечения равномерности травления. Типичные составы здесь:



$Na_2CO_3$  (20 г/л),  $Na_3PO_4$  (20 г/л), акрилсульфат.

Для кислотного травления можно использовать серную, фосфорную, плавиковую кислоты. Азотная кислота алюминий не растворяет, а пассивирует его. Интенсивно с алюминием реагирует смесь  $Cr_2O_3$  (65 г),  $H_2SO_4$  (350 г),  $H_2O$  (1 л) при 60 – 70°C. Травят алюминий также в реагентах типа СР-4А и на основе  $FeCl_3$ .

Для травления серебра применяются кислоты, цианиды и тиосульфат натрия  $S_2O_3 \cdot 5H_2O$ .

Применимы также растворы на основе бромной, йодной и хлорной воды:  $KBr$  (20 г),  $Br_2$  (15 мл),  $H_2O$  (200 мл) или  $KI$  (100 г),  $I_2$  (400 г),  $H_2O$  (400 мл).

Подобные же травители воздействуют также на золото, которое устойчиво к сильным кислотам и только при повышенных температурах реагирует с ними. Золото растворяется в царской водке ( $HNO_3:HCl = 1:3$ ).

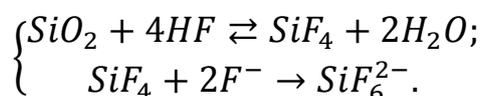
При этом образуется комплекс, и раствор превращается в коллоидную систему. Золото из раствора легко регенерируется.

Никель травится в кислотных составах на основе азотной и серной кислот с добавками солей натрия, а также в растворе, содержащем едкий натр, аргилалкилсульфонат натрия и полиамин. Этот травитель образует с двухзарядным ионом никеля комплекс, растворимый в воде, на медь он не действует, потому используется для селективного травления никеля.

### 4.4.3. Диэлектрики

Целый ряд операций в микроэлектронике требует удаления части диэлектрического покрытия в виде двуокиси или нитрида кремния.

Для травления двуокиси кремния используют плавиковую кислоту, иногда с добавками фтористого аммония. В отдельных случаях ограничиваются только фтористым аммонием. Травление  $SiO_2$  с помощью плавиковой кислоты проходит согласно реакции:



Так как плавиковая кислота сравнительно слабо диссоциирует (константа диссоциации около  $8 \cdot 10^{-4}$ ), то комплексообразование происходит не полностью. Для более полного протекания процесса в раствор добавляют фториды алюминия или натрия. В результате скорость травления увеличивается, а геометрические размеры микроструктуры не искажаются, как в случае чистой плавиковой кислоты. Один из обычно применяемых растворов имеет следующий состав:  $NH_4F$  (20 г),  $HF$  (5 мл),  $H_2O$  (30 мл).

Нитрид кремния травится в кипящей фосфорной кислоте при 180 °С со скоростью 10 мкм/мин, в плавиковой – 100 мкм/мин.

Новые процессы в микроэлектронике, усложнение схем и повышение плотности размещения элементов предъявляют все более жесткие требования к травителю, к скорости травления, к селективности действия, к снижению подтравливания, к устранению проникновения травителя под защитную пленку и т.д. Поэтому травитель и режим обработки выбираются конкретно для каждого случая с учетом соответствующих требований к процессу.

## V. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

На различных этапах технологического процесса особенности сложившегося производства и требования к параметрам изделий вызывают необходимость нанесения чисто химическими методами металлических покрытий на подложки, кристаллы, детали корпусов или арматуры.

Нанесение металлической пленки происходит в растворе электролита, содержащего ионы осаждаемого металла, посредством катодной реакции восстановления:  $Me^{n+} + ne^{-} \rightarrow Me^0$ .

Реакция восстановления протекает либо с участием катализатора (им может служить и покрываемая поверхность), либо при помощи внешнего источника электронов. Первый способ называется химическим, второй – электрохимическим.

Из электролита могут быть осаждены не только металлы, но и некоторые окислы металлов. На этом же принципе основаны методы получения конверсионных покрытий.

Приведем некоторые из известных применений химических покрытий:

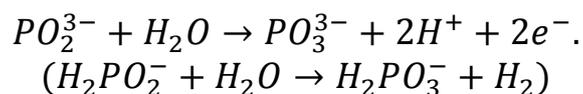
- создание выпрямляющих или невыпрямляющих контактов с полупроводниковыми материалами;
- создание электродных выводов токоведущих дорожек и покрытий;
- нанесение многослойных покрытий для балочных и шариковых выводов;
- защита поверхностей деталей от коррозии;
- создание покрытий, экранирующих схему от электромагнитных наводок;
- изготовление шаблонов в фотолитографии;
- создание диэлектрических изолирующих и защитных слоев.

### 5.1. Химическая металлизация

Химическим способом может быть осажден довольно ограниченный ряд металлов: никель, медь, олово, золото, палладий, серебро.

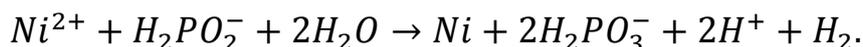
Осаждение представляет собой катодный процесс. Никель осаждается из хлорида в щелочной среде:  $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni^0$ .

Анодный процесс происходит в объеме раствора, восстановителем служит гипофосфит-ион:



Восстановитель должен обладать положительным стандартным потенциалом окисления и сохранять свои свойства при различных значениях рН.

Общее уравнение окислительно-восстановительной реакции:



В этой реакции необходимо исключить спонтанное восстановление металла в объеме раствора, поэтому подложка и формируемая пленка должны оказывать каталитическое действие на процесс восстановления и ограничивать зону реакции поверхностью подложки.

Если сам осаждаемый металл является катализатором, имеет место автокатализ. Таким действием обладают никель, кобальт, медь, палладий, платина и другие металлы. Однако автокатализ недостаточно эффективен и универсален, поэтому на практике прибегают к активации каталитических свойств поверхности. Это достигается двумя путями:

- соответствующей химической обработкой поверхности;
- введением катализатора в состав материала подложки.

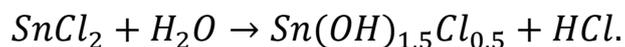
Активация поверхности может проводиться либо в одну, либо в две стадии.

Двухстадийный процесс включает в себя:

- обработку в сенсibiliзирующем растворе,
- обработку в активирующем растворе.

Перед сенсibiliзацией подложка должна быть обезжирена и высушена. Микропоры при этом освобождаются от адсорбата и влаги и в дальнейшем заполняются сенсibiliзатором, например, такого состава:  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  (20 г/л),  $HCl_{конц.}$  (10 мл/л),  $SnCl_4$  (5 мл/л).

В этом растворе образец выдерживают 3 мин, после чего проводят гидролиз в течение того же времени:



Один из продуктов гидролиза прочно связывается с поверхностью, и эти участки поверхности становятся в дальнейшем центрами каталитического восстановления при активации.

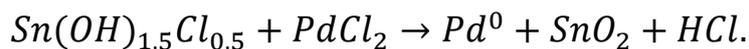
Размеры этих активных участков около 10 нм. Указанная основная соль олова, будучи фоточувствительной, на свету может перейти в неактивный диоксид олова, поэтому сенсibiliзацию проводят при желтом свете.

Полимерные материалы сенсibiliзируют раствором гидразингидрата ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ), который является сильным восстановителем.

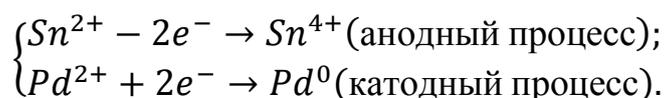
Вторая стадия, активация, состоит в обработке в растворе (2 мин), содержащем  $PdCl_2 - 0,5$  г/л;  $HCl$  (конц.) – 3 мл/л.

Соляная кислота необходима для повышения растворимости хлорида палладия за счет образования тетрахлорид-иона  $[PdCl_4]^{2-}$ .

Хлорид палладия вступает в реакцию на центрах сенсibiliзации, давая металлический палладий:



Эта реакция может быть записана как реакция в полуячейках:



Осажденный металл образует островки с размерами 0,1 – 0,2 мкм, которые служат в дальнейшем центрами катализа процесса осаждения покрытия требуемого металла (никеля, серебра, олова и др.). Активация поверхности заканчивается ее промывкой (для удаления коррозионного электролита) и инфракрасной сушкой.

Наиболее устойчиво протекает осаждение никеля. Процесс управляем и стабилен. Рассмотрим его несколько подробнее.

Исходный раствор содержит следующие компоненты:

1. Источник ионов металла – соль никеля.
2. Восстановитель – гипофосфит натрия (может быть применен аминоборан –  $NH_3BH_3$ ).
3. Комплексообразователь – уксуснокислый натрий.
4. Соли органических кислот в качестве буфера, для поддержания постоянной величины водородного показателя рН.
5. Стабилизатор и смачиватель – поверхностно-активное вещество.

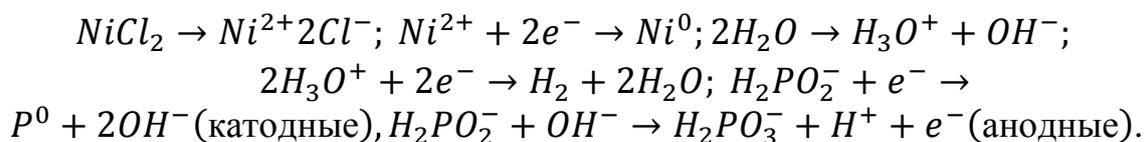
Поверхность подготавливается в ходе двухстадийного процесса:

– сенсibiliзация в хлориде олова с последующей отмывкой (1 мин, 26 °С),

– активация в хлориде палладия (рН = 2; 0,5 мин; 26 °С);

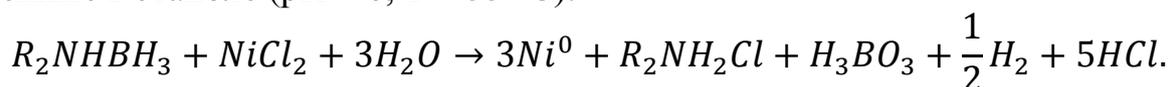
– пропитка поверхности кислой солью натрия  $NaH_2PO_2$ .

Затем подложки помещаются в исходный раствор с хлоридом никеля (рН = 8; 1 мин; 80 °С). На центрах катализа протекают следующие реакции:



Никелирование завершается промывкой и термообработкой при 200 °С в течение двух часов.

Серьезным недостатком этого типа процессов является, помимо склонности к саморазложению, осаждение фосфора на поверхность вместе с металлом (до 10 %). Ввиду того, что для германия и кремния он служит донором, применение гипофосфитных растворов часто исключается. Тогда применяют аминокбораны  $R_2NHBH_3$  (R – органический радикал), растворенные в этаноле (рН = 6, T = 53 °С):



Слабая борная кислота легко вымывается и не легирует полупроводник.

Если же и следовые количества бора недопустимы, тогда металлизуют нехимическими методами.

#### Одностадийный процесс.

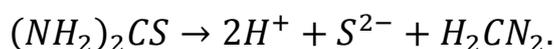
Процесс подготовки поверхности к металлизации может проходить и в одну стадию, которая называется сенсактивацией. Обработка подложек проводится в растворе, содержащем одновременно сенсбилизатор и активатор:  $SnCl_2$  – 50 г/л;  $PdCl_2$  – 1 г/л;  $HCl$ (конц.) – 300 мл/л;  $KCl$  – 1 г/л.

Раствор склонен к саморазложению, поэтому в него вводят хлорид калия в качестве комплексообразователя с палладием  $K_2[PdCl_4]$  для сохранения иона палладия. Раствор сохраняет свою активность лишь в течение одного часа. Поверхность обрабатывается 10 мин, затем также промывается и сушится.

Несмотря на трудоемкость и нестабильность, сенсактивация в ряде случаев необходима. Например, двухстадийная металлизация по медному подслою приводит к выпадению рыхлого осадка палладия, поэтому поверхность приходится сенсактивировать.

Существует еще ряд методов активации поверхности перед металлизацией.

Автоактивация состоит в обработке поверхности тиомочевинной:



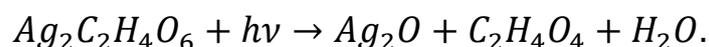
Ионы серы адсорбируются на поверхности, давая центры катализа, на которых сначала образуется гидроокись металла, а после уже на ней происходит осаждение чистого металла. Раствор также склонен к саморазложению и переходу в коллоидное состояние.

Более прогрессивным является метод введения сенсактиватора непосредственно в подложку или в покровный лак. В полимеры хорошо вводится ацетат палладия, в лаки – окись меди, карбонил никеля.

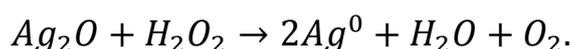
Фотоактивация основана на прохождении поверхностной фотохимической реакции, приводящей либо к появлению каталитических центров,

либо к их разрушению. Соответственно различают процессы фотоактивации и фотодеактивации.

Соли органических кислот при облучении квантами света в синем и ультрафиолетовом участках спектра диссоциируют:

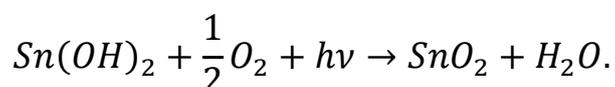


После обработки в перекиси водорода образуются островки чистого металла – центры катализа:



Затем засвеченные участки проявляются в обычном гидрохиноновом фотопроявителе.

Фотодеактивация осуществляется путем облучения поверхности, предварительно сенсibilизированной солями олова:



Катализатор (палладий) в дальнейшем осаждается только на гидроксиде, то есть на необлученных участках.

Эти методы конкурируют с фотолитографическими (см. главу VIII) и имеют ряд преимуществ перед последними ввиду отсутствия фоторезиста и присущих ему оптических погрешностей.

Описанные методы предпочтительны, если требования к разрешающей способности не очень высоки: получаемые размеры элементов до 50 мкм.

Химическим методам металлизации, однако, свойственны некоторые принципиальные недостатки:

- удержание агрессивных растворов в трещинах, микропорах, что приводит к скрытой коррозии структур;
- выделение газов (водорода при никелировании и меднении), которые нарушают сплошность осаждаемого слоя;
- нестабильность, истощаемость применяемых растворов.

Недостатки эти в ряде случаев искупаются преимуществами химической металлизации:

- возможностью равномерного плотного покрытия поверхностей и полостей практически любой формы;
- возможностью осаждения на диэлектрические и полимерные материалы.

## 5.2. Электрохимическая металлизация

Электрохимическая металлизация осуществляется в ходе окислительно-восстановительных реакций под действием электрического поля. Процессы окисления и восстановления при этом пространственно разделены. Покрываемая подложка расположена на катоде, а окисление совершается

на аноде электролизера. Масса выделяемого металла пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

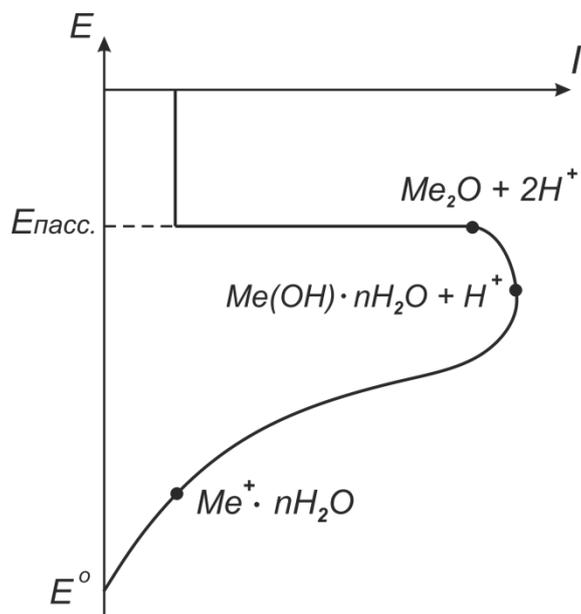


Рис. 5.1. Поляризационная кривая электрохимического процесса.

На рис. 5.1 представлена поляризационная кривая электрохимического процесса. На ней показаны характерные точки, связанные со специфической протекающих реакций.

Особого внимания заслуживают нежелательные процессы поляризации на электродах. Концентрационная поляризация выражается в частичной или полной изоляции электрода выделяемыми газами (образование “шубы”), что приводит к прекращению осаждения. Химическая поляризация заключается в ограничении скорости протекания отдельных стадий процесса в приэлектродных слоях из-за недостаточной диффузии в объем электролита продуктов реакции.

С этими явлениями борются, вводя в раствор комплексообразователи, продувая раствор соответствующими газами, предусматривая покачивание штанги с подложками, применяя апериодические токи.

К рабочим электролитам предъявляется особый комплекс требований:

- высокая электро- и теплопроводность;
- отсутствие газообразных продуктов реакции;
- невыпадение в осадок при взаимодействии с другими компонентами;
- стабильность состава и свойств во времени, устойчивость к освещению, нагреву, воздействию атмосферы;
- растворимость в кислотах, щелочах, воде;
- отсутствие примесей из реактивов, растворителей, посуды.

Для примера рассмотрим распространенный процесс никелирования.

В качестве анода используется никель, на аноде происходит реакция:  $Ni^0 - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}$ . Катодная реакция:  $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ . Никель дает при электролизе плотное сплошное покрытие только по подслою другого металла (лучше всего – меди).

Типичный электролит содержит:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 300 г/л;

$NaCl$  – 20 г/л;

$H_3BO_3$  – 30 г/л;

глицерин – 70 г/л.

Концентрация ионов никеля в растворе поддерживается постоянной. Хлористый натрий вводят для повышения проводимости, борную кислоту – в качестве буфера, поддерживающего постоянный рН, глицерин – для равномерности осаждения. В этих условиях получается прочное матовое покрытие. При необходимости получить блестящие слои добавляют муравьиную кислоту, формальдегид или ионы кобальта, кадмия.

Процесс проводится при 20 °С при токе 1 А/дм<sup>2</sup>, рН = 4.

Если рН меньше 4, увеличивается выделение водорода; если рН более 6, образуется черная гидроокись никеля.

Электрохимически может быть осажден практически любой металл или сплав на предварительно подготовленную подложку. Главным преимуществом этого метода является его универсальность. Кроме того, могут быть получены плотные, хорошо сцепленные с поверхностью слои любой разумной толщины. К технологическим достоинствам относятся стабильность растворов, высокая скорость осаждения, управляемость процесса.

Однако, как и для химического осаждения, сохраняется опасность скрытой коррозии из-за агрессивности сред. Помимо этого, возможно покрытие только проводящих подложек.

### 5.3 Конверсионные покрытия

Конверсионные (согласованные) покрытия получают при химическом или электрохимическом окислении, хроматировании, фосфатировании металлического слоя. Так как покрытие образуется в приповерхностном слое, оно является продолжением структуры обрабатываемого слоя и прочно с ним связано. Это дает возможность выполнять защитные, декоративные, изолирующие слои на металлах с существенно уменьшенной толщиной.

Наибольшее распространение получили оксидные слои, образуемые на вентильных металлах (алюминии, тантале, ниобии) посредством определенной электрохимической обработки – так называемого анодирования.

Анодом служит покрываемый металл, катодом – инертный электрод. Оба электрода помещаются в ванну, содержащую 20 % раствор серной кислоты и равное количество этиленгликоля для снижения рыхлости и пористости слоя. Анодирование проводится в два этапа: на первом – в течение 10 мин поддерживается постоянная плотность тока ( $3 \text{ А/дм}^2$ ) за счет увеличения прикладываемого напряжения, на втором – достигнутая величина напряжения (около 200 В) поддерживается за счет соответствующего снижения плотности тока.

На первом этапе скорость роста оксида алюминия возрастает, увеличение напряжения ограничено появлением искр на аноде. Плотность тока не должна быть очень высокой, в противном случае возникает локальный перегрев, приводящий к дефектам пленки.

На аноде идет одновременный процесс растворения и окисления металла. Температура ванны должна поддерживаться не выше  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , с тем чтобы скорость растворения была много ниже скорости окисления. Температурный коэффициент скорости реакции растворения (коэффициент Вант-Гоффа  $\gamma_{10^\circ}$ ) равен примерно 2.

При необходимости получения толстых слоев (до 100 мкм и более) электролит охлаждают до  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Совмещение процессов наращивания оксида и растворения слоя приводит к появлению локальных неоднородностей, что выражается в образовании пористой, сильно развитой поверхности. Площадь развитой поверхности может превышать больше чем на порядок площадь, ограниченную геометрическими размерами анодируемого участка.

Большая реальная площадь при относительно малой толщине диэлектрического слоя оказалась чрезвычайно полезной для разработки конденсаторов с высокой удельной емкостью, так называемых электролитических конденсаторов.

Помимо серной кислоты, при анодировании применяют: щавелевую кислоту, которая дает декоративное золотистое покрытие; хромовую кислоту, она дает износостойкие слои; добавление в раствор черного анилинового красителя позволяет получать черную шероховатую поверхность.

## 5.4. Коррозия многослойных покрытий

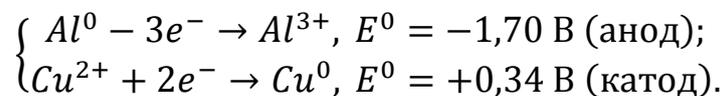
Как уже отмечалось, главным недостатком химического и электрохимического осаждения слоев является невозможность полного удаления более или менее агрессивного электролита. Его остатки в микропорах и в микрополостях приводят в дальнейшем к коррозии покрытия или подложки. Причем коррозия имеет скрытый характер: ее последствия проявляются только на стадии эксплуатации изделия порой самым катастрофическим образом. Установить причину отказа становится чрезвычайно трудным делом, а устранить – совершенно невозможным.

Природа влияния остатков электролита ясна: металл покрытия в условиях окружающей влажности взаимодействует с кислотой или солью, приводя к образованию рыхлых непроводящих солей или окислов основного металла и вследствие нарушения структуры покрытия – к деградации его параметров.

Влияние коррозии в микроэлектронике усугубляется размерным фактором: толщины пленок составляют доли микрометра (до единиц нм), поэтому даже ничтожные количества электролита выводят из строя участок пленки сразу на всю ее толщину. Немаловажным фактором коррозионности является и механическая напряженность слоев, осажденных на подложку иной природы.

Менее нагляден, но столь же опасен процесс электрохимической коррозии. В присутствии электролита и даже просто влаги может происходить электрохимическое взаимодействие контактирующих покрытий и материалов. На границе раздела образуются гальванические пары, если контактирующие металлы отстоят в ряду напряжений далеко друг от друга. Тогда более активный металл отдает свои электроны и окисляется (анодный процесс), а менее активный – восстанавливается, принимая электроны (катодный процесс). Возникают микротоки, и контакт постепенно разрушается.

При составлении структур всегда необходимо учитывать гальваническую совместимость покрытий. Например, явно неблагоприятной является пара алюминий–медь:



Разность потенциалов этой гальванической пары  $\Delta E = 2,04 \text{ В}$ .

При наличии жидкой среды алюминий будет интенсивно корродировать. Еще более интенсивно алюминий разрушается в контакте с золотом:  $\Delta E = 3,2 \text{ В}$ .

Необходимо также обращать внимание на гальваническую совместимость покрытия с припоем, с подложкой (германий, например, по своему стандартному электродному потенциалу близок к меди:  $E = +0,25 \text{ В}$ ).

Подобные же явления могут иметь место, если покрытие включает в себя области различного состава. Гальванические пары возникают также, если по соседству расположены разнонапряженные области, участки растяжения играют роль анода, участка сжатия – роль катода.

## 5.5. Трафаретная печать пленок

Трафаретная печать (шелкография) – технология изготовления печатных электронных устройств путем продавливания функциональной пасты через соответствующий трафарет (рис. 5.2). Эта технология может использоваться для нанесения заданного количества паяльной пасты на контакт-

ные площадки печатных плат с высокой точностью и контролируемой повторяемостью.

Сегодня такая технология печати дает возможность получать рисунки и профили на любых подложках, от достаточно большой толщины до тонких полимерных листов шириной несколько метров и длиной в несколько километров. Современное оборудование позволяет наносить на поверхность плоской подложки специальные пасты (токопроводящие, полупроводниковые, резистивные, изолирующие, пассивирующие и т.д.) и таким образом формировать на ней активные и пассивные элементы, а также соединения между элементами в соответствии с электрической схемой.

В качестве паст могут использоваться органические и неорганические материалы или их смеси.

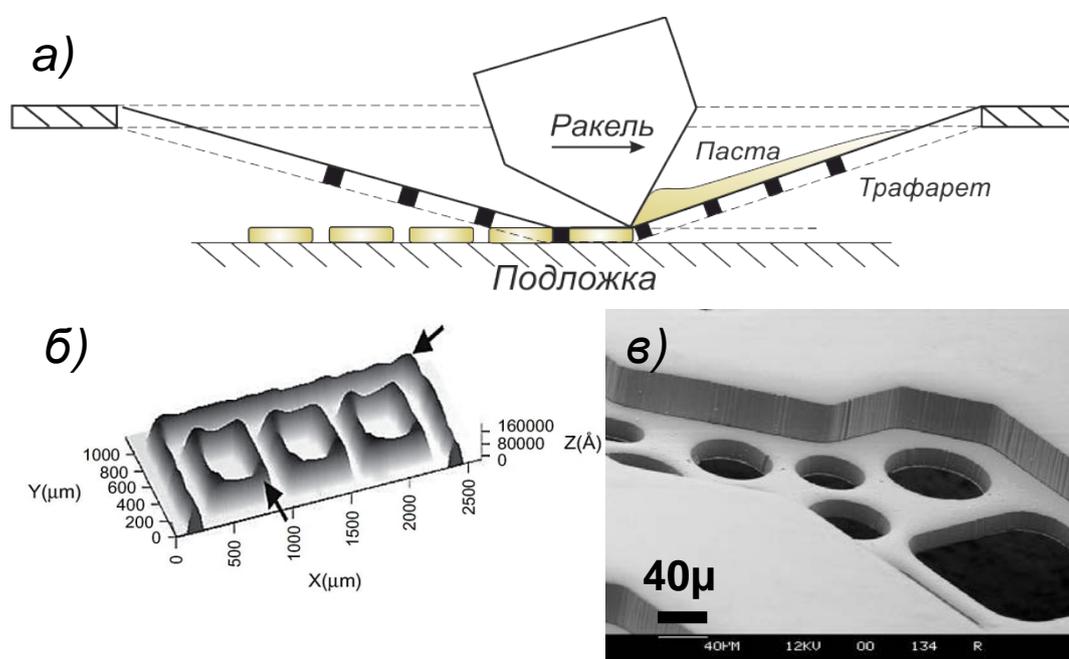


Рис. 5.2. Схема процесса трафаретной печати (а); профиль, полученный с помощью трафаретной печати (б); микрофотография многоуровневого трафарета (в).

При нанесении паяльной пасты трафаретным методом используются специальные установки, которые делятся на: лабораторные ручные рамы, полуавтоматические или автоматические принтеры. В ручных или полуавтоматических установках паста вручную размещается на трафарете и затем продавливается сквозь него на контактные площадки платы с помощью ракеля. Автоматические устройства трафаретной печати обеспечивают максимально высокое качество процесса нанесения материалов через тра-

фарет и существенно уменьшают влияние человеческого фактора. Перво-степенное значение здесь имеет прецизионная система позиционирования трафарета относительно платы. Система регулирует скорость перемещения и плавность хода ракеля, его давление на трафарет, дозирование подачи пасты, а также контроль высоты валика пасты. Важную роль играют системы хранения и подготовки пасты, очистки трафарета от остатков пасты, поддержания температуры внутри автомата трафаретной печати, высокоскоростной контроль качества и др.

Для нанесения паяльной пасты могут использоваться ракели различной конструкции из различных материалов, в том числе стальные, пластмассовые или на основе каучуков (полиуретановые). Износостойкость и твердость ракеля сильно влияют на качество нанесения припойной пасты. Чем тверже материал ракеля, тем удобнее проводить печать пасты для более мелких компонентов, так как, прижимаясь под давлением к трафарету, такой ракель меньше “вычерпывает” пасту из отверстий, куда она уже была помещена. Угол наклона ракеля специально подбирается и может лежать в пределах от  $45^\circ$  до  $80^\circ$ . Большой угол позволяет легче катить пасту по трафарету, а малый угол обеспечивает большее давление на пасту. Увеличение давления может также вызвать утечку паяльной пасты под трафарет, что может привести к образованию перемычек между контактами. Уменьшение давления или его недостаточность служит причиной выполнения неполной печати и недостаточного нанесения пасты на контактные площадки.

Скорость перемещения ракеля определяется экспериментальным путем и зависит от минимального шага компонентов и типа паяльной пасты. Увеличение скорости может привести к неравномерному заполнению отверстий, особенно расположенных перпендикулярно к направлению печати. Иногда для уменьшения времени цикла печати или трафаретной печати для компонентов с мелким шагом применяется способ бесконтактной печати с использованием прогиба трафарета, как показано на рис. 5.2,а. Кроме того, во многих моделях принтеров применяется прогиб трафарета, что облегчает выталкивание пасты из отверстий трафарета.

Поскольку для различных компонентов требуется различное количество паяльной пасты на контактных площадках платы, существует проблема подбора правильной толщины трафарета. Наибольшее распространение получили сеточные и цельнометаллические трафареты. Сеточные представляют собой натянутые на рамки мелкоячеистые полимерные или ме-

таллические сетки. Металлические трафареты используются для больших заготовок плат при массовом выпуске. Важные параметры металлического трафарета – точность изготовления отверстий и гладкость их стенок. Для создания такого трафарета применяют три способа: химическое травление, лазерное фрезерование и метод гальванического осаждения (аддитивный способ). Для нанесения различного объема пасты на контактные площадки иногда используют трафареты сложной конфигурации, представляющие из себя многоуровневые трафареты с разной высотой (рис. 5.2,в). Иногда стенки отверстий делают коническими для облегчения нанесения пасты. При работе с трафаретами двойной толщины паста наносится только каучуковыми ракелями, кромка которых повторяет рельеф трафарета при нанесении.

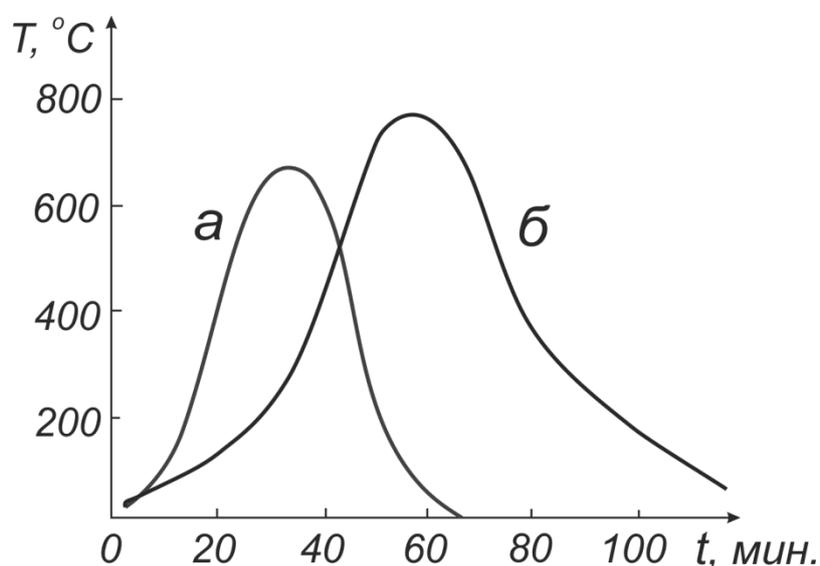


Рис. 5.3. Режимы термообработки печатных пленок:  
а) для проводников; б) для резисторов и конденсаторов.

Процесс печати завершается термообработкой полученной микросхемы, типичные режимы термообработки представлены на рис. 5.3.

Основные виды дефектов при трафаретной печати:

- заливка контактных площадок, которая может быть вызвана появлением зазора между печатной платой и трафаретом;
- неправильное совмещение отверстий трафарета и контактных площадок платы;
- смазывание рисунка на стадии отрыва трафарета;
- неравномерность толщины нанесенной пасты; слишком тонкий слой может быть недостаточным для пайки компонента, а слишком толстый – привести к замыканию контактных площадок платы;

– уменьшение количества пасты на контактных площадках; такой дефект может вызываться чрезмерной силой прижатия ракеля к поверхности трафарета или слишком мягкой кромкой ракеля, что приводит к “вычерпыванию” пасты из отверстий трафарета.

## 5.6. Диффузия в многослойных покрытиях

При конструировании многослойных структур необходимо считаться и с возможностью взаимного проникновения атомов контактирующих покрытий, с диффузией в твердой фазе. При этом следует, прежде всего, учитывать взаимную растворимость веществ, то есть исследовать их диаграммы состояния, имея в виду возможность образования эвтектик при температурах эксплуатации, испытаний или термообработки.

Кроме того, многие вещества растворяются в ощутимых количествах и при низких температурах. Скорость диффузии в твердой фазе зависит от температуры:

$$D_T = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right),$$

где  $D_T$  и  $D_0$  – текущий и начальный коэффициенты диффузии, соответственно.

Энергия активации диффузии ( $\Delta E_d$ ) многих технически важных металлов в кремний заключена в интервале от 3 до 5 эВ. Это приводит на глубине уже 0,5 мкм к концентрациям примеси порядка  $10^{15}$  1/см<sup>3</sup> (медь) или  $10^{19}$  1/см<sup>3</sup> (алюминий).

Взаимная диффузия металлических покрытий еще значительно, поэтому даже при комнатной температуре по истечении достаточного времени могут образовываться структуры внедрения или замещения (медь-никель, индий-серебро). Повышенную взаимную диффузию проявляют алюминий и никель, серебро и олово.

В переходной области могут образовываться фазы или соединения со свойствами, отличными от свойств контактирующих пленок. Известно, например, что сплав палладий-серебро имеет электропроводность на несколько порядков ниже, чем исходные металлы.

Процессы диффузии резко активизируются в областях, прилегающих к местам пайки или сварки, что в отдельных случаях приводит к образованию интерметаллических соединений, имеющих запрещенную энергетическую зону.

Особую опасность в связи с неожиданностью проявления имеет диффузия атомов и целых кластеров по поверхности подложки или пленки. Серебро имеет склонность к образованию островков материала, диффундирующих по дислокациям и дефектам поверхности, поэтому легко происходит закорачивание элементов структуры при рабочих температурах.

Необходимо отметить возможность протекания твердофазных реакций с выделением газов, разрыхляющих или разрывающих пленку.

Специфический для микроэлектронных устройств вид диффузии представляет собой электродиффузия. В ее появлении основную роль играет размерный фактор: малые толщины пленки дают чрезвычайно малые сечения для прохождения тока. Сечение пленки толщиной 100 нм и шириной 100 мкм равно  $10^{-7}$  см<sup>2</sup>, пропускание тока 10 мА приводит к плотностям тока  $10^5$  А/см<sup>2</sup>. Структуры на пределе разрешающей способности фотолитографии дают плотности до  $10^7$  А/см<sup>2</sup>.

Проблема в том, что объемные структуры уже при  $10^4$  А/см<sup>2</sup> начинают плавиться из-за выделения джоулева тепла. Однако тонкие пленки имеют эффективный теплоотвод по всей поверхности, поэтому перегрев до 200 °С не нарушает работы правильно сконструированных и изготовленных схем.

В этих условиях на первый план выдвигаются явления электропереноса, приводящие к локальным перераспределениям массы. Электроперенос имеет две компоненты: перенос ионов под действием поля и поток атомов, вызванный столкновением ускоренных электронов с атомами (“электронный ветер”). Электроперенос часто имеет результатом образование в пленках (особенно в алюминиевых) пустот, еще более увеличивающих плотность тока.

Диффузия под действием тока протекает не столько в объеме, сколько по дислокациям и дефектам поверхности. Поскольку дефекты распределены хаотично, электродиффузия зависит от соотношения геометрических размеров пленки: с увеличением длины токоведущей дорожки вероятность появления дефектов возрастает, а с увеличением относительной ширины дефекты более полно шунтируются “здоровыми” участками. Первое приводит к увеличению, второе – к уменьшению отказов аппаратуры из-за электродиффузии.

## VI. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ

### 6.1. Основы метода

Ионная имплантация – метод введения атомов (ионов) примесей в приповерхностный слой пластины или эпитаксиальной пленки путем бомбардировки поверхности пучком ионов высоких энергий (10–2000 кэВ).

Метод широко используется в технологии полупроводниковых элементов интегральных схем. Он позволяет создавать в приповерхностном слое основного материала области, содержащие донорные или акцепторные примеси, с целью формирования *p-n* - переходов и гетеропереходов, а также низкоомных контактов и изолирующих слоев.

Основными блоками установки ионной имплантации являются источник ионов, ионный ускоритель, магнитный сепаратор, система скани-

рования пучком ионов и камера, в которой находится обрабатываемая пластина (рис. 6.1).

Ионы имплантируемого материала разгоняются в электростатическом ускорителе до энергий 10– 2000 кэВ и бомбардируют поверхность пластины. Проникновение ионов в глубину образца зависит от их энергии и составляет от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Ионы с энергией 1 – 10 кэВ не вызывают изменений в структуре образца, тогда как потоки ионов более высокой энергии могут вызывать более или менее значительные нарушения структуры. Часть ионов насквозь пронизывает обрабатываемый образец – этот процесс называется каналированием.

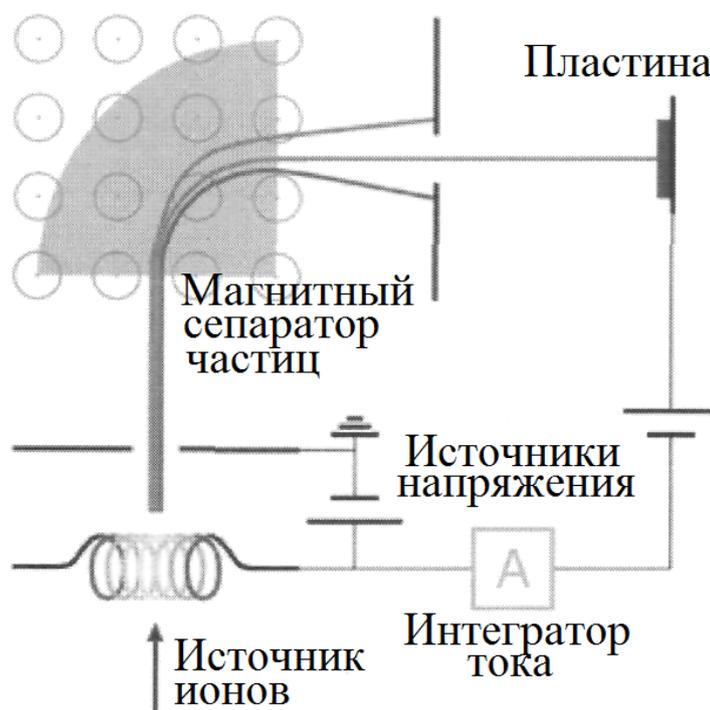


Рис. 6.1. Общая схема установки ионной имплантации.

Технология ионного имплантирования позволяет внедрять в вещество пластины заданное количество атомов (ионов) практически любого химического элемента на заданную глубину (см. рис. 6.2). Это позволяет синтезировать твердые растворы металлов и неметаллов, которые в расплавленном состоянии не смешиваются, или легировать одно вещество другим в пропорциях, которых невозможно достичь даже при использовании высоких температур. Появляется возможность создавать композиционные системы с уникальными структурами и свойствами.

Введение имплантата в основную решетку материала возможно словно бы “вопреки” законам термодинамики, определяющим равновесные процессы в веществе, например, диффузионное распределение частиц и растворимость одного вещества в другом.

Ионная имплантация приводит к значительному изменению свойств поверхности по глубине:

- слой с измененным химическим составом до 1 – 9 мкм;
- слой с измененной дислокационной структурой до 100 мкм.

Сталкиваясь с электронами и ядрами мишени, ионы легирующего вещества на некоторой глубине теряют энергию и останавливаются. Если известны тип и энергия ионов и свойства обрабатываемого материала, то глубина проникновения (или длина пробега) может быть вычислена. Для пучков с типичными энергиями от 10 до 500 кэВ величина пробега достигает 1 мкм. Вследствие влияния большого числа факторов график распределения внедренного вещества под поверхностью близок по форме к гауссовской кривой, см. рис. 6.3.

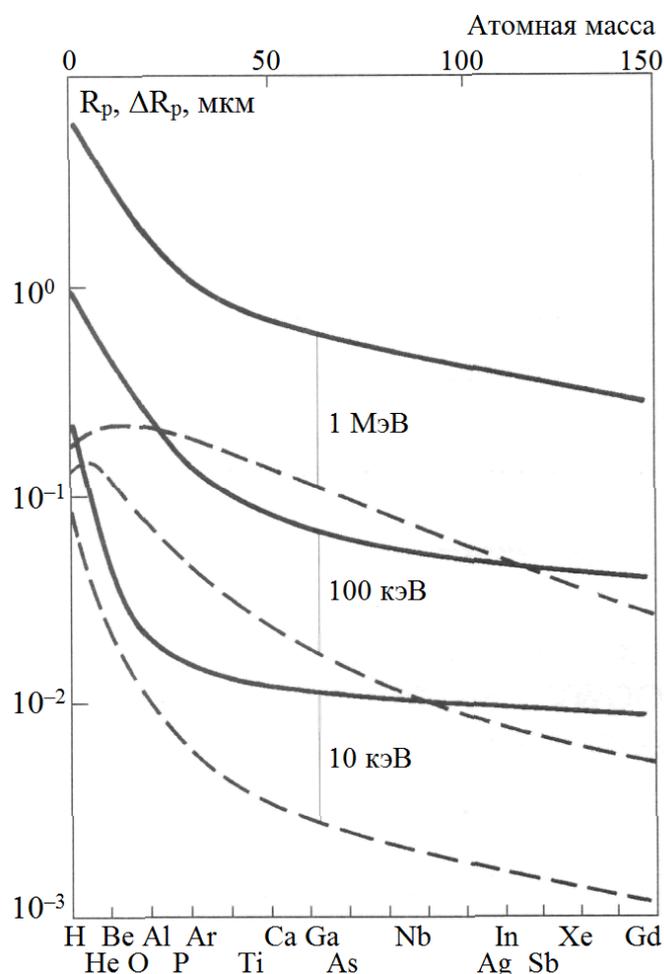


Рис. 6.2. Средние пробеги ионов различной массы в кремнии в отсутствие каналирования.

Каналирование существенно изменяет характер распределения примесей по глубине образца, как это показано ниже.

Ионное легирование широко используется при создании современных интегральных схем. По сравнению с обычной диффузией, легирование ионами позволяет создавать слои с размерами менее 0,1 мкм и с высокой воспроизводимостью свойств.

Ионы элементов, обычно используемых для создания примесной проводимости, внедряясь в кристалл полупроводника, занимают в его решетке положение атомов замещения и создают соответствующий тип проводимости. Внедряя ионы III и V групп Периодической системы в монокристалл кремния, можно получить  $p - n$  - переход на любой глубине и на любой площади кристалла.

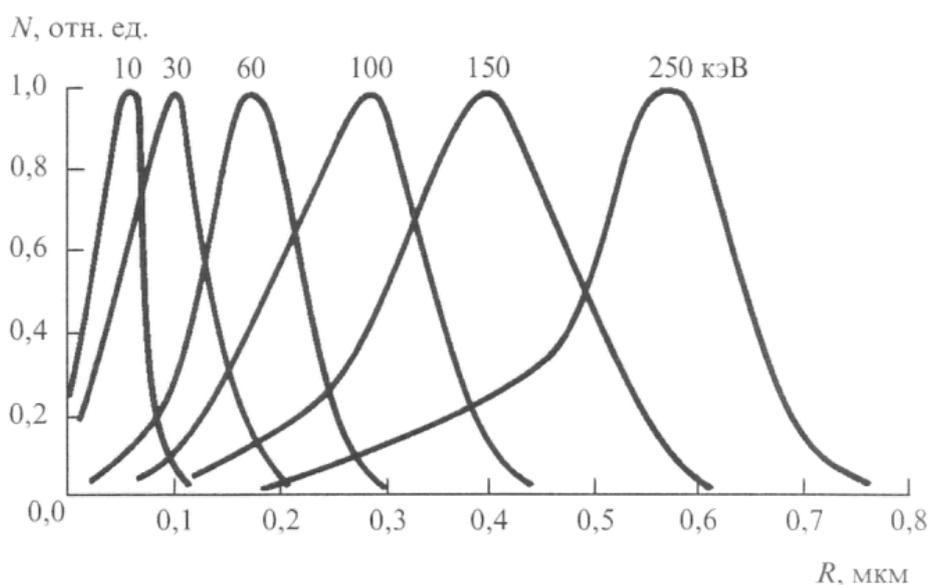


Рис. 6.3. Распределение длины пробега ионов бора в кремнии в отсутствие каналирования.

Возможность легирования полупроводников из газовой фазы бором, фосфором, мышьяком является важнейшей особенностью ионной имплантации, см. рис. 6.3. Такой процесс легирования считается одним из наиболее чистых методов легирования. Имплантированный ион создает в полупроводнике носители заряда (дырки или электроны), меняя при этом его величину проводимости и ее тип.

Кроме того, появляется возможность создавать, например, в пленке кремния изолирующую прослойку. При имплантации ионов кислорода они окисляют кремний, превращая его в окись кремния, являющуюся прекрасным изолятором. Для окончательного формирования изолирующего слоя необходимо провести последующий отжиг пластины при 400 – 1000 °С. Этот процесс получил название SIMOX (Separation by IMplantation of Oxygen – разделение слоев имплантированным кислородом).

## 6.2. Дефекты при ионном легировании и способы их устранения

Внедрение ионов в кристаллическую решетку обрабатываемого материала неизбежно приводит к появлению в нем дефектов структуры. Выбитые из узлов решетки атомы вещества образуют вакансии и такие дефекты структуры, как междуузельные атомы. Подобные же дефекты возникают при застревании бомбардирующих ионов между узлами решетки обрабатываемого материала. Скопление таких дефектов образует как отдельные дислокации, так и целые дислокационные скопления.

Внедрение ионов в кристаллическую решетку обрабатываемого материала приводит к появлению дефектов структуры (рис. 6.4).

Выбитые из узлов решетки атомы вещества приводят к образованию вакансий и дефектов структуры в виде внедренных междуузельных атомов. Эти же дефекты возникают при застревании ионов между узлами решетки. Скопление таких дефектов образует дислокации и целые дислокационные скопления.

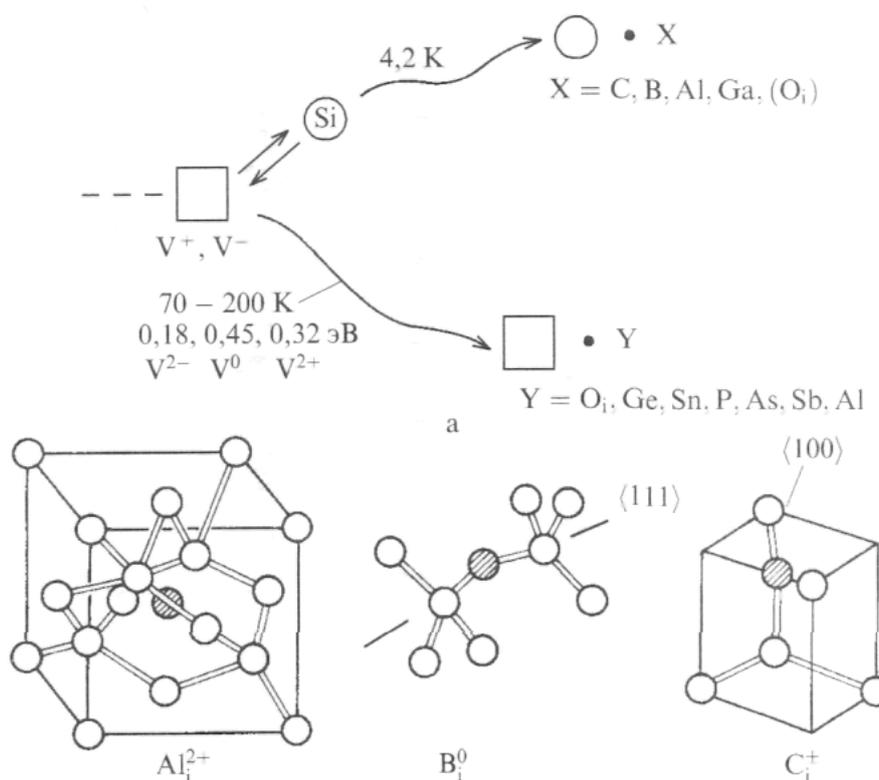


Рис. 6.4. Миграция и взаимодействие внедренных ионов с атомами кремния (а); структуры комплексов междуузельных атомов кремния, захваченных замещающими атомами алюминия, бора и углерода (б).

### 6.3. Каналирование и радиационные дефекты

#### Ионное каналирование.

Эффект каналирования возникает при попадании иона в свободное пространство между рядами атомов. Как только ион попадает в это пространство, на него начинают действовать потенциальные поля атомных рядов, направляющие его в центр канала. В результате этого ион продвигается на значительные расстояния. Такой ион постепенно теряет энергию за счет слабых скользящих столкновений со стенками канала и, в конце концов, покидает эту область. Расстояние, проходимое ионом в канале кристалла, может в несколько раз превышать длину пробега иона в аморфной мишени.

Эффект каналирования характеризуется наличием “хвостов” концентрации атомов, выявляемых с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов и “хвостов” концентрации свободных носителей зарядов, обнаруживаемых при проведении электрических измерений. Попытки устранения эффекта каналирования путем ориентации кремниевой монокристаллической подложки в наиболее плотно упакованных направлениях сводят его к минимуму, но не исключают полностью.

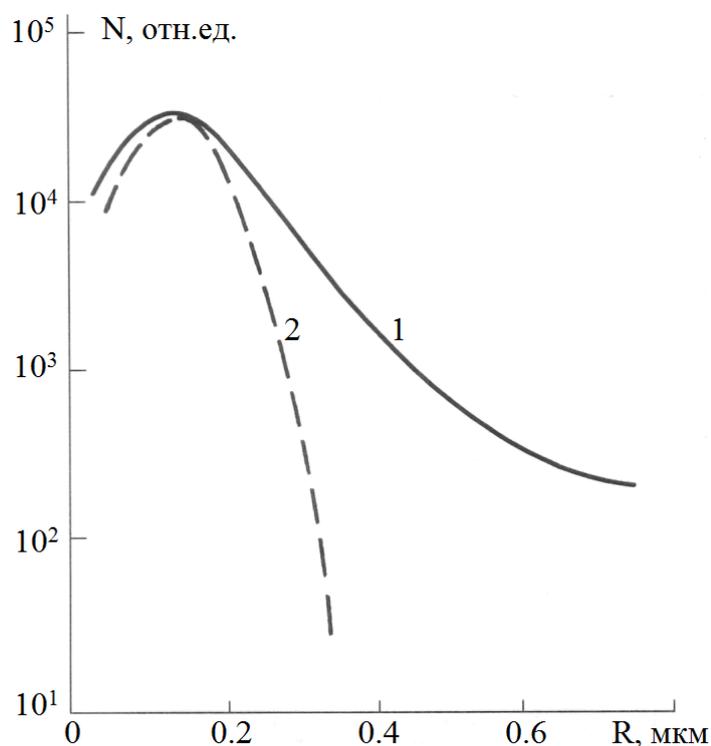


Рис. 6.5. Влияние каналирования на профиль распределения ионов фосфора, внедренных: 1 – в совершенный монокристалл кремния; 2 – в кристалл, предварительно аморфизированный ионами кремния.

Были сделаны попытки практического использования эффекта каналирования при имплантации примеси на большую глубину (рис. 6.5). Однако в этом случае значительно затруднены управление профилем распределения имплантируемой примеси и получение воспроизводимых результатов из-за очень высоких требований к точности разориентации ионного пучка относительно основных кристаллографических направлений в подложке.

#### Образование радиационных дефектов.

Общая разупорядоченность кристаллической структуры решетки (вплоть до перехода вещества в аморфное состояние) под действием ионной бомбардировки называется радиационным повреждением (см. рис. 6.6). Исследования показывают, что радиационные повреждения могут изменить в положительную сторону механические, электрические и другие свойства металла поверхностного слоя, но могут и снижать эксплуатационные свойства деталей. В последнем случае делается отжиг; температурная активация ускоряет перестройку атомов, что приводит к более высокой термодинамической стабильности упорядоченной кристаллической решетки.

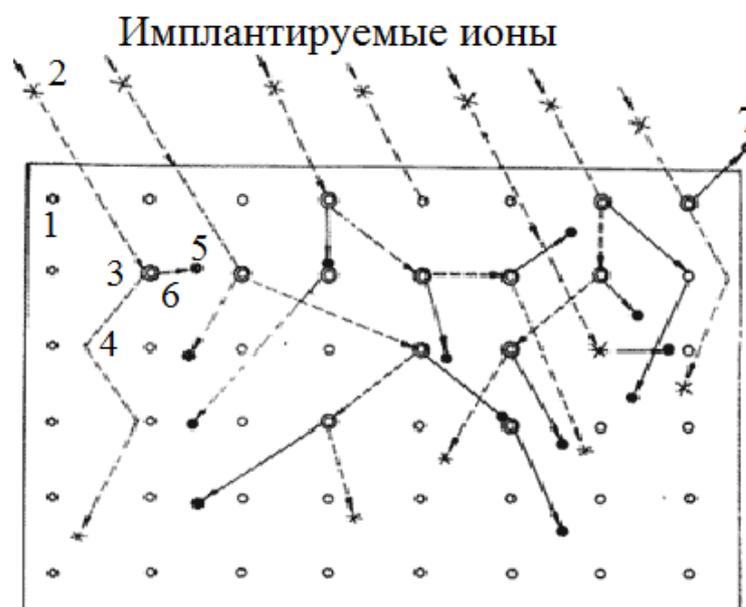


Рис. 6.6. Нарушение структуры поверхностного слоя пластины при бомбардировке ускоренными ионами.

1 – атомы подложки; 2 – ионы имплантируемого вещества; 3 – образующиеся вакансии; 4 – пути движения иона; 5 – атом подложки, застрявший в междоузельном пространстве; 6 – пути движения выбитых атомов из узлов решетки; 7 – атом мишени, покидающий поверхность.

ки. При внедрении ионов в кремниевую кристаллическую подложку они испытывают электронные и ядерные столкновения, однако только ядерные взаимодействия приводят к смещению атомов кремния. Легкие и тяжелые ионы производят качественно различное “дерево радиационных дефектов”.

Легкие ионы при внедрении в мишень первоначально испытывают в основном электронное торможение. На профиле распределения смещенных атомов по глубине подложки существует скрытый максимум концентрации. При внедрении тяжелых ионов они сразу начинают сильно тормозиться атомами кремния.

Тяжелые ионы смещают большое количество атомов мишени из узлов кристаллической решетки вблизи поверхности подложки. На окончательном профиле распределения плотности радиационных дефектов, который повторяет распределение длин пробега выбитых атомов кремния, существует широкий скрытый пик. Сложная структура различных типов дефектов вдоль траектории движения иона вызвана распределением смещенных атомов кремния.

Вводимые в процессе ионной имплантации дефекты состоят из вакансий и дивакансий. При нагреве мишени пучком ионов в процессе имплантации до температуры выше 500 °С будут образовываться дислокации.

## 6.4. Отжиг легированных структур

### Термический отжиг имплантированных структур.

Отжиг структур позволяет устранить дефекты в обработанной пластине. Кроме того, он переводит примесные ионы в электрически активное состояние. Дело в том, что непосредственно после обработки пластины потоком ионов в активном состоянии оказывается всего примерно 10 % имплантированных ионов. Параметры процесса отжига определяются дозой и видом имплантированных ионов.

Легкие и тяжелые ионы примеси при отжиге ведут себя по-разному. Для легких ионов (например, бора) вероятность внедрения в кристаллическую пластину кремния выше, чем для тяжелых – галлия, индия или таллия. Поэтому последние редко применяются для имплантации.

Следует иметь в виду и то, что высокотемпературный отжиг провоцирует диффузионную миграцию атомов внедренной примеси, что искажает сформированный в процессе имплантации профиль распределения атомов. Это одна из серьезных проблем данной технологии. Она усугубляется еще и параллельными процессами самодиффузии атомов, ассоциации и диссоциации сформированных ранее кластеров дефектов, постепенной кристаллизации аморфных областей.

Что касается конкретных температур отжига, то здесь различают три области значений. В интервале 350 – 500 °С ликвидируются точечные ва-

кансии и дивакансии, при 500 – 700 °С смещенные атомы кремния возвращаются в узлы решетки, вытесняя оттуда примесные атомы. При 700 – 1000 °С концентрация активных ионов достигает максимума.

#### Лазерный и электронно-лучевой отжиг.

Названных выше проблем удается избежать применением лазерного отжига, обеспечивающего локальный высокотемпературный нагрев дефектных областей на самое короткое время (1 – 100 нс). При этом скорость сканирования поверхности лучом лазера составляет 5 – 100 мм/с. Дефектные области, имеющие аморфную структуру, успевают расплавиться, а затем кристаллизоваться, позволяя примесным атомам занять места в узлах кристаллической решетки. Подбор длительности и интенсивности лазерного импульса дает возможность строго контролировать размеры областей рекристаллизации и глубину залегания примеси. Процесс не требует для своего проведения условий вакуума или инертного газа.

Применение импульсных потоков электронов дает дополнительные преимущества в плане отжига пластин. Электронные пучки позволяют обрабатывать более обширные участки пластины, в том числе через узкие (до 5 мкм) окна в оксидных пленках на поверхности пластины. Взаимодействие электронов с материалом пластины не зависит от ее оптических свойств, как это имеет место при лазерной обработке.

#### *Литература*

1. Броудай И., Мерей Дж. Физические основы микротехнологии./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1985 г.
2. Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация./ Пер. с нем. – М.: Наука, 1983.
3. Мейер Дж., Эрикссон Л., Дэвис Дж. Ионное легирование полупроводников (кремний и германий)/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1973г.
4. Аброян И. А., Андронов А. Н., Титов А. И. Физические основы электронной и ионной технологии. – М.: Металлургия, 1984 г.
5. Мальцев П.П. и др. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. – М.: Техносфера, 2008 г.
6. Мешковский И.К., Новиков А.Ф. Химия радиоматериалов. Ч. 1. Кристаллические материалы. Учебное пособие. – СПб: Изд. СПб НИУ ИТМО, 2014 г.
7. Ионная имплантация. Химическая энциклопедия. – М.: Изд. «Большая Российская Энциклопедия», 2003 г.
8. Ионная имплантация. Физическая энциклопедия. – М.: Изд. «Большая Российская Энциклопедия», 2003 г.

## VII. ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОНТАКТИРОВАНИЯ

Контактирование в микроэлектронике осуществляется несколькими методами, некоторые из которых представлены на рис. 7.1.

Существуют два основных вида создания контакта внутри и между интегральными схемами: пайка и сварка.

Кроме них, в ряде случаев для электрического соединения могут применяться проводящие клеи, так называемые контактолы.

Рассмотрим материалы, применяемые для этих видов контактирования.

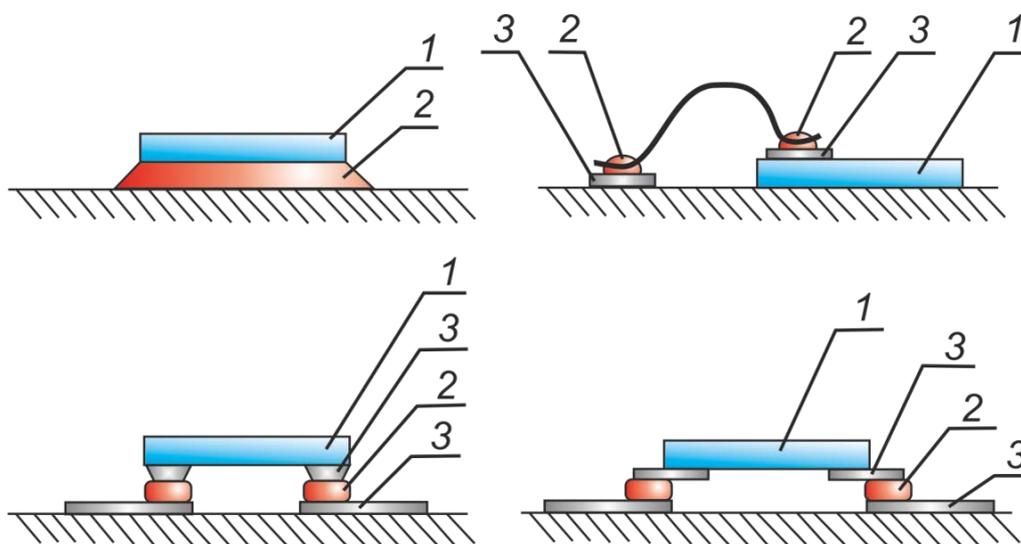


Рис. 7.1. Схема контактирования: 1 – микросхема; 2 – место контакта; 3 – токоведущая площадка.

### 7.1. Микропайка.

Для получения надежного стабильного контакта на поверхности схемы создаются электродные токоведущие площадки необходимой формы, с которыми и осуществляется внешнее контактирование через средство проволочных, балочных, шариковых или других выводов.

В качестве материалов для токоведущих площадок на кремниевых схемах чаще всего используется золото с необходимыми (донорными или акцепторными) добавками или его сплавы. Помимо химической инертности золота, выбор его обусловлен хорошей физико-химической совместимостью с кремнием.

На рис. 7.2 показана диаграмма состояния золото-кремний, на которой видно образование эвтектики при 370 °С при концентрации кремния 3 – 5 %. Пленка золота, нанесенная, например, термическим испарением в вакууме или химически, при нагревании до 370 °С в течение определенного

времени в инертной атмосфере прочно сцепляется с кремнием благодаря диффузии в пограничном слое.

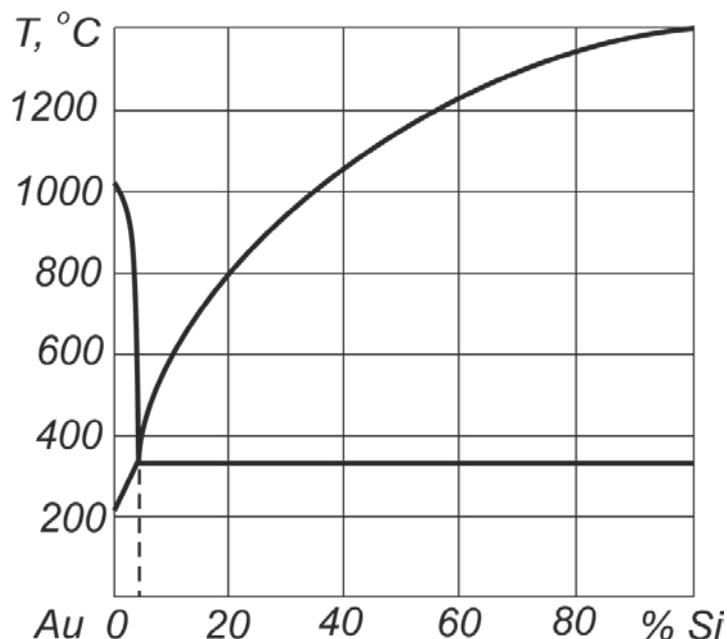


Рис. 7.2. Диаграмма состояния золото–кремний.

Германий с золотом также образует эвтектику при 350 °С, но при гораздо больших концентрациях золота – около 75 %, то есть для образования эвтектики требуется более глубокая взаимная диффузия, что приводит к неблагоприятным режимам. Поэтому для электродов на германии используется олово, свинец или их сплавы, которые образуют эвтектики при 250 – 350 °С при малых концентрациях (до 1 %) металла.

На полупроводниковых соединениях омические электроды создаются при помощи тех же металлов и их сплавов.

Пайка к выводам осуществляется посредством расплавления между соединяемыми токоведущими площадками металлов (сплавов), образующих эвтектики с материалами этих площадок.

Эти расплавляемые вещества называются припоями.

Диаграмма состояния для широко известных оловянно-свинцовых припоев (ПОС) приведена на рис. 7.3. Практически применяются припои с концентрацией олова от 18 до 90% с добавками. При температурах от 200 до 400 °С они хорошо сплавляются с электродными материалами. Требования повышенной механической прочности и химической стойкости контакта заставляют в отдельных случаях применять более тугоплавкие припои на основе серебра и золота (припои серии ПСр и ПЗл).

Условно припои подразделяются на два типа: мягкие – с температурой плавления до 400 °С и твердые – выше 400 °С. К мягким припоям, помимо ПОС, относятся индий ( $T_{пл} = 150$  °С) и его сплавы со свинцом, оло-

вом, галлием. Сплавы индия с золотом, алюминием, серебром относятся к твердым.

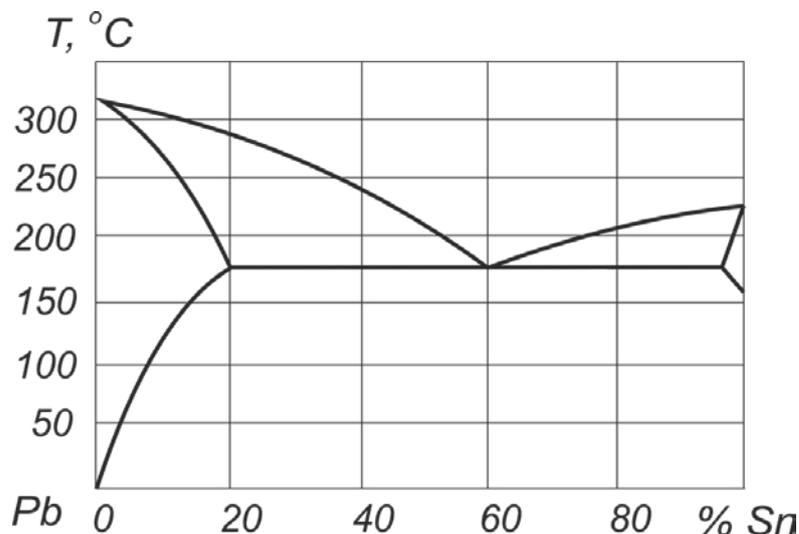


Рис. 7.3. Диаграмма состояния свинец–олово.

Номенклатура припоев для микроэлектроники все расширяется, однако одним из основных условий их применимости является хорошее смачивание поверхностей, подвергаемых пайке.

Обратим внимание на то, что приведенные диаграммы состояния описывают системы, содержащие чистые элементы. Реальная поверхность, однако, всегда покрыта слоем окислов, загрязнений, дефектными областями. Эти несовершенства всегда уменьшают угол смачивания и понижают качество пайки.

Для устранения этих нежелательных явлений в практике используют предварительное травление в слабых кислотных или щелочных растворах и промывку соединяемых участков. При этом основной материал не должен травиться.

При нагреве, однако, спаиваемые поверхности вновь покрываются слоем оксидов, для устранения которых применяют паяльные флюсы. Роль флюсов весьма разнообразна: удаление оксидов; предохранение материалов от окисления в зоне пайки; снижение поверхностного натяжения и, следовательно, увеличение смачиваемости и растекаемости припоя; удаление адсорбированных газов и др.

Флюсы могут быть либо предохраняющими, либо активными, то есть восстанавливающими оксиды металлов или соли. В качестве предохраняющих флюсов используются спиртовые растворы канифоли с добавками (триэтанолamina, солянокислого анилина); в качестве активных – хлорида цинка и аммония.

Общий недостаток активных флюсов заключается в их коррозионности, что ограничивает долговечность соединения. Канифольные флюсы

некоррозионны, но обладают очень слабым раскисляющим действием. Эти свойства флюсов и сама необходимость их применения мешают более широкому внедрению такого технологичного и универсального процесса, как микропайка.

Указанных недостатков лишен другой распространенный метод контактирования – микросварка.

## 7.2. Микросварка

Принцип сварки общеизвестен: очищенные поверхности двух деталей приводятся в соприкосновение, к месту контакта подводят напряжение, достаточное для расплавления участков металла, прилегающих к зоне контакта. Необходимым условием сварки является образование твердого раствора между свариваемыми металлами. Такой прямой метод сварки, однако, нашел себе применение при относительно грубых работах: герметизации корпусов дискретных элементов, промежуточном монтаже элементов в блоках и т.п.

Для целей микроконтактирования наибольшее развитие получила так называемая термокомпрессионная сварка. В этом процессе зона контакта нагревается до температуры сварки ( $T_{св}$ ), ниже температуры образования эвтектики между контактирующими металлами, а затем подвергается механическому сжатию. В этих условиях контактное давление, неизмеримо более высокое на микровыступах, приводит к их пластической деформации и взаимной адгезии материалов (см. ниже) за счет сил Ван-дер-Ваальса. Дальнейшая выдержка в условиях повышенной температуры и давления вызывает активную диффузию контактирующих материалов в твердой фазе и образование прочных промежуточных соединений.

Таким образом, важнейшие преимущества термокомпрессии – это устранение необходимости расплавления материалов, исключение промежуточных веществ (таких, как припой и флюсы при пайке), возможность контактирования непосредственно к поверхности кристалла микросхемы без нанесения электродных площадок. При этом следует, однако, отметить малую производительность и сложность оборудования процесса сварки.

Контактный узел служит для обеспечения связи с внешними устройствами. Интегральная схема может иметь индивидуальный выход или входить в состав гибридной схемы. При этом необходимо обеспечить механическую прочность и защиту от влияния окружающей атмосферы.

Для создания контакта используются, в основном, два метода: термокомпрессионный и ультразвуковой.

В первом методе в качестве материала контакта чаще всего применяется золото, так как оно хорошо спаивается с кремнием при необходимой температуре и давлении. Процесс проводится в атмосфере азота, чтобы избежать окисления. На первом этапе (рис. 7.4,а,б) золотая проволока мик-

ронной толщины (6) с шариком (3) на конце заводится в капилляр (1), капилляр опускается и сминает шарик на поверхности вспомогательной площадки (4), выполненной из алюминия. Далее следует выдержка в течение нескольких секунд, температура при этом поддерживается на уровне примерно 300 °С, конец проволоки припаивается к площадке, затем капилляр поднимается, отводится в сторону и приводит золотую проволоку в контакт с торцом проводника (5), как это показано на рис. 7.4,в,г,д. Заключительная стадия процесса – обрыв конца проволоки при помощи газовой горелки.

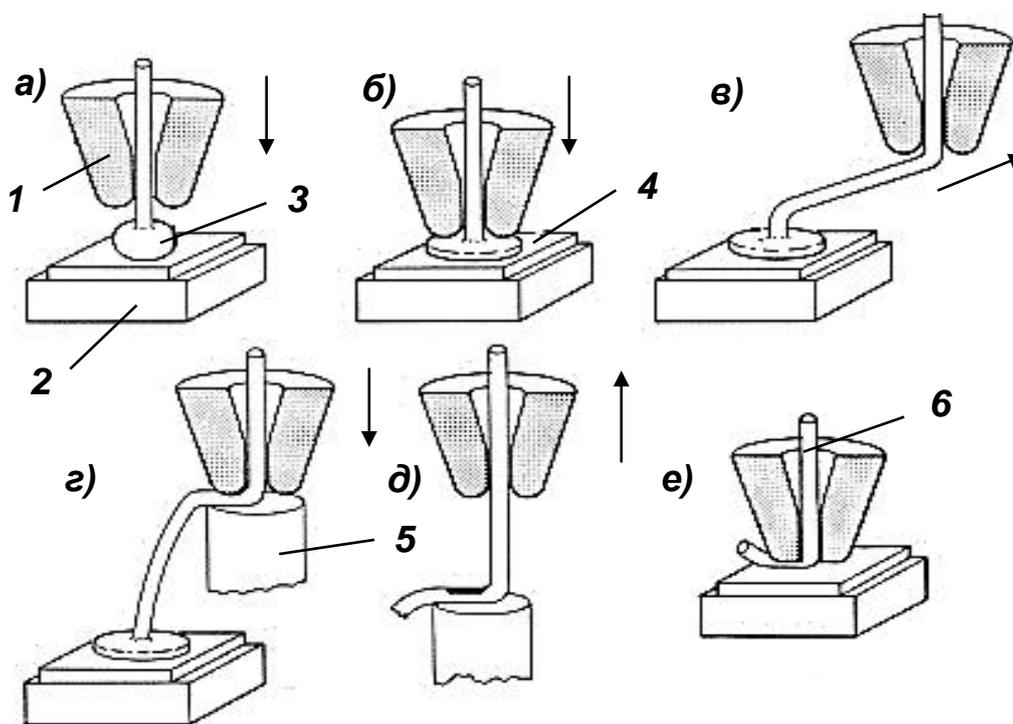


Рис. 7.4. Схема процессов с применением золотого шарика (а – д) и ультразвуковой сшивки (е).

1 – капилляр из карбида вольфрама; 2 – подложка; 3 – золотой шарик; 4 – вспомогательная площадка; 5 – проводник; 6 – золотая проволока.

Второй метод называется ультразвуковой сшивкой, технология здесь подобна описанной выше. Только конец золотой проволоки, уже без шарика, закрепляется на поверхности вспомогательной площадки благодаря энергии ультразвуковых колебаний (см. рис. 7.4,е). Практика показала, что технология с шариком обеспечивает более прочный контакт и требует меньше времени.

В качестве выводов используется микропроволока из золота, серебра или алюминия толщиной 15 – 100 мкм. Приварка осуществляется либо к кристаллу схемы (кремний, германий), либо к электродным площадкам из тех же металлов, что и выводы.

Золотая и серебряная проволока отжигается при температуре 300 – 600 и 700 °С соответственно, затем обезжиривается. Алюминий протравливают в насыщенном растворе едкого натра при 80 °С, потом промывают в дистиллированной воде и просушивают. Поверхность кристалла или электрода также обезжиривают известными способами (см. раздел 3.2).

### 7.3. Полимерные адгезивы

Адгезия – (от лат. *adhaerere* – прилипать) – физико-химическое явление соединения между приведенными в контакт поверхностями двух разнородных твердых или жидких тел. Явление адгезии лежит в основе образования прочного контакта между твердым телом – *субстратом* и клеящим агентом – *адгезивом*, являющимися основными компонентами адгезионного соединения.

Прочность такого соединения может быть рассчитана как сила, затраченная на разрушение адгезионного соединения, отнесенная к площади адгезионного контакта ( $\text{Н/м}^2$ ). Однако прочность клеевого соединения определяется не только силами адгезии, но в значительной степени зависит и от *когезионной* прочности, т.е. взаимодействием частиц адгезива между собой.

Существует множество теоретических подходов, объясняющих адгезию, среди которых теория механического сцепления, адсорбционная (термодинамическая), химического связывания, электронная, диффузионная, реологическая, слабых граничных слоев, релаксационная и др.

Хотелось бы отметить, что, в отличие от клея, под адгезивом мы понимаем такой класс материалов, который способен проявлять не только клеящую способность, но изоляционные и герметизирующие свойства.

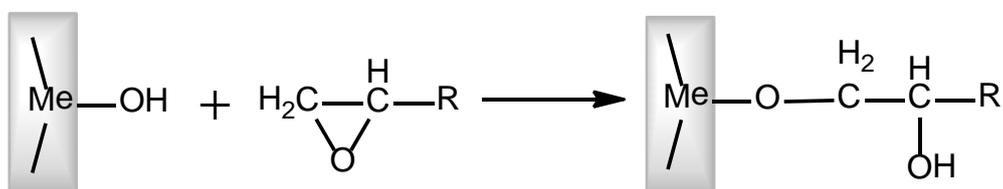
Так как полимер составляет основу адгезива, то выбор полимера является решающим при создании клеящей композиции. Прочность и долговечность адгезионного соединения зависят от химической структуры, растворимости, химической и термической стойкости полимерной основы адгезива. При выборе полимера необходимо учитывать не только его химическую природу, концентрацию, наличие и взаимное расположение функциональных групп, но и молекулярно-массовое распределение, степень кристалличности и другие особенности химического строения. Так, наличие полярных групп в молекуле полимера приводит к возрастанию межмолекулярного взаимодействия между соседними цепями. Ароматические кольца и другие объемные группы снижают гибкость макромолекул, в результате чего уменьшается эластичность клеевых соединений.

Использование для получения адгезивов только алифатических полимеров, имеющих линейное или разветвленное строение, обуславливает малую плотность поперечных связей в системе и высокую гибкость цепей. Соединения, выполненные такими адгезивами, имеют невысокую проч-

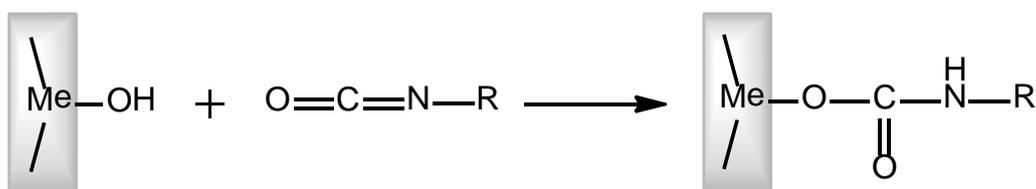
ность, характеризуются повышенной ползучестью. Поэтому при выборе компонентов клеев необходимо, чтобы в молекулу полимера входили как алифатические, так и ароматические фрагменты, а их соотношение для каждого полимера выбирается экспериментальным путем.

Адгезионные и другие свойства полимеров можно направленно изменять, вводя в их состав некоторые функциональные группы. Адгезия к субстратам из полярных полимеров обычно выше у клеев также из полярных полимеров. Более того, адгезивы и обрабатываемые поверхности, имеющие одинаковую полярность, обеспечивают хорошую смачиваемость. Таким образом, желательно, чтобы адгезив и субстрат обладали сродством или близкой химической природой.

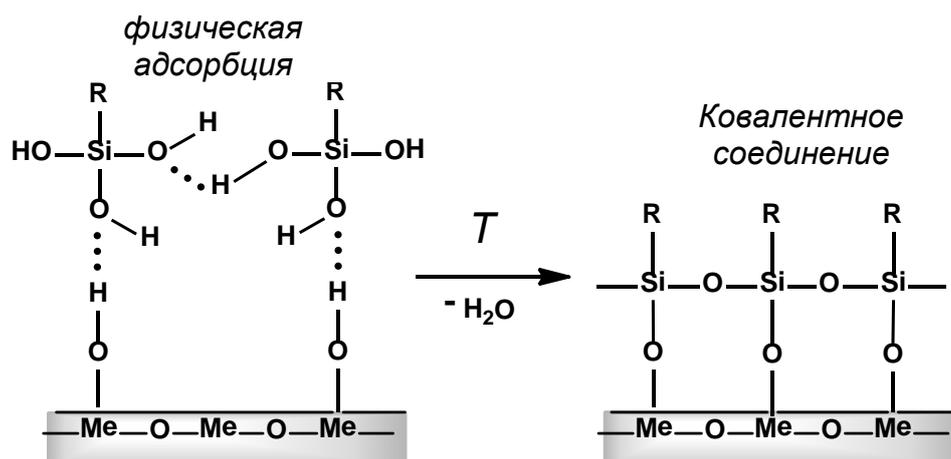
При адгезии полимера к металлу роль химической природы адгезива оказывается решающей. Причём важно, чтобы адгезив не просто содержал в определенном количестве полярные или неполярные группы, а чтобы эти группы обладали способностью вступать во взаимодействие с поверхностными группами субстрата. Между поверхностью металла, покрытой гидратированной окисной пленкой, и функциональными группами полимерной основы адгезива могут возникать различные химические связи. Также эффективным способом увеличения адгезионной прочности может служить модифицирование полимерного связующего путем прививки реакционно-способных функциональных групп. Например, эпоксидные группы с поверхностью металла могут реагировать по схеме:



Изоцианаты, реагируя с поверхностными пленками окислов и гидроксидов на поверхности металла, могут образовать уретановые связи типа:



Силанольные группы также способны вступать в реакцию с поверхностью металлов:



Долговечность связи адгезив–субстрат зависит во многих случаях от таких свойств полимеров, как термостойкость, коэффициент теплового расширения, влагостойкость, озоностойкость, морозостойкость, предел прочности, модуль упругости и др. Чем меньше различие коэффициентов теплового расширения полимера и субстрата, тем устойчивее оказывается адгезионное соединение к воздействию высоких температур. При склеивании материалов, значительно различающихся по коэффициенту термического расширения, целесообразно применять адгезивы с низким модулем упругости.

В состав адгезива, помимо полимера, могут входить наполнители и стабилизаторы, пластификаторы и загустители, тиксотропные добавки (для способности удерживаться на вертикальной поверхности), антипирены (огнегасящие добавки), поверхностно-активные вещества (для смачивающей способности), растворители и другие компоненты. Наполнитель может выполнять несколько функций: обеспечивать необходимую вязкость клея, придавать ему тиксотропные свойства, обеспечивать минимальную усадку при отверждении, способствовать сближению коэффициентов линейного термического расширения адгезива и субстрата, повышать термостойкость и водостойкость, снижать внутренние напряжения, увеличивать электро- и теплопроводность, улучшать прочностные показатели, экранировать полимер от светового и радиационного воздействия и др. Такие наполнители могут быть органическими (мелкодисперсные полимеры) или неорганическими (порошкообразные металлы и их оксиды, различные соли, силикаты, кремнезем, стекловолокно).

Увеличение площади контакта между адгезивом и субстратом должно приводить к повышению адгезии независимо от того, какими силами обусловлена связь между фазами. Если адгезив представляет собой раствор, жидкость или эмульсию, то на величину площади фактического контакта влияют такие факторы, как смачивание, способность адгезива заполнять неровности твердой поверхности, вытесняя при этом воздух. Дефекты поверхности, способствующие образованию пузырьков воздуха в соединении

на границе адгезив–субстрат, приводят к появлению высоких локальных напряжений, снижающих прочность адгезионных соединений. Следовательно, микрорельеф, морфология поверхности субстрата и чистота являются важными факторами, влияющими на полноту адгезионного контакта.

В табл. 7.1 рассмотрены преимущества и недостатки адгезионного соединения по сравнению с традиционными способами.

Таблица 7.1

## Преимущества и недостатки полимерных адгезионных соединений.

Преимущества	Недостатки
Простота нанесения и сборки конструкции	Сложность в подготовке поверхностей перед нанесением адгезива
Равномерное распределение напряжений под воздействием нагрузок (значительно меньшая концентрация напряжений, чем при сварке)	Относительно длительное время достижения окончательной прочности
Сопротивление постепенному накоплению повреждений под действием переменных, циклических напряжений (сопротивление усталости)	Сравнительно низкая теплостойкость и чувствительность к быстрым сменам температуры
Хорошие антикоррозионные свойства	Неразъемность соединения и трудности ремонта
Способность одновременно гарантировать и механическую прочность, и герметичность (для паров и жидкостей, при вакуумировании)	Ограничение неdestructивных методов контроля качества сцепления с субстратом
Возможность получения гладкой поверхности изделия, без видимых следов обработки, в отличие от точечной сварки	Требования к давлению и температуре для создания прочного адгезионного соединения

Классификация адгезивов.

Развитие технологии склеивания и герметизации неразрывно связано с разработкой новых типов адгезивов. Существует много способов классификации адгезивов, но все они ограничены в пределах одного или другого параметра. Так, обычно адгезивы классифицируют по химической природе основного компонента, типу адгезионной связи, виду и агрегатному состоянию, способу и времени отверждения, вязкости, клеящей способности, стойкости к различным воздействиям, области применения и т. д.

Отверждение адгезива представляет собой процесс образования высокомолекулярного вещества, поэтому формирование конечных свойств ад-

гезива нужно рассматривать через технологию и механизм его полимеризации. Классификация адгезивов по методу отверждения и образованию адгезионного соединения представлена на рис. 7.5. Все адгезивы в схеме разделены на четыре основные группы:

а) отверждающиеся за счет химической реакции (фенольные, резорциновые, карбамидные, меламиновые, эпоксидные смолы, полиуретановые, полиэферы, полиимиды и др.);

б) при охлаждении предварительно разогретого полимерного расплава (полиуретаны, поливиниловый спирт, поливинилхлорид и сополимеры, этиленвинилацетат, линейные полиамиды и др.);

в) при испарении жидкой среды (поливинилацетат, акриловые эмульсии и др.);

г) уже полимеризованные, обладающие липкостью адгезивы, которые образуют связи при приложенном давлении (бутилкаучук, бутадиенстирольные каучуки, акрилаты, силиконы, и др.).

Анаэробные адгезивы – это жидкие составы на основе производных акриловой или метакриловой кислоты, которые отверждаются без доступа воздуха с образованием твердых продуктов. Таким образом, анаэробные адгезивы способны длительное время оставаться в исходном состоянии (без изменения свойств) в контакте с кислородом воздуха. Однако в замкнутом объеме, в отсутствие кислорода, адгезивы способны полимеризоваться.

Инициация полимеризации может проходить как температурой, влагой воздуха, так и альтернативными источниками энергии, включающими в себя фотополимеризацию, микроволновую и ультразвуковую энергию, энергию пучков электронов и др.

Следует отметить, что термореактивные пластмассы отверждаются при нагревании вследствие необратимой химической реакции, приводящей к образованию неплавкого и нерастворимого материала с густой сетчатой структурой. В свою очередь термопластичные материалы способны обратимо переходить при нагревании в высокоэластичное либо вязкотекучее состояние. Высокомолекулярные цепи таких полимеров не имеют поперечных связей и взаимодействуют между собой за счет водородной связи или Ван-дер-Ваальсовых сил, которые ослабляются при повышении температуры.

Двухкомпонентные системы могут состоять из двух реакционноспособных олигомерных соединений или олигомера и отвердителя, который также называется сшивающим агентом или удлинителем цепи.

В целом все механизмы образования адгезионного соединения можно разделить на физические (термопластичные полимеры), химические (сшитые полимеры) и механические (самоклеящиеся, липкие полимеры). При этом в одном адгезионном соединении могут происходить все три процесса.

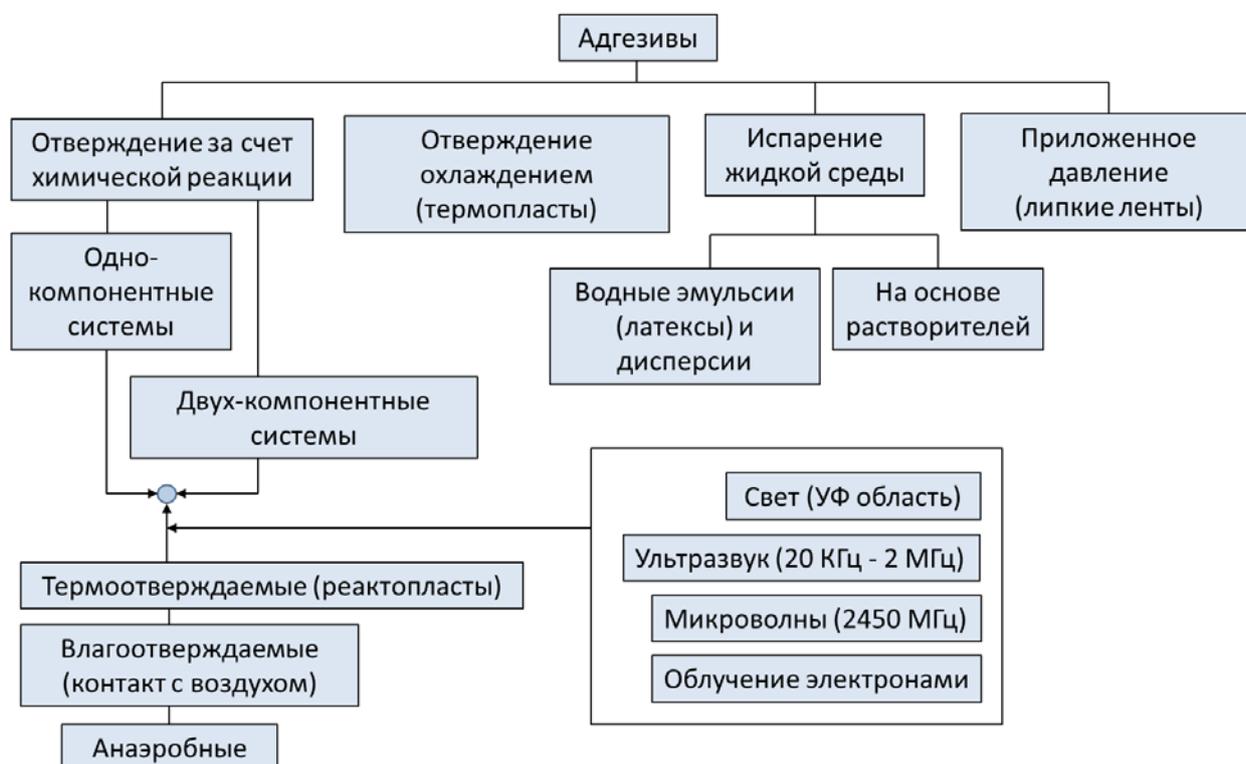


Рис.7.5. Классификация адгезивов по методу отверждения.

Следует отметить, что в реальные адгезионные составы часто вводят различного рода каучуки для рассеивания концентраций внутренних напряжений и повышения адгезионной прочности, в том числе при повышенных температурах. Таким образом, хрупкость, свойственная эпоксидным адгезивам, может быть снижена введением в состав полимера гибких макромолекул силоксановых каучуков, что позволяет получать клеи с высокой адгезией и прочностью, характерной для эпоксидных смол, а также повышенной теплостойкостью и эластичностью. На рис. 7.6 изображена микрофазовая сегрегация бутадиен-нитрильного эластомера в эпоксидной матрице.

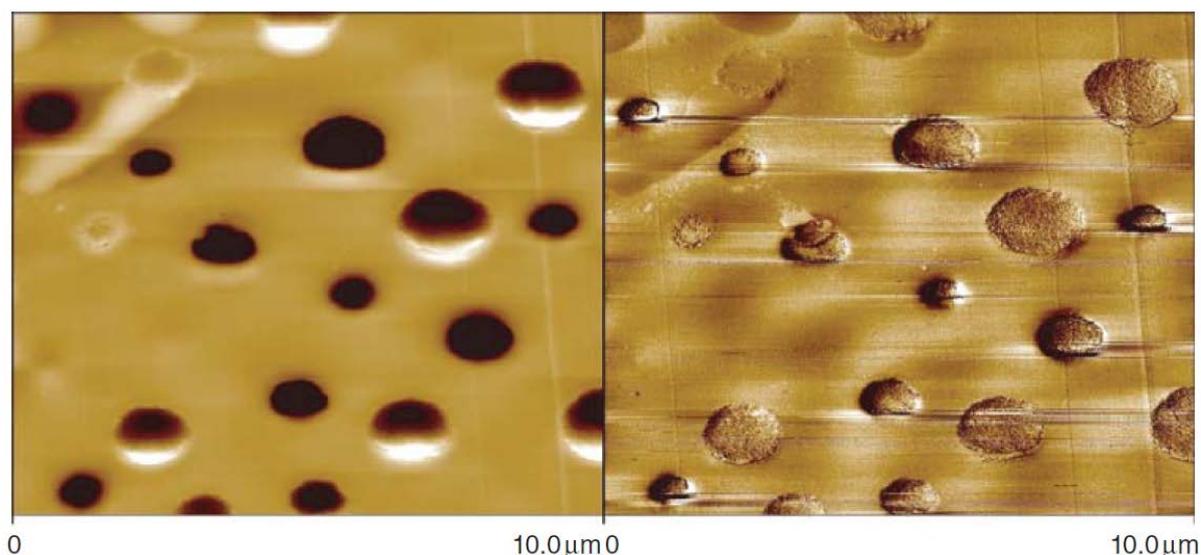


Рис.7.6. Электронно-микроскопические изображения обнаруживают эластомерную фазу, распределенную в эпоксидном полимере.

Таким образом, модифицирование полимерного связующего позволяет расширить диапазон физико-механических характеристик адгезива для получения материала с необходимыми свойствами. Однако наряду с химическим составом композиции следует подобрать технологию нанесения или склеивания, к которой относится подготовка склеиваемых поверхностей, хорошая смачиваемость поверхности, оптимальная толщина адгезива и режим отверждения.

#### 7.4. Проводящие клеи

Отдельные элементы микросхем, а также целые схемы могут быть соединены между собой при помощи токопроводящих клеев, известных под названием контактолы. При отсутствии специальных повышенных требований к контакту контактолам всегда отдают предпочтение, ввиду простота и удобства их применения. Оно заключается в нанесении мажеобразной композиции посредством шприца или просто иглы на определенные места схемы и в последующей термообработке при 70– 200°C.

Применяемые контактолы содержат суспензию молекулярного серебра в растворе того или иного лака. В качестве лака используют цапон-лак (АК-113) или другие лаки серии АК, эпоксидные лаки с отвердителем (полиэтиленполиамином), другие органические композиции. Растворителем служат циклогексанон, этилцеллозольв, ацетон, ксилол. Жидкая фаза представляет собой коллоидный раствор пленкообразователя в летучем растворителе. При сушке последний улетучивается, а основа вместе с диспергированным серебром переходит в твердое состояние. При этом происходит увеличение плотности, и частицы серебра приходят в соприкосновение,

давая прочный электрический контакт между склеиваемыми поверхностями.

Обработка заключается в выдержке изделия в термостате. Например, контактол К-13 на основе серебра и цапон-лака выдерживается до 12 мин при 70°C; серебряный контактол К-8 на основе эпоксидного лака обрабатывается при 190°C в течение 1 мин.

В последние годы разработаны контактолы с низкими сопротивлениями, шумами и старением – на основе коллоидного золота, алюминия, никеля.

Проводящие полимеризующиеся лаки, основу которых составляет мелкодисперсный графит или сажа, давно применяются в серийном производстве углеродистых резисторов, микромодулей и других устройств электроники.

### *Литература*

1. A. Plöchl, G. Kräuter. Wafer direct bonding: tailoring adhesion between brittle materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. Vol. 25, 1–2, 1999.
2. Кардашов Д. А., Петрова А. П. Полимерные клеи. Создание и применение. М.: Химия, 1983. – 256 с.
3. Packham D. E. *Handbook of Adhesion, Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. – 692 p.
4. Pocius A. V. *Adhesion and adhesives technology: an introduction*, 3rd Edition. Hanser publishers, Munich, 2012. – 370 p.
5. Kinloch A. J. *Adhesion and Adhesives, Science and Technology*. Springer Science & Business Media, 1987 – 441 p.
6. Thomas S., Sinturel C., Thomas R. *Micro and Nanostructured Epoxy / Rubber Blends*. Wiley-VCH, 2014 – 464 p.

## **VIII. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОЛИТОГРАФИИ**

Фотолитография – это процесс формирования на поверхности подложки рельефного изображения элементов воспроизводимой интегральной схемы.

Формирование изображения происходит посредством нанесения на подложку слоя светочувствительного материала и последующей его засветки через соответствующий фотошаблон. Этот слой светочувствительного материала называется фоторезистом.

Фоторезист через соответствующий трафарет подвергается воздействию фотоактивного излучения. Причем это воздействие может быть двояким: если в местах воздействия света пленка теряет растворимость, и растворитель удаляет лишь незасвеченные участки, то процесс называют *негативным*. При негативном процессе на подложке вытравливаются участки, оставшиеся незасвеченными. При *позитивном* процессе – наоборот.

Из всей линейки фотолитографических процессов, каждый из которых решающим образом влияет на качество изображения, нас будут интересовать лишь процессы, происходящие в фоторезистах при их обработке.

Фотолитография – это комплексная проблема технологии элементов интегральной микроэлектроники и интегральной оптики, поэтому, не пытаясь дать сколько-нибудь полное представление о ней в целом, мы ограничимся рассмотрением самих принципов и проходящих физико-химических процессов. Обратим, однако, внимание на то, что эта сторона является первоосновой всего процесса фотолитографии. Не останавливаясь на технологических подробностях, приведем общую схему воспроизведения изображения методом фотолитографии (рис. 8.1.).

В качестве фоторезистов используются синтетические полимерные композиции, в которых под действием света происходят необратимые химические процессы, приводящие к резкому изменению их растворимости в соответствии с негативным или позитивным характером.

Требования к фоторезистам:

- высокая интегральная фоточувствительность и необходимая спектральная чувствительность;
- высокая разрешающая способность и резкая граница засвеченных и незасвеченных участков;
- гомогенность, беспористость;
- высокая адгезия к материалу подложки и стабильность свойств исходной пленки во времени в условиях окружающей среды и реагентов;
- отсутствие загрязнений продуктами фотохимических реакций;
- технологичность, воспроизводимость, безопасность материалов.

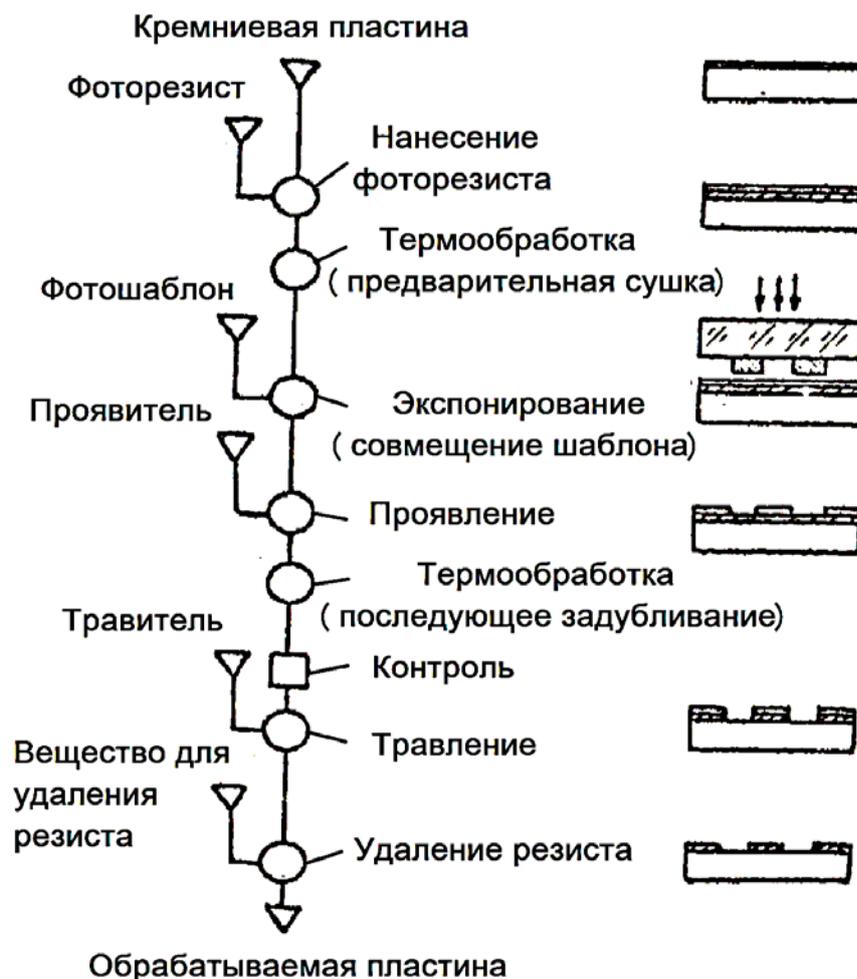


Рис. 8.1. Общая схема фотолитографического процесса.

Особенности конкретного применения могут накладываться, помимо этих, еще и другие требования, поэтому выбор и исследование применимости фоторезистов – весьма сложная задача, которая решается на очень ограниченном ассортименте материалов.

### 8.1. Основные понятия фотохимии

Прежде чем говорить о фоторезистах и об их обработке, необходимо познакомиться в самом общем виде с основами фотохимических процессов.

Большинство обычных химических реакций протекает в результате термической активации молекул. Это значит, что для прохождения реакции молекулам реагентов должна быть сообщена определенная энергия (энергия активации) со стороны других молекул в результате взаимных столкновений, обусловленных кинетической энергией молекул при данной температуре. Однако это не единственный способ активации. В принципе, она может быть обеспечена любым видом энергии, передаваемой молеку-

ле: электромагнитным полем, бомбардировкой элементарными частицами, ударной волной, электрическим полем и т.д.

Особый интерес представляет активация молекул квантами света (фотонами). Реакции, протекающие под действием или при участии квантов света, называются *фотохимическими*.

Фотохимические реакции принципиально отличаются от термически активируемых реакций по самому механизму их протекания. При термических реакциях молекулы в основном состоянии переходят на более высокие колебательные уровни основного электронного состояния при столкновениях с другими молекулами или со стенками реакционного сосуда, а диссоциация молекулы происходит тогда, когда достаточной величины энергия концентрируется на той связи, которая должна быть разорвана. В противоположность этому, в фотохимических реакциях участвуют молекулы, находящиеся в электронно-возбужденных состояниях. По этой причине механизм молекулярного возбуждения существенно различается в этих двух случаях.

В то же самое время фотохимические реакции отличаются и от реакций, происходящих под действием рентгеновских или гамма-лучей, где первостепенное значение имеет образование ионов и их реакции с молекулами. Активными центрами в фотохимических реакциях в основном являются либо электронно-возбужденные молекулы, либо продукты их диссоциации, то есть радикалы и молекулы.

Вместе с тем следует иметь в виду, что не любое взаимодействие частиц и фотонов приводит к химической реакции: если после такого взаимодействия частицы возвращаются в исходное состояние, то в этом случае говорят о фотофизических процессах. Для понимания механизмов взаимодействия частиц с фотонами следует начать именно с этих последних.

#### Фотофизические процессы.

Из физики, а конкретно, из физической оптики хорошо известно, что световой поток, падая на поверхность вещества, способен проникать в него, в определенной мере поглощаться веществом и частично выходить из образца. Помимо этого, свет может рассеиваться в веществе, а также отражаться от поверхности. Поглощение света количественно характеризуется уменьшением интенсивности светового потока в результате его прохождения через среду вследствие перехода энергии квантов света во внутреннюю энергию вещества, то есть в энергию возбуждения атомов и молекул, в энергию кристаллической решетки и прочее. Поглощение света следует отличать от рассеяния, когда ослабление прямолинейного светового потока, проходящего через среду, происходит вследствие изменения направления распространения части этого потока. Общие законы поглощения света приводятся, как правило, для монохроматического излучения, то есть для света определенной длины волны (частоты).

Наиболее существенным является именно поглощение света веществом. В первом приближении относительное оптическое поглощение (если пренебречь отражением от поверхности) находится как:  $A = 1 - T$ . Пропускание  $T$  и поглощение  $A$  выражаются в относительных единицах или в процентах.

Очевидно, чем выше содержание в среде поглощающего свет вещества, чем интенсивнее взаимодействие и чем длиннее оптический путь света в веществе, тем выше оптическое поглощение. Однако количественные соотношения здесь отнюдь не простые.

#### Фотохимические реакции.

В отличие от фотофизических процессов, предметом фотохимии являются именно химические изменения, происходящие в результате взаимодействия молекулы с квантом света.

Молекулы некоторых веществ при поглощении кванта света определенной длины волны оказываются способными к переходу в возбужденное состояние (синглетное, с малым временем жизни, или медленное триплетное). Из этого состояния молекулы выходят с образованием продуктов реакции иной химической природы или структуры по сравнению с исходными частицами. Реакции, протекающие под действием квантов света, называют *фотохимическими*, а излучение, вызывающее химическое изменение, называется *актиничным излучением*.

К примеру, в обычных условиях реакция разложения йодистого водорода:



самопроизвольно не протекает, так как для нее энергия Гиббса положительна:  $\Delta G^\circ = +11$  кДж/моль, а энергия термической активации составляет  $\Delta E_{\text{акт}} = 209$  кДж/моль. Такие энергии могут быть достигнуты только при очень высоких температурах (порядка 5000 К).

С другой стороны, можно обеспечить возбуждение молекулы HI квантами света ближнего ультрафиолетового диапазона, длина волны примерно 280 нм:

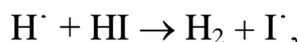


Энергия квантов составляет при этом около 410 кДж/моль, т.е. почти в два раза больше, чем энергия термической активации.

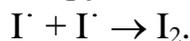
Возбужденная таким образом частица HI\* распадается затем на два радикала, обладающих высокой реакционной способностью:



Далее радикал взаимодействует с другой молекулой HI в основном состоянии:



а образовавшиеся радикалы – друг с другом:



Таким образом, фотохимическая реакция протекает, как правило, в несколько стадий (см. ниже).

### Законы фотохимии.

Фотохимия базируется на двух основных законах.

Первый из них – закон Гротгуса-Дрейпера. Этот закон формулируется так: “Только поглощаемый веществом свет может вызвать химическую реакцию”.

Второй закон фотохимии (закон Эйнштейна): “Каждый поглощенный квант света в первичном акте взаимодействия способен активировать только одну молекулу”. В соответствии с этим законом акт первичного взаимодействия записывается таким образом:  $R + h\nu \longrightarrow R^*$ , где R и R\* – обозначают молекулу в основном и в возбужденном состояниях, соответственно.

## **8.2. Фотохимические реакции органических соединений**

Химическое изменение происходит, когда молекула достигнет возбужденного состояния, обладающего достаточной энергией для того, чтобы разорвать самую слабую связь в молекуле. Вследствие значительно большего времени жизни триплетных состояний молекул, по сравнению с синглетно-возбужденными, вероятность столкновений триплетных молекул с партнерами по реакции много больше, чем синглетных. Поэтому большинство фотохимических реакций протекает именно через триплетное состояние.

Ранее уже было сказано, что фотохимическая реакция обычно является многоступенчатым процессом.

В отдельных случаях на первой стадии фотохимического процесса молекула вещества, восприняв энергию кванта света, может претерпевать непосредственные изменения в результате, например, диссоциации или ионизации частиц. В этом случае образование активных центров (радикалов и ионов) может происходить, минуя стадию образования электронно-возбужденного состояния.

Если судить по результатам фотохимического взаимодействия, то можно обнаружить ряд основных, наиболее типичных реакций. Обобщая, большинство из них имеют результатом либо соединение исходных частиц, либо их разложение.

В первичном фотохимическом взаимодействии могут происходить также и структурные изменения как результат перегруппировок в электронно-возбужденной молекуле (фотостереоизомеризация, фототаутомеризация).

Фотостереоизомеризация (фотоизомеризация) – фотохимическая реакция, где в результате поглощения кванта света происходят изменения в геометрической конфигурации молекулы. Изменения в конфигурации обусловлены поворотом связей групп молекулы под действием энергии поглощенного кванта; например, при освещении УФ-светом *транс*-форма азобензола превращается в *цис*-форму.

Фототаутомеризация – это иной вид молекулярной перегруппировки под действием света, который заключается во внутримолекулярном перемещении атома водорода.

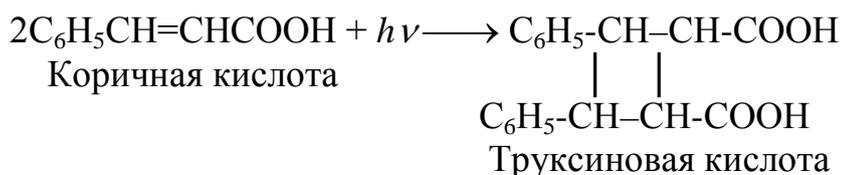
В общем, под действием света могут протекать реакции, сопровождающиеся изменением конфигурации или строения молекул, они называются *реакциями фотоперегруппировки*.

Далее, на второй и третьей стадиях фотохимической реакции образующиеся в результате первичных взаимодействий свободные атомы, радикалы или ионы могут вступать в последующие реакции друг с другом или с другими частицами. Эти взаимодействия могут обусловить как развитие и продолжение реакции, так ее прекращение.

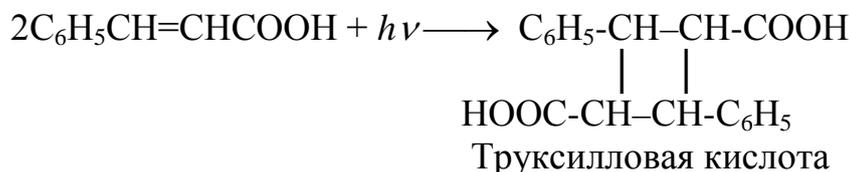
Среди реакций фотоприсоединения в более широком смысле следует назвать фотохимические реакции, приводящие к увеличению числа атомов в основной цепи. К реакциям фотоприсоединения относятся *фотодимеризация, фотоконденсация, фотополимеризация, фотогидролиз* и ряд других.

Фотодимеризация. Многие органические вещества под действием света могут образовывать агрегаты, состоящие из двух молекул, называемые димерами. Образование фотодимера происходит в результате взаимодействия молекулы, синглетно-возбужденной или находящейся в триплетном состоянии, с другой возбужденной или не возбужденной молекулой. В зависимости от природы веществ и условий взаимодействия фотодимеры могут быть различной степени устойчивости. Фотодимеризация может происходить в расплаве и в твердом состоянии. Например, аценафталин образует фотодимеры в растворе, в расплаве и в кристаллическом состоянии, а урацил и тимин фотодимеризуются только в твердом состоянии.

С другой стороны, растворная реакция димеризации коричной кислоты при действии квантов ультрафиолетового излучения представляется таким образом:

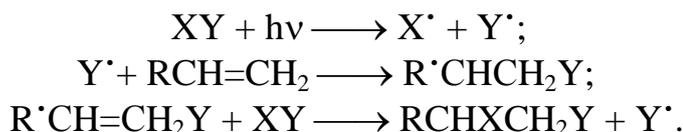


или:



Именно поэтому растворы коричной кислоты необходимо хранить в темноте.

Фотоконденсация и фотополимеризация. Под действием освещения протекает достаточно большое число реакций с образованием новых связей. Различные соединения, на первом этапе диссоциировавшие на свободные радикалы, могут затем вступать в реакции присоединения к олефинам с образованием различных продуктов. Механизм этих реакций можно представить следующей общей схемой:



Первая реакция приводит к образованию свободных радикалов  $\text{X}^\cdot$  и  $\text{Y}^\cdot$ , две другие формируют цепь. По такому механизму происходит присоединение к олефинам бромистого водорода, полигалогенных соединений, карбонильных соединений, спиртов.

К реакциям фотоконденсации относятся и реакции *фотополимеризации*. Дело в том, что под действием излучения может происходить полимеризация многих диеновых и этиленовых соединений, протекающая в основном по двум путям:

- поглощенное излучение может привести к разрыву этиленовой связи с образованием бирадикала, который инициирует полимеризацию;
- полимеризацию инициируют свободные радикалы и атомы, образуемые в результате фотолиза.

В определенном смысле процессами, противоположными фотоприсоединению, являются реакции фотораспада, иначе, *фотолиза*, то есть реакции разложения вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии, под действием света.

Различают прямой и сенсibilизированный фотолиз. В первом случае фотолизу подвергается вещество, поглощающее световую энергию, во втором – распадающееся вещество не поглощает свет. Распад частицы обуславливает поглощающая квант света молекула сенсibilизатора,

остающаяся, в конечном счете, неизменной. В связи с этим в отдельную группу выделяют так называемые *фотосенсибилизированные реакции*.

К ним относят реакции, в которых поглощающее свет вещество (фотосенсибилизатор) в результате более или менее сложных процессов обеспечивает взаимодействие других, не поглощающих свет веществ, при этом сам сенсибилизатор остается без изменений. В фотосенсибилизированной реакции первичный акт также сводится к поглощению света сенсибилизатором и образованию возбужденного состояния:  $S + h\nu \longrightarrow S^*$ . В дальнейшем происходит передача энергии от сенсибилизатора к молекулам вещества и регенерация (восстановление) сенсибилизатора:



Возвращаясь к реакциям фотолиза, их можно проводить как при непрерывном облучении светом реакционной системы, так и при световом импульсном воздействии (импульсный фотолиз). Импульсный фотолиз широко применяется для изучения механизма и кинетики быстропротекающих реакций, инициируемых фотоимпульсом. Большая концентрация образующихся активных частиц (фотовозбужденных молекул или радикалов) под действием мощного кратковременного излучения от лазера позволяет проследить по спектрам поглощения частиц за путями их превращения.

Результатом фотолиза может явиться также *фотодиссоциация* и *фотоионизация* вещества.

Фотодиссоциация – это распад вещества под действием света на молекулы с меньшим числом атомов, на свободные радикалы или атомы. В этом случае за время жизни возбужденной молекулы может произойти перераспределение поглощенной энергии кванта света между атомами в молекуле. Следствием перераспределения может явиться разрыв связи в группах, не ответственных за поглощение актиничного излучения. В принципе, фотодиссоциация может происходить и непосредственно, без образования электронно-возбужденного состояния.

Фотоионизация – распад молекул вещества под действием света на противоположно заряженные ионы или положительно заряженный ион и свободный электрон. Фотоионизация может протекать и в газовой фазе, и в конденсированном состоянии. Фотоионизация может происходить немедленно после поглощения кванта света или с промежуточным образованием возбужденного состояния. Примером фотоионизации, происходящей без образования возбужденного состояния является ионизация паров галогенидов серебра или таллия:





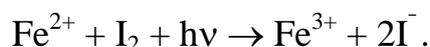
где  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

Еще один тип взаимодействий, приводящий к разложению вещества под действием света, относится к фотогидролизу.

Фотогидролиз – это реакция взаимодействия веществ с водой при участии квантов света. Например, фотовозбужденные молекулы олефинов присоединяют молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  по месту двойной связи. Так, кротоновая кислота при облучении УФ светом в присутствии воды превращается в  $\beta$ -оксималяную кислоту:



Кроме названных типов реакций, можно назвать также реакции фотохимического окисления – восстановления, например:



Здесь под действием квантов света происходит окисление ионов железа и восстановление атомов йода.

В заключение данного раздела следует упомянуть еще и так называемые *двухквантовые фотохимические реакции*, они реализуются в результате последовательного поглощения частицей сначала первого кванта с последующим заселением триплетного уровня  $T_1$ , а затем – второго кванта, возбуждающего уже триплет-триплетный переход  $T_1 \longrightarrow T_2$ . Типичным примером двухквантовых фотохимических реакций является сенсibilизированный ароматическими соединениями (бензол, толуол, этилбензол и др.) распад углеводородов (в частности, метилпентана), протекающих при низких температурах в углеводородных растворах.

#### Квантовый выход фотохимической реакции.

Эффективность фотохимического взаимодействия количественно характеризуется так называемым квантовым выходом фотохимической реакции. Квантовый выход определяется, в общем, как отношение количества молекул одного из продуктов реакции к количеству квантов света, поглощенных системой:  $\gamma = N_{\text{молек}} / N_{\text{кв}}$ . Очевидно, что для первой стадии фотохимической реакции квантовый выход  $\gamma = 1$ . Однако, как указывалось ранее, вторая и третья стадии проходят уже без участия квантов света, так что суммарная фотохимическая реакция может иметь квантовый выход как более, так и менее единицы. В частности, в приведенной выше реакции разложения йодистого водорода, как это следует из ее записи, один поглощенный молекулой квант приводит в итоге к химическому превращению уже двух частиц  $\text{HI}$ , следовательно, здесь  $\gamma = 2$ . В целом же, в результате прохождения всех трех стадий реакции квантовый выход может быть как

больше, так и меньше единицы – значения  $\gamma$  могут изменяться в весьма широких пределах.

В общем, фотохимическую реакцию принято характеризовать двумя основными параметрами: квантовым выходом и длиной волны актиничного излучения.

### *Литература*

1. Барлтроп Дж., Койл Дж., Возбужденные состояния в органической химии./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1978 г.
2. Окабе Х., Фотохимия малых молекул./ Пер. с англ. – М.: Мир, 1981 г.
3. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С., Химия высоких энергий. – М.: Химия, 1988 г.
4. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1991 г.

## **8.3. Негативные фоторезисты**

В качестве фоторезистов в технике используются синтетические полимерные композиции, в которых под действием света происходят необратимые химические процессы, приводящие к резкому изменению их растворимости в соответствии с негативным или позитивным характером.

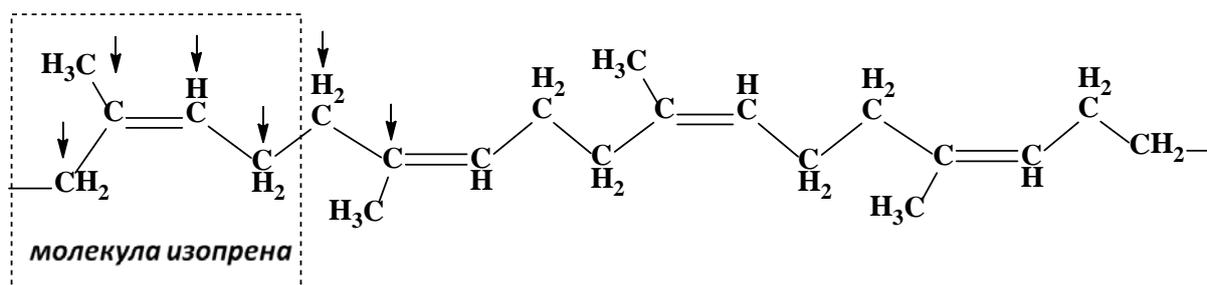
Требования к фоторезистам:

- высокая интегральная фоточувствительность и необходимая спектральная чувствительность;
- высокая разрешающая способность и резкая граница засвеченных и незасвеченных участков;
- гомогенность, беспористость;
- высокая адгезия к материалу подложки и стабильность свойств исходной пленки во времени в условиях окружающей среды и реагентов;
- отсутствие загрязнений продуктами фотохимических реакций;
- технологичность, воспроизводимость, безопасность материалов.

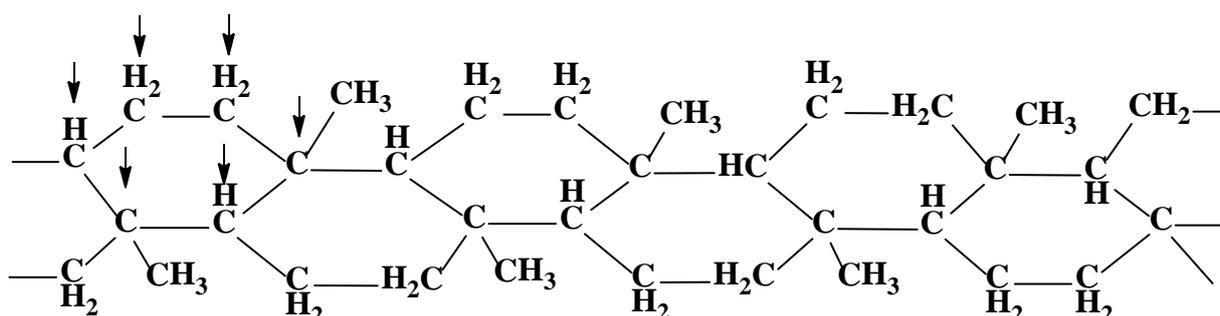
Особенности конкретного применения могут накладывать, помимо этих, еще и другие требования, поэтому выбор и исследование применимости фоторезистов – весьма сложная задача, которая решается на очень ограниченном ассортименте материалов.

Одним из наиболее широко применяемых полимеров для создания негативных фоторезистов является циклокаучук, получаемый циклизацией натурального каучука, или полиизопрена, в присутствии катализаторов.

### Натуральный каучук:



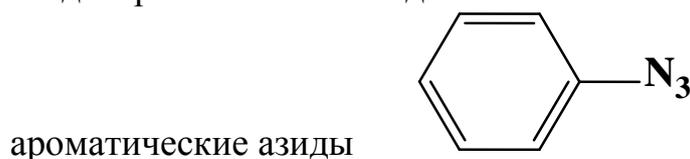
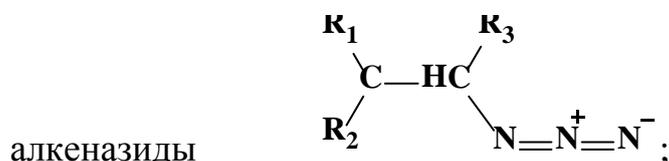
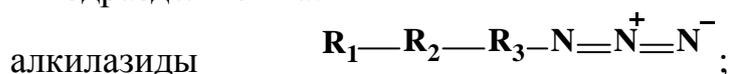
Благодаря распариванию двойных связей образуется кольцо, состоящее из шести отмеченных атомов (циклизация):



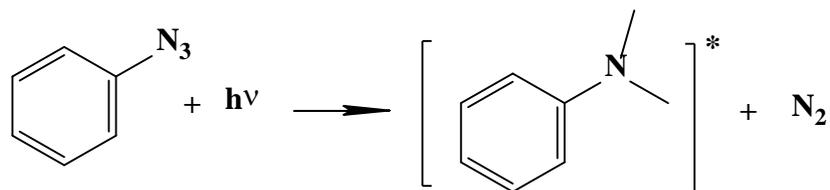
Пороговая светочувствительность фоторезиста соответствует образованию одной поперечной связи между двумя соседними молекулами циклокаучука.

Сам циклокаучук не является светочувствительным, поэтому для его сенсibilизации применяются вводимые в материал добавки.

Наиболее широко применяются органические азиды. В зависимости от окружения углеродного атома, к которому присоединена азидная группа  $N_3$ , их подразделяют на:

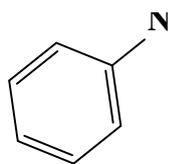
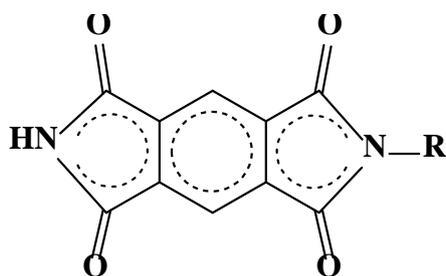


При негативном процессе применяются ароматические азиды, с которыми происходит реакция фотолиза с потерей молекулы азота:



Соединение [нитрен]\* находится в возбужденном синглетном или триплетном состоянии.

Из этого состояния [нитрен]\* может выйти путем образования ими-дов:



нитрила:

Будучи введен в полимерную основу фоторезиста, нитрен способен отрывать водород от молекулы растворителя или полимера. Тем самым достигается уменьшение растворимости засвеченных участков фоторезиста (световое дублирование).

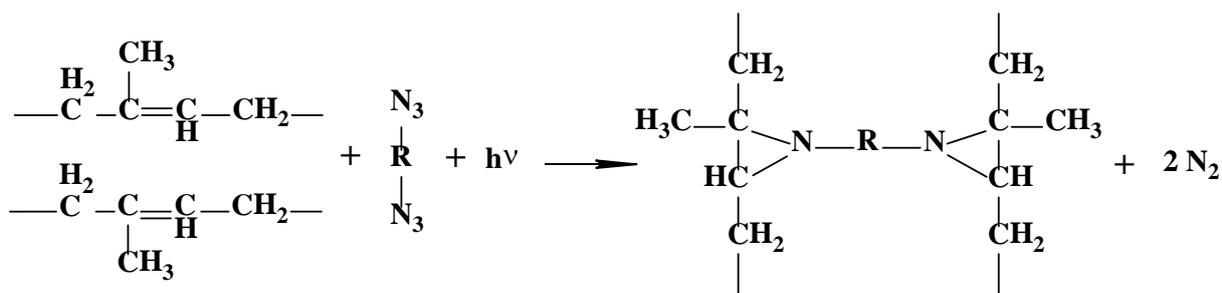
Нужно иметь в виду, однако, что светочувствительность композиции определяется не только типами светочувствительной добавки и полимера, но и их концентрацией, молекулярным весом полимера и другими факторами.

Требования к азидсодержащим добавкам для структурирования полимеров:

- полоса поглощения добавки должна находиться в области наиболее интенсивных полос излучателя;
- возникающие нитрены не должны быть склонны к внутримолекулярной дезактивации;
- квантовый выход фотолиза азидов должен обеспечивать протекание темновой реакции структурирования полимера.

Пороговая чувствительность негативного фоторезиста (циклокаучук + азид) соответствует образованию одной поперечной связи на две соседние молекулы циклокаучука.

Структурирование таких систем, происходит по следующей схеме:

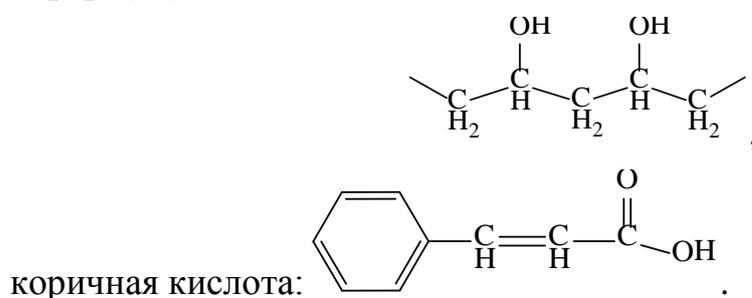


Светочувствительность может быть увеличена повышением молекулярной массы полимера. Однако пределом этого увеличения является содержание мономолекулярных фракций, их должно быть минимальное количество.

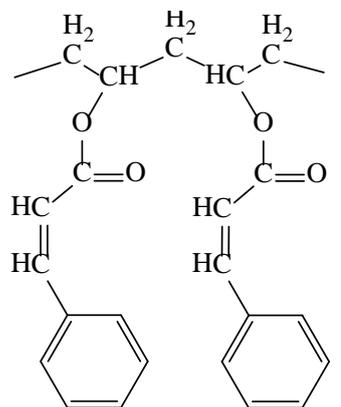
Концентрация добавки также повышает светочувствительность до определенного предела.

Известен механизм реакций, при котором исходный мономер под действием света полимеризуется, давая основу для негативного процесса. Однако большинство мономеров поглощает в УФ-области, и только применение фотоиницирующих добавок, поглощающих в видимой области, дает возможность снизить энергию активации исходного мономера. Например, для полимеризации виниловых мономеров применяют фотоинициатор бромацетофенон.

Одним из первых в практике нашел применение негативный фоторезист на основе поливинилциннамата. Эфир поливинилового спирта имеет такую формулу:



#### Формула поливинилциннамата:

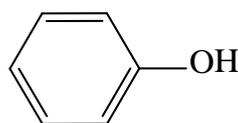


## 8.4. Позитивные фоторезисты

Действие светочувствительной добавки на материал позитивного фоторезиста сводится в общих чертах к следующему.

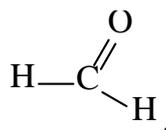
Позитивный процесс должен иметь своим результатом повышенную растворимость засвеченных участков резиста. В этом случае, в отличие от негативного резиста, необходимо обеспечить деструкцию под действием света полимерных цепей основы. Эта деструкция происходит в ходе темновой реакции. Кванты же света активизируют светочувствительную добавку.

В качестве основы, например, может применяться фенолформальдегидная смола.

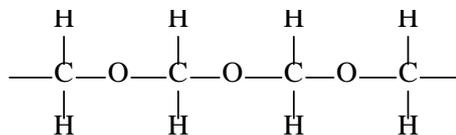


Основой ее является мономер фенола:

Отмеченные атомы водорода могут замещаться в реакциях на другие радикалы или группы.

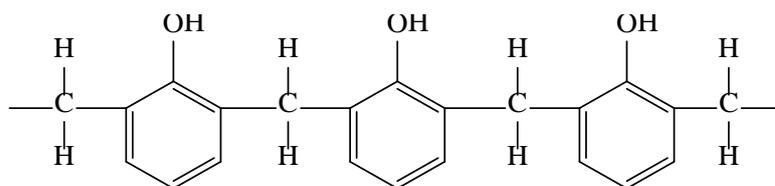


Формальдегид (муравьиный альдегид):



Полиформальдегид (полиоксиметилен):

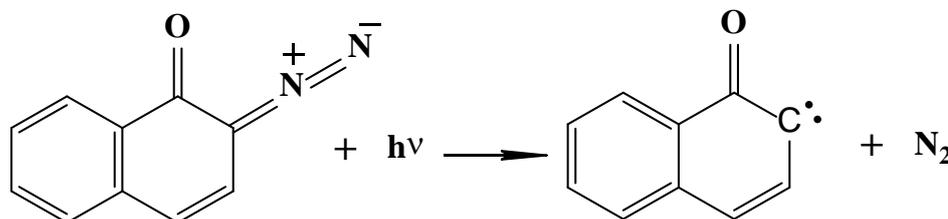
Полифенолформальдегид:



Такие цепи могут связываться друг с другом группами  $CH_2$  и образовывать термореактивные смолы – резолы.

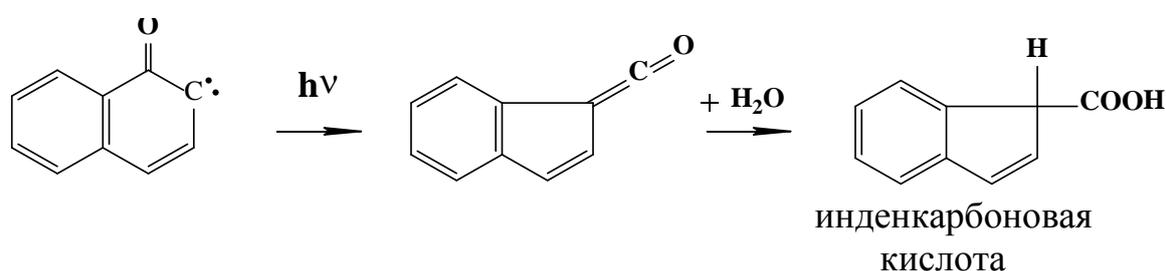
В качестве светочувствительного компонента часто применяется о-нафтохинондиазид и его производные.

Схема фотолиза:



Активным соединением здесь является карбен. Он может находиться либо в триплетном, либо в синглетном состоянии. Карбен является сильнореакционноспособным соединением. Из возбужденного состояния (время жизни не более  $10^{-5}$  с) он может выйти, присоединив к себе радикалы и группы из полимерной основы фенолформальдегидной смолы и тем самым разрушив ее полимерные цепи. Смола становится легко растворимой в спирте, эфире, бензоле и др. растворителях. Этим достигается необходимый эффект.

Помимо рассмотренного, возможно и реализуется на практике применение чистого о-нафтохинондиазида в качестве позитивного фоторезиста. Карбен при этом захватывает воду из окружающей среды (воздуха):



Исходное вещество о-нафтохинондиазид (или его производные) является гидрофобным, но в результате фотолиза переходит в форму кетена, который является гидрофильным и растворяется даже в слабых щелочных растворах. В зависимости от состава окружающей среды могут образовываться различные соединения. В частности, с водой получается инденкарбоновая кислота, легко удаляемая с подложки.

В условиях, исключающих наличие воды, и в присутствии соединений, способных реагировать с кетенами, возможно получение других соединений, что является основой для использования чистых о-хинондиазидов и при создании негативных фоторезистов.

Повышение светочувствительности полимеров требует изучения механизмов фотохимических реакций. На светочувствительность композиции влияет не только состав, но и способ нанесения и сушки, поэтому большое значение придается вопросам технологии применения. Например, полиэтилен может существовать как в кристаллической, так и в аморфной модификации. Появление той или иной модификации зависит от способа нанесения полиэтилена на подложку и от состава и структуры поверхности подложки. Установлено, что сенсibilизатор внедряется в ту или иную фазу полиэтилена различно при различных способах нанесения.

Таким образом, проблема повышения светочувствительности фоторезистов является комплексной.

## 8.5. Фототехнические параметры фоторезистов

Рассмотрим некоторые фототехнические параметры фоторезистов, определяющие их эксплуатационные свойства.

### Светочувствительность.

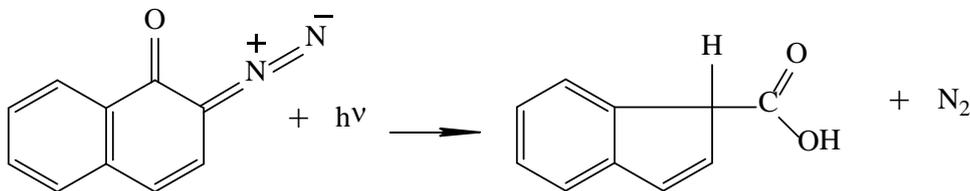
Облучение пленок фоторезистов через фотошаблон приводит к образованию скрытого изображения топологии микросхемы, которое может проявляться под действием растворителя. Наиболее эффективно эти процессы протекают при оптимально выбранном соотношении режимов экспонирования и чувствительности фоторезиста к свету. Светочувствительность любого фоторезиста носит спектрально избирательный характер, поэтому она должна быть отнесена к определенной длине волны:  $S_\lambda = 1/H_\lambda$ , где  $H_\lambda$  – экспозиция, Дж/м<sup>2</sup>;  $H_\lambda = E_\lambda t$ , где  $E_\lambda$  – освещенность (имеет размерность удельной мощности, Вт/м<sup>2</sup>);  $t$  – время, с.

При определении  $S_\lambda$  в качестве  $H_\lambda$  принимается такая экспозиция, которая производит в фоторезисте то или другое заранее заданное фотографическое действие.

Это фотографическое действие пока не нормировано. В этом качестве используется, например, достижение полной растворимости пленки или ее полное почернение. Однако эти параметры достаточно субъективны, поэтому сравнение фоторезистов по таким методикам весьма неудовлетворительно.

В последнее время разработаны более объективные способы определения светочувствительности. Среди них наибольшее распространение получила методика, основанная на измерении скорости проявления при различной экспозиции.

Светочувствительность резистов, содержащих о-нафтохинондиазиды в качестве добавки, определяется квантовым выходом реакции:



Скорость проявления:

$$v_{\text{пр}} = \frac{d}{\tau_{\text{пр}}} = f(E, \tau_{\text{эксп}}),$$

где  $d$  – толщина пленки;  $\tau_{\text{пр}}, \tau_{\text{эксп}}$  – время проявления и экспозиции, соответственно.

С другой стороны, скорость растворения облученных участков (для позитивного процесса), равная скорости проявления, зависит от скорости образования карбоксильных групп при данной реакции фотолиза:  $v_{пр} \sim v_{COOH}$ .

Практически получаемые зависимости скорости проявления от экспозиции (сенситометрические кривые) имеют вид, показанный на рис. 8.2.

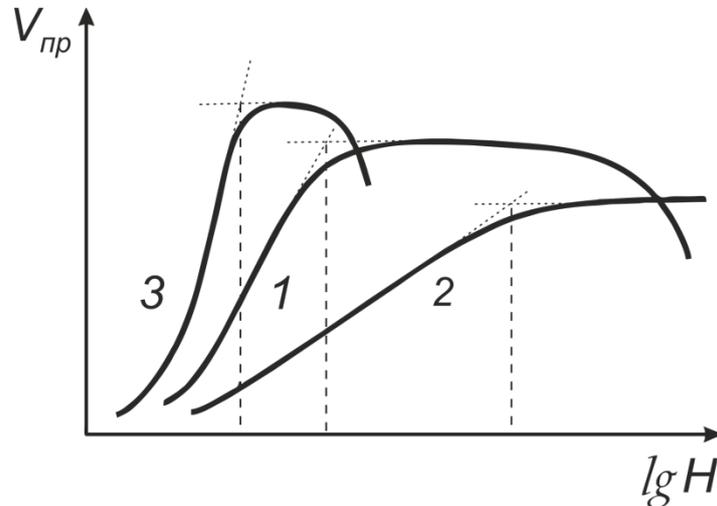


Рис. 8.2. Характеристические кривые фоторезистов.

Светочувствительность может быть определена как величина, обратная дозе облучения, необходимой для достижения максимальной скорости проявления слоя определенной толщины. Максимальной светочувствительностью обладает фоторезист № 3. Спадание  $v_{пр}$  с увеличением экспозиции обусловлено протеканием побочных реакций образования нерастворимых гидрофобных продуктов или реакций сшивания. Максимум скорости достигается медленнее и сохраняется дольше у менее чувствительных пленок (№ 1). Наименьшую чувствительность имеет фоторезист № 2.

Для достижения стабильности и воспроизводимости результатов измерений необходимо поддерживать постоянными: толщину слоя, соотношение компонентов в нем, режимы сушки и проявления.

С другой стороны, такой метод определения чувствительности по сенситометрическим кривым позволяет устанавливать влияние технологических условий (режима освещения, типа подложки, режимов сушки и проявления и т.д.) на конечные параметры процесса и оптимизировать условия его протекания.

Рассмотрим влияние некоторых параметров процесса на свойства фоторезиста.

#### Параметры освещения.

Одним из важнейших условий является согласование спектров излучения источника и спектров поглощения фоторезиста.

Ксеноновый источник, например, лучше согласуется с негативным фоторезистом, чем ртутная лампа. С ртутной лампой неплохо согласуется и позитивный резист ФП-383.

Значительную роль при экспонировании играет интенсивность освещения (уровень освещенности). При этом нужно иметь в виду, что время экспонирования не может быть уменьшено или увеличено обратно пропорционально интенсивности освещения, т.е. для фоторезистов, как и для других фотоматериалов, не наблюдается закон взаимозаместимости.

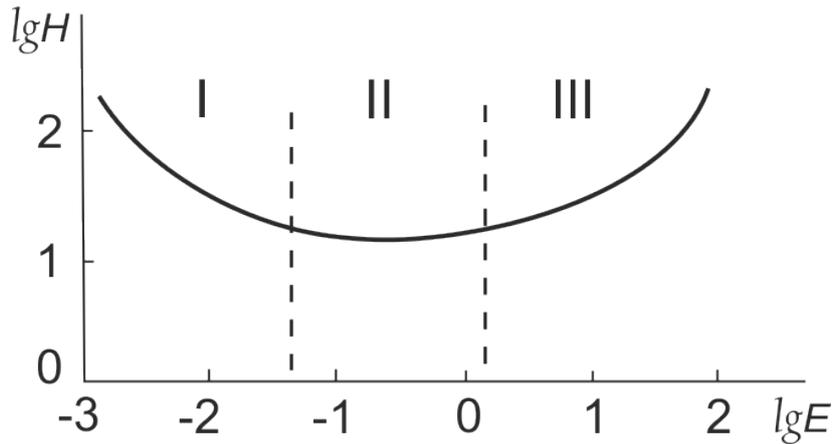


Рис. 8.3. Изопака фоторезистов: I – позитивные резисты; II – область взаимозаместимости; III – негативные фоторезисты.

В общем виде кривая изопаки для фоторезистов показана на рис. 8.3. (Изопака  $H = f(E)$  – экспозиция, необходимая для получения заданного фотографического эффекта. Здесь  $H$  – экспозиция в  $\text{кДж/м}^2$ ,  $E$  – освещенность в  $\text{Вт/м}^2$ ).

Например, позитивный фоторезист ФП-383 имеет изопаку на восходящем участке общей изопаки, а негативные фоторезисты – на нисходящем.

При относительно более низких освещенностях максимальная скорость проявления достигается при меньших экспозициях и уровень ее выше.

При низких освещенностях, однако, понижен критический уровень экспозиций, приводящий к недопустимому отклонению размеров.

В качестве источника излучения засветки применяются фотоповторители с импульсной лампой ИСШ-4 с максимальной мощностью импульса 4 Вт. Она согласована по спектру с применяемыми фоторезистами.

При необходимости обеспечить большие энергии засветки используются ртутно-кварцевые лампы постоянного горения, например, дуговая лампа высокого давления ДРШ-250. Недостатком ее является нестабильность положения светящейся дуги относительно оптической оси. Неста-

бильность устраняется оптическими средствами (использованием конденсоров, растров).

Помимо режима освещения, на свойства фоторезистов влияет и тип подложки. Дело в том, что свет, падающий на подложку, после того как он прошел через фоторезист, может отражаться в большей или меньшей степени и интерферировать с новыми порциями светового потока (рис. 8.4). При этом наблюдается большее или меньшее искажение размеров. Кроме боковой подсветки, может возникать и неравномерность распределения мощности светового потока по толщине пленки фоторезиста. Особенно опасно образование стоячей волны при критических значениях экспозиции, когда пучности превышают этот уровень, а впадины находятся ниже. При этом образуются слои фоторезиста со свойствами, отличающимися друг от друга, что может вызвать отрыв пленки при проявлении.

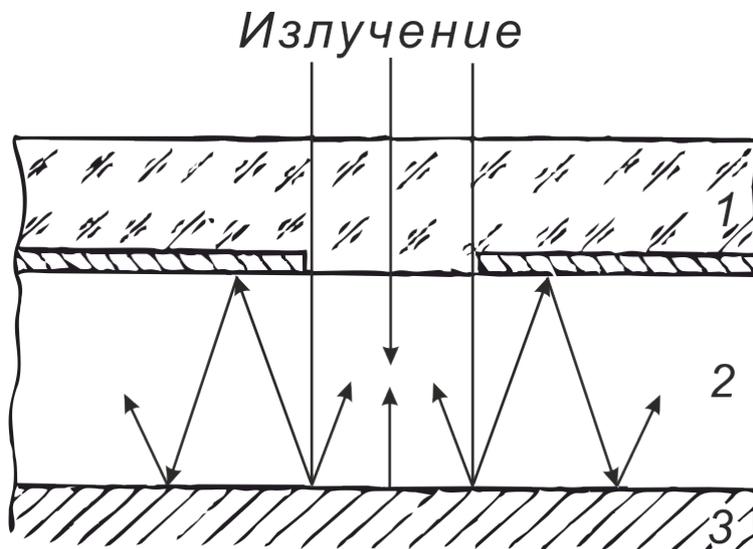


Рис. 8.4. Схема освещения фоторезиста:  
1 – фотошаблон; 2 – фоторезист; 3 – подложка.

Для уменьшения этого влияния толщина фоторезиста должна быть сделана минимальной, чтобы на этой толщине укладывалось минимальное количество узлов световых колебаний. Можно также вводить в пленку поглощающие добавки, либо уменьшать отражение подложки.

Пропускание пленки  $T$  изменяется за счет постепенного разрушения групп о-нафтохинондиазида под действием квантов света. Прозрачность перестает меняться, когда все группы разложились (рис. 8.5).

Поверхность  $Al$  имеет коэффициент отражения  $R$ , близкий к 100 %, поэтому его зависимость  $R = f(H)$  почти совпадает с  $T = f(H)$ . С уменьшением  $R$  различие более резкое, хотя насыщение наступает при одном уровне экспозиции.

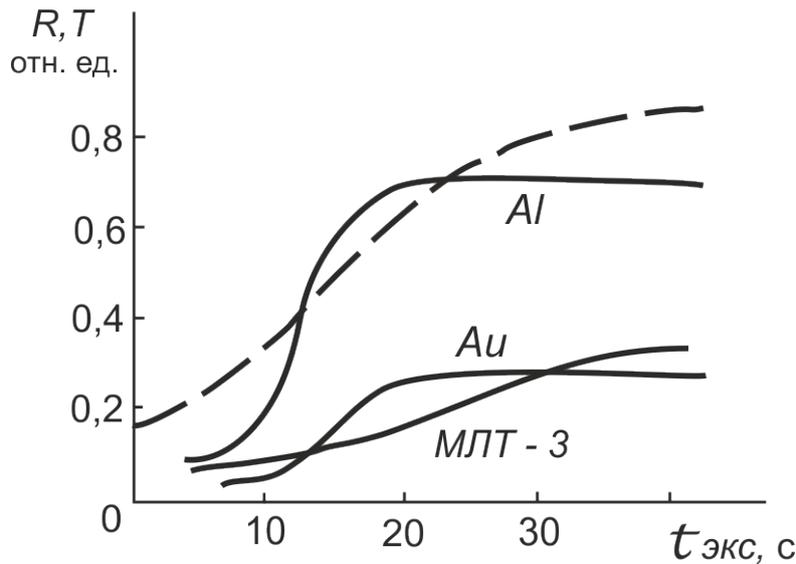


Рис. 8.5. Зависимость пропускания пленки фоторезиста (Т) от времени экспозиции (штриховая линия). Сплошные линии – отражение пленок (R) с различными подложками.

Соответственно пропусканию пленки изменяется ее светочувствительность:

$$Al - 99\% - S = 5,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{Вт} \cdot \text{с}}$$

$$Au - 65\% - S = 3,9 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{Вт} \cdot \text{с}}$$

$$\text{МЛТ} - 3 - 45\% - S = 2,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{Вт} \cdot \text{с}}$$

Пропускание пленки и отражательная способность подложки влияют также на характеристические кривые фоторезистов. Поэтому, планируя процесс, необходимо учитывать не только параметры фоторезиста, но также вид и состояние поверхности подложки.

## 8.6. Процессы проявления

Подобно фотографическому процессу, результат фотолитографической обработки зависит от условий и режимов проявления сушки резиста и т.п.

Разумеется, светочувствительность фоторезистов, рассмотренная только что, может быть реализована лишь после правильно проведенного процесса проявления. Рассмотрим его основы.

Окончательное формирование в пленке фоторезиста изображения элементов схем происходит при обработке соответствующими растворами

после экспонирования и удаления облученных (позитивный процесс) или необлученных участков (негативный процесс).

Ранее было показано, что светочувствительность негативных фоторезистов обусловлена образованием поперечных связей между отдельными полимерными цепями (сшивкой) под действием света. Следовательно, проявитель должен растворять исходное полимерное вещество и оставлять нетронутым шитое.

В качестве растворителя для негативных фоторезистов используются различные органические растворители – более или менее летучие: эфиры (диоксан, метил- и бутилацетат, метил, этилцеллозольв), спирты (этиловый, изопропиловый, н-бутиловый), ацетон, толуол и др.

При этом учитывают не только способность растворять исходный полимер, но и неизбежное воздействие растворителя на экспонированные участки.

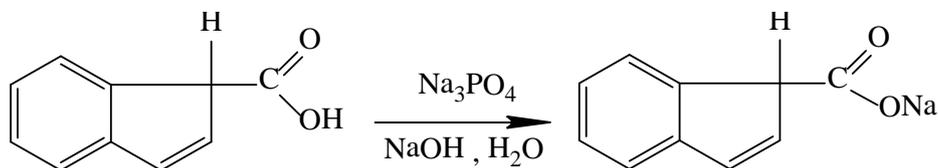
Это воздействие может приводить:

- к полному или частичному растворению облученных участков (при недостаточной экспозиции или неверно выбранном растворителе);
- к набуханию облученных участков и к их отрыву от подложки либо к смыканию близко лежащих элементов.

Процесс проявления, в том числе набухание пленки, накладывает одно из принципиальных ограничений на разрешающую способность фотолитографического процесса. Очень маленькие промежутки между необлученными участками действуют как капилляры, и движение растворителя в них затрудняется. При этом с увеличением толщины пленки подобные эффекты будут наблюдаться при больших зазорах.

Большую роль играют режимы сушки после проявления. Сушка должна обеспечивать удаление растворителя, адгезию покрытия к подложке и уменьшение внутренних напряжений. Сушка обычно специально замедляется.

Процесс проявления позитивного фоторезиста связан с удалением продуктов фотолиза, о-нафтохинондиазидов, в частности, производных инденкарбоновой кислоты:



При воздействии на засвеченную пленку указанного щелочного раствора образуется соль инденкарбоновой кислоты, растворимая в воде. Проявитель, следовательно, удаляет засвеченные участки. Фенольные смолы, содержащиеся в позитивной пленке, также растворимы в щелочных растворах (pH = 12–12,5).

При позитивном процессе отсутствуют механизмы, приводящие к набуханию неэкспонированных участков, поэтому разрешающая способность фоторезистов зависит от толщины слоя в меньшей степени.

Для негативных фоторезистов отклонение от заданных режимов проявления не так критично, как для позитивных.

В частности, увеличение времени проявления (до некоторого предела) не может испортить полученное изображение.

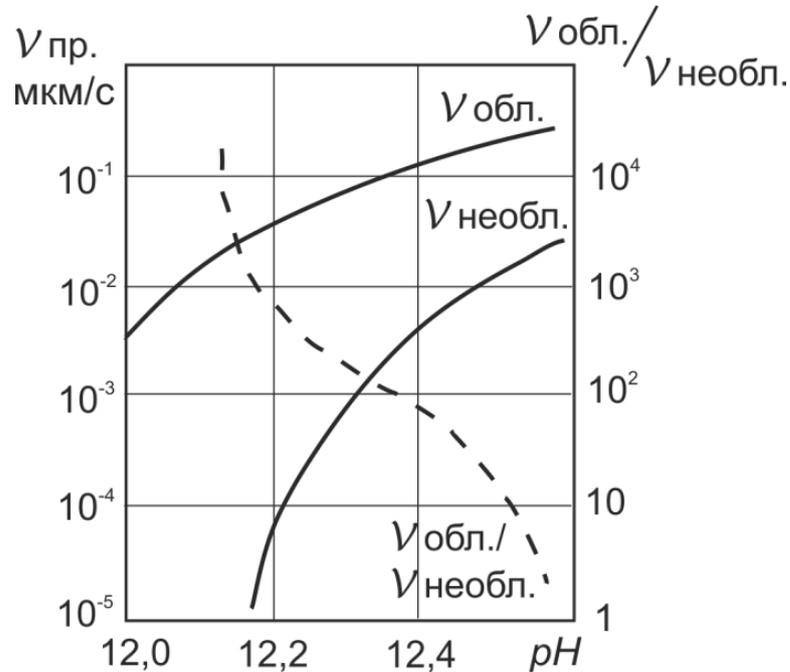


Рис. 8.6. Зависимость скоростей проявления от pH среды для облученных и необлученных участков (сплошные линии). Их отношение – штриховая линия.

Для позитивного же фоторезиста длительное пребывание в проявителе опасно, так как обычно применяемые проявители вытравливают не только рабочие участки, но и места дифракционной подсветки затененных мест, таким образом проявляется интерференционная картина по толщине пленки. Такое свойство проявителя связано с селективностью его действия. Под селективностью действия проявителя понимается отношение скоростей вытравливания облученного и необлученного участков фоторезиста  $v_{\text{обл.}}/v_{\text{необл.}}$ .

На рис. 8.6 представлены зависимости этих скоростей и селективности травителя от водородного показателя проявляющей среды. Видно, что селективность уменьшается с повышением pH, то есть в более щелочных средах.

Увеличение времени проявления приводит к отклонениям в размерах элементов микрорелектронных структур, оно вызывает также образование

клина проявления. На точность воспроизведения размеров сильно влияют температура проявителя и вся предыстория данного образца фоторезиста.

Стабильность геометрических размеров и уменьшение клина при проявлении определяются, кроме того, смачиваемостью поверхности фоторезиста проявителем. Для уменьшения поверхностного натяжения в проявитель вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ).

При выборе того или другого вида фотолитографии необходимо принимать во внимание указанные их характерные особенности. Например, для серийного производства микросхем вдали от предела разрешающей способности можно рекомендовать негативный процесс, но учесть, что он будет более длительным. Кроме того, в нем используются летучие, порою токсичные растворители.

В позитивном процессе применяется совершенно безвредный проявитель и время обработки пленки очень мало, но здесь очень влияют малейшие отклонения от режимов, поэтому позитивный процесс чаще применяется при производстве уникальных изделий малыми сериями на пределе разрешающей способности, где затраты на дополнительные меры контроля и низкий выход годных изделий допустимы.

После того как фоторезист проявлен, изображение топологии схемы переносится на соответствующую подложку методами травления (химического, ионного) или осаждения (химического, электрохимического, вакуумного), которые рассмотрены ранее.

Заключительной стадией процесса является операция удаления защитного слоя фоторезиста с протравленной подложки. При выборе режимов удаления фоторезиста, которому на предшествовавших стадиях стремились придать особую прочность и устойчивость (в том числе химическую), необходимо соблюдать осторожность, чтобы не повредить рабочую поверхность микросхемы.

Легче всего удаляются пленки позитивных фоторезистов: растворением в ацетоне, диоксане или в водно-щелочных растворах. Однако после операций дублирования пленка удаляется труднее.

Негативные фоторезисты структурируются под действием света, поэтому облученные участки не могут быть удалены обычными растворителями. Чаще всего применяется погружение в хлорированные углеводороды при 350 – 450 К для набухания, а затем – в растворы кислот для ослабления адгезии к подложке.

Универсальное средство отсутствует, однако широко используются три- и тетрахлорэтилен, дихлорэтан, хлористый метилен.

Для позитивных фоторезистов применяют ацетон, изопропиловый спирт и др. Для повышения эффективности растворителей применяют добавки ПАВ. Химические средства часто совмещают с механическими и ультразвуковыми.

Если позволяет материал подложки, очень эффективно применение окислителей. Например, смеси Каро (конц.  $H_2SO_4$ : 30 %  $H_2O_2 = 1:1$ ) при 373 К. Если подложка алюминиевая, то можно удалять фоторезист хромовой кислотой  $H_2CrO_4$ . В случае применения термостойких подложек и покрытий рекомендуется нагрев в автоклаве при давлениях 15 – 25 кгс/см<sup>2</sup>.

Применяется также плазмохимический метод удаления фоторезиста (в тлеющем разряде в кислороде). Окончательная отмывка пластин в современных технологических процессах производится во фреоновых растворителях, например,  $(C_2Cl_3F_3)$ .

## 8.7. Перспективы фотолитографии.

Развитие фотолитографии было вызвано потребностями бурно развивающейся микроэлектронной техники. По мере перехода последней от дискретных элементов к интегральным и функциональным микросхемам и, следовательно, к повышению плотности компонентов (в настоящее время - до 1000 штук на одном квадратном миллиметре). Дальнейший рост плотности компонентов ограничивается разрешающей способностью, обеспечиваемой фотолитографическими операциями.

Ранее мы назвали один из пределов разрешающей способности, накладываемых химической природой используемых материалов – набухание в проявителе облученных участков негативного фоторезиста. “Химический” предел разрешающей способности устанавливается размерами полимерных молекул 10 – 100 нм, редко они могут достигать 1 мкм, но, в основном, значительно ниже, поэтому, по крайней мере, в настоящее время предельная разрешающая способность определяется не химическим строением фоторезиста, а оптическими методами переноса изображения.

Если “химический” предел разрешающей способности находится на уровне около  $10^4$  линий/мм, то с наиболее совершенной взрывной технологией с использованием контактной маски достигнутый оптический предел составляет около  $2 \cdot 10^3$  линий/мм (0,5 мкм). Для обычных же видов контактной фотолитографии (с зазором, с гибким фотошаблоном и пр.), а также для проекционной фотолитографии с уменьшением изображения достигнутый предел разрешающей способности не превышает 500, редко 1000 линий/мм.

В табл. 8.1 приведены факторы, ограничивающие возможность получения малых размеров при фотолитографии.

Эти недостатки в принципе, устранимы путем совершенствования оптических систем, в частности, применением голографической системы воспроизведения топологии микросхемы, ее предельные возможности приближаются к “химическому” пределу.

Таблица 8.1

Факторы, ограничивающие возможность получения малых размеров.

Процесс	Фактор ограничения	Минимальный размер, мкм
Проявление	Набухание	0,3
Травление		1,0
Тиражирование	Толщина пленки	0,4 – 1,0
Фотолитография на полупроводниковой пластине	Совмещение и зазоры при контакте	1,0 – 3,0
Оптическое проецирование	Фокусировка	1,0
	Воспроизводимость в зависимости от размеров поля	0,4 – 3,0

На минимальный размер воспроизводимого элемента накладывают ограничения, помимо указанного, еще и физические свойства актиничного УФ-излучения, связанные с длиной волны.

При длине волны 0,2 – 1 мкм на толщине порядка единиц микрометров существенную роль начинает играть дифракционное рассеяние (предел 0,5 мкм) и интерференционные явления (в первую очередь, рассмотренная неравномерность экспозиции по толщине фоторезиста). Эта отрицательная роль все возрастает в связи с тенденцией к уменьшению толщины фоторезиста для повышения разрешающей способности.

Дифракционное рассеяние уменьшается с уменьшением длины волны. Поэтому предпринимаются попытки применить для фотолитографии излучение более коротких длин волн, в том числе рентгеновского диапазона.

## 8.8. Рентгеновская литография

Как это отмечено в предыдущем разделе, литография оптического диапазона (фотолитография) физически ограничена дифракционным пределом, когда размеры объектов обработки приближаются к длине волны используемого излучения. Фиолетовая граница видимого участка электромагнитного спектра приходится на длину волны примерно 0,38 мкм, соответственно, близкие к этой величине по размерам элементы микронных схем с приемлемым качеством воспроизведены быть не могут. Этот предел может быть сдвинут в сторону значительно меньших величин,

если применять экспонирующее излучение рентгеновского диапазона с длинами волн от долей микрона до сотни ангстрем (0,01 мкм). Этот принцип положен в основу рентгеновской литографии.

Однако здесь сразу же возникает техническая проблема. Дело в том, что в природе не существует материалов, преломляющих такое излучение, из которых могли бы быть изготовлены линзы и зеркала, как это делается для получения проекции на пластину изображения на фотошаблоне в видимом диапазоне спектра. Поэтому здесь применимо только прямое экспонирование пластины с нанесенным на нее резистом.

В качестве резиста для рентгенолитографии служит слой полиметилметакрилата (оргстекла).

Поток рентгеновского излучения может быть создан посредством, например, системы электронной бомбардировки металла (ускоряющее напряжение 8 кВ), плотность электронов в пучке составляет не более 20 А/см<sup>2</sup> (мишень не должна испаряться). Мишень может быть изготовлена из *Mo* ( $\lambda = 0,54$  нм), из *Al* ( $\lambda = 0,83$  нм), из *Cu* ( $\lambda = 1,33$  нм).

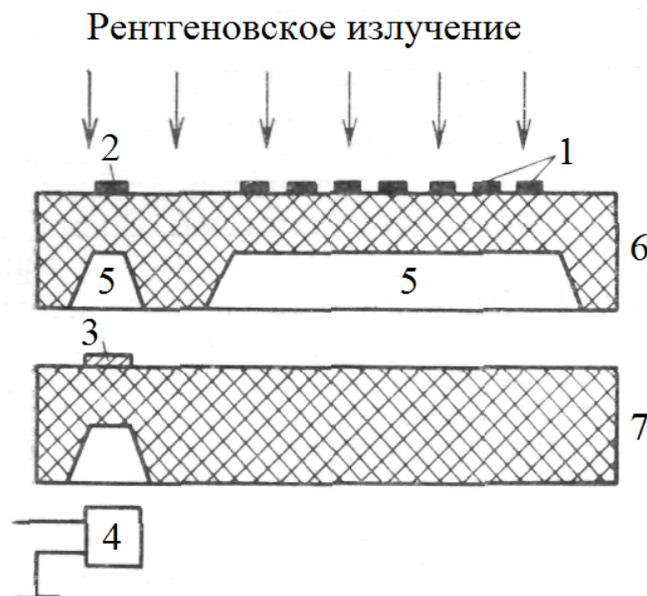


Рис. 8.7. Принцип рентгеновской литографии:

- 1 – непрозрачный рисунок фотошаблона (слой золота толщиной 0,5 мкм);  
 2, 3 – маркерные знаки; 4 – детектор рентгеновского излучения; 5 – окна, вытравливаемые в Si; 6 – кремниевый фотошаблон; 7 – пластина.

Поток рентгеновского излучения падает на мембрану, создаваемую в кремниевой пластине. Для этого в пластине толщиной 200 мкм вытравливается достаточно большое окно, толщина мембраны на дне окна составляет 3 – 5 мкм.

В качестве фотошаблона используется кремниевая пластинка с напыленным рисунком. Напыляемая пленка должна быть непрозрачной для

рентгеновских лучей, чаще всего применяется хром или золото толщиной 0,03 и 0,3 мкм, соответственно. Рисунок создается с помощью сканирующего электронного микроскопа. Под мембраной располагается подложка, покрытая резистом (обычно это полиметилметакрилат). Длительность экспонирования составляет несколько минут.

Для того чтобы обеспечить совмещение мембраны и подложки, вытравливают дополнительные окна и наносят на их дно метки совмещения.

Расположенный под метками совмещения детектор рентгеновских лучей формирует сигнал рассогласования для системы совмещения.

Схема ячейки приведена на рис. 8.7.

В последние годы развивается усовершенствованная схема процесса – рентгенолитография с зазором. Здесь мембрана с нанесенным на нее рисунком (маска) отстоит от пластины на несколько микрон, см. рис. 8.8. При длинах волн 0,2 – 1 нм наличие зазора между маской и подложкой практически не влияет на разрешение.

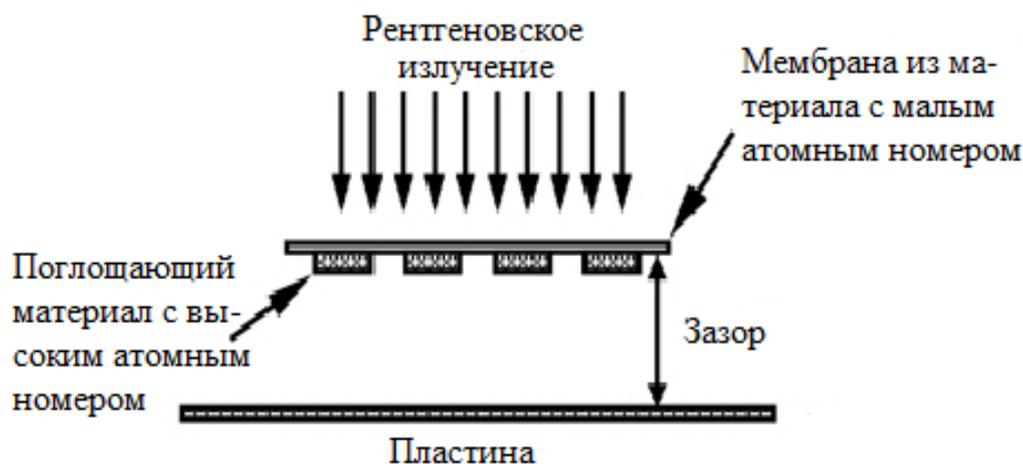


Рис. 8.8. Принцип рентгенолитографии с зазором.

Большинство из имеющихся в распоряжении веществ не пропускают рентгеновское излучение, поэтому маски выполняют в виде мембраны толщиной менее 2 мкм, изготовленной из вещества, атомы которого имеют низкий порядковый номер (и соответственно, малое число электронов в оболочке). На мембрану наносится требуемый рисунок микросхемы, который выполняется из вещества с высоким порядковым номером. Большая часть излучения проходит через мембрану без поглощения, однако излучение интенсивно поглощается или рассеивается материалом с высоким порядковым номером атомов, чем достигается высокий контраст изображения на пластине. В настоящее время мембраны изготавливаются из карбида кремния SiC, ранее использовали также нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Карбид кремния отличается высоким модулем упругости (модулем Юнга) – 450 ГПа, что обеспечивает минимальную деформацию мембран в

ходе процесса, кроме того, мембраны не разрушаются при их длительном экспонировании рентгеновскими лучами. В качестве поглощающих излучение материалов использовались золото Au и вольфрам W, однако лучше всего себя зарекомендовали соединения тантала, такие как TaN, TaSiN<sub>x</sub> и Ta<sub>4</sub>V, они в большей мере совместимы с последующими операциями травления и очистки поверхности пластин.

Вместе с тем, применение в качестве масок таких тонких мембран создает и ряд проблем. Тонкие мембраны все же деформируются из-за возникающих напряжений. Вопрос этот требует особого внимания и контроля, поскольку в рентгеновской литографии отсутствуют устройства для фокусировки излучения. Рисунок схемы здесь воспроизводится в соотношении 1:1, поэтому требования по допускам на размеры деталей рисунка на маске значительно выше, чем при использовании уменьшения рисунка 4:1 или 5:1, как это имеет место в традиционной фотолитографии.

С другой же стороны, по сравнению с фотолитографией, здесь отсутствуют искажения, связанные с линзовой оптикой и влияющие на точность и четкость воспроизведения рисунка микросхемы, в рентгеновском процессе все это должно быть обеспечено маской. Следует также учитывать, что тонкая мембрана весьма чувствительна к вибрациям, возникающим при сканировании маски пучком рентгеновских лучей и принимать меры к минимизации влияния вибраций. В этом смысле алмазные пленки оказались весьма эффективными благодаря высоким значениям модуля Юнга (900 ГПа). Однако на практике применяются более дешевые и технологичные кремниевые структуры. Мембрана с нанесенной маской располагается в центральной части пластины, последовательность операций при ее изготовлении представлена на рис. 8.9. Поскольку мембрана является очень хрупкой, ее крепят на рамку или кольцо, причем требования к ним в производстве пока не стандартизованы.

Хрупкая силиконовая пластина с нанесенной маской закрепляется на механически прочном кольце, изготавливаемом обычно из стекла пирекс.

Процесс имеет, таким образом, позитивный характер.

К достоинствам метода рентгеновской литографии можно отнести нижеследующее.

Высокая разрешающая способность – минимальный размер может составлять 50 нм при использовании излучения медной мишени; для алюминиевой мишени – около 100 нм. Ограничение разрешающей способности связано с рядом факторов: во-первых, источник излучения не является точечным, во-вторых, под действием излучения могут возникать Оже - электроны, фотоэлектроны и др. Разрешающая способность реально ограничена величиной поглощения рентгеновского излучения металлическим рисунком шаблона.

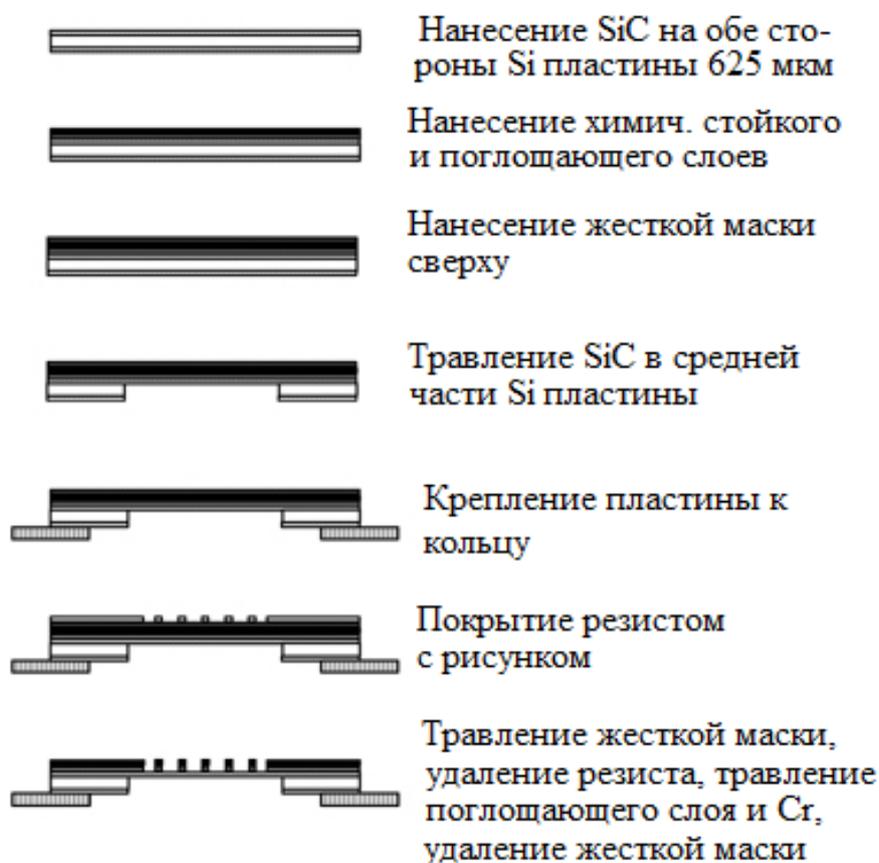


Рис. 8.9. Технологическая схема обработки пластины при рентгенолитографии.

Отсутствие контакта с резистом – величину зазора находят из компромисса между требованием увеличить разрешающую способность и снизить число возникающих дефектов. На практике используют зазор 3 мкм, поскольку размеры пылинок и других загрязнений составляют 1 – 2 мкм. При изготовлении структур размерами 2 – 3 мкм допустимо работать при зазоре 10 мкм.

Нечувствительность к загрязнениям, так как они не поглощают рентгеновское излучение. Однако следует помнить, что вторичные электроны поглощаются и рассеиваются пылинками и другими инородными частицами.

Отсутствие проблем, связанных с отражением и рассеянием излучения – это также является одним из достоинств рентгеновской литографии. В электронно-лучевой литографии, как известно, эти эффекты играют серьезную роль, ограничивая ее возможности.

Независимость от типа резиста – поскольку в принципе одинаковая разрешающая способность достигается как на деструктурирующихся, так и на полимерах сшивающихся под действием излучения. На практике, одна-

ко, предпочитают использовать позитивный резист типа полиметилметакрилата, так как у негативных резистов после проявления уменьшается толщина (по сравнению с исходной).

Работа в вакууме – не требуется.

Простота и низкая стоимость – по сравнению с электронно-лучевой литографией. Проще, чем в электронно-лучевой литографии, осуществляется и процедура совмещения. При рентгеновской литографии возможно и обычное оптическое совмещение сквозь окна, вытравленные в фотошаблоне. Было продемонстрировано, что такой способ обеспечивает точность около 1 мкм. Точность совмещения с помощью рентгеновского детектора может достигать 100 нм.

К недостаткам рентгеновской литографии следует отнести, в первую очередь, значительные выдержки при экспонировании. В слое полиметилметакрилата толщиной 500 нм поглощается всего 5% падающего потока (мишень из алюминия). Для экспонирования такого слоя требуется выдержка около 20 мин. В последнее время, однако, специально для рентгенографии разработаны резисты в 100 – 200 раз более чувствительные и обеспечивающие хороший контраст. Дальнейшее снижение выдержки может быть достигнуто за счет использования медной мишени.

Другим недостатком является наблюдаемое явление искажения проявленного изображения, поскольку рентгеновское излучение распространяется прямолинейно от точечного источника.

В кремниевой мембране, как оказалось, механические напряжения невысокие, однако после создания на ней металлического рисунка (золото) возникают значительные напряжения. Для конкретной конфигурации (квадратная площадка золота со стороной 200 мкм в центре мембраны с размерами 2×2 мм) изгиб составляет 300 нм, что соответствует радиусу кривизны 2 см. Боковая деформация при этом не превосходит 100 нм. Подбирая режимы нанесения пленки золота, можно снизить этот уровень.

## 8.9. Электронная литография

Дальнейшее повышение разрешающей способности обеспечивают электронно-лучевые методы.

Дополнительные возможности в этом направлении дает применение электронных пучков, что позволяет произвольно регулировать длину волны актиничного излучения изменением энергии пучка. Согласно соотношению де Бройля, длина волны для электрона  $\lambda = h/mv$ . С другой стороны, кинетическая энергия электрона  $E = mv^2/2 = eU$ , отсюда скорость

электрона  $v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$  и  $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$ ;  $\lambda = \sqrt{\frac{1,5}{U}}$  (нм), т.е. для  $U = 1,5 \cdot 10^4$  В, длина волны  $\lambda = 0,01$  нм – это на четыре порядка ниже, чем для УФ-излучения, и на два – чем для рентгеновского. Дифракционные явления практически устраняются.

Электронорезистом также может служить слой полиметилметакрилата (оргстекла). Минимально возможной толщины (0,3 мкм) электронный пучок в одном из методов фокусируется системой магнитных линз до диаметра около 100 нм, фокусное расстояние 16 мм. Ускоряющее напряжение 15 кВ ( $\lambda = 0,01$  нм), ток  $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>.

При этом получают линии экспонированного электронорезиста шириной  $\sim 0,1$  мкм, при шаге 1 мкм. Процесс, конечно, проводится в одном слое.

Основная трудность электронолитографии заключается в воспроизведении с высокой точностью размеров элементов многослойных схем и взаимного расположения элементов. Точность настройки пучка ограничена стабильностью источников питания. Для обеспечения точности установки положения изображения  $\pm 0,1$  мкм необходимо стабилизировать питающие напряжения магнитных линз в пределах  $10^{-6}$  В за все время работы. Это требование является серьезным препятствием на пути развития электронолитографии. Однако, будущее, вероятно, все же за этим или подобными методами, так как они позволяют управлять движением электронного пучка. В перспективе видятся методы бесшаблонной электронолитографии. Поскольку маска здесь не нужна, число линий сканирования ограничивается лишь увеличением размера пучка на углах сканирования и точностью отключения.

Наконец, во многих случаях может оказаться более выгодным использование термического действия сфокусированного электронного пучка: по заданной программе можно испарять диэлектрический или металлический слой с поверхности подложки. Для Си, (500 нм на ситалле) необходим ток 12 мкА при энергии 25 кэВ при диаметре пятна 10 мкм.

В практике освоены два основных метода электронно-лучевой литографии: сканирования сфокусированным пучком электронов и электронной проекции всего изображения. Для обработки резистов сфокусированным пучком используются растровые электронные микроскопы или специализированные установки типа JEBX-2B (Япония). В этой установке пластина, покрытая резистом, располагается на столике, перемещающемся с высокой точностью ( $\pm 0,5$  мкм) на расстояния до  $50 \times 50$  мм. Максимальная площадь сканирования пучка не превышает  $2 \times 2$  мм, скорость сканирования может меняться от 10 до 40 см/с. Минимальная ширина экспонируемой линии составляет примерно 1 мкм. Все операции по управлению пучком и столиком обеспечиваются компьютером. Использование для лито-

графии растрового электронного микроскопа позволяет получить линии шириной около 0,1 мкм на площади до 6 см<sup>2</sup>.

Метод сканирования электронным пучком обладает серьезным недостатком: он требует большего времени экспонирования и тем большего, чем меньше ширина экспонируемой линии. От этого недостатка свободен метод проекционной электронно-лучевой литографии. Сущность метода и схема устройства для его осуществления поясняются рис. 8.10.

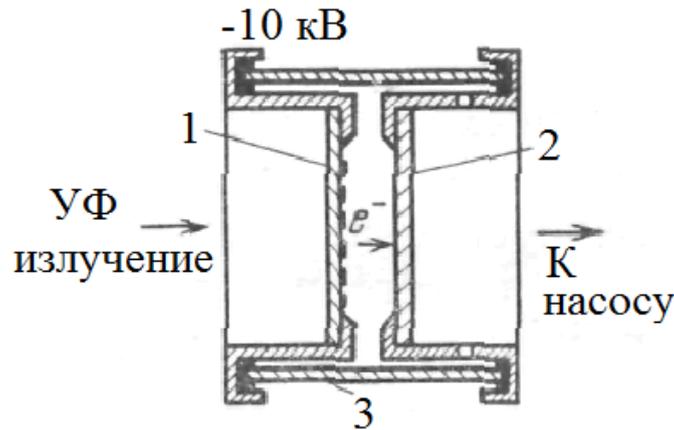


Рис. 8.10. Устройство для проекционной электронно-лучевой литографии:  
1 – фотокатод; 2 – пластина (мишень); 3 – трубка из стекла (металлизированная).

Основным элементом устройства является трехслойный фотокатод. Для создания фотокатода на кварцевую отполированную пластину наносят тонкий слой титана, в котором вытравливают требуемое изображение. Вытравленные области служат в дальнейшем источником фотоэлектронов. Далее титан окисляют до окиси титана, поглощающей УФ излучение, а затем на поверхность напыляют пленку палладия толщиной 4 нм. При ультрафиолетовом освещении обратной стороны кварцевой пластинки палладий эмитирует фотоэлектроны с энергией до 0,1 эВ. Плотность потока электронов составляет 100 мкА/см<sup>2</sup>. Ускоряющее электрическое поле напряженностью 10 кВ/см и коаксиальное магнитное поле обеспечивают перенос электронного изображения на кремниевую подложку в масштабе 1:1. Параметры системы таковы: минимальный размер элемента около 1 мкм, диаметр рабочего поля 125 мм более, глубина фокуса 25 мкм, время экспонирования примерно 5 с (общее время обработки определяется скоростью откачки до высокого вакуума). Такие характеристики не может обеспечить ни одна оптическая система.

При всех своих преимуществах метод электронно-лучевой проекции также несвободен от недостатков. Первый из них связан с проблемой совмещения. Можно осуществлять совмещение с помощью подложки, устанавливаемой в опорной рамке, на этой подложке проводят предваритель-

ную литографию. Затем подложку обследуют под оптическим микроскопом и определяют коррекцию, которую необходимо ввести в отклоняющие катушки. Скорректированное изображение переносят на рабочую подложку, устанавливаемую в ту же рамку: точность при этом составляет  $\pm 2$  мкм.

Гораздо большую точность (до долей микрона) обеспечивает способ совмещения, основанный на контроле проводимости, вызванной взаимодействием электронного пучка с окисным слоем на поверхности пластины. К сожалению, при этом на подложках приходится создавать специальные детекторы (как минимум, два), с помощью которых определяют параметры движения луча. К детекторам, представляющим собой МОП-конденсаторы (МОП – это структура “металл-оксид-полупроводник”), приходится подводить соединительные выводы, что, конечно, резко усложняет совмещение.

Вторым недостатком метода полной проекции является необходимость создания сложных фотокатодов с высоким разрешением. Изготавливать такие фотокатоды целесообразно на рассмотренных выше установках со сканирующим электронным лучом (производительность при этом не будет играть значительной роли), таким образом, оба метода электронно-лучевой литографии не исключают, а дополняют друг друга.

### *Литература*

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Наука. Физматлит. 2007 г. 416 с.
2. Мальцев П.П. и др. Нанотехнологии. Наноматериалы. Наносистемная техника. – М.: Техносфера, 2008 г. 396 с.
3. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Учебник для ВУЗов – М.: Радио и связь, 2007 г. 464 с.
4. Технология СБИС. В 2 кн. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи.– М.: Мир. 2006 г. 786 с.
5. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. Справочник. – М.: Радио и связь, 2001 г. 528 с.

## **IX. ЛИТЕРАТУРА**

Списки литературных источников приведены в конце соответствующих разделов.



УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена программа его развития на 2009–2018 годы. В 2011 году Университет получил наименование «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики».

### КАФЕДРА СВЕТОВОДНОЙ ФОТОНИКИ

Кафедра Световодной фотоники ведет свое начало от кафедры химии, которая входила в число первых 14 кафедр Ленинградского института точной механики и оптики, сформированных в 1930 году.

В 1930–1940-х годах кафедра работала в составе факультета точной механики. В первый период деятельности инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра была частью ИФФ. С 1933 года кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позднее – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой руководил доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения ИФФ в 1976 г. кафедра снова вошла в его состав. На заведование кафедрой был приглашен И.К. Мешковский, до того работавший в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Он пригласил на кафедру В.И. Земского и В.Ф. Пашина из ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Среди других приглашенных были О.С. Попков и Ю.П. Тарлаков из ЛТИ им. Ленсовета, а позднее – А.Ф. Новиков из ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева.

На кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В 1982 г. кафедра первой в стране стала осуществлять подготовку специалистов по волоконной оптике и технологии, она была переименована в кафедру «Физической химии, волоконной и интегральной оптики». В дальнейшем, наряду с общеобразовательной химической подготовкой сту-

дентов всех специальностей университета (отв. проф. Новиков А.Ф.), кафедры, получившая тогда наименование «Физика и техника оптической связи», начала готовить специалистов в области систем и элементов оптической связи, технологии оптического волокна, волоконных световодов и жгутов, фотонных сенсоров.

На кафедре работают такие известные специалисты в области световодной фотоники, как проф. Стригалева В.Е., проф. Зингеренко Ю.А., ведущий научный сотрудник Макаренко А.А., а также плеяда молодых кандидатов наук: Аксарин С.М., Алейник А.С., Варжель С.В., Дейнека А.Г., Куликов А.В., Плотников М.Ю., Токарев А.В., Шарков И.А.

Благодаря работам заведующего кафедрой, академика Российской Академии инженерных наук профессора И.К. Мешковского, профессоров В.И. Земского и А.Ф. Новикова возникла научная школа в области фотоники дисперсных и нелинейных сред. Доцентом Г.Б. Дейнекой выполнены работы высокого уровня по компьютерному моделированию физических и химических процессов. Сотрудниками кафедры созданы новые нанопозиционные оптические материалы на основе нанопористого силикатного стекла с внедренными в поры молекулами органических и неорганических веществ, на базе которых впервые были созданы активные элементы твердотельных перестраиваемых лазеров на красителях, а также разработано множество волоконно-оптических и фотонных химических сенсоров. Монографии профессора И.К. Мешковского и профессора А.Ф. Новикова изданы в разные годы в серии «Выдающиеся ученые НИУ ИТМО».

Кафедра осуществляет крупные научные и технологические проекты. В рамках региональной программы «Волокно» под научным руководством профессора И.К. Мешковского впервые в нашей стране разработана и воссоздана на восьми предприятиях города линия производства оптического волокна, эта линия действовала в течение 30 лет в НПО «Кварц».

Позднее на кафедре стали развиваться научно-технологические направления по созданию волоконно-оптических сенсоров, в частности, гироскопов. При Институте световодной фотоники создан цех производства высокоточных волоконно-оптических гироскопов. Здесь 90% сотрудников – выпускники кафедры Световодной фотоники.

Основными промышленными партнерами кафедры световодной фотоники являются концерн «ЦНИИ "Электроприбор"», предприятие по производству волоконно-оптических кабелей «Оптен», Научно-исследовательский технологический институт оптических материалов, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, концерн «Морское оружие», «РОСНАНО», «МАГЭ» и др.

Кафедра традиционно сотрудничает со многими зарубежными фирмами и университетами. При кафедре успешно действует Международная научная лаборатория кремниевой и волоконной фотоники и фотоники микросистем. Преподаватели ведущих зарубежных университетов читают

лекции для магистрантов и аспирантов кафедры, освещая последние достижения в соответствующих областях, осуществляются программы академической и исследовательской мобильности, а также взаимного признания дипломов с зарубежными университетами.

За годы своей деятельности кафедра подготовила несколько докторов наук, десятки кандидатов наук, сотни инженеров и дипломированных специалистов, магистров и бакалавров, многие из них стали профессионалами высокого класса, ведущими сотрудниками и руководителями научных и производственных предприятий и подразделений в России и за рубежом.

Игорь Касьянович Мешковский  
Александр Федорович Новиков  
Алексей Владимирович Токарев

## **Химия радиоматериалов.**

Ч.2. Поверхность и ее обработка.

Учебное пособие

В авторской редакции

Компьютерная верстка

Д.А. Егорова  
Н.А. Терехова

Дизайн

А.В. Токарев

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского Национального  
исследовательского университета информационных технологий, механики  
и оптики.

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.1999 г.

Подписано к печати: **\_\_**.09.2015 г.

Заказ №

Тираж 200 экз.

Отпечатано на ризографе

ДЛЯ ЗАМЕТОК

---