

**Други методи за нанасяне на
тънки слоеве в микро- и
наносистемите – химическо отлагане
от газова фаза (CVD) и епитаксия**

Доц. д-р Мария Александрова

Методите за отлагане на тънки слоеве (под 1 μm) могат да се класифицират като химични и физични:

1. Отлагане на тънки слоеве в следствие протичането на химична реакция:

- * Химическо отлагане от паро-газова фаза - Chemical Vapor Deposition (CVD)
- * **Електрохимично отлагане (Electroplating)**
- * Спрей-пиролиза (Spray pyrolysis)
- * **Термично окисление (Thermal oxidation)**
- * Атомно послойно нанасяне (Atomic Layer Deposition – ALD)

2. Отлагане на тънки слоеве в следствие протичането на физичен процес:

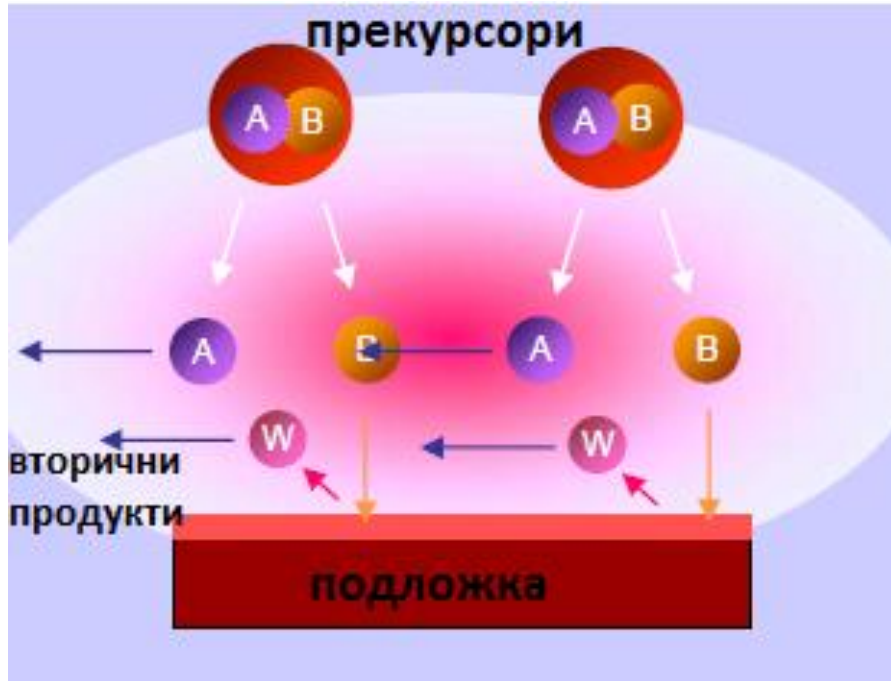
- * **Физическо отлагане от газова фаза - Physical Vapor Deposition (PVD)**
– **електронно-лъчево и термично изпарение, разпръскване.**
- * Импулсно лазерно нанасяне (Pulse Laser Deposition – PLD)
- * Молекулярно лъчева епитаксия (Molecular Beam Epitaxy – MBE)
- * **Центрофугиране (Spin coating)**
- * Пулверизиране (спрей нанасяне) (Spray coating)

Методите за нанасяне с шрифт Bold бяха вече разгледани в предишни лекции и лабораторни упражнения.

Независимо от използвания метод на получаване три са основните фази, през които преминава материалът от изходно състояние до вид на тънък слой:

- Преминаване на изходния материал в подходяща фаза за получаване на полезни частици - при изпарение във вакуум, това са пари на материала, при вакуумно разпрашване, това са разпрашени микрочастици, при електрохимично нанасяне това са йони на метала; при спрей-базираните методи са аерозоли от разтвор, при CVD/ALD са газове (прекурсори) със състав произведен на желанния слой.
- Транспортиране на частиците до подложката – или през вакуумна (PVD), през газова (CVD/ALD) или през течна среда (електролит/разтвор).
- Израстване на слой върху подложката – или чрез конденз (вакуумни процеси), или чрез химична реакция (CVD/ALD/пиролиза), чрез електрохимична редукция (при електрохимично), чрез физическо разпределение на частиците върху подложката (центрофугиране/пулверизиране).

Химическо отлагане от газова и паро-газова фаза - CVD



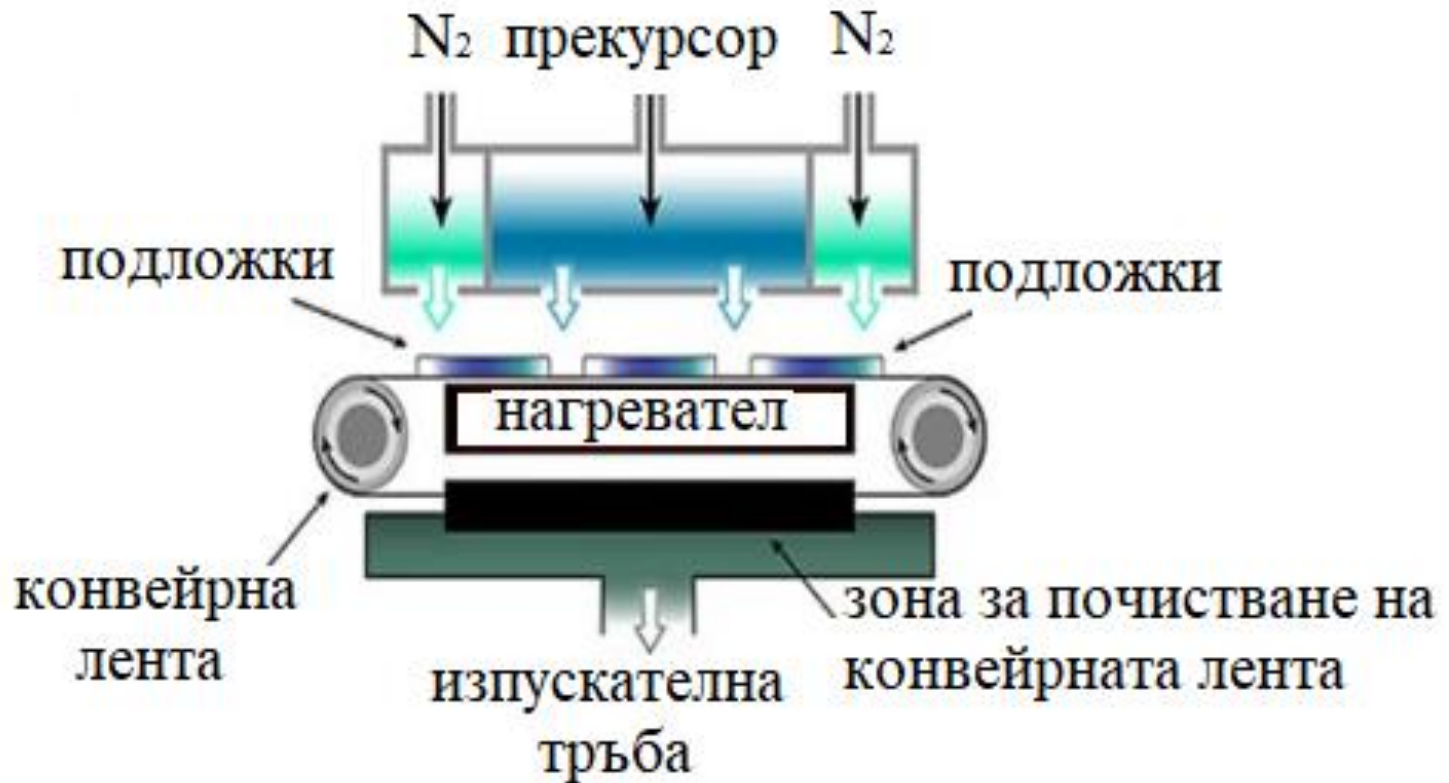
Химическото отлагане от газова фаза (CVD) се използва в полупроводниковата индустрия за направата на тънки, най-вече диелектрични слоеве в интегралните схеми. Механизмът е такъв, че силициевата подложка е изложена на един или няколко прекурсора (А, В - изходни вещества), които реагират по между си и/или се разлагат върху повърхността на подложката, където се образува слой. Формират се вторични продукти (W), които се премахват от системата чрез продухване с носещ газ.

Според работното налягане в камерата се различават:

- CVD при атмосферно налягане (APCVD)
- CVD при ниско налягане (LPCVD)

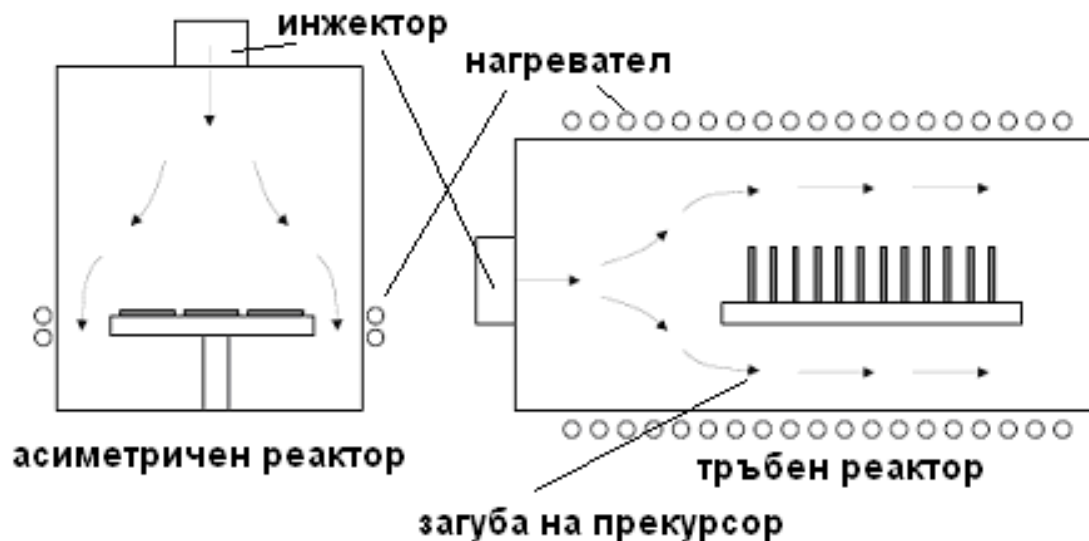
Ако енергията за химическата реакция се доставя от плазма, а не от нагреватели, се говори за плазмено-подсилено (Plasma Enhanced) CVD.

APCVD реактор



APCVD реакторът има проста конструкция и осигурява сравнително висока скорост - при температура от около 400 °C израства слой силициев диоксид със скорост 200 нм/мин. За разлика от термично израснатия SiO₂ тук силицият идва от прекурсор, наречен силан (SiH₄), който се разлага на Si и H₄. От друг инжектор постъпва кислород за окислението. Слойт има необходимите електрически характеристики, но слабо покрива релефни повърхности.

Възможни конструкции на реакторите за CVD – вертикален (асиметричен) и хоризонтален (тръбен)



За равномерността на покритието има значение:

- равномерно подаване на газовите потоци
- равномерното отвеждане на вторичните ненужни продукти на реакцията.

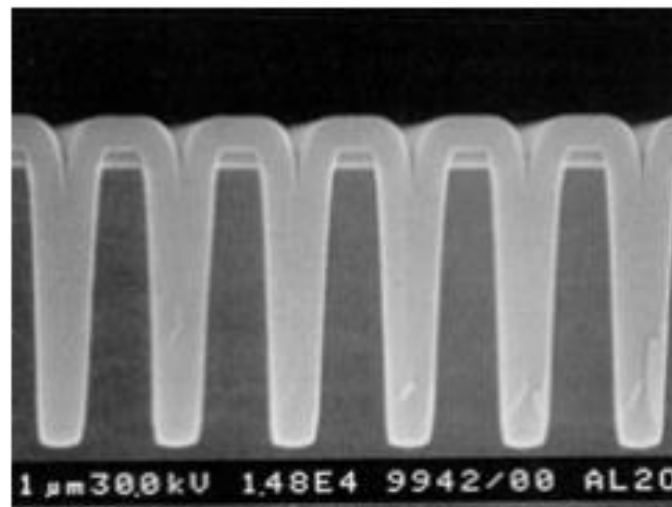
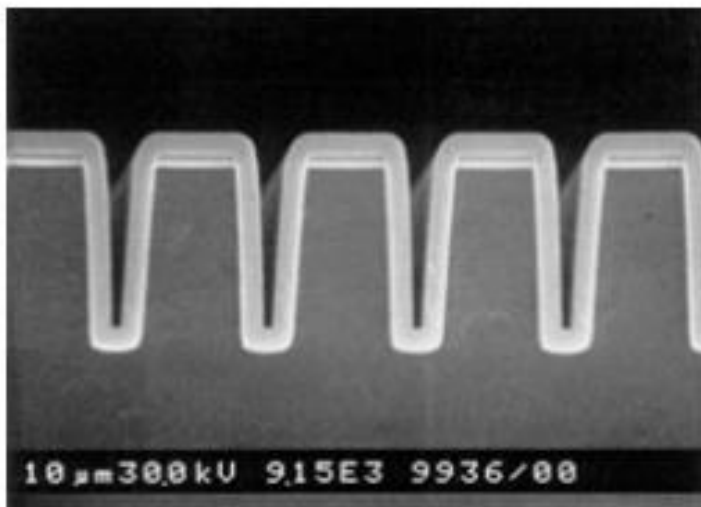
Цели се равномерност на покритие по-добра от 5% от общата дебелина на слоя, което се постига с контрол на температурата на подложката под 1 °C.



Развитието на материалознанието и химичния синтез води до наличие на течен прекурсор - източник на силиций през последните години, който облива подложките, поради което в този случай се предпочита конструкцията на вертикален реактор. Прекурсорът в този случай е тетраетилортосиликат (TEOS).



Чрез течен прекурсор може да се подобри покриването на релефни повърхности, там, където има стъпково изменение в топологията на структурата (step coverage), както и където трябва да се запълват междини и странични стени.



Снимка от SEM показваща напречен разрез на CVD покритие в микроканали – релефна повърхност, получено с течен прекурсор по APCVD метод.

Полученият SiO_2 при тези по-ниски от термичното окисление температури е аморфен и може да се използва само като междуслойна изолация, не и като слой за защитна маска при дифузия и анизотропно дълбоко ецване на силиций.

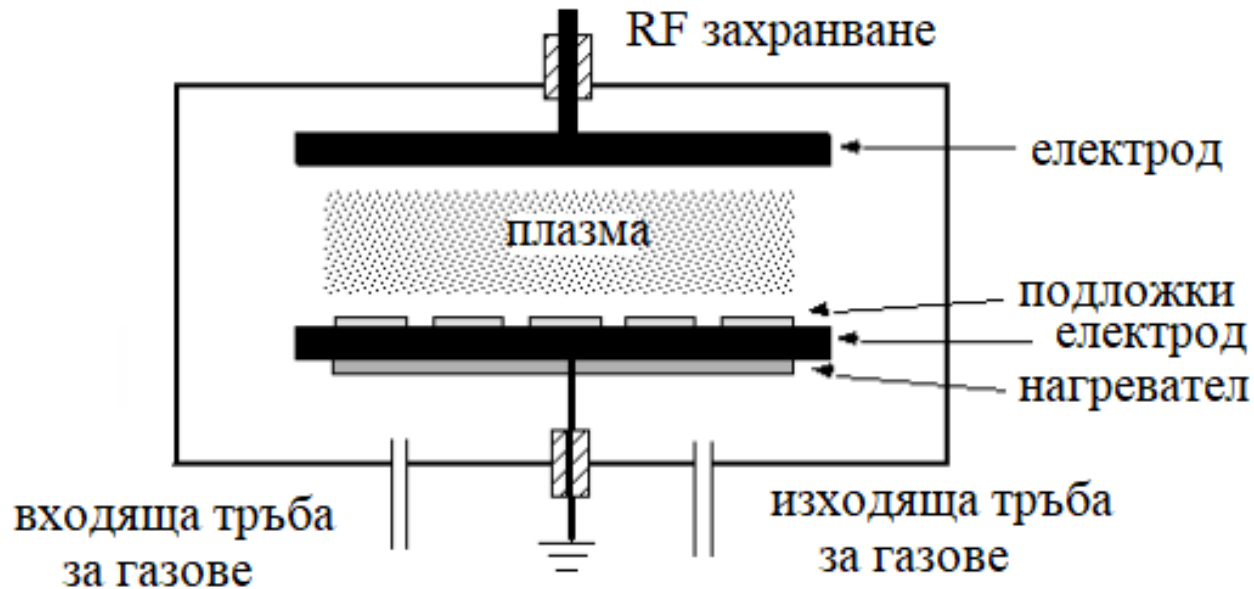
Оксидът може да израства и едновременно с това да се смесва с примеси с цел при последваща обработка да се получат р-п преходи, като се получи дифузия на примесите във вътрешността на силициевата пластина.

За силана легиращите примеси са фосфин PH_3 и диборан B_2H_6 , от които след окисление се получават фосфорен пентаоксид P_2O_5 и борен триоксид B_2O_3 .

При получаването на сплав между силициев диоксид и фосфорен пентаоксид се получава фосфорно-силикатно стъкло (Phosphor – Silicate Glass - PSG), което служи за заглаждане на ръбовете на релефите в ИС и предотвратява прекъсването на слоеве (например метални) от тези ръбове, както и за пасивация и предотвратяване на дифузията на алкални метали, които водят до утечни токове. Аналогично е взаимодействието с борния триоксид и получаването на бор-силикатно стъкло (Boron-Silicate Glass - BSG).

Параметър на процеса	Увеличаване на температурата на подложката	Увеличаване на температурата на прекурсора	Увеличаване скоростта на потока на прекурсора	Увеличаване скоростта на потока на изходните вещества
Силан (газов прекурсор)				
Скорост на отлагане	Увеличава се	Слабо се изменя	Увеличава се	Слабо се изменя
Равномерност на дебелината	Намалява	Слабо се изменя	Намалява	Силно чувствителна
TEOS (течен прекурсор)				
Скорост на отлагане	Увеличава се до 380 °С, после намалява	Увеличава се	Увеличава се	Слабо се изменя
Равномерност на дебелината	Намалява	Увеличава се	Необходимо е баланс с отделяните продукти	Силно чувствителна

Плазмено-подсилено CVD (PECVD)



Позволява по-ниска температура (< 300 oC), подавана от нагревателя, заради мощността на ВЧ плазма.

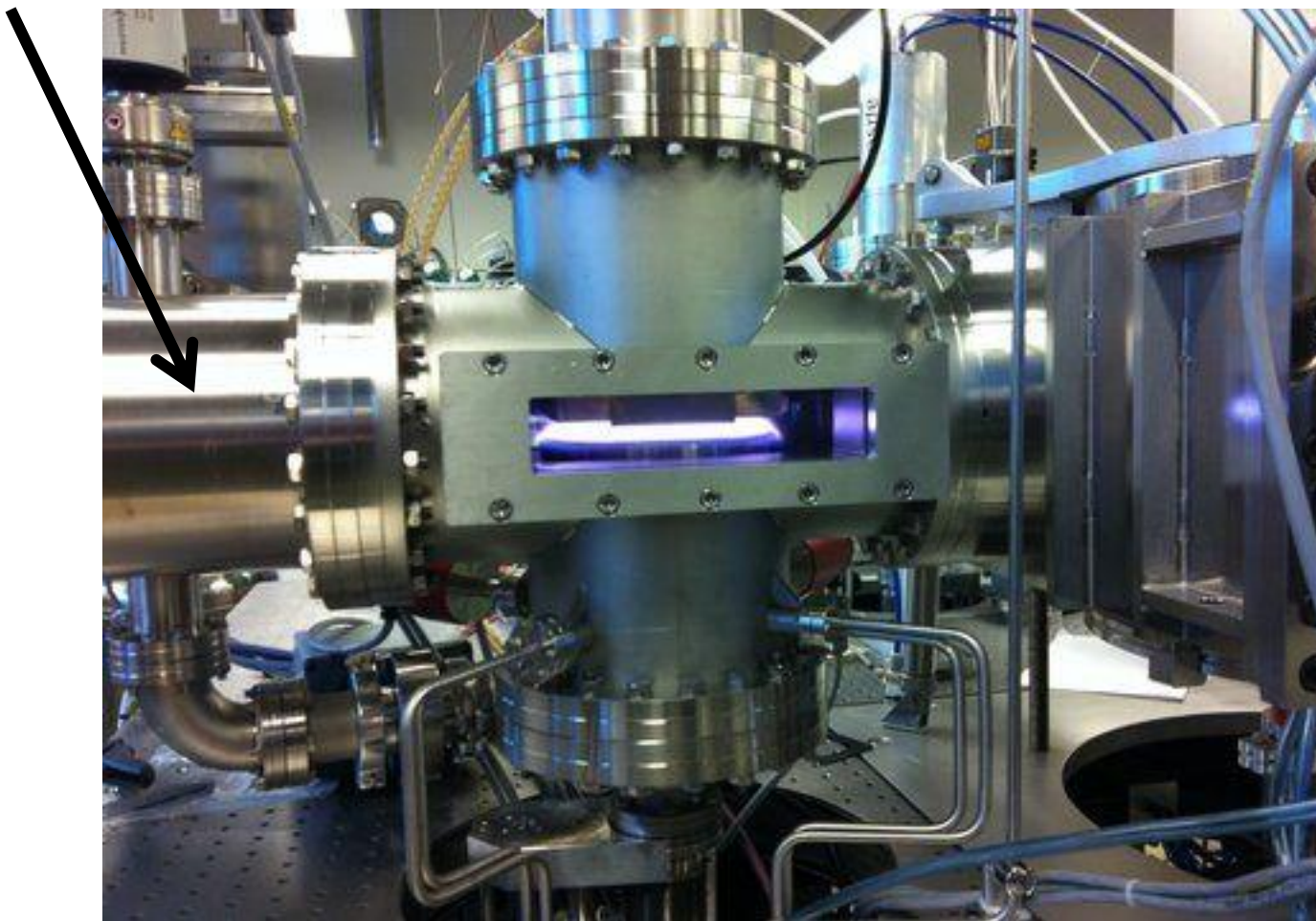
Ниската температура на процеса не позволява паразитно проникване чрез дифузия на отлаганите частици в подложката или други слоеве, върху които се нанася.

Изисква вакуумна среда, за да има плазмата необходимата енергия и да няма реактивен характер.

Сравнение на APCVD и PECVD в общия случай (не само по отношение на получаването на силициев диоксид)

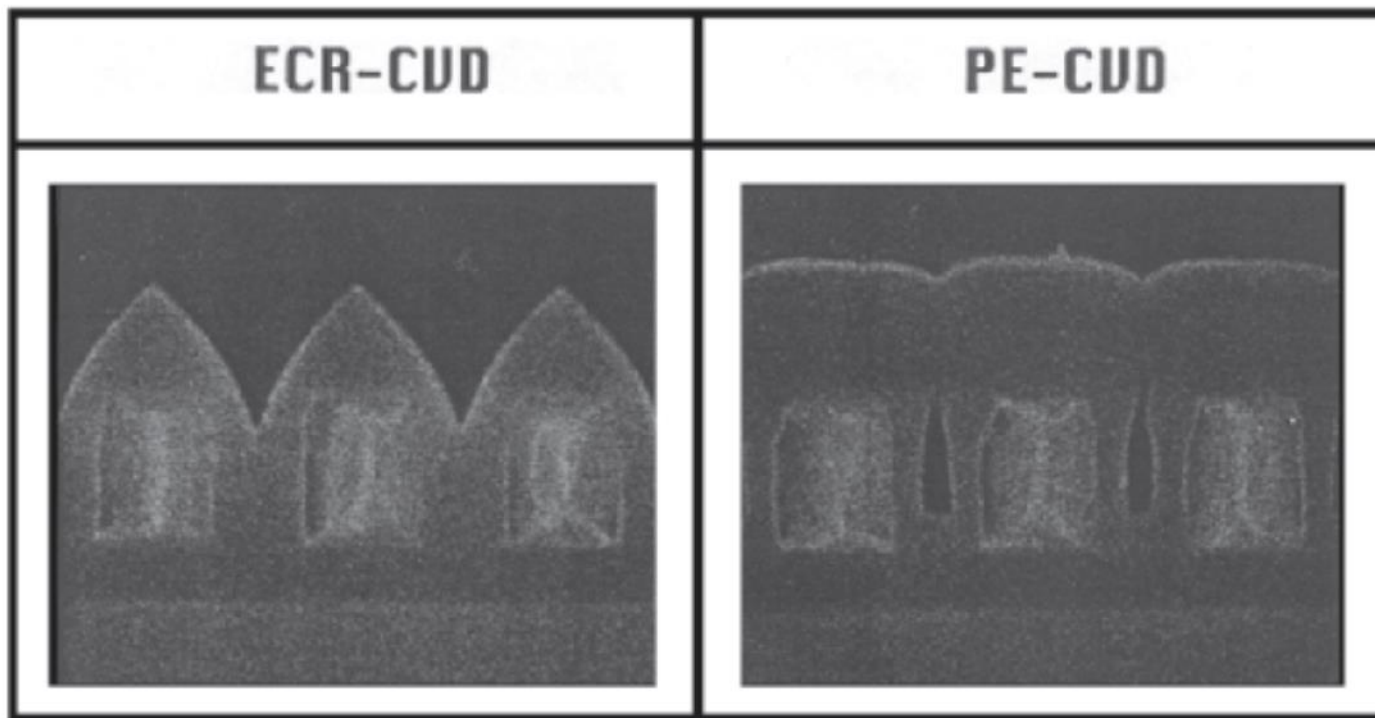
Сравнявани параметри	APCVD	PECVD
Скорост на отлагане		
Силан	100-300 нм/мин	500-600 нм/мин
TEOS	100-200 нм/мин	500-700 нм/мин
Механични напрежения	На опън	На свиване
Съдържание на H ₂	9-12%	3-5%
Зареждане подложките	на При атмосферно налягане	Вакуумно load - lock
Вакуумна система	не	Да, многостепенна

Load-lock зареждане – основната камера е „заклучена“, а подложките се зареждат през предварителна камера с шлюз, за да не се развакуумира голямата, тъй като нейното вакуумиране е бавно. Така се постига и по-висока степен на чистота.

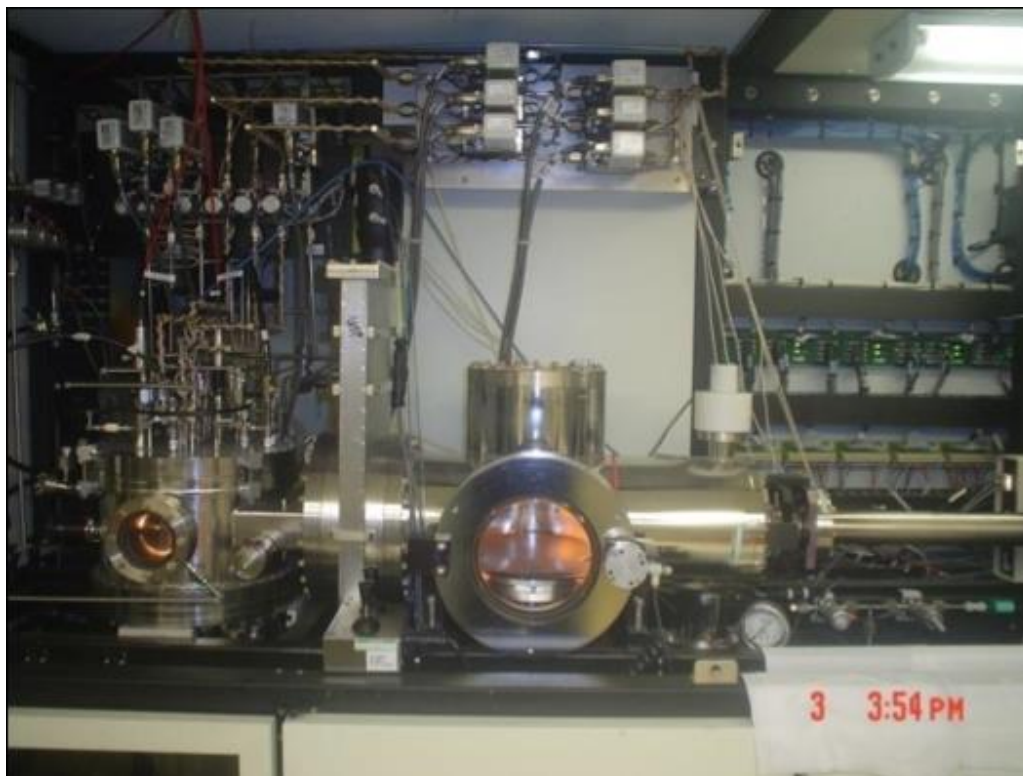


Нови технологии:

В случаи, когато има доближаващи се участъци от повърхността на ИС се получава лошо запълване на междините. Затова първоначално се е практикувало следното – частично нанасяне на слой с последващо ецване за разделяне на междините и второ нанасяне за запълването им. Тогава възниква въпроса за създаване на метод, който в една камера комбинира ецване и CVD нанасяне, за да не се оскъпява цялостния процес на изготвяне. Така възниква методът електронно-циклотронен резонанс (electron cyclotron resonance – ECR). Електрони, влезли в резонанс, имащи голяма енергия циклично обстрелват повърхността, която трябва да се ецва.



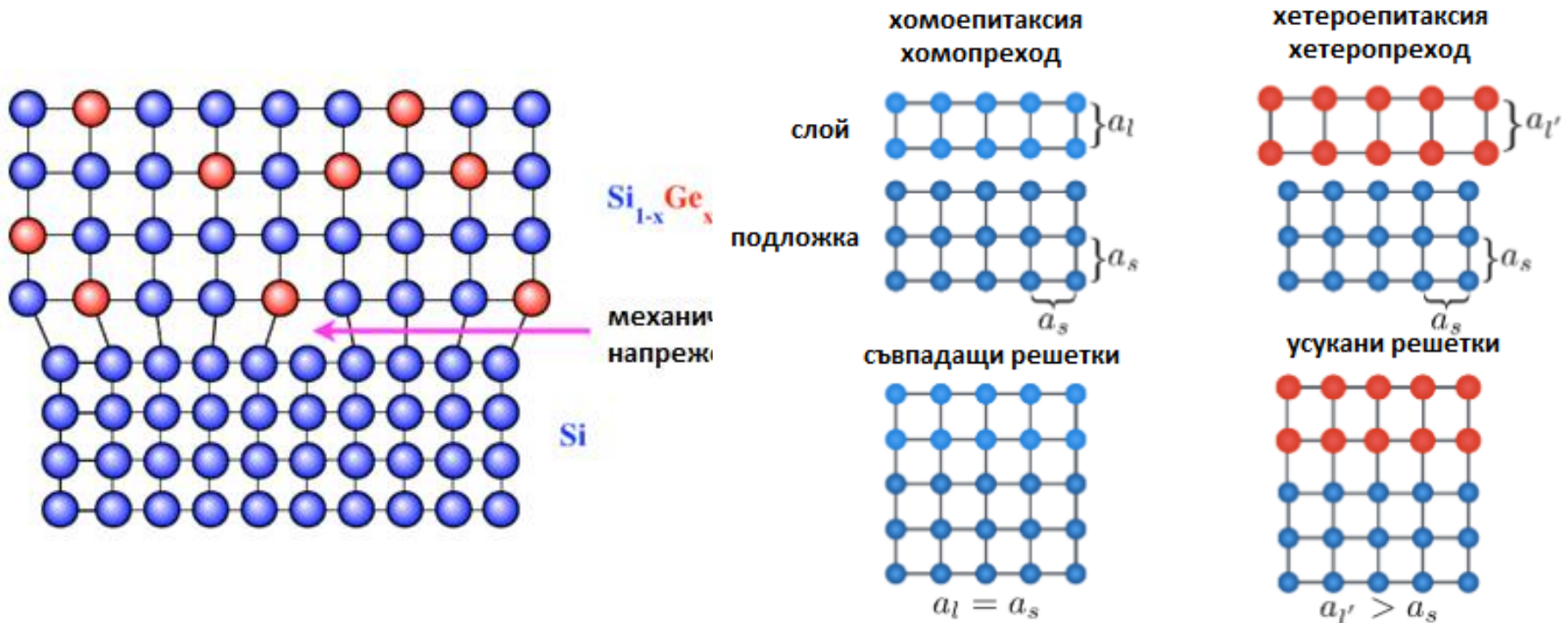
Метало-органично CVD (MOCVD)

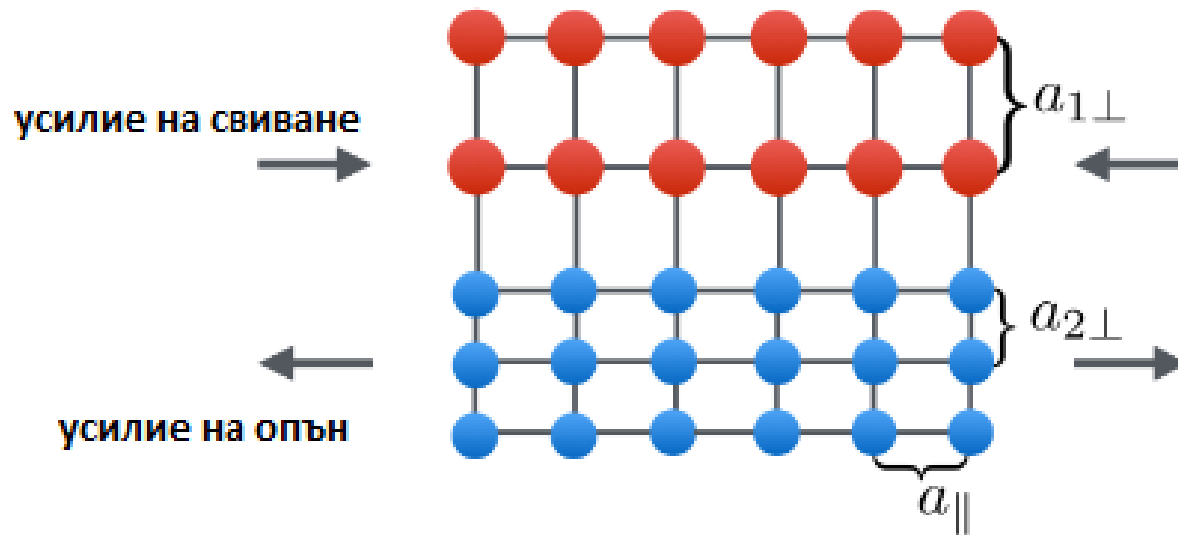


Конструкцията на камерата не се различава от CVD. Наименованието на метода е свързано с получаването на слоеве от сложни полупроводникови съединения чрез разлагане на различни комбинации органометални съединения и хидриди. Тези слоеве намират приложение в оптоелектрониката - фотодетектори, слънчеви клетки, фототранзистори, както и светоизлъчващи диоди. Получават се слоеве от съединения и сплави от група III-V и II-VI, като AlGaAs, InGaAlP, InGaAsP, HgCdTe и ZnSSe. Температурата е около 200°C, което е доста по-ниско, отколкото другите разновидности на CVD.

Епитаксия

Епитаксията е процес, при който израстващият върху подложка с кристална структура слой има същите параметри на решетката (кристалографска ориентация и вид на кристалната решетка), каквито има решетката на подложката. Тоест слойът възприема същите константи на решетката и кристалографска ориентация от подложката и израства по този начин. Ако епитаксиалният слой е от същия материал, както е подложката, тогава процесът се нарича хомоепитаксия, а ако са различни материалите – хетероепитаксия, а преходите между материалите - хетеропреходи.





Предпоставките за получаване на хетеропреходи са: близка химична структура на материалите, подобие в изграждането на връзките между отделните компоненти, идентични параметри на кристалната решетка и съвпадение в температурните коефициенти на разширение.

Процесите на епитаксиално израстване намират приложение в микроелектрониката в изграждането на биполярните, MOS и CMOS технологичните схеми за получаване на монокристални полупроводникови слоеве върху повърхността на монокристални подложки. В планарно-епитаксиалната технология процесът се използва, за да осигури ниско колекторно/дрейново съпротивление при високо пробивно напрежение на транзисторните структури.

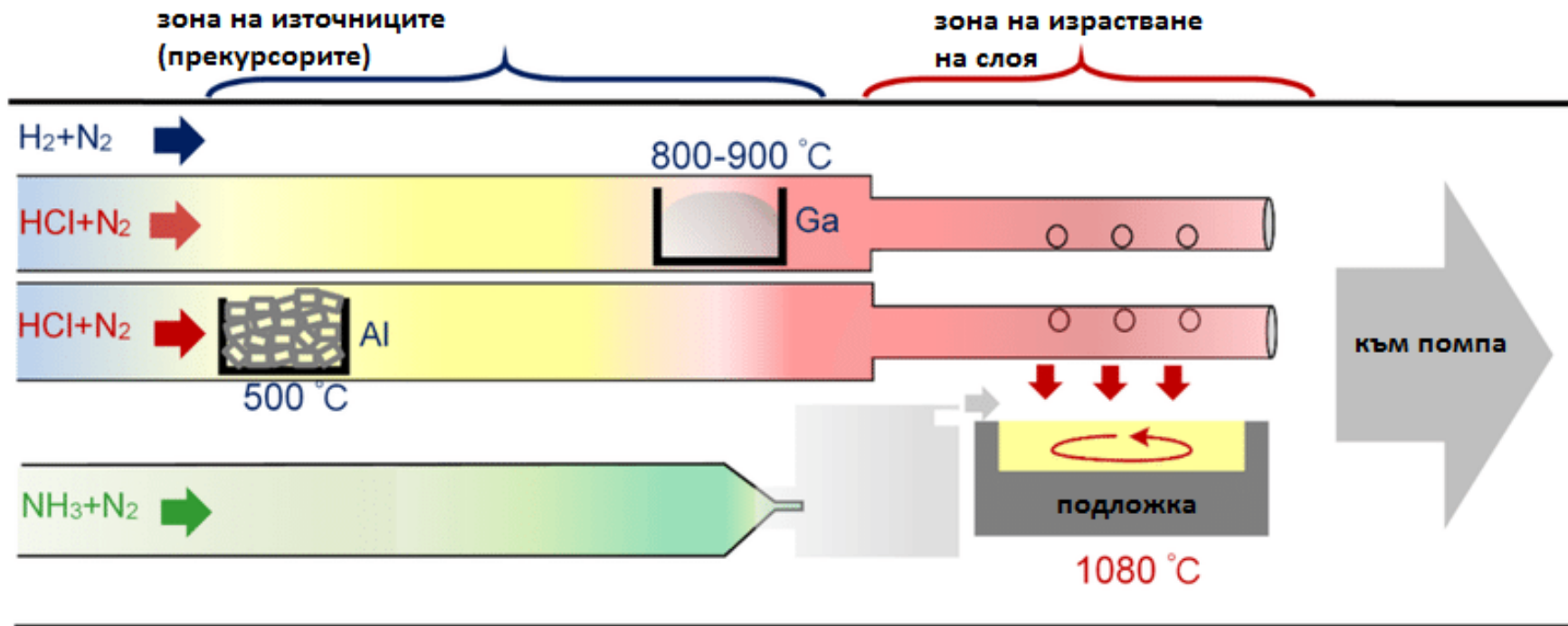
За епитаксиалните слоеве е характерно равномерно разпределение на примесите в обема на слоя с изключение на областта, граничеща с подложката. Типът на проводимостта и концентрацията на примесите на израсналия слой са независими от тези на подложката.

Подложките се почистват по специален начин (с йонна бомбардировка), за да се постигне изключително висока степен на чистота на повърхността, тъй като всяко замърсяване може да се вгради в епитаксиалния слой и да наруши съвършенството на израстващата решетка.

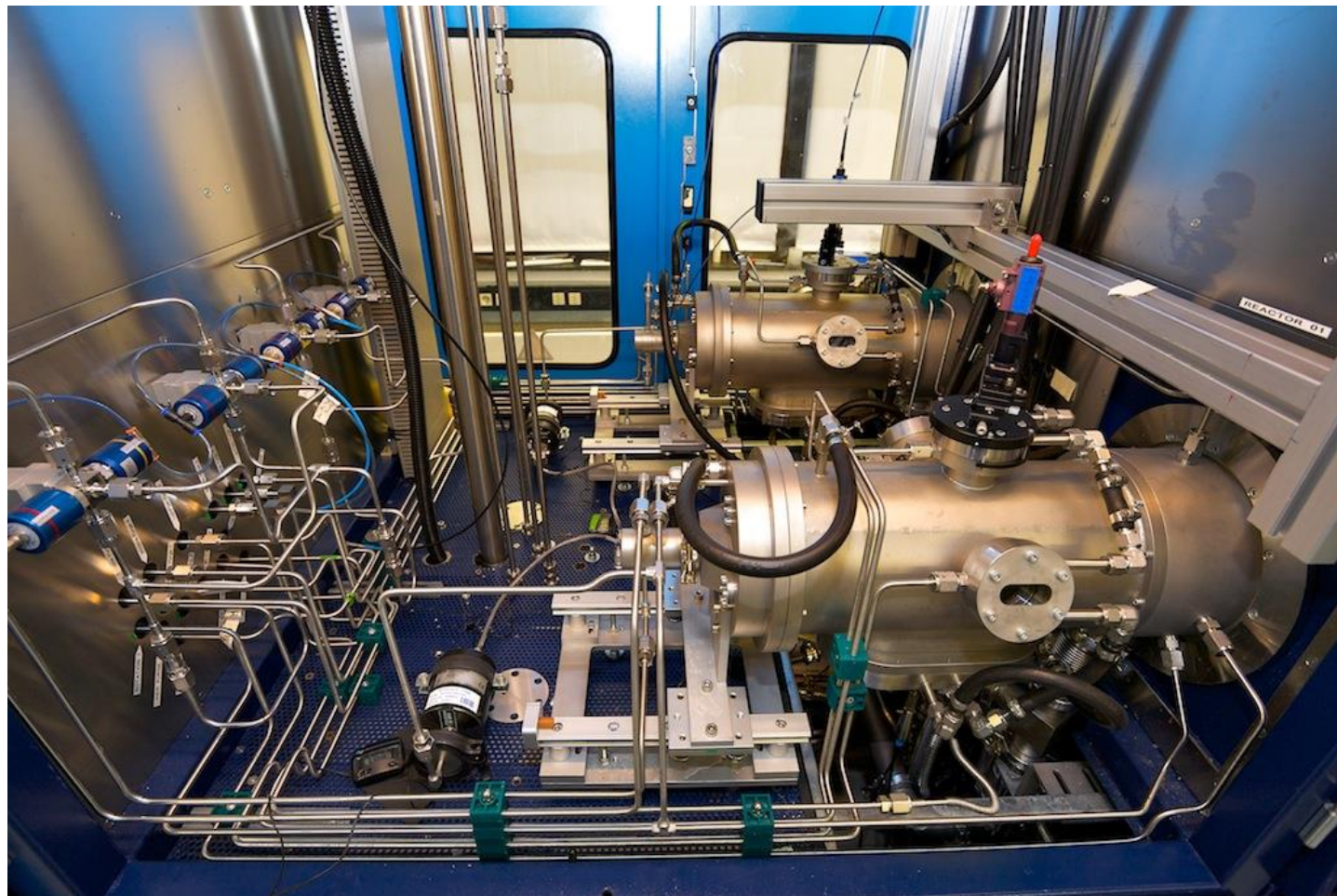
Предимствата на епитаксията, като процес са: отлична равномерност на слоя, много висока степен на чистота (заради високия вакуум), резки хетеропреходи без навлизане на единия материал в другия и получаване на комбинирана междинна зона с недефинирани свойства различни от желаните, израстване на съвършени по строеж слоеве един върху друг, но от различни материали, възможност за анализ на слоя в момента на отлагане и навременно коригиране на работните условия на отлагане, по-ниски температури на отлагане отколкото при вакуумно-термично изпарение и CVD, безопасен метод, при който не се отделят вредни вторични продукти, като резултат от химичните реакции в камерата.

Недостатъците са: ниски скорости на отлагане, скъпа и трудна за поддържане апаратура.

Епитаксията от паро-газова фаза се използва най-често за създаване на слоеве от ПП елементи, като германий и силиций, съединения $A^{III}B^V$ (InSb, GaP). Такава епитаксия се извършва в реактори с високочестотно индукционно нагряване на подложката.



Пример за епитаксиално израстване от паро-газова фаза на AlGaN за УВ светодиоди и НЕМТ транзистори (с висока подвижност на електроните – high electron mobility)



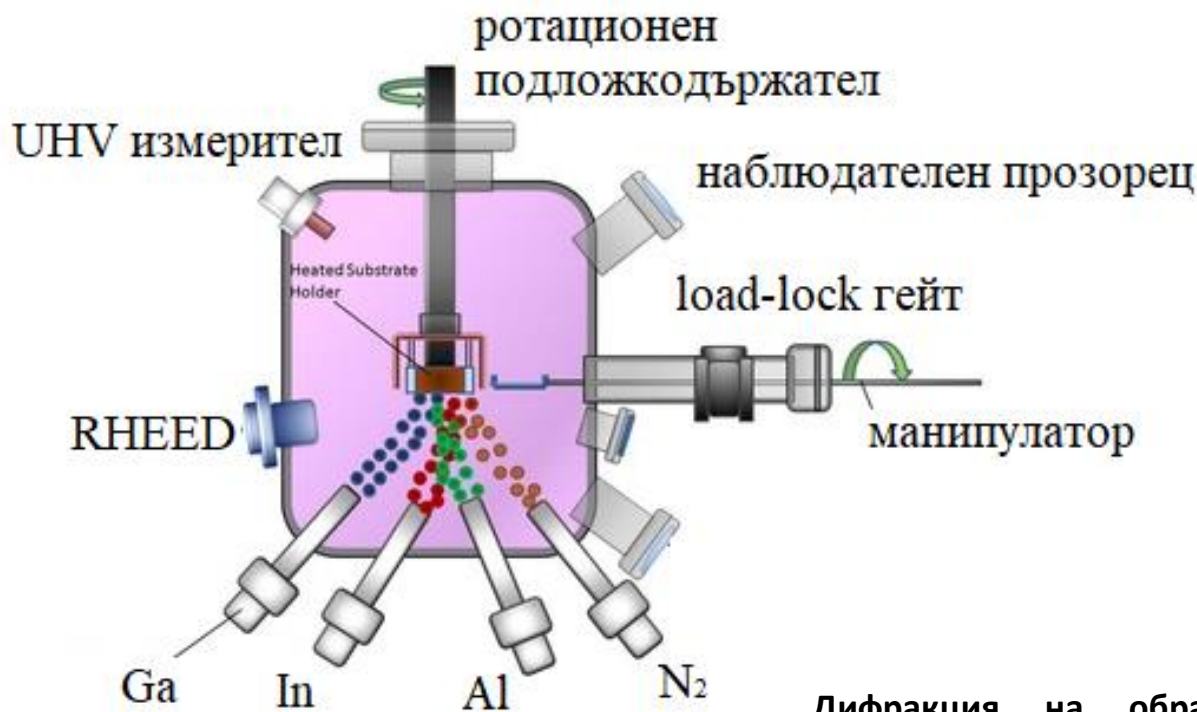
Снимка на епитаксиален реактор за паро-газова епитаксия

Течната епитаксия е един от най-простите методи за създаване на хетеропреходи – материалът за кристалния растеж се доставя от течен разтворител при подходящ режим на работа. Използва се за епитаксиални слоеве от сложни ПП съединения, като например GaAs, тъй като не е подходящо да се използва получаване от газова фаза или чрез вакуумни методи, поради факта, че двата компонента имат силно различни температури на изпарение и налягане на парите. Арсенът има по-голямо налягане, тоест по-летлив е и когато започне изпарението на галия, тогава изпарението на арсена вече е завършило.

Предимството на метода е, че температурите на отлагане са много по-ниски от температурите на топене и разлагане на веществата, няма вреди вторични продукти, апаратурата е проста и евтина.

Недостатъци: не могат да се получат резки интерфейси между слоевете (има взаимно проникване от разливане на течната фаза) при многослойни системи, по-ниска е равномерността на слоевете, трудно се контролира възпроизводимостта на стехиометрията при сложни съединения.

Молекулярно-лъчевата епитаксия се извършва във висок вакуум (10^{-8} Pa). Така се създават хетеропреходи от типа Ge-Si. Характерно за метода е (и негов недостатък) е ниската скорост на отлагане - $1\mu\text{m}/\text{час}$.

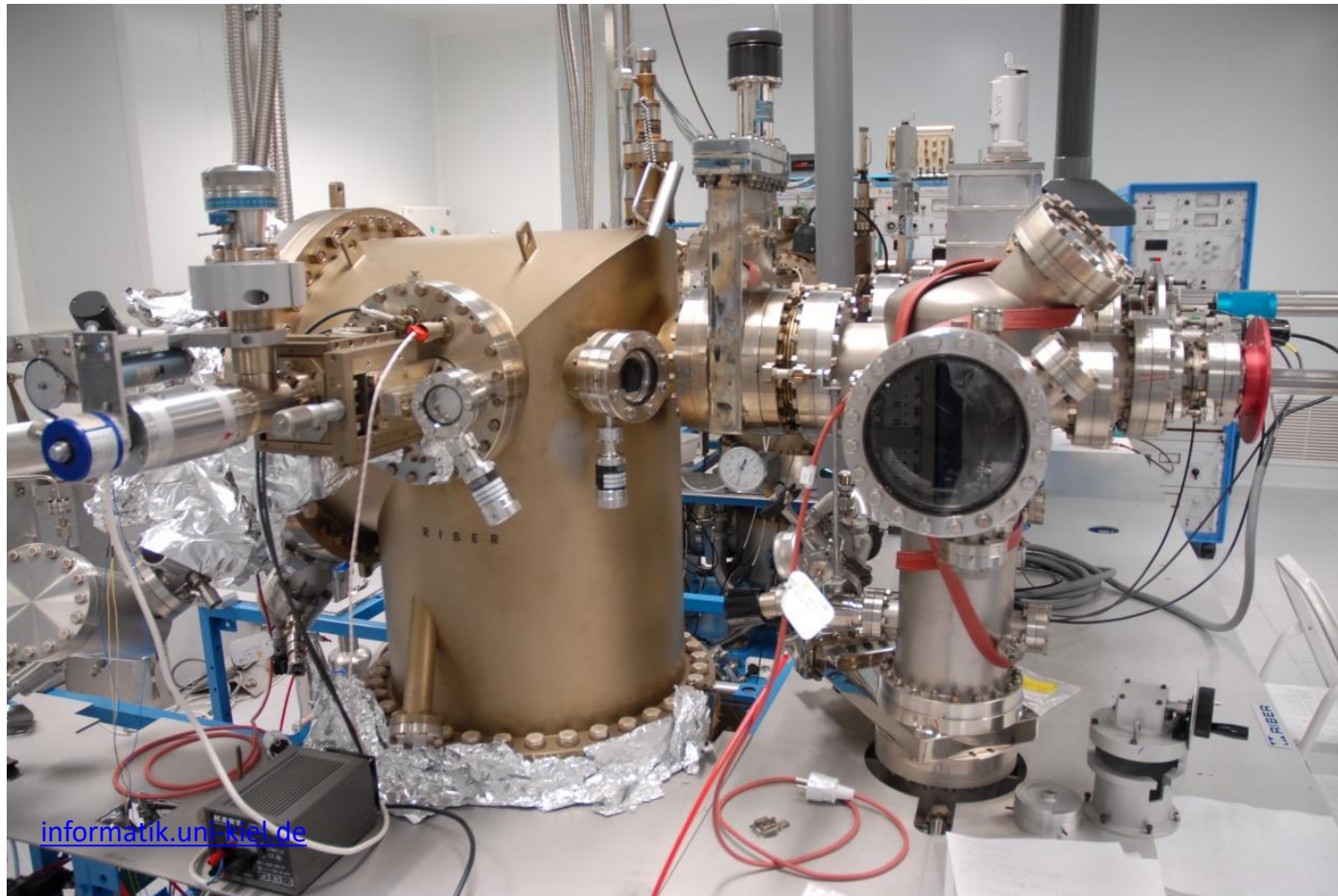


Защо фигурира терминът “лъчев”, когато тук реално няма лъч?: изпарените молекули (или атоми) не взаимодействат по между си, нито с газовете във вакуумната камера (ако има такива), тоест докато не достигнат подложката не претърпяват никакви удари с други частици и не отдават енергията си.

Дифракция на обратно отразени високо-енергийни електрони - reflected high energy electron diffraction RHEED

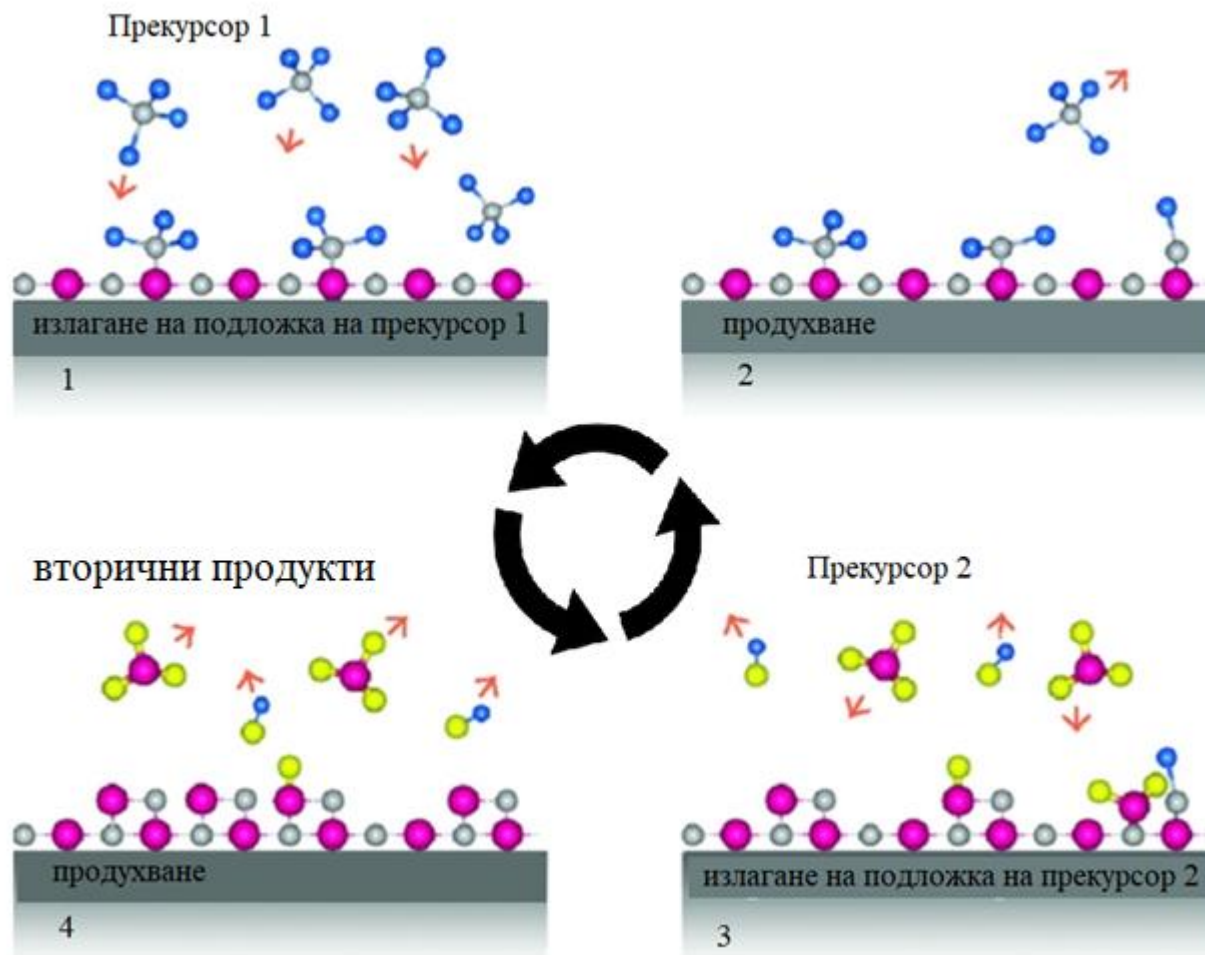
Освен това движението им е силно насочено поради същата причина – ултрависокият вакуум води до голям среден свободен пробег – няколко порядъка по-голям от разстоянието между източника и подложката, което е около 20 см. Затова се казва, че се оформя “лъч” или сноп от насочени и високоенергийни молекули достигащи без да са реагирали до охлаждащата с течен азот подложка, където молекулярните потоци се вграждат във вече отложения слой.

Реактор за молекулярно-лъчева епитаксия



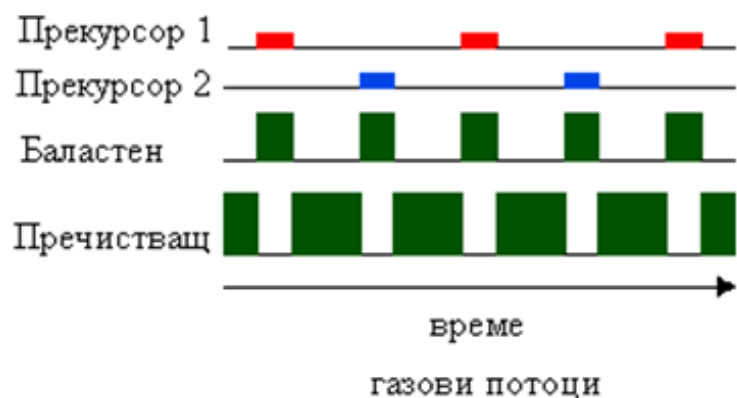
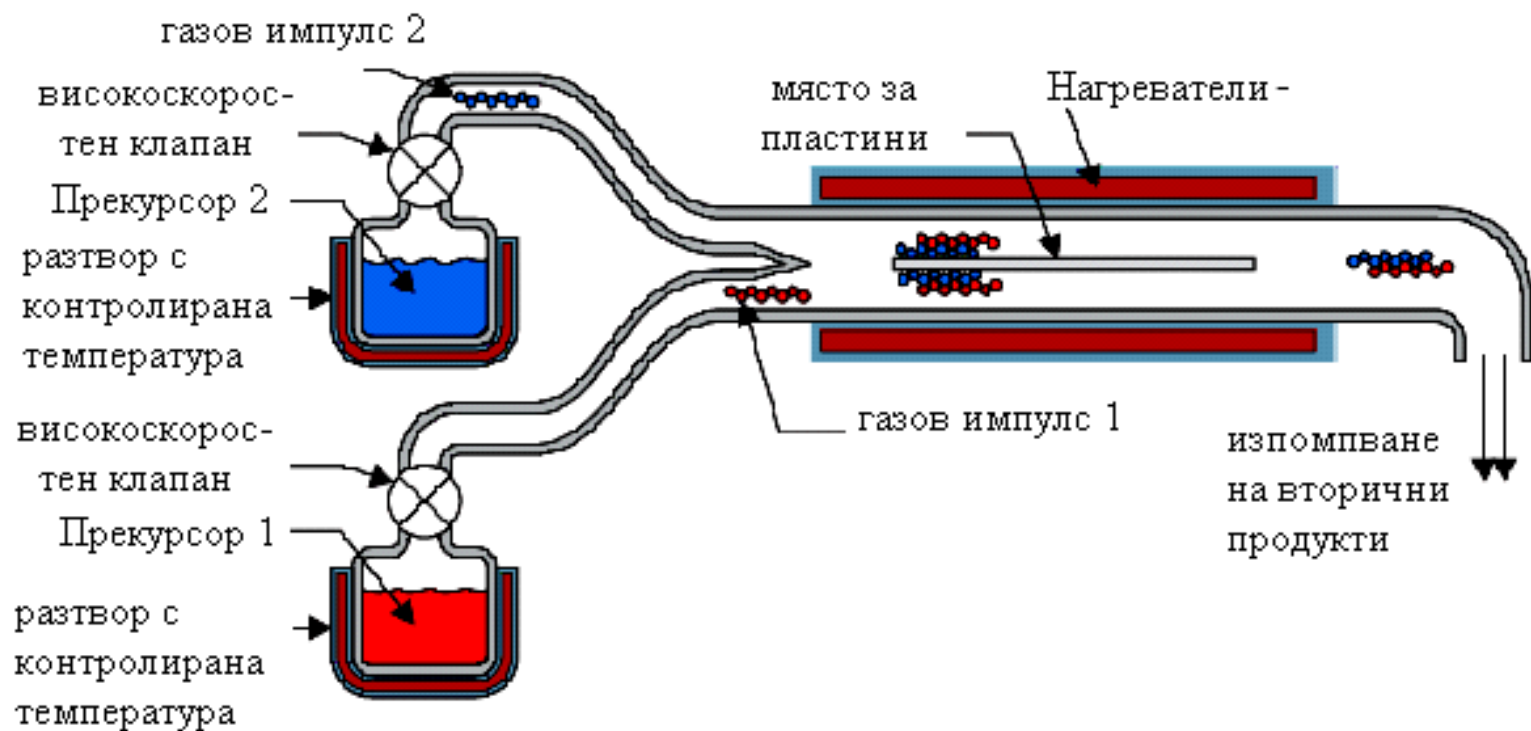
	Течна епитаксия	Паро- газова епитаксия	Молекулярно – лъчева епитаксия
Скорост на израстване, $\mu\text{m}/\text{min}$	1	0,1	0,01
Температура на израстване, $^{\circ}\text{C}$	До 50	До 300	До 50
Контрол на дебелината, Ангстрьом	500	250	5
Широчина на преходния интерфейсен слой, Ангстрьом	60	40	5
Степен на легиране, cm^{-3}	$10^{13}-10^{19}$	$10^{13}-10^{19}$	$10^{14}-10^{20}$

Атомно послойно отлагане (ALD)



Техника за получаване на тънки слоеве, която се основава на последователно използване на химически процес в газова фаза. Количеството материал, което се отлага във вид на слой при всеки от последователните цикли на реакцията е константа. Затова се казва, че процесът е самоограничаващ се.

Механизмът на химическата реакция и в резултат от нея формирането на слой наподобява този на CVD, с тази разлика, че при ALD прекурсорите са разделени до момента на реакцията. Така е възможно контролиране на растежа на атомно ниво – на всеки цикъл се нанася атомен слой вещество.



Метални нитриди (TiN, TaN), използвани като гейт на мястото на полисилиция, за премахване на интерфейсните заряди и като бариерни слоеве, предотвратяващи дифузията на някои други метали (като мед например) в съседни слоеве. Изискванията към такива бариерни слоеве са да бъдат плътни, с висока чистота и добра адхезия към предпазвания слой, и да не нарушава проводимостта на участъка.

За диелектрик в клетките памет от капацитивен тип (DRAM), където SiO₂ се заменя с ZrO₂, HfO₂, а напоследък и SrTiO₃ и BaTiO₃, които имат проникваемост 100-180 при дебелина под 50 нм.

Предимства: Заради прецизното количество веществото и самоограничаващия механизъм, този метод се отличава с изключително висока равномерност на дебелината на получения слой. Широк е наборът от материали, които могат да се използват като прекурсори, висока плътност на слоя, ниско съдържание на примеси, възможност за протичане на процеса при сравнително ниски температури, които не повреждат вече изградени структури.

Неодстатъци: Бавен процес. Компенсира се с факта, че за бъдещото поколение ИС ще са необходими много тънки слоеве, при което ниската скорост няма да оказва влицие, тъй като само няколко цикъла ще трябва да се повторят, за да се постигне желаната малка дебелина. Друг недостатък е високата цена.

БЛАГОДАРЯ ЗА ВНИМАНИЕТО!