# Математичне моделювання та обчислювальні методи —

УДК 621.382.8-181-48 DOI: 10.31471/2304-7399-2018-2(46)-61-118

## МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОФАЗНИХ ФОТОСТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ СУБМІКРОННИХ СТРУКТУР ВІС/НВІС

# С. П. Новосядлий, В. М. Грига, І. І. Іванишин, А. О. Петрованчук, І. В. Жолоб

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника; м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; тел. +380 (342) 59-60-74

Сучасна субмікронна тонкоплівкова технологія епітаксійних GaAs-шарів на монокремнієвих підкладках вимагає значного розвитку і удосконалення прецизійних низькотемпературних методів формування функціональних шарів за властивостями, які не поступаються шарам, сформованих високотемпературними методами. Сьогодні для підвищення швидкодії та завадозахищеності субмікронних суміщених кремнієвих та арсенідгалієвих структур ВІС/НВІС у світі йде інтенсивний пошук нових високоефективних технологічних операцій формування їх структур, які б зменшували температуру осадження функціональних шарів та підвищували температурну стабільність концентраційних профілів та зарядового стану. Розроблено субмікронну технологію формування структур BIC/HBIC, в яку включено цілий комплекс досліджень унікальних процесів газофазних фотостимулюючих процесів: оксидування, травлення епітаксії, дифузії, імплантації, активації домішок, впаювання низькоомних захованих контактів. Особливо актуальними сьогодні є процеси субмікронної технології, які в процесі формування структур BIC не змінюють концентраційних профілів гомо та гетеропереходів і є високостимулючими в зменшенні часу виконання технологічного маршруту за короткими мікроциклами при індивідуальній обробці моно-Si-підкладок великого діаметра (>150 мм). В даній публікації розкрито сутність проведених досліджень у вказаних процесах субмікронної технології BIC/HBIC, що підвищують їх як роздільну здатність, так і зарядову стабільність.

**Ключові слова:** субмікронна технологія, осадження, травлення шарів, епітаксія, фотонна відпал-активація.

Сьогодні в світі йде інтенсивний пошук нових високоефективних технологічних методів формування суб- і наномікронних структур ВІС, які могли б не тільки конкурувати з традиційними технологіями, зокрема кремнієвими, але перевищували їх за такими важливими параметрами як, продуктивність, низькотемпературність, відтворюваність субмікронних розмірів, вартість, можливість безмасочного формування топологічного рисунка, що дозволило б суттєво підвищити надійність і вихід придатних структур, а також понизити собівартість (ціну) таких ВІС/НВІС при постійному підвищенні їх функціональної складності, ступеня інтеграції і швидкодії. При цьому нові технологічні процеси в основному базуються на використанні іонних, електронних, фотонних пучків і газорозрядної плазми для ініціювання хімічних реакцій на межі розділу газ-тверде тіло в структурних перетвореннях його поверхневих шарів. І хоча плазма та іони вже сьогодні складають основу в технології субмікронних структур BIC, але найперспективнішим сьогодні і на майбутнє є використання оптичного випромінення. По-перше, це зумовлено тим, що на відміну від електронів та іонів при дії оптичного випромінення на субмікронні структури не утворюються радіаційні дефекти. По-друге, за допомогою оптичного випромінення можна реалізувати практично всі базові технологічні операції процесу формування субмікронних структур BIC/HBIC (легування, травлення, осадження, окиснення, відпал, епітаксію, рекристалізацію), зокрема формування тривимірних структур. Крім цього, застосування методів формування оптичного зображення при обробці структур, що дозволяє проводити безмасочне легування, травлення, окиснення і перекристалізацію локальних областей. В результаті відкривається можливість повної автоматизації всього технологічного процесу формування структур BIC в єдиному циклі, що суттєво скоротить терміни проектування. Поштовхом до інтенсивного використання ФСТ в структурах ВІС послужила поява потужних лазерних джерел УФ діапазону, таких як ексимерні лазери (Kr2-157 нм, ArF-193 нм, KrCl-222 нм, KrF-248 нм, ClF-284 нм, XeCl-308 нм, ХеГ-351 нм).

## Розділ 1. Характеристики процесу фотостимульованого травлення структур ВІС в газовому середовищі, його фізичні і хімічні моделі

Травлення субмікронних структур ВІС в газовій фазі складається із трьох основних стадій: адсорбції (в тому числі фізичної та лінійної) молекул газової фази на поверхні структури; хімічних реакцій взаємодії адсорбованих молекул з атомами твердого тіла; видалення продуктів реакції з його поверхні. Кожна із цих стадій є по суті досить складним та недосконало вивченим фізико-хімічним процесом. З використанням оптичного випромінення в процесах травлення додатково виникає задача вивчення явищ, пов'язаних з його взаємодією з матеріалами структури. Основні механізми ФСТ матеріалів були класифіковані з точки зору впливу оптичного випромінення в тій чи іншій стадії і було показано, що все визначається системою газ-тверде тіло.

Розглянемо конкретно всі три стадії. На стадії адсорбції оптичне випромінення може підвищити ймовірність прилипання молекул газової фази до поверхні за рахунок їх збудження, або розкладу. Це особливо важливо для таких газів, молекули яких слабо або взагалі не хемосорбуються при кімнатній температурі підкладки. Хемосорбція молекул в більшості випадків супроводжується їх дисоціацією. Проте якщо первинна хемосорбція недисоціативна, оптичне випромінення може викликати розклад уже адсорбованих молекул, ініціюючи реакції взаємодії між ними та атомами поверхні твердого тіла. Крім того, збудження поверхні твердого тіла при поглинанні в ньому оптичного випромінення також може підсилити взаємодію адсорбованих молекул з атомами твердого тіла. При протіканні хімічних реакцій на поверхні твердого тіла можуть утворюватися як легуючі, так і нелегуючі сполуки. Перші самі легко десорбують в газову фазу, а для видалення з поверхні других може бути використане оптичне випромінення. Така фізико-хімічна модель газофазного процесу.

Тут важливо відзначити, що процесах ФСТ важливу роль можуть відігравати як фотохімічні, так і термохімічні реакції. Значення останніх зумовлено нагрівом газу або поверхні твердого тіла оптичним випроміненням. Перевага тих чи інших залежить від багатьох факторів, зокрема від того, які із об'єктів системи травлення збуджуються оптичним випроміненням, яке співвідношення значень часу релаксації збудженого стану об'єкта і протікання хімічних реакцій між об'єктами, якими є ступені вільності (електронні чи коливальні) об'єкта (тут важливо вибрати правильно оптичне джерело). Так, при селективному (резонансному) збудженні молекул газової фази або адсорбованого шару переважають фотохімічні реакції, тоді як при збудженні поверхні твердого тіла, в залежності від степені збудження, можуть реалізовуватись, як фото-, так і термохімічні реакції. Зі збільшенням ступенів збудження твердого тіла нагрівання його поверхні зміщує рівновагу в бік термохімічних реакцій.

Комбінування або виділення тих чи інших реакцій при ФСТ дозволяє **керувати** такими важливими параметрами як швидкість травлення та просторове розділення.

Важливими характеристиками будь-якого процесу травлення є просторове розділення, швидкість і продуктивність, селективність і анізотропність, профіль і якість рельєфу протравлених структур, необхідність використання масок при формуванні рисунка топології. Крім цього для технологій формування структур ВІС суттєвим також є однорідність відтворювання травлення по підкладці великого діаметру (>150 мм) та в партії пластин, наявність радіаційних дефектів, які вносять в підкладку, вартість технологічного процесу і обладнання (кластерного).

## 1.1. Просторове розділення і фактори, що його визначають при формуванні топології

При ФСТ матеріалів структур ВІС просторове розділення залежить від того, як реалізується даний процес: із впливом оптичного випромінення безпосередньо на підкладку, або із збудженими тілами газової фази. В останньому випадку воно, як і в стандартних способах травлення сухими методами (плазмовими), наприклад плазмостимульованого травлення (ПСТ) визначається сформованою маскою на підкладці. Проте найбільший інтерес тут представляє перший випадок, бо він дозволяє реалізувати **безмасочне** травлення і отримати субмікронний рельєф топології. Як показують експериментальні дослідження просторове розділення при безпосередній дії оптичного випромінювання на матеріал структури ВІС визначається трьома факторами:

– розміром плями оптичного випромінення на оброблювальній поверхні;

 просторовою локалізацією збудження поверхні твердого тіла (або газового середовища над поверхнею);

 – 3)нелінійністю поверхневих хімічних процесів, які визначаються вибраною хімічною системою травлення.

А. Сьогодні для безмасочного ФСТ матеріалів використовують оптичні системи, які формують зображення двох типів: безпосереднього запису за допомогою гостросфокусованих променів і проекційні. Крім цього застосовують також контактні зовнішні маски з мікрозазором і нанесені на поверхню матеріалу структури, наприклад алюмінієві маски при травленні кремнію,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ . В останніх двох випадках плями оптичного випромінення визначається мінімальним розміром вікон в масці, які формуються стандартною фотолітографією. При цьому метод ФСТ з контактними зовнішніми масками відносять до безмасочного, проте його розділення є гіршим, ніж метод із сформованими масками, що зумовлено дифракцією оптичного випромінення на мікрозазорі під маску.

При реалізації процесу **безматочних** ФСТ матеріалів структур ВІС розмір плями оптичного випромінення на оброблювальній поверхні визначаються розділенням самої оптичної системи. В ролі цієї величини часто використовують так звану межу Релея - критерій, що використаний із астрономічної телескопії і є характеристикою дифракційних обмежень роздільної здатності оптичної системи. Згідно цього критерію роздільна оптична ширина лінзи ~  $\frac{1}{2} \lambda NA$ , де  $\lambda$  – довжина хвилі оптичного випромінення, а NA числова апертура оптичної системи, що рівна відношенню діаметра об'єктива до його фокусної відстані (NA = D/F). Наприклад для об'єктива з числовою апертурою 0,5 на довжині хвилі 500 нм релеївська межа складає 1,2 мкм. Тобто, найменший розмір плями оптичного випромінення може бути обраний тут при використанні коротких ультрафіолетових хвиль з об'єктивом з великою числовою апертурою (>0,5).

Гранична мінімальна ширина лінії, що формується в оптичних системах з безпосереднім записом зображення  $l_{3ob}$  і в проекційних системах  $l_{np}$ , визначаються за формулами:

$$l_{30\delta} = \omega_0 \left[ \frac{2ln(10)}{\gamma^2} \right]^{1/2}, \qquad (1)$$

$$l_{np} = \omega_0 \left[ ln2 + \frac{ln10}{\gamma^2} \right]^{1/2}, \qquad (2)$$

де  $\omega_0$  – розмір плями лазерного випромінення,  $\gamma^2$  – контрастність зображення.

Саме проекційні оптичні системи найбільш придатні до реалізації безмасочних ФСТ матеріалів структур ВІС. Вони забезпечують як високу роздільну здатність, так і високу продуктивність.

**Б.** Для отримання високого розділення при безмасочному процесі ФСТ матеріалів дуже важливим є вибір механізму травлення і режиму обробки поверхні.

Коли оптичне випромінення тільки локально нагріває поверхню матеріалу в середовищі травильного газу і швидкість травлення визначається головним чином температурою поверхні, дифузія тепла вздовж поверхні розширює зону реакції на величину довжини теплової дифузії  $L_{t} = (2K\tau_{i}/C)^{1/2}$  – де  $\tau_{i}$  – тривалість дії оптичного випромінення на матеріали, К, С,  $\rho$  – теплопровідність, теплоємність і густина матеріалу відповідно. Це важливо для випадку, коли розмір плями оптичного випромінення є меншим довжини теплової дифузії <*L*<sub>t</sub>, яка визначається через  $\tau_i$ . Так, при використанні неперервного оптичного випромінення, якщо тривалість його дії на матеріал лежить в міліметровому діапазоні, то  $L_i$  складає десятки і сотні мікрометрів, а це ускладнює отримання високого розділення протравлених областей. Із рис. 1 видно, що зі збільшенням швидкості сканування лазера різко зменшується ширина протравленої доріжки для GaAs, тобто для досягнення високого розділення необхідні імпульсні джерела оптичного випромінення (лазери) з тривалістю імпульсу в нано- і мікросекундному діапазоні, де довжина теплової дифузії є менша 1 мкм. Це забезпечують ексимерні лазери.

Тут слід відзначити, що застосування гостросфокусованого лазерного випромінення з Гаусовим розподілом інтенсивності по січенню плями приводить до аналітичного розподілу температури на поверхні (рис. 2), причому у випадку сильнопоглинаючого оптичного випромінення (коли  $\alpha d >> 1$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання, d – розріз гостросфокусованого пучка) розходження зони реакції не залежить від теплопровідності підкладки.



Рис. 1. Залежність ширини і глибини протравленої в  $CCl_4$  (тиск 8,6\*10<sup>3</sup> Па) канавки від швидкості сканування аргонового лазера ( $\lambda = 514,5$  нм) і відповідної тривалості лазерного впливу при потужності випромінювання 115 мВт (крива 1) і 80 мВт (криві 2,3)





Рис. 2. Залежність температури поверхні від відстані до центра променя лазера неперервної дії

Тоді при реалізації нетермічного механізму травлення, коли важливу роль в процесі ФСТ відіграє збудження електронної підсистеми напівпровідникових матеріалів, зона реакції визначається дифузією нерівноважних носіїв вздовж поверхні. При цьому на відміну від чисто термічного механізму травлення, просторове розділення не залежить від тривалості дії оптичного випромінення, а зумовлено часом рекомбінації нерівноважних носіїв, які залежать від їх концентрації, тобто швидкість травлення визначається ступенем легування напівпровідника.

При збудженні газової фази, чим реалізуються фотохімічні механізми травлення матеріалів оптичним випроміненням, дуже важко отримати високе  $\leq 1$  мкм просторове розділення, оскільки дифузія фотозбуджених молекул і утворених при цьому радикалів значно збільшує зону реакції в порівнянні з плямою оптичного випромінення. Так в системі травлення  $SiO_2$ - $Cl_2$  розмір протравлених в  $SiO_2$  вікон перевищував 50 мкм, хоча промінь аргонового лазера був сфокусований в пляму розміром 5 мкм. Для збільшення розділення в такому випадку необхідно обмежити відхід хімічно активних радикалів із зони їх збудження шляхом зменшення довжини вільного пробігу активних частин в газі.

Таке обмеження зони розподілу радикалів хлору і фтору можна досягти добавленням в газ-травник інших компонент газів, які вступають в реакцію з атомами галогену, наприклад  $C_2H_6$  може взаємодіяти з атомами хлору з утворенням сполук  $C_2H_5Cl$  і HCl, а  $CH_4$  і  $CF_3J$  дуже ефективно реагує з атомами фтору. Проте при такому підході зменшується швидкість травлення, бо концентрація радикалів зменшується. Другий спосіб обмеження зони реакції може бути зреалізований додаванням так званих буферних газів, що зменшують довжину вільного пробігу.

Так при травленні GaAs-структур ексимерним ArF (193 нм) лазером додавання водню ( $H_2$ ) або аргону (Ar)до травильного газу ArBr дозволило отримати розділення 0,4 мкм. Для обмеження довжини вільного пробігу коливально-збуджених  $SF_6$ -молекул (радикалів) ефективна дезактивація їх за допомогою співударів з незбідненими молекулами  $SF_6$ ; час коливальної релаксації для  $SF_6$ -молекул  $\epsilon < 0,25$  мс при тиску 266 Па. В таких умовах вони можуть досягти підкладки в тому випадку, якщо вони створені на відстані  $\lambda \le 0,1$  мм від неї. При тиску  $p = 1,33 * 10^4$  Па  $\lambda \le 2$  мкм і, відповідно, при опроміненні підкладки променем лазера з діаметром d діаметр опроміненої області є рівним  $d + 2\lambda$ . За відсутності співударів дезактивації протравлені канавки стають ширшими і якість травлення погіршується. Аналогічний процес проходить і в системі  $GaAs - CH_3Br$ , де надлишкові радикали, які утворені на відстані від підкладки, що перевищує радіус лазерного променя, ефективно щезають за рахунок процесів рекомбінації (рис. 3), механізм якої можна подати реакцією:

#### $Br+CH_3+M \rightarrow CH_3Br+M$

де М – вихідна молекула *CH<sub>3</sub>Br*. На рис. З видно, що завдяки відсутності атомів брому, що утворені на великих відстанях від підкладки, можна отримати високе розділення.



Рис. 3. Розраховані профілі для потоку атомів брому на поверхню, створених за допомогою фотодисоціації однорідним пучком лазера з діаметром W<sub>0</sub>=0,5 мкм без урахування (крива 1) і з урахуванням (крива 2) процесу рекомбінації; тиск атомів брому  $10^4$  Па, інтенсивність лазерного випромінення 500 Вт/см<sup>2</sup>, швидкість рекомбінації  $4*10^8c^{-1}$ 

В. Вплив третього фактору на просторове розділення процесу безмаскового ФСТ матеріалів структур є досить значним. Як видно із поданої табл. 1. в ряді експериментів були отримані лінії субмікронної ширини 0,25 – 0,5 мкм. Це відповідає розділенню навіть кращому, ніж дає оптична система, тобто нелінійність поверхневих хімічних реакцій в процесах ФСТ матеріалів субмікронних структур відіграє важливу роль. Тут необхідно відзначити, що вони найбільш сильно проявляються при термічному механізмі травлення матеріалів. Наяву швидкість протікання реакції при термічному збудженні підкладки підпорядковуекспоненційній залежності Ареніуса, тобто пропорційна ється  $exp(-E_a / kT)$ , де  $E_a$  – енергія активації хімічного процесу. Таким чином нелінійна залежність швидкості процесу від температури призводить до більш різкої залежності поперечної швидкості процесу, ніж поздовжньої. В результаті, якщо температура поверхні, яка необхідна для активації реакції травлення в даних умовах обробки, є рівною  $T_p$  (рис. 2), то ширина протравлених канавок може бути меншою діаметра променя, що важливо.

Таблиця 1. Основні характеристики ФСТ матеріалів субмікронних структур

			Механізм	Довжина хвилі				
N₂	Матеріал	Газ	реакції	опт.випр. нм	Параметри	Тиск газу	Швидкість	Розді-
	підкладки		-	-	опт.випр.	Па	травлення	льна
								здат-
	_			_		_	-	ність
1	2	3	4	5	6	7	8	9
				І. Крем	ній (Si)	7		
1	Sı	$Cl_2$	TXT	488(Ar-	4 Bt (+)	2,66*10'	10 мкм/с	0,5
	C:	UCI	TVT	лазер)			<b>F</b> / .	0.5
2	51	HUI	1A1 TVT	10600(CO2	0.1.1	216	5 MKM/C	0,5
2	51	516	171	10000(CO2-	0, 1-1 $\Pi w/cm^2(+)$	210	0,12 HM/iMI	1
				nasep)	$10 \text{ Jw/cm}^{(1)}$	200	0.05	1
						200	нм/імп	1
3	n+-полі-	Cl <sub>2</sub>	TXT	250-400	275	$1.33*10^4$	0,1	3
_	Si	- 2		Нд-Хе-лазер	$MBT/cM^{2}(+)$	· · · ·	мкм/хв	_
4	p-полі-Si	Cl <sub>2</sub>	TXT				0,004	3
	1						мкм/хв	
5	n+-полі-	Cl <sub>2</sub>	TXT	308(XeCl-	3,1 Bт/ см <sup>2</sup> (+)			
	Si			лазер)				
6	р-полі-Si	Cl <sub>2</sub>	TXT	308(XeCl-	$3,1 \text{ BT/ cm}^2(+)$			
				лазер)	- · - · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
7	п+-моно-	Cl <sub>2</sub>	TXT	308(XeCl-	3,1 Вт/ см²(+)		0,1	1
0	Si	CI	TT V TT	лазер)	21D(20)		MKM/XB	1
8	р-моно-	$Cl_2$	IXI	308(XeCI-	$3,1 \text{ BT/ cm}^{-}(+)$		0,01	1
0	SI(100)	Cl	TVT	лазер)	$2.1 \text{ Pm}/\text{as}^2(1)$		MKM/XB	1
9	р-моно- Si(111)	C12	171	500(ACCI-	5,1 D1/ CM (+)		0,001 MKM/XP	1
10	Si(111)	COF		193(ArF-	85 $M \Pi w/cm^2(+)$	3 43*104	0.013	0.5
10	51	+He		лазер)	05 мдж см (+)	5,45 10	нм/імп	0,5
11	полі-Si	Cl <sub>2</sub>	ΦXT+	377(Ar-	0.12 Дж/ см <sup>2</sup>	13.3	160	
		- 2	TXT	лазер)	30 Гц(+)	- )-	нм/хв	
12	n-Si(II)						113	
							нм/хв	
13	p-Si(III)						80 нм/хв	
14	Si	$SF_6$	ΦΧΤ	115-170	1,61	450	0,15	
				Дейтерієва	$MBT/cM^{2}(+)$		мкм/хв	
1.5	<i>a</i> :	W.F		лампа	1 7 ( 20)	0.012	0.07	
15	S1	XeF <sub>2</sub>	IXI	10600(CO2-	1 Дж/ см²(+)	0,013	0,06	
16	C;	VoE	ΦVT	514 5(Ar	$1 \text{ Pr}(\perp)$	2 2 8 2*10-4	6*10 <sup>-4</sup>	
10	51	ACT <sub>2</sub>	ΨΛΙ	J14,3(AI-	$1 \operatorname{BI}(+)$	3,3-8,3 10	0°10 MKM/C	
17	р-моно-	NF <sub>2</sub>		193(ArF-	50 мДж/ см <sup>2</sup>	105	300	
	Si(100)	1,13		лазер)	80 Γu(+)	105	нм/хв	
18	р-моно-	Cl <sub>2</sub>		300-400(Hg-	110	$5 * 10^3$	180	
-	Si(100)	Ĺ		лампа)	$MBT/cM^{2}(+)$	-	нм/хв	
19	р-моно-	Cl <sub>2</sub>		302(XeCl-	60		0,001	
	Si(100)			лазер)	мДж/ см <sup>2</sup> (+)		нм/імп	
20			TXT		100		0,1	
					мДж/ см²(+)		нм/імп	
21	р-моно-	Cl <sub>2</sub>	ΦΧΤ	351(Kr-	20 мВт(+)	3 *10 <sup>4</sup>	0,07	3
	Si(100)			лазер)			мкм/с	

# МАТЕМАТИКА ТА МЕХАНІКА

				II. $A^{III}B^{\nu}$ (G	iaAs)			
1	GaAs	CH <sub>3</sub> Br	ΦΧΤ	257,2(Ar-лазер)	$100 \text{ Bt/ } \text{cm}^2(+)$	105	0,52 нм/с	0,5
2	InP		ΦΧΤ	193(ArF-лазер)	35 мДж/см <sup>2</sup> (II)	665	1 мкм/хв	1
			ΦΧΤ		35 мДж/ см <sup>2</sup> (+)		8,2 мкм/хв	0,4
3	GaAs	HBr	ΦΧΤ	193(ArF-лазер)				0,5
4	GaAs	CH <sub>3</sub> Br	ΦΧΤ		35 мДж/ см²(+)	665	0,6 мкм/хв	1,0
		CUD	AVT					
5	Cala	UCL + U2	$\Phi XI$		25	1.2	20 m /m	
5	GaAs	nci + ne	$\Psi \Lambda I$		25 мдж/ см <sup>2</sup> (+)80ГШ	1,5 *10 <sup>3</sup>	20 HM/XB	
6	GaAs	Ch	TXT	248(KrF-пазер)	$1  \pi / cm^2(+)$	66	7 нм/імп	03
7	GaAs			514.5(Ar-лазер)	$\frac{1}{80}$ MBT(+)	4*10 <sup>3</sup>	6.3 мкм/с	0.7
	0	0.12		III. Діелектри	ики		0,0	•,,
1	SiO2	CF <sub>3</sub> Br	ΦΧΤ	9230(СО2-лазер)	0,4 Дж/імп(II)	730	0,03	
		-					нм/імп	
2	SiO2	NH <sub>3</sub> + Ha		193(ArF-лазер)	7,7 мДж/ см <sup>2</sup> (+)	атм	0,02 нм/с	
3	Скло	H <sub>2</sub>	TXT		0.5 Дж/ см <sup>2</sup> (+)	2.66*	150 нм/імп	0.4
-	БФСС	2			•,• 🖓 •••• ( )	104		•,•
	ΦCC							
4	SiO <sub>2</sub>	$H_2$			1,5 Дж/ см <sup>2</sup> (+)		120 нм/імп	0,3 5
5	SiO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	ΦΧΤ	457,9(Ar-лазер)	1,85 Br(+)	1,33 *	20 нм/хв	0,5
	0.0	COF		101000(000	100 D	104		
0	S10 <sub>2</sub>	LICL LIE	 TVT	101200(СО2-лазер)	100 MBT	1.22 *	0.02.400	
/	S1O <sub>2</sub>	HCI, HF,	1X1	10600(СО2-лазер)	5,5-9,1  MBT/	$1,33^{+}$	0,02-400	
		CL			См (+)	10	MM/C	
		NF2						
8	Скло	XeF <sub>2</sub>	TXT	193(ArF.(LnF-	65 Дж/ см <sup>2</sup> (+)	10 <sup>5</sup>	200 нм/імп	
-	БФСС	- 2		лазер))				
	ΦCC			212				
				IV. Метали	4			
1	Ti, TiN	XeF <sub>2</sub>	TXT	10600(СО2-лазер)	1 Дж/ см <sup>2</sup> (+)	1,3	0,1 нм/імп	
2	Ta, Nb	XeF <sub>2</sub> SF <sub>6</sub>	TXT			0,013	0,04 нм/імп	
3	Ni80	Cl <sub>2</sub> ,	TXT	514,5(Аг-лазер)			10 мкм/с	
	Fe20	CCl <sub>4</sub>						
4	Al,	$Cl_2$	TXT	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>2</sup>	13,3	200 нм/хв	
-	AK-1	CI	TRAT	227(212)	30 Tu	12.2	50 /	
2	Ag		IXI	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>-</sup> 30 Гц	13,3	50 HM/XB	
6	Mo, MoSi2	Cl <sub>2</sub>	TXT	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>2</sup> 30 Ги	13,3	- <sup>HM/XB</sup>	
7	W, WN	Cl <sub>2</sub>	TXT	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>2</sup> 30 Ги	13,3	24 нм/хв	
8	Au	Cla	ТХТ	337(N2-пазер)	0.12 Лж/ см <sup>2</sup>	13.3	1 нм/хв	
0	ArGe	012		557(112 misep)	30 Гц	15,5	T TIM/ AD	
9	Ni	Cl <sub>2</sub>	TXT	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>2</sup> 30 Гц	13,3	1 нм/хв	
10	Fe	Cl2	TXT	337(N2-лазер)	0,12 Дж/ см <sup>2</sup> 30 Гц	13,3	12 нм/хв	
11	Cu	Cl2	TXT	355(Ar-Nd-лазер)	1-3 мВт/ см <sup>2</sup>	1,33	0,2 мкм/хв	
12	Cr	Cl2	TXT				0,02	
							мкм/хв	
13	Cu	Cl2	TXT	308(XeCl-лазер)	0,3 Дж/ см <sup>2</sup> (+)	501	0,1 мкм/с	
14	Al,	Cl <sub>2</sub>	TXT		0,7 Дж/ см <sup>2</sup> (+)	50,8	100 нм/імп	
	I AK 1	1	1		1	1	1	1

**Г.** Газофазні фотостимульовані процеси осадження (ФСО) є по суті дуальними до процесів травлення (ФСТ). В субмікронній технології ВІС використовується електромагнітне випромінення в широкій області: від інфрачервоного діапазону – до рентгенівського. Для низькотемпературних технологічних процесів осадження (менше 600 К) найбільш перспективними є інфрачервоне (ІЧ), ультрафіолетове (УФ), вакуумне ультрафіолетове (ВУФ), м'яке рентгенівське (МР), випромінення з енергією фотонів в інтервалі 2-200 еВ.

Фотони таких енергій, по-перше, ефективно поглинаються більшістю хімічних сполук, які використовуються в мікроелектроніці, зокрема  $O_2$ , SiN<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, NF<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> та інших, спричиняючи їх пряму фотодисоціацію з утворенням атомів та активних радикалів. По-друге, в даній спектральній області, на відміну від плазмохімічних процесів, не виникає радіаційних пошкоджень та погіршення зарядового стану прикладних структур BIC. По-третє, вони забезпечують високу просторову та поверхневу довжину міграції активних частинок, що вже дозволяє формувати функціональні шари з високою конформністю; можливість селективної активації реагентів при використанні монохроматичного випромінення; можливість проведення реакцій осадження безпосередньо на поверхні підкладки атомними шарами; можливість активації реагентів при низькому тиску, що дозволяє реалізувати процеси формування функціональних шарів на атомній чистій поверхні – це і є принциповою перевагою фотонних процесів осадження перед плазмохімічними.

Джерела випромінювання, які необхідні для проведення фотонних процесів осадження повинні мати широку апертуру для здійснення обробки поверхні *Si*- чи *GaAs*-підкладки діаметром  $\geq 150$  мм; забезпечення опромінення на поверхні підкладки  $\geq \frac{1 \text{MBT}}{\text{см}^2}$ , але не більше  $\frac{1 \text{BT}}{\text{см}^2}$  з неоднорідністю менше < 1%. За таких умов досягається необхідна швидкість процесу. Таким вимогам задовольняють наступні джерела УФ, ВУФ, МР-випромінювання:

- широкоапертурні ртутні лампи низького тиску на довжинах хвилі і тиску ДРШ-250, ДРШ-500;

- широкоапертурні імпульсні лампи з наповненням XeCl, KrF, ArF, Kr, Ar, які забезпечують спектральний діапазон 120-300 нм;

- ексімерні лазери на довжинах хвилі 193 нм (ArF), 248 нм (KrF), 308 нм (XeCl).

А тепер розглянемо низькотемпературні процеси фотохімічного осадження функціональних шарів. Число наукових центрів, які розробляють фотохімічні технології суб- і наномікронних структур ВІС, постійно зростає (табл. 2). Ряд закордонних фірм почали серійний випуск високотехнологічного обладнання для фотохімічного осадження (ФХО) різних функціональних шарів на *Si*-підкладці високого діаметра ( $\geq 200$  нм). Саме фотохімічні покриття характеризуються дуже високою

конформністю поверхні з дуже малим рівнем внутрішніх термомеханічних напружень. Саме епіпроцеси дозволяють осаджувати шари без ізоконцентраційних домішок кисню і вуглецю з високим питомим опором.

N⁰	Науковий	Фотохімічні реакції процесу	T°C	Параметри
	центр краї-			
1	ни Colorado	SiH.+H₂O→SiO₂	< 200	
1	State	$Zn(CH_2)_2 + NO_2 \rightarrow ZnO$	20 - 200	$N > 10^4 - 2 - D^{-1}$
	University	$Mo(CO) + h^{Cv}(248 \text{ HM}) \rightarrow Mo$		$N_{ss} \ge 10 \ CM \ eB$
	(USA)	$Cr(CO)_6 + h^{\nu}(248 \text{ нм}) \rightarrow Cr$		$E_{\rm bd} \ge 5 * 10^6 B / cM$
		$W(CO)_6 + h^{\nu} (248 \text{ нм}) \rightarrow W$	20 - 150	ba
2	Oak Ridge	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + h <sup>V</sup> (293 нм)	< 150	
	National	$\rightarrow \lambda - Si \cdot H$		
	Laboratory			
3	IBM	SiH₄+NH₃→Si₃N₄	200	$N > 2 * 10^{11} cm^{-2} cR^{-1}$
	Thomas J.	······································		$N_{\rm ss} \ge 2 * 10 \ CM \ eD$
	Watson			$E_{\rm bd} \ge 9 * 10^6  B  /  cm$
	Research			
	Center N.Y. $(USA)$			
4	Fraunhofer	$(C_2H_5O)_4Si+O_2 \rightarrow SiO_2$	< 250	$N > 0 + 10^{11} cm^{-2} cR^{-1}$
	Institut fur	(021150)401 02 00102	<u> </u>	$N_{ss} \ge 9 * 10 \ CM \ eB$
	Festkörper			$E_{\rm bd} \ge 6 * 10^6 B / cM$
	Technology			
	(Germany)	<u> </u>	50 250	12 2 1
5	University	$S_{12}H_6+H_2O\rightarrow S_1O_2$	50 - 250	$N_{ss} \le 4 * 10^{12}  cm^{-2} eB^{-1}$
	(Japan)			$E_{1.5} > 7 * 10^6 B / c_M$
	(Cupuil)			$E_{bd} = 7$ for $B / con$
6	Kyoto	SiH₄+O₂→SiO₂	250	$N > 5 * 10^{11} cm^{-2} eB^{-1}$
	University			$1_{SS} = 0$ 10 $Cm$ $CD$
	(Japan)			
7	Hiroshima	$SiO_2+NH_3+H_2\rightarrow SiH_4+NO_2+$	40	
	University	N <sub>2</sub> O+HF		
	(Japan)	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> →Si*	70	
8	Allied	TiCl <sub>2</sub> +SiH <sub>4</sub> →TiSi <sub>2</sub>	350	
	Corporation			
	(USA)			
	(0011)	L	l	

	п		1 .		•	
Гаопиня 2	Лазерно-стим	<b>ИПРОВАН</b>	фотох1	М1ЧН1	реакции	осалження
I would a.	viasepile elim	JUDODAIII	φ010/11		решци	oougneennin

Дуже цікавими виглядають порівняльні дані про осадження *SiO*<sub>2</sub> низькотемпературними процесами із швидким фототермічним відпалом (табл. 3).

Як з'ясувалося, недостатня якість шарів  $SiO_2$ , що формуються процесами ФСО є пов'язана з підготовкою поверхні *Si*-підкладок перед осадженням функціонального шару, тобто в недоліку технології в забезпеченні атомарно чистої поверхні. Із табл. З видно, що осадження надтонких шарів  $SiO_2$  (< 10 нм) при опроміненні ультрафіолетовим випроміненням (250 нм) поверхні Si-підкладок в атмосфері *He*, що містить

5% *F*, безпосередньо перед осадженням  $SiO_2$  знижує густину поверхневих станів до величини  $N_{ss} \le 5 * 10^9 cm^{-2} eB^{-1}$ , а перехідний шар міжфазної межі до величини < 2 нм. Ця технологія є особливо актуальною при осадженні епішарів *GaAs* на *Si*-підкладці та проекційна фотолітографія з використанням ДУФ на джерелах ексімерних лазерів.

Таблиця 3. Порівняльні параметри шарів *SiO*<sub>2</sub>, осадженими різними низькотемпературними процесами

N⁰	Метод осаджен-	N <sub>ss</sub> ,	E <sub>np</sub> ,	Q,	Ймові-	h,	T°C
	НЯ	см <sup>-2</sup> еВ <sup>-1</sup>	МВ/см	см <sup>-2</sup>	рність	HM	
					захоп-		
					лення		
1	Швидке фототе-	$5*10^{10}$	10	$10^{10}$	10 <sup>-5</sup>	10	1200
	рмічне оксиду-						
	вання (фотонне)						
2	Плазмохімічне	$10^{12}$	3 - 8	$10^{12}$	$10^{-3}$	< 100	300
	осадження (>						
	100 нм/хв)						
3	НВЧ плазмохі-	$2*10^{10}$	10	$10^{10}$	10-3	> 10	350
	мічне осадження						
	He+SiH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> O						
	$\rightarrow$ SiO <sub>2</sub>						
4	Фотохімічне	$3*10^{10}$	7	$10^{10}$	10 <sup>-5</sup>	> 10	145
	осадження						
	$Si_2H_6+$						
	$O_2 \rightarrow$						
	SiO <sub>2</sub> (5 нм/хв)						
5	Фотохімічне	$5*10^{9}$	9	$< 10^{10}$	10 <sup>-5</sup>	< 2	175
	осадження із						
	$Si_{2}H_{6}+O_{2}+$						
	УФ(250 нм) з						
	обробкою пове-						
	рхні в 5%						
	F2 в Не						

## 1.2. Аналіз швидкості травлення в середовищі ФСТ

Результати багаточисленних досліджень ФСТ показують (див. табл. 1), що при безпосередньому впливі оптичного випромінення на підкладку швидкість травлення є завжди вищою, ніж тільки при збудженні газового середовища. Наприклад, при травленні кремнію в  $SF_6$ -газі (елегазі) випромінення  $CO_2$ -лазера за другим механізмом глибина травлення за один лазерний імпульс складає 0,12 нм (тут травлення проходить за рахунок реакції взаємодії з поверхнею кремнію прооксидованих на хімічно активні радикали в газовій фазі молекул  $SF_6$ ). Навіть при частоті лазерних імпульсів 1 кГц досягнута швидкість травлення складає 0,1 мкм/с, що є набагато меншою, ніж у випадку травлення при збудженні підкладки аргоновим лазером. Швидкість процесу ФСТ, в першу чергу, визначається матеріалом підкладки (напівпровідник, діелектрик, полімер, метал), природою травильного газу, а також механізмом проведення процесу. На швидкість травлення також впливають такі фактори, як довжина хвилі випромінення, потужність випромінення, тиск газу-травника, температура підкладки, розмір оптичної плями, а у випадку використання напівпровідникового матеріалу – структура (полі- або моно-), тип провідності і рівень легування підкладки.

Вплив цих факторів при фото- і термохімічному механізмах травлення є різним, тому його завжди слід враховувати.

**А.** Довжина хвилі. При ФСТ процес травлення проходить за рахунок взаємодії між атомами галогену з високою хімічною активністю, що створена в результаті фотодисоціації, та фотозбудженою підкладкою. Це підтверджують графіки на рис. 4.



 а) відносна ефективність травлення хлором поверхні Si (100) як функція довжини хвилі випромінювання аргонового лазера; потужність випромінювання Bt/cm<sup>2</sup>;



б) залежність швидкості травлення хлором (тиск 1,33\*10<sup>3</sup> Па) n<sup>+</sup>-полікристалічного кремнію від довжини хвилі ртутно-ксенонової лампи; пунктиром показано спектр поглинання Cl<sub>2</sub> у відносних одиницях Рис. 4. Залежності коефіцієнта поглинання та швидкості травлення від довжини хвилі випромінювання **Б. Потужність випромінення.** Із підвищенням потужності оптичного випромінення зростає концентрація створених в газовій фазі хімічно активних фрагментів, а також концентрація нерівноважних носіїв зокрема в підкладці, що прискорює процес травлення в матеріалі структури (рис. 5 а, б).



а) смуги поглинання оптичного випромінення для різних матеріалів ФСТ



б) залежність швидкості травлення кремнію орієнтації (100) (криві 1, 3) і (111) (крива 2) в атмосфері *Cl*<sub>2</sub> (криві 1, 2) і *HCl* (крива 3) при тиску 2,66 Па від потужності аргонового лазера

Рис. 5. Вплив потужності випромінення на характеристики процесу травлення Для матеріалів, в яких десорбція продуктів реакції є сповільненою через низький тиск їх шарів (наприклад *GaAs*), існує певний поріг травлення, який відповідає температурі випаровування продуктів реакції. При його перевищенні проходить інтенсивне травлення (рис. 6).



Рис. 6. Залежність швидкості травлення *GaAs* (100) в потоці *HBr* (665 Па) від інтенсивності випромінення ексимерного лазера ( $\lambda = 193$  нм), орієнтованого перпендикулярно (крива 1) і паралельно (крива 2) до поверхні підкладки з температурою 333 К

**В. Тиск травильного газу.** Тиск газової фази, як і потужність випромінення, є основними параметрами за допомогою яких можна контролювати швидкість ФСТ, оскільки саме тиск визначає кількість активних фрагментів в газовій фазі, що здатні вступати в реакцію з поверхнею підкладки.



а) залежність швидкості травлення n-полікремію і характеристик поглинання УФ світла (λ = 313 нм) від тиску Cl<sub>2</sub>;



б) залежність швидкостей травлення n-полікремнію (крива 1) і нелегованого (крива 2) полікремнію хлором (тиск 1,33 \*10<sup>3</sup> Па) від температури підкладки при опроміненні УФ світлом

Рис. 7. Залежності швидкості травлення від тиску травильного газу (а) та температури підкладки (б)

Вивчення характеристики поглинання лінії 313 нм ( $Cl_2$ ) при травленні n-полі-*Si* хлором (рис. 7) вказує, що швидкість травлення лінійно зростає з тиском нижче 2660 Па, а потім наближається до насичення.

Це зумовлено радикалами хлору, які створені поблизу поверхні полі-Si. Цей же висновок підтверджують і результати травлення *GaAs* в атмосфері *CH<sub>3</sub>Br* під дією лазерного випромінення  $\lambda = 257,2$  (*Ar*-лазера). Таким чином, зі збільшенням тиску час дифузії атомів брому до *GaAs*-підкладок зростає і нелінійний механізм рекомбінації зменшує потік атомів на поверхню.

Г. Температура нагріву підкладки. Основними стадіями ФСТ, на які впливає температура підігріву підкладки є хімічна реакція і десорбція її продуктів. Наприклад, для системи  $Si-Cl_2$  (продукти травлення є летучими при  $T_{\text{кімн}}$ ) збільшення температури викликає підсилення травлення  $n^+$ -полі-Si внаслідок прискорення чисто хімічної реакції (рис. 7 б), в той же час як нелегований полі-Si веде себе по-іншому. Його швидкість травлення зменшується з ростом температури. Це вказує на те, що радикали Cl, які адсорбовані на поверхні нелегованого полі-Si, встигають десорбуватись з неї при дії температури ще до реакції. Для систем  $GaAs-CF_3Br$  температурна залежність швидкості десорбції продуктів носить вже експоненційний характер і може бути описана за допомогою рівняння Арреніуса з енергією активації 46 кДж/моль. Це вказує на те, що механізмом, відповідальним за збільшення швидкості травлення при збільшенні температури є підсилення десорбції нелетучих продуктів травлення, які блокують активні поверхневі стани і тут ефективним є фотонний відпал УФ.

Д. Тип провідності і рівень легування структур ВІС. Вивчення швидкості процесу травлення полі-Si в атмосфері Cl<sub>2</sub> під дією випромінення *Hg-Xe*-лампи як функції питомого опору показано, що швидкість травлення зменшується в такому порядку:  $n^+$ ,  $n^-$ , нелегований,  $p^-$  i  $p^+$ - Si, причому для матеріалів  $n^{\pm}$  - і p -типу характер залежності протилежний (інверсний). Оскільки електрони є неосновними носіями в p-Si, то порядок зміни швидкості травлення корелює з концентрацією електронів в зоні провідності. По мірі зростання концентрації електронів профіль травлення приймає яскраво виражений ізотропний характер. Внаслідок фоторозділення електронно-діркових пар і різниці рухливостей цих носіїв заряду створюється поверхневе електричне поле, яке стає причиною вигину енергетичних зон і яке покращує перенос заряду від Si до адсорбованих атомів хлору. Від'ємно заряджені іони Cl можуть легко проникати в гратку Si і взаємодіяти з нею. Утворені при цьому продукти реакції SiClx (x = 1 - 4) десорбуються в газову фазу. Вивчення спектрального складу останньої показало, що основним продуктом при травленні Si є SiCl<sub>4</sub>, в той же час як при травленні нелегованого полі-Si утворюються ненасичені хлориди SiClx.

Залежність швидкості травлення моно-*Si* під дією ексимерного *XeCl*-лазера ( $\lambda = 308$  нм) від питомого опору, що подана на рис. 8, є аналогічна залежності для полі-*Si* та залежить від орієнтації *Si*. Тут вважається, що іонам *Cl* легше проникати в площину (100) порівняно зі щільно упакованою площиною (111).



Рис. 8. Залежність глибини травлення кремнію орієнтації (100) (криві 1) та (111) (криві 2), легованого фосфором (а) і бором (б), від питомого опору

При травленні складних напівпровідникових матеріалів структур ВІС також спостерігається залежність швидкості травлення від кристалографічної орієнтації та рівня легування, подібно до моно-*Si*.

1.3. Ексимерні лазери – ефективні джерела газофазного фотостимульованого травлення-осадження субмікронних шарів структур BIC

Ексимерний лазер – газовий лазер, активне середовище якого представляє собою електронні переходи ексимерних молекул. Ексимерні молекули існують тільки в електроннозбудженому стані. Основному електронному стану таких молекул відповідає розлітний терм. Залежність потенційної енергії взаємодії E атомів ексимерної молекули від між'ядерної відстані R є монотонноспадною функцією I (рис. 9). Для збудження електронного стану II, який є верхнім рівнем лазерного переходу, існує мінімум. Саме цей мінімум і визначає існування ексимерної молекули. Час життя збудженої ексимерної молекули визначається часом її радіаційного розпаду. Нижній стан I лазерного переходу спустошується в процесі розльоту атомів ексимерної молекули і визначає потужність ексимерного лазера.



Рис. 9. Залежність енергії *E* – ексимерної молекули від міжатомної відстані *R* (як терм)

Газ, що містить ексимерні молекули, є активним середовищем лазера. Ексимерні молекули, як правило, представляють собою короткоживучі стани атомів інертних газів один з одним, з галогенами і киснем (табл. 4). Конструкція ексимерних лазерів є типовою для газових лазерів. Збудження активного середовища проводиться електронними пучками, газовим розрядом, оптичною накачкою або комбінацією цих способів. Довжина хвилі випромінення лежить у видимій, або УФ-області спектра. В табл. 4 приведені спектри і параметри лазерів на найбільш поширених ексимерних молекулах.

N⁰	Ексимерна	Довжина хвилі в центрі	Ширина лінії
	молекула	лінії переходу, нм	підсилення, нм
1	$Ar_2$	126,1	8
2	$Cr_2$	146,7	14
3	$Xe_2$	172,0	20
4	ArF (B - X)	193,3	7
5	KrCl (B - X)	222,0	7
6	KrF (B - X)	248,4	15
7	XeBr (B - X)	281,8	1,0
8	XeCl (B - X)	308,0	12
9	XeF (B - X)	351,1	25
10	XeF (C - A)	485	100
11	XeO	540	25
12	KrO	558	1,5
13	ArO	558	4,0

Таблиця 4. Параметри ексимерних лазерів

Особливістю ексимерних лазерів є високе значення ширини лінії підсилення активного переходу. Саме ця обставина дозволила створювати потужні лазери довжин хвиль УФ-діапазону. Одночасно можна проводити плавне переналаштування довжини хвилі в досить широкому діапазоні. Особливою потужністю наділені лазери на основі  $Kr_2$ . Наприклад KrF-лазер має вихідну енергію в імпульсі до 100 кДж і тривалість імпульсу 1 нс, що дозволило використовувати його в джерелах епітаксійного нарощування, активації імплантованої домішки, рекристалізації полікремнієвого шару, ФСТ-ОПЛ на ДУФ, що є базовими операціями суб- і наномікронної технології структур ВІС.

1.4. Селективність і профілі травлення субмікронних структур ВІС

Існуюча різниця у швидкостях травлення для різних матеріалів структур ВІС є дуже важливою при обробці багатошарових структур. В ряді робіт з мікроелектроніки було показано, що технологія ФСТ матеріалів здатна забезпечити високу селективність травлення. Для травлення чистого моно-*Si* і чистого діоксиду кремнію (*SiO*<sub>2</sub>) в хлорі, що збуджуються за допомогою аргонового лазера, відношення швидкості їх травлення перевищує три порядки (10<sup>3</sup>). Для тонкого шару *SiO*<sub>2</sub> на *Si*-підкладці в цих же умовах обробки відношення швидкостей травлення кремнію і діоксиду кремнію зменшується до 80% оскільки хоча *SiO*<sub>2</sub> погано поглинає випромінення на довжині хвилі 515 нм, то лежача під ним *Si*-підкладка є вже відмінним поглиначем світла на цій довжині хвилі. Така селективність травлення є достатньо високою в порівнянні з плазмовим травленням цих матеріалів. При обробці плівок *SiO*<sub>2</sub> на *Si*-підкладці в атмосфері *NF*<sub>3</sub>+*H*<sub>2</sub> з опроміненням ексимерним

*ArF*-лазером відношення цих швидкостей складало 8 і 1. Високе відношення швидкостей травлення спостерігається також і для інших систем напівпровідник – діелектрик, і метал – діелектрик, що є важливим для багаторівневого розведення структур ВІС.

Профілі та якість протравлених структур ВІС, як показують наші дослідження, також залежать від того, як діє оптичне (лазерне) випромінення безпосередньо на поверхню матеріалу структури.

При безпосередній взаємодії оптичного випромінення з поверхнею матеріала структури ВІС травлення проходить переважно в напрямі, який співпадає з напрямом світлового потоку, аналогічно іонностимульованому процесу при реактивному іонному травленні (фрезеруванні), що в даному випадку забезпечує анізотропність метода ФСТ. Проте ступінь анізотропії при ФСТ напівпровідників може залежати від типу провідності та рівня легування, які було розглянуто вище. Так, виявлено, що фотохімічне травлення в газоподібному хлорі моно-*Si* n-типу носить ізотропний характер, що демонструє рис. 10 (а-в), в той же час як швидкість травлення моно-*Si* p-типу в площині (100) в 30 разів вища, ніж в площині (111), що призводить до переважаючої орієнтації бокових стінок в протравленому рельєфі в площині (111) і практичній відсутності підтраву (рис. 10 г). Саме ізотропність травлення моно-*Si* n-типу ускладнює точне перенесення топології фотолітографією.



Рис. 10. Профілі травлення кремнію  $n^+$ -типу (а, б, в) і р-типу (г) з питомим опором 4; 41; 151 і 21 Ом/кВ відповідно

Необхідно також відзначити, що при безмасочному ФСТ матеріалів профілі травлення значною мірою залежать від механізму травлення під дією оптичного випромінення. Дійсно, локалізація зони реакції в області оптичної плями дозволяє реалізувати майже прямокутний профіль травлення матеріалів структур ВІС, тоді як розширення зони реакції приводить до профілю травлення із дещо згладженими краями. Тут слід відзначити, що якість профілювання контактних вікон повністю усуває обриви міжз'єднань в багаторівневому розведенні субмікронних структур BIC.

Виявлена суттєва залежність геометричних параметрів канавок, які формуються під дією лазерного випромінення в моно-*Si*-підкладках, від поляризації лазерного пучка по відношенні до напряму сканування. Дослідженнями встановлено, що зміною кута поляризації можна в певних межах змінювати профіль краю канавки. Крім того, на профіль ФСТ суттєвий вплив має нелінійність поверхневих хімічних реакцій, що призводить до формування різних профілів протравлених структур ВІС.

При ФСТ матеріалів структур ВІС також можуть проявлятися світовідні ефекти, які дозволяють формувати вузькі і глибокі канавки, які так необхідні для канавочної ізоляції субмікронних структур ВІС, де канавки заповнюються прооксидованими дисперсними полі-Si, або  $Al_2O_3$ . Як бачимо процес профілювання визначається також ексимерністю лазера, його довжиною хвилі та потужністю. Вибір конкретного типу ексимерного лазера визначає тип субмікронної структури ВІС та плівок, які її формують.

## Розділ 2. Особливості технології ФСТ різних матеріалів структур ВІС: фізичні і математичні моделі

Травлення типу матеріали (метал, напівпровідник, діелектрик, полімер) має свої особливості ,які викладені в таблиці 1. Тому зупинимось на важливих цих матеріалах, зокрема моно-Si та сполуки  $A^{3}B^{5}$ .

# 2.1. Моно-Si і сполуки $A^{3}B^{5}$

Кремній дуже добре взаємодіє з атомами фтору і хлору з утворенням летучих продуктів реакції. Тому в ролі газового середовища необхідно використовувати сполуки до складу яких і входять ці елементи. В субмікронній технології використовують системи травлення при взаємодії кремнію з  $SF_6$ ,  $XeF_2$ ,  $NF_3$ ,  $Cl_2$ . В системі  $Si-SF_6$  травлення проходить за рахунок багатофотонної дисоціації під дією інфрачервоних  $CO_2$ -лазерів, що приводить до утворення атомів фтору(F) в газовій фазі. Крім того при більш низьких інтенсивностях лазерного випромінення можливо взаємодія кремнію з коливальними збудженнями молекул  $F_6$ .

Використання ексимерних лазерів для кремнію забезпечує крім травлення:

-активацію імплантованих багатозарядних іонів в моно-*Si* різного ступеня легування;

-лазерною гетерування в структурах BIC;

- низькотемпературне нарощування епітаксійних шарів на Si-підкладці;

- перекристалізацію кремнію в полі-Si та полі-Si в моно-Si;

-анізотропне травлення легованого і нелегованого полі-Si.

Газ  $XeF_6$  здатний травити моно-*Si* при кімнатній температурі і відсутності випромінення. Проте локальна лазерна дія на поверхню полі-*Si* прискорює процес травлення в 5-10 разів, не приводячи до значного підвищення температури в місці опромінення. Тут підсилення процесу травлення проходить за рахунок взаємодії нерівноважних носіїв заряду створених випроміненням і адсорбованих атомів фтору.

Травлення моно- і полі-*Si* в хлорі розглядалось в 1 розділі. Тут слід зауважити, що системи *Si*-*Cl*<sub>2</sub> є найперспективнішою для практичної реалізації цього процесу. По-перше, при його використанні отримують найбільш високу швидкість травлення, анізотропність та розділення; по-друге, довжина хвилі ексимерного *XeCl*-лазера ( $\lambda = 308$  нм), а також азотного лазера (337 нм) співпадає з плямою поглинання молекули *Cl*<sub>2</sub>; по-третє дисоціація атомів хлору приводить до утворення простих атомних продуктів; по-четверте даною операцією легко управляти за допомогою ексимерного лазера.

Більш складним є ФСТ сполук групи  $A^{3}B^{6}$ . Як ми уже зауважили, ексимерні лазери для сполук  $A^{3}B^{5}$  є дуже ефективними при наступних процесах:

-газофазному осадженні епішарів *GaAs* (легованих і нелегованих) на *Si*-підкладці;

-використання ексимерних лазерів як джерел ДУФ в проекційній літографії для збільшення роздільної здатності літографії;

-формування буферних шарів германію між *Si*-підкладкою та епішарами *GaAs*;

-активації домішки при багаторазовій імплантації *GaAs* з використанням ексимерних лазерів.

Внаслідок нестійкої структури напівпровідникової групи  $A^3B^5$  при високотемпературній обробці і бомбуванні частинками високих енергій (в плазмових процесах) саме травлення, яке базується на фотохімічного механізмі з використанням ексимерних лазерів є досить перспективними методами формування якісних субмікронних *GaAs* структур на *Si*-підкладках. Проте процес фотохімічного травлення складних напівпровідників має ряд характерних особливостей. По-перше в ролі газового середовища слід використовувати сполуки, які містять бром або хлор; травлення у фтормістному середовищі не дає ефективних результатів, бо виникають труднощі з дисоціацією самих продуктів реакції. По-друге утворення в процесі травлення броміди чи хлориди мають температуру кипіння 473К і тому для проведення ефективного травлення необхідно або підігрівати підкладку або локально підвищувати температуру за рахунок збільшення інтенсивності локального опромінення.

Для травлення GaAs також використовувався термохімічний механізм, отримуючи при цьому канавки з високим розділенням, що демонструє рис. 1. Проте за допомогою Оже-спектроскопії було виявлено, що в протраленій області верхній шар  $GaAs \in \mathfrak{s}$  біднений As на глибину 45 нм через різний тиск шарів продуктів реакції *GaCl<sub>3</sub>* і *AsCl<sub>3</sub>*. Це вимагає проведення додаткових дослідження газофазних реакцій з виростанням ексимерних лазерів для травлення епі-*GaAs*-шарів.

### 2.2. ФСТ як процес травлення діелектрики металів та полімерів

Як капсулюючі покриття для кремнієвої та арсенід-галієвої технологій використовують і діоксид кремнію ( $SiO_2$ ), нітрид кремнію ( $Si_3N_4$ ), корунт, ( $Al_2O_3$ ), ФСТ БФСС та полііміди фосфоросилікатне скло (ФСС), борофосфоросилікатне скло (БФСС) і полііміди використовують для міжшарової ізоляції в субмікронних структурах ВІС. Тому, процес травлення контактних вікон в таких діелектриках має свої оригінальні особливості, бо такий процес подання якісно проводити з профілюванням вікон. З другої сторони міжшарова ізоляція завжди виступає демпфером термомеханічних напружень і внутрішнім гетером. Травлення полііміда як міжшарової ізоляції розглянемо в окремому підрозділі.

Одним із капсулюючих покриттів для GaAs є діоксид кремнію  $(SiO_2)$ .Вибираючи систему для травлення  $SiO_2$ , необхідно в першу чергу враховувати ту обставину що оксид кремнію э прозорим для випромінення з довжиною хвилі 0,2-2.5 мкм. Тому використання оптичного випромінення що не поглинається оксидом кремнію не приводить до ефективного травлення. Цей недолік усувається, якщо в полі джерела опвипромінення застосовують ексимерний тичного лазер ArF- $(\lambda = 193 \text{ нм})$ , а травлення проводять в газовій суміші NF + Ar або CO<sub>2</sub>-лазерів чи COF<sub>2</sub>. При високих інтенсивностях випромінення,  $CO_2$ -лазера, коли травлення  $SiO_2$  уже межує з фізичним видаленням, вибір газу травника стає не принциповим. Звідси бачимо, що правильний вибір ексимерного лазера робить високоефективною технологію ФСТ всіх капсулюючих покриттів.

Повернемось до металів які є основою верхнього металевого розведення субмікронних структур ВІС. При фотостимульованому травленні металів основними процесами є поверхневі реакції і їх підсилення випроміненням десорбції і її продуктів. В залежності від характеру поверхневої реакції процеси травлення можна розбити на три класи: системи самодовільного травлення, пасиви і системи з дифузією травника в об'єм об'єкта травлення. Для систем самодовільного травлення реакція травлення проходить за відсутності оптичного випромінення, а його вплив є необхідним тільки для збільшення швидкості травлення. Для систем пасивної реакції абсорбція і поверхнева реакція зазвичай приводять до утворення тонкого пасивного шару, що гальмує перебіг реакції. При цьому травлення поверхні без дії оптичного випромінення проходить дуже повільно – це сповільнення реакції. А в системах реакції з дифузією травника в об'єм сам травник абсорбується на поверхню твердого тіла, проникає дуже глибоко в його об'єм. В результаті чого реакції травлення поверхні без дії зовнішнього випромінення взагалі не проходять. Прикладами самодовільного травлення можна назвати взаємодію ексимерного лазера  $XeF_2$  з такими матеріалами субмікронної технології як *Si*, *Ti*, *Ta*, *Mo*, *W*. При високому тиску фтор може самодовільно травити *Si*, а хлор – алюміній; випромінення азотного лазера з густиною енергії 0,20 Дж/см<sup>2</sup> на два порядки збільшило швидкість травлення, роблячи процес анізотропним.

Пасивні системи є найбільш поширеним при травленні таких металів як Ni, Fe, Mo, W, Au в газоподібних галогенах. А реакція Au- $Cl_2$  є найслабше вираженою серед цих систем. Тому для формування золотої розведення в структурах ВІС використовують вибухову фотолітографію або іонне фрезерування.

Швидкість ФСТ металу відповідає летучості продуктів травлення. Проте летучість продуктів реакції є не єдиним параметром що визначає швидкість травлення. Наприклад, Mo і W мають дуже близькі теплові та оптичні характеристики. Проте велика різниця в швидкостях травлення при ідентичних умовах обробки рис. 10 свідчить і про важливість характеру протікання поверхневих реакцій, а також адсорбції травника на поверхні металу.



Рис. 10. Залежність швидкості травлення як моделі тонких плівок

Рис. 10. Залежність швидкості травлення як моделі тонких плівок *Mo* і W в атмосфері  $Cl_2$  при 4·10<sup>4</sup> Па від потужності лазерного випромінення (довжина хвилі 488 нм, діаметр плями 6 мкм)

До третього класу систем травлення відноситься травлення срібла (Ag) і міді (Cu) в газоподібному хлорі. Опромінення поверхні цих металів викликає ефективне травлення, причому швидкість ФСТ зростає зі збільшенням тиску.

Комбінована дія хімічного травлення і фізичного видалення може приводити до дуже високої швидкості процесу при збереженні достатньо доброї структури протравлених областей. Так, при травленні плівок алюмінію (*Al*) і його сплавів (АК-1, АКГо-1-1) та *Si*-підкладках в хлорі за допомогою імпульсного *XeCl*- ексимерного лазеру ( $\lambda = 308$  нм) досягнута рекордна швидкість травлення металів 1 мкм / імп. Продукти реакції травлення металів можуть осаджуватися на стінках реактора і на зовнішньому краю протравленого отвору або канавки. Як бачимо, технологія лазерного підсилення процесу травлення є дуже ефективною і забезпечує анізотропність травлення.

Як уже відзначалось вище, у субмікронній кремнієвій та арсенідгалієвій технологіях полімери використовують в ролі резистів або міжшарової ізоляції. Тому травлення органічних матеріалів має велике значення саме для літографії і її роздільної здатності. В цій області існує два основних напрямки в дослідженні і зменшення топологічних елементів до рівня 0,18 – 0,25 мкм, що дає можливість підвищити щільність їх пакування у структурі ВІС та помітне зниження вартості (ціни) ВІС/НВІС. В той же час, як перший напрям зумовлює проведення досліджень в літографії на довжинах хвиль 400 нм, то другий напрям – викликає велику зацікавленість до фотостимулюючих реакцій, які дозволяють сьогодні замінити мокре проявлення фоторезиста безпосереднім, так званим сухим, його травленням під дією оптичного випромінення.

Дослідженням субмікронної технології було виявлено, що при дії ультрафіолетового випромінення, особливо ДУФ, а саме ексимерного *ArF*-лазера ( $\lambda = 193$  нм) на поверхні різних аксимерів проходить вибухове видалення їх в місці опромінення. Такий процес травлення дослідники вважали абляційним фоторозкладом. Сутність його полягає в наступному. Випромінення з довжиною хвилі 200 нм, ефективно поглинаючись в тонкому верхньому шарі (до 300 нм) шару полімеру, викликає масовий розрив хімічних зв'язків. Коли кількість розірваних зв'язків в одиницю часу перевищує критичну величину, то матеріал розкладається і видаляється з поверхні. До причин вибухового виділення відносять: по-перше, те, що утворені фрагменти займають значно більший об'єм в порівнянні з ланками вихідного полімеру; по-друге, енергії фотона вистачає для розриву зв'язку. Такий надлишок енергії спрямовується на коливання, обертаюче та кінетичне збудження фрагментів. Видалення починається уде через декілька наносекунд після початку дії лазерного імпульсу. Швидкість такого процесу є ймовірною причиною відсутності плавлення підкладки під видаленим об'ємом полімеру, враховуючи те, що теплопровідність GaAs є в 2-3 рази меншою теплопровідності моно-Si. Дійсно, калориметричні вимірювання температури показали, що після досягнення порогу травлення ріст температури із збільшенням щільності лазерної енергії сильно сповільнюється для моно-Si. одночасно зростає імпульс акустичної енергії, яка поширюється через взірець, що свідчить про вибухове видалення полімеру з поверхні, при якому більша частина лазерної енергії витрачається на кінетичну енергію видаляючого матеріалу. При цьому радикали приймають неправильний рух перпендикулярно поверхні підкладки і досить малим кутом розходження(< 70 градусів) із надзвуковими швидкостями (> 2  $10^5$  см/с). В результаті такого процесу травлення на поверхні взірця утворюються отвори із гладкими і майже вертикальними стінками, що є важливими для НВЧ *GaAs*-технологій.

При обробці полімерів більш довгохвильовим лазерним випроміненням (248; 308; 351 нм) також проходить видалення матеріалу. Проте аналіз зміни швидкості травлення протравленного рельєфу, також розпаду продуктів травлення, дозволяють зробити висновок, що зі збільшенням довжини хвилі УФ-променів збільшується нагрів полімеру лазерним випроміненням. Тобто необхідно збільшувати теплопровідність підкладки, наприклад замінити *GaAs*-підкладку на моно-*Si*-підкладку.

Явище абляційного фоторозкладу має великі можливості як процес сухого самопроявляючого травлення органічних полімерів. Оскільки полімер видаляється пошарово, то загальне розділення при формуванні топології структур ВІС визначається профілем оптичного випромінення і це залежить від товщини полімеру. Тому для такого процесу можна досягти високого відношення глибини протравленого профілю до його ширини(анізотропності > 0,95), на відміну від звичайної літографії, де профіль і розділення залежить від товщини фоторезиста, його контрастності та часу і контрастності при проявленні, тобто використанні висококонтрастної фотолітографії. Слід також відзначити, що крім дослідження фототралення уже відомих фоторезистів, які використовуються в субмікронній технології, використання даного методу в кремнієвій чи арсенід-галієвій (на АГЕС) топології ВІС саме пов'язують з пошуком нових полімерних матеріалів найбільш придатних для фотолітографії із сухим самопроявляючим травленням. Майже всі органічні матеріали є чутливими до фоторозпаду на довжині хвилі  $\lambda = 193$  нм (ексимерного лазера ArF), тому всі вони, незалежно від хімічного складу, є придатними для формування топологічного субмікронного рисунка. Характеристики матеріалів (полімерних) подані в табл. 5.

Виходячи із даних табл. 5 слід відзначити, що швидкість травлення полімерів залежить від глибини поглинання оптичного випромінення. Тому змінюючи коефіцієнт поглинання оптичного випромінення за рахунок легуючих добавок, можна ефективно керувати процесом травлення. Відомо, що коли густини енергії випромінення не вистачає для досягнення порогу абляційного фоторозпаду, розірвані зв'язки, в основному, рекомбінують з невеликими втратами у вигляді легких молекул, таких як *Co* і *CO*<sub>2</sub>, і плівка повільно деградує. З другого боку, рекомбінація розірваних зв'язків в опроміненій області призводить до утворення на поверхні подвійних зв'язків і кінцевих радикалів, які помітно знижують вихід первинних газоподібних продуктів фотолізу і поступово сповільнюють процес травлення завдяки взаємодії зовнішнього кисню з розірваними зв'язками полімеру і створенню нових зв'язків. Такий процес отримав назву оксидуючого фотортавлення і може бути ефективно використаний для сухого зняття фоторезиста після виконання літографічного процесу. Звідси висновки: використання висококонтрастних фоторезистів типу ФП-383Н, висококонтрастного травлення та заміна ртутних ланок в установках проекційного експонування на ексимерні лазери дозволяють підвищити роздільну здатність проекційної літографії в 2-2,5 рази. А використання поліїміду може бути з успіхом застосованим як міжшарова ізоляція в структурах ВІС.

Таблиця 5. Характеристика травлення полімерів і резистів за допомогою ексимерного ArF-лазера ( $\lambda = 193$  нм)

№	Матеріал	Товщина шару	Режим		Міні- мальна	Кут бок.	Примітка
		10			Топол.	сті-	1
					розм	нки	
		Полімера,	Темп К	Час,			
		ЛКМ		XB			
1.	РМІРК	1(на <i>Si</i> -	393	30	0,5	60	Чисте травлен-
		підкладці)					НЯ
2.	AZ – 2400		363	20	0,3	72	Велика
							кілк.деф
3.	PMMA		453	60	0,5	-	Чисте травлен-
							НЯ
4.	Діазохінон –		363	15	0,5	75	Чисте травлен-
	новолачна						ня
	смола						
5.	ФП-383Н	1,2	363	30	0,6	70	Чисте травлен-
							НЯ
6.	PMMA	1,25	383	15	0,4	72	Невелика кілк.
							ОСК
7.	Поліефір	1,25	-	-	0,8	-	
8.	Поліімід	0,75	-	-	1,0	-	Частвоке роз-
							сіювання
9.	Ацетатцелю-	1,25	-	-	1,0	-	Велика щіль-
	лоза						ність осколків
10	Полікарбонат	1,25	-	-	1,5	-	

### Розділ 3. Основні способи реалізації процесу ФСТ матеріалів у субмікронній технології ВІС/НВІС

На сьогоднішньому етапі широкого поширення метод ФСТ не набув, оскільки ще не закінчився етап усестороннього його вивчення, тому немає кластерного обладнання для його реалізації. Але незважаючи на це, уже сьогодні методи ФСТ матеріалів знаходить практичну реалізацію в субмікронній технології ВІС як на кремнії, так і арсенід-галію.

3.1. Травлення матеріалів гостросфокусованим лазерним променем Лазерне випромінення за допомогою короткофокусного об'єктиву може бути сфокусовано в пляму розміром 1-2 мкм. Тоді використання неперервного лазера і сканування його променю за заданою програмою по поверхні структури ВІС травлення дозволяю здійснити так званий безпосередній запис зображення без застосування захисних масок (метод локальної модифікації резиста) саме одним із найбільш перспективних є метод локальної модифікації експонованих плівок фоторезиста та сухого (іонно-плазмового) травлення захованого модифікованого зображення. В основі даного методу лежить використання відомих хімії високомолекулярних сполук, реакцій модифікування полімерів, вперше застосованих в електронній літографії. Сутність методу полягає в наступному і пояснюється на рис. 11:

- сильне поглинання актинічного випромінення (ексимерного лазера) резистом і запис захованого зображення в тонкому при поверхневому шарі відносно товстої плівки резиста;

- фіксування захованого зображення шляхом модифікування експонованих (або неекспонованих)областей плівки резиста неорганічними або елементо-органічними сполуками, які вступають з резистом в хімічну взаємодію(так зване локальне модифікування);

 проявлення захованого модифікованого зображення анізотропним іонно-лазерним травленням не модифікованих областей плівки, що зберегли свій початковий елементний склад;

 фіксування захованого зображення шляхом модифікування експонованих (або неекспонованих)областей плівки резиста неорганічними або елементо-органічними сполуками, які вступають з резистом в хімічну взаємодію(так зване локальне модифікування).

Виявлені наступні особливості методу локального модифікування, що зумовлюю перспективність його в субмікронній технології структур BIC/HBIC:

- виключення утворення стоячих хвиль і неконтрольованих засвіток резиста випроміненням, відбитим від поверхні підкладки внаслідок застосування сильно поглинаючого оптичного випромінення;

 можливість використання високороздільних оптичних систем з високою числовою апертурою, оскільки глибина експонування може бути меншою 0,5мкм, а товста плівка фоторезиста має квазіпланарну поверхню;

- можливість підвищення контрасту захованого зображення спеціально підібраними режимами модифікування і незалежно – умовами іонно-плазмового травлення;

простота і висока продуктивність даного варіанту субмікронної технології.

## МАТЕМАТИКА ТА МЕХАНІКА



1 – резист, 2 – підкладка; 3 – актинічне випромінення; 4 – пари модифікуючого реагента; 5 – приховане модифіковане зображення;

6 – захисний шар *SiO*<sub>2</sub>;

a) схема методу локального хімічного модифікованого фоторезиста и плазмового травлення модифікованого зображення



б) негативний рельєф, сформований в плівці фоторезиста ФП 051МК



в) позитивний рельєф в двошаровій структурі, сформований рідинним проявом фоторезиста ФП-051МК



г) Негативний рельєф сформований в плівці електронорезиста МАК/ММА



д) Позитивний рельєф в плівці фоторезиста ФП-051МК

Рис. 11. До пояснення методу травлення матеріалів гострофокусованим лазерним променем

Базовим процесом даної субмікронної технології є локальне хімічне модифікування (ЛХМ). В даному випадку воно полягає в заміні одних функціональних груп полімера-плівкоутрорювача резиста другими без зміни його структури і довжини ланки, в результаті чого значно змінюється стійкість резиста до дії кисневої плазми. Зазвичай для процесу ЛХМ застосовують реакцію силілірування в ГМДС: введення метилсилільної групи в ланки полімера замість активного атому водню. В силіліруючого використовують реагента адазивгексаметилролі дисалазан (ГМДС). Для даного експерименту, що поданий на рис. 11б газофазне модифікування тобто силілірування в ГМДС серійного фоторезиста ФП-051МК і сополімера метакрилової кислоти (МАК) з метил метакрилом (МАК) і (ММА) = 40 360 (як електрон резиста) здійснювалось в спеціально сконструйованому кварцовому реакторі, що представляє собою герметично закритий контейнер із нержавіючої сталі з накофейний гріваючим до заданої температури днищем (як кип'ятильник), в якому розміщувалась досліджувана підкладка із нанесеною і силірованою плівкою резиста. Рідкофазне модифікування проводились зануренням оброблюваних кремнієвих підкладок ГМДС, який є термостабований до заданої температури.

Час витравлення в ГМДС складає 10-30 хв і перед витягуванням *Si*-підкладок із реактора, проводилося його охолодження до температури 30-40 С з добавленням в ємність реактора ГМДС. Рис. 11б демонструє можливості даного методу для формування субмікронного рельєфу ВІС як з використанням позитивного фоторезиста ФП-051, так і електронного МАК/ММА. Саме даний метод модифікації силілірування в ГМДС((*CH*<sub>3</sub>)<sub>6</sub>*Si*<sub>2</sub>*NH*) при використанні позитивного резиста ФП-051 може забезпечити роздільну здатність на рівні 0,12-0,18 мкм, а для резиста ФП-383Н на рівні 0,25-0,5 мкм для установок проекційної літографії на ексимерних лазерах.

Оригінальність даного методу полягає також в травленні наскрізних обводів *Si-GaAs* підкладках. При цьому оскільки густина потужності випромінення ексимерних лазерів (*ArF*, *KrF*) є дуже високою, то поверхня області що піддається травленню локально сильно розігрівається а це сприяє ефективному травленню з високим розділенням. Так, при обробці моно-*Si* в атмосфері  $H_2$  аргоновим *ArF*-лазером з потужністю, що є достатньою для розплавлення поверхні кремнію чи *GaAs*, була отримана канавка шириною 0,25-0,35 кмк. Тобто, використовуючи цей процес, можна проводити травлення субмікронних структур з великим відношенням характерних розмірів, наприклад, отворів чи канавок, які проходять через товщину пластини або забезпечують канавочну ізоляцію. Ця технологія базується на унікальному зв'язку швидкості та анізотропії, яких можна досягти за допомогою лазерно-хімічного травлен-

ня. Si-підкладка в атмосфері Cl<sub>2</sub> піддається дії гостосфокусованого випромінення Ar-лазера потужністю 3 Вт. Лазерний промінь викликає фотоліз Cl<sub>2</sub> на рективні атоми Cl і одночасно нагріває пляму на Siпідкладці до температури, близькій до точки плавлення Si. В результаті сильно локалізованої реакції проходить швидке травлення, що супроводжується створенням летучого продукту SiCl<sub>4</sub>. В результаті швидкої реакції травлення наскрізні дещо конусні отвори діаметром 25-40 мкм протравлювались на глибину 5-10 мкм в Si-підкладці товщиною 300 мкм за 25-30 с. Після створення наскрізних отворів Si-підкладку окиснювали для отримання шару SiO<sub>2</sub> товщиною 1 мкм в ролі ізоляції від неї наскрізних провідних з'єднань. Така технологія є досить перспективною для створення нових процесів зварювання і складання напівпровідникових приладів, а також може привести до зниження існуючих вимог до кристалів BIC завдяки можливості нанесення металізації для міжз'єднань на зворотній стороні підкладок (дно НВЧ-схем), а також для формування двосторонньої топології структур BIC, на що автори отримали відповідний патент на формування структур калькуляторних BIC.

В ролі ще одного прикладу можна подати структуру, яка сформована за допомогою травлення в хлорі при одночасному скануванні променем лазера під шаром термічно вирощеного на поверхні *Si*-підкладки  $SiO_2$  товщиною 0,3 мкм. Реакція травлення ініціювалась на краю Si-підкладки, а потім підтримувалась за допомогою опромінення через прозорий шар  $SiO_2$ . Велике відношення швидкостей травлення *Si* і  $SiO_2$ дозволило отримати необхідну глибину і довжину каналу без нарощення шару  $SiO_2$ , що лежить вище. Глибина такої канавки складає 12 мкм при її довжині 1 мм, як ізоляційної канавки.

Вирощуванням в канавках глибиною 5 мкм протравлених аргоновим лазером в атмосфері  $Cl_2$  пасивуючого оксиду кремнію отримали надійну ізоляцію МОН-структур з густиною струмів втрат 6·10<sup>-9</sup> A/см<sup>2</sup>, що дає можливість її використовувати для локальної ізоляції елементів BIC.

Запропоновано дослідниками ще один варіант технології травлення вузьких канавок в плівці молібдену (*Mo*), що базується на різній швидкості травлення газів  $Cl_2$  і  $NF_3$  в присутності випромінення *Ar*-лазера ( $\lambda = 488$  нм). *Mo*-тугоплавкий метал (перехідний), який використовують в силіцидній технології розведення структур ВІС. Зазвичай *Mo* покритий природнім оксидом товщиною 2-3 нм. Така оксидна плівка погано травиться в *NF*<sub>3</sub>. З другого боку, *Cl*<sub>2</sub> травить її достатньо ефективно. Тому на першій стадії процесу лазерний промінь фокусується в пляму діаметром 5-6 мкм і сканується по поверхні зі швидкістю 2 мм в секунду в атмосфері *Cl*<sub>2</sub>. В результаті травлення в місцях опромінення лазером видаляється природній оксид  $Mo_2O_3$  і проходить насичення поверхні Mo хлором. Потім  $Cl_2$  відкачувався із камери і в атмосфері  $NF_3$  присутності несфокусованого Ar-лазера проходила поява так званого галогенізованого зображення. Сам Mo травиться в  $NF_3$  більш ефективно, ніж Cl. В результаті такого травильного процесу в плівці Mo товщиною 30 нм отримували канавки з вертикальними стінками, які можуть слугувати, наприклад, хвилеводом.

Слід до цього процесу зауважити, що хоча швидкість травлення матеріалів гостросфокусованим лазерним променем є досить високою, та загальна продуктивність процесу ФТС в даному випадку є невисокою, оскільки такий промінь повинен послідовно пройти всю поверхню матеріалу. Крім цього, при тривалому локальному нагріві поверхні виникають проблеми перегріву і спотворення підкладки. Тому цей спосіб є найбільш придатним для хімічного травлення матеріалів, що мають високу теплопровідність, наприклад кремнію.

#### 3.2. Лазерне гетерування в субмікронній технології ВІС

Фірмою Western Electic запатентований метод гетерування швидкодифундуючих домішок, в якому для створення зовнішнього шару використовується випромінення лазером, який працює в імпульсному режимі. Тут сфокусований промінь лазера сканує по неробочій стороні підкладки (рис. 12), утворюючи ряди мілких (глибиною 3-10 мкм) лунок (борозд) діаметром 30-50 мкм зі зміненою морфологією поверхні, що зумовлено частковим плавленням напівпровідникового матеріалу і його кристалізацією в умовах перевірки.



1 – лазер; 2 – генератор розгортки; 3 – дзеркала; 4 – лінза; 5 – напівпровідникова пластина

Рис. 12. Схема установки для створення порушеного шару за допомогою лазерної обробки

Ступінь нарушення кристалічності напівпровідникової підкладки регулюється шляхом зміни розмірів борозд та ступені їх перекриття.

Наступна термообробка при t = 873 - 1423 К призводить до формування сітки (мережі) дислокацій, декорованих швидкодифундуючими домішками. Для обробки *Si*-підкладки діаметром >100 мм товщиною 0,5 мм випромінювання лазера АІГ: *Nd* лазера (алюмо-ітрієвого граната) легованого з виходом потужності 5-10 Вт, який працює в режимі модуляції добротності використовують його параметри і характеристики, наведені в табл. 6.

Таблиця 6. Параметри і характеристики АІГ: Nd для лазерного гетерування ( $\lambda = 1,06$  мкм)

			Режими	
N⁰	Параметри	1	2	3
1.	Частота імпульсів, кГц	10	20	25
2.	Діаметр світлової плями, мкм	60	40	25
3.	Степінь перекриття лунок	10	25	50
4.	Порушення поверхні	слабе	помірне	сильне
5.	Глибина дислокації, мкм	15	30	>50
6.	Густина дислокації, мм <sup>-2</sup>	75	200-300	>109

Аналоговий метод гетерування важких металів запропонувала і фірма Simens. Тут гетеруючий шар глибиною 0,5-10 мкм який складається із мережі дислокації, формується здвоєними імпульсами рубінового лазера; довжина хвилі випромінення лазера вже зменшена до 0,694 мкм, густина енергії випромінення 1-10 Дж/см<sup>2</sup> з тривалістю імпульсів 10-50 нс.

Детальне вивчення і дослідження процесу лазерного гетерування на Si-підкладці проводилась з використанням імпульсного випромінення АІГ: Nd на довжині хвилі  $\lambda = 1,66$  мкм. Промінь, сфокусований в пляму діаметром 25-50 мкм, сканувався по поверхні тильної сторони Siпідкладки із швидкістю 0,2 м/с. Відстань між рядками змінювали у межах 0,5 до 5 мкм. Після лазерної обробки Si-підкладку оксидували; формували МОН-конденсатори (TC) на планарній стороні для вимірювання часу життя неосновних носіїв заряду і досліджувалась за допомогою діагностичних методів рентгенівської топографії; трансмісійної електронної мікроскопії і селективного травлення. Цими дослідженнями встановлено, що за густини енергії опромінення  $E \le 7 \, \text{Дж/см}^2$  проходить тільки плавлення локальних областей в моно-Si з наступною епітаксійною рекристалізацією. При цьому густина дефектів в порушеному шарі мала і ефект для гетерування практично відсутній. При енергії E>7 Дж/ см<sup>2</sup> крім плавлення починається вже випаровування моно-Si. Центральна зона плями отримує вже полікристалічну структуру, а на периферії оплавленої області утворюються дислокації і дефекти пакування, що обумовлені неоднорідним нагрівом Si-підкладки. При енергії  $E \le 10$  Дж/ см<sup>2</sup> вже утворюються малі термічно нестабільні дислокації, і тільки при  $E \ge 15 \ \text{Дж} / \text{см}^2$  вже формуються стабільні віялоподібні дислокаційні петлі і кластери (рис. 13а). Подальше збільшення енергії до  $E \ge 30 \ \text{Дж} / \text{см}^2$  і глибини порушеного шару до 5-15 мкм приводить до так званого гетерування дислокації до планарної сторони *Si*-підкладок, що приводить до суттєвого зниження часу життя неосновних носіїв заряду. Саме лазерна обробка при оптимальній густині енергії до АІГ: *Nd*-лазера складає 9-18  $\ \text{Дж} / \text{см}^2$  з глибиною порушеного шару в 3-10 мкм з кроком боріздок 0,5-1 мм забезпечує значний ріст часу життя неосновних носіїв заряду, яке зберігається вже при багатократному оксидуванні (рис. 13б). Густина ямок травлення на планарній стороні *Si*-підкладок, які пройшли лазерну обробку з наступним фотонним відпалом, знижувалась з 10<sup>6</sup> до 0,05 см<sup>-2</sup>, а вихід придатних структур ВІС (калькуляторних серії К145) збільшився з 10% до 37-40%.



1 – домішки; 2 – дислокації; 3 – свірл-дефекти; 4 – преципітати;
5 – преципітати на дислокаціях; 6 – напружена область;
7 – дислокаційна сітка

Рис. 13 а. Структура порушеного шару в локальній області поверхні кремнію при лазерній обробці з щільністю енергії опромінення 15 Дж/ см<sup>2</sup>

Гетерування швидкодифундуючих домішок може мати вже місце і при значно менших енергіях лазерного опромінення. Так, при обробці моно-*Si*-підкладок на повітрі при енергії лазера 1,7-2,0 Дж/ см<sup>2</sup> виявлено значні кількості  $\alpha$ -*SiO*<sub>2</sub>, що утворились на глибині шару розплавленого *Si*. Цим експериментом встановлено, що при фотонній обробці 873-1073К області  $\alpha$ -*SiO*<sub>2</sub> декорується домішками.



Рис. 136. Збільшення часу життя неосновних носіїв в кремнієвій підкладці після лазерної обробки

Лазерні методи гетерування також використовуються і в інших технологічних комбінаціях. Так, лазерна обробка при гетеруванні доповнювалась обробкою моно-Si в хлормісткій атмосфері. Відоме, так зване, хлорне оксидування дозволяє ефективне гетерувати лужні і перехідні метали, проте золото і метали платинової групи не гетеруються з його допомогою через нестабільність їх хлоридів при високих температурах термічного окиснення. Проте фотонне оксидування в цьому плані має позитивний результат. Таким чином, лазерне гетерування в комбінації з хлорним фотонним окисненням дозволяє суттєво понизити рівень забруднення моно-Si золотом до концентрації близької до межі. Нейтронно-активаційний аналіз субмікронних структур ВІС встановив підвищення в 2-3,5 рази вихід придатних BIC/HBIC схем пам'яті МП-. ЗП-, МК-схем ємності 1 Мб. Тому, розроблена нами технологія формування епішарів GaAs на Si-підкладках великого діаметру із сформованим гетером дасть можливість підняти на певний рівень технологію субмікронних структур ВІС.

## 3.3. Застосування поліімідних смол в ролі матеріалу міжшарової ізоляції та розробка технології поліімідної ізоляції структур BIC

Висока планеризація є дуже важливою для отримання щільних по компонуванню металізації структур. Неорганічні діелектрики забезпечують звичайно покриття з досить малим планаризуючим ефектом. Шляхом нанесення полііміду із розчинів з різною концентрацією можна забезпечити різну степінь планаризації вихідного рельєфу на підкладках (рис. 14а): від 17% при вмісті смоли 13% до 82% - при 60%-ій концентрації смоли, технологія якої нами розроблена спеціально для багаторівневого розведення BIC.



 $t_{Al}$  – товщина шару алюмінію, мкм;  $t_s$  – величина нерівності рельєфу;  $\theta$  – кут нахилу  $K = l - t_s/t_{Al}$ 

Рис. 14а. Визначення ступеня площинності поверхні К



Рис. 14б. Крива температурно-гравітаметричного аналізу поліамідокислоти марки DuPontPI 2545 масою 46 мг

Полііміди з відносно малою молекулярною масою при нанесенні на підкладку (*Si* чи *GaAs*) із розчину центрифугуванням при швидкості обертання (2-4/10<sup>3</sup> об/хв) дозволяють формувати плівки товщиною 1,2 – 4 мкм. При діаметрі пор фільтра 0,25 мкм в плівці товщиною 1,5 мкм точкові дефекти вже не виявляються на площі до 156 см<sup>2</sup> у випадку взірців без рельєфу. Дефекти, що викликають струми втрат у міжшаровому діелектрику, мають щільність на рівні 7–15 закороток/ см<sup>2</sup> для поліімідних плівок і для порівняння 46-62 закороток/ см<sup>2</sup> – для плівок *SiO<sub>2</sub>*,  $\Phi CC$ ,  $E\Phi CC$ , вирощених осадженням в газовій плазмі. То-

вщина плівки полііміду залежить від в'язкості, швидкості центрифуги та прискорення обертання. Найголовніше, що поліімідна міжшарова ізоляція виступає як буфер (демпфер) термомеханічних напружень між функціональними шарами структур ВІС.

До нанесення на поверхню поліїміду шару фоторезиста проводиться його попереднє осушення. Як видно із рис. 146 тут використовується двоступенева утилізація: до 398К і > 473К. При температурі не більше 398К вже повністю випаровується розчинник і при T = 723К проходить імідизація поліїміду.

Поліамідокислота розчиняється у водних розчинах лугів і видаляється при проявленні фоторезиста разом з фоторезистом на проекспонованій площі. Для видалення адсорбованого лужного проявника (КОН-5%) рекомендується проводити нейтралізацію в слабкій кислоті. Після видалення фоторезиста поліамідокислота імідізується в тепловому режимі другого ступеня циклізації.

При серійному виробництві ВІС/НВІС необхідно застосовувати захисні плівки, які є стійкими до органічних розчинників, кислот, лугів, високої температури і стирання. Тут дуже важливим є те, щоб захисний шар мав високу адгезію до матеріалу підкладки і легко видалявся при утворенні в ньому вікон малих розмірів.

Використання звичайних фоторезистів для захисту алюмінієвого розведення, яке контактує з внутрішніми активними і пасивними елементами структури BIC, не є надійним методом через ряд причин. Фоторезисти є нестійкими до багатьох органічних розчинників і тих кислот, які застосовують для відкриття вікон в плівці SiO<sub>2</sub>. Крім цього фоторезисти руйнуються при високих температурах, особливо в процесах впалювання алюмінію, вони є нестійкими до стирання, а через утворені в них нори проникають небажані домішки. Тут в ролі захисної плівки структур ВІС успішно опробований шар поліаміду марки РК 692 фірми Du Pont із вмістом 12-18% смоли. Такий захисний шар наносили на поверхню підкладки із структурами ВІС методом центрифугування при швидкості 4000 об/хв, коли формувалась плівка поліаміду на поверхні алюмінієвої розводки в межах 0,6-2,0 мкм. Після нанесення поліамідний шар сушили протягом 3 хв при температурі 355 К, а потім на його поверхню наносили шар фоторезиста ФП383Н при швидкості обертання центрифуги 4000 об/хв протягом 1 хв. Після сушіння при тій же температурі протягом 15 хв товщина резиста складає 0,5-0,6 мкм. Експонування через позитивний фотошаблон проводилось 2-3 с, після чого опромінену область фоторезиста і розміщений під ним шар поліаміду видаляли за допомогою органічного або неорганічного розчину.

На фінальному етапі вже проводиться повне задублення полііміду в дві стадії: при 355 К – 3 хв і при 478 К – 2 год, при 673 К – 10 хв. Можлива імідізація при більш низький температурі зі збільшенням часу в два рази. Оскільки мікрообробка поліімідної плівки визначає її дефектність, то розпишемо технологію її обробки більш детально, бо вона формує якісну міжшарову ізоляцію в структурах ВІС із багаторівневим розведенням.

На рис. 15а наведено схему технологічного процесу формування структури ВІС із двошаровою комутацією при використанні поліімідних ізолюючих плівок за допомогою фотолітографічного процесу.



Рис. 15а. Послідовність технологічного процесу формування структури з дворівневою алюмінієвою комутацією

Рис. 15б. Залежність швидкості травлення полііміду в гідразині від температури сушіння (а), температури травника (б) і вмісту етилендіаміну в гідразованому травнику (в)

Технологічний процес формування вікон в плівці полііміду типу PIQ із вмістом сухого залишку 13,5% і в'язкість 800 сп в гідразиновому травнику проводиться за такої послідовності виконання операцій:

1. Нанесення поліімідної плівки на окиснену поверхню *Si*-підкладки центрифугуванням (5т ± 1т об/хв);

2. Сушіння поліімідної плівки при 373 К протягом 40 хв для вида-

лення органічного розчинника (товщина плівки 12 ± 0,1 мкм);

3. Нанесення фоторезиста з в'язкістю 35 сп центрифугуванням 5т об/хв;

4. Сушіння фоторезиста при температурі 363 К протягом 20 хв при товщині плівки фоторезиста 0,6 мкм;

5. Експонування фоторезиста;

6. Проявлення фоторезиста;

7. Травлення захисного шару PIQ в травнику, що містить 40 об % гідразингідрату (80%-ий водний розчин) і 60 об % етилендіаміну при температурі 297 К протягом 60-70 с;

8. Видалення фоторезиста в лужному проявнику при температурі 737 К. Параметри вікна після травлення подані в таблиці 7.

Таблиця 7. Параметри вікон в поліімідній плівці PIQ, отриманих в гідразивному травнику

	Розмір в	ікна, мкм	Відхилення розміру вікна в плівці PIQ від розміру ФШ, мкм	
N⁰	на фотошаблоні	в плівці		
1.	20	19,8-20,3	0,2-0,3	
2.	15	17,8-18,1	0,2-0,1	
3.	10	9,7-10,0	0,2-0,0	
4.	5	4,8-5,0	0,2-0,0	
5.	3	2,8-3,1	0,2-0,1	
6.	1	0,9-0,8	0,1-0,0	
7.	0,5	0,47-0,49	0,0-0,0	

Формування в поліїмдній плівці вікон розміром < 1 мкм<sup>2</sup> стало можливим тільки при використанні методів сухого травлення, наприклад плазмохімічного травлення (ПХТ) та реактивного іонного травлення (РІТ), які вже сьогодні досить широко використовують в субмікронній технології структур ВІС. Можливість ізотропного і анізотропного травлення в структурах ВІС, отримання оптимального і контрольованого нахилу стінки вікон забезпечують сухі методи профілювання. Особливо перспективними є методи сухого травлення при виготовленні структур ВІС, що мають декілька поліїмідних шарів в ролі ізолюючих при багаторівневій комутації. Особливості одного з таких технологічних із застосуванням як неорганічного, так і органічного діелектрика демонструє рис. 16. та дані таблиці 8.



Рис. 16 Послідовність технологічного процесу з використанням мікрообробки поліімідного шару методом реактивного іонного травлення

Таблиця 8. Режими проведення процесу ПХТ при формуванні багаторівневого розведення з поліімідною міжшаровою ізоляцією

	Шари, що підля-	Тов-	Режим мікрообробки методом ПХТ				
№	гають траленню	щина					
	в структурі ВІС	шару,	Реагент	Витрати	Тиск,	Потужн.,	Час,
		МКМ		$\geq$ cm <sup>3</sup> /xb	Па	ВТ	ХВ
1.	SiO <sub>2</sub> - II	0,25	$CO_2, CHF_3$	16/75,	8,66	1100	8,0
2.	Поліімід - II	1,0	$O_2$ , $CHF_3$	75/15	20,00	280	14,0
3.	Частина SiO <sub>2</sub> - I	0,05	$\frac{\text{CHF}_3}{\text{CO}_2}$	75/16	8,66	1100	2,0
4.	Поліімід - І	1,0	$O_2$	40	1,33	700	12,5
5.	$SiO_2$ - II,	0,25	CHF <sub>3</sub>				
	Частину <i>SiO</i> <sub>2</sub> - I	0,05	$CO_2$	75/16	8,66	1100	6,0

Тут первинний шар металу (АК-1), осаджений на поверхню структур з активними елементами, утворюють перший рівень металізації. Шар фоторезиста, в якому витравлюється вікно заданого розміру D, використовується і як маска під час ПХТ в атмосфері  $CHF_3$  шару  $SiO_2$ -II, в якому, в свою чергу, служать маскою при ПХТ вікна в полііміді і при цьому знизу в шарі  $SiO_2$  утворюється підрізи. Вікно в шарі полііміда має нахилені стінки (профільовані), тонкий шар  $SiO_2$ -I запобігаю процесу ПХТ, тому він іде від шару фоторезиста про всій поверхні на одну і ту ж глибину до поверхні першого тонкого шару  $SiO_2$ -I. Висушений шар полііміда-1 анізотропно травиться в кисневій плазмі з використанням шару  $SiO_2$ -II в ролі маски і при цьому зберігається заданий розмір вікна D від поверхні фоторезиста до поверхні першого шару металу.

Таким чином, в описаному вище технологічному процесі формування міжшарової ізоляції при багаторівневому розведенні успішно вирішені питання використання товстого ізолюючого поліімідного шару для надійної ізоляції між провідними рівнями і просторового тестового контролю розмірів вікон між верхнім і нижнім провідними шарами металу, а також отримано необхідний нахил стінок (профілювання) поліімідних шарів і мінімальний розмір субмікронних вікон для структур BIC/HBIC.

# Розділ 4. Лазерні (ФСП) твердофазні процеси в субмікронній технології ВІС

Сьогодні практично в субмікронній технології мікроелектроніки основні розміри складають 0,18-1,5 мкм а ступінь інтеграції досягає  $10^6$ активних елементів на кристалі. Проте для задоволення виробничої потреби на формування ВІС обчислювальної техніки і автоматики необхідно перейти на мінімальні топологічні розміри 0,18-0,25 мкм, та підвищити ступінь інтеграції на один-два порядки. При цьому товщина функціональних шарів зменшується до 0,01-0,001 мкм і вже наближаються до фізичної межі функціонування активних елементів структур ВІС. Зі зменшенням елементів у ВІС/НВІС найбільш критичними з точки зору відтворення параметрів і електрофізичного діагностування стають операції формування досконалої межі розділу функціональних шарів і операцій формування гомо- і гетеропереходів, затворів польових транзисторів, активної бази біполярних транзисторів, контактів, провідної багаторівневої комутації, локальної та міжшарової ізоляції. Оскільки ступінь відтворюваності параметрів функціональних елементів підвищується із зменшенням температури технологічних операцій, виключення дифузійних процесів, то стає актуальним перехід до низькотемпературної гібридної арсенід галію на кремнії технології. Крім того, в субмікронній технології BIC/HBIC стає дуже важливим перехід до індивідуальної обробки підкладок великого діаметру (>150 мм) із автоматичним контролем електрофізичних параметрів технологічних операцій на основі тестових структур.

Сьогодні в субмікронній технології мікроелектроніки широко досліджуються можливості фотонного (лазерного) випромінення, включаючи такі процеси як імпульсний відпал дефектів (гетерування), легування і осадження тонких плівок, функціональних шарів, багатозарядної імплантації при формуванні ретроградних областей, сухої літографії ДУФ, епітаксії. У більшості перерахованих випадків використовуються лазери видимого і ультрафіолетового діапазонів, ексимерні лазери, випромінення яких сильно поглинається в напівпровідникових шарах, наслідком чого є рідкофазний характер процесів на поверхні, що веде до ряду небажаних ефектів, зокрема до генерації додаткових структурних дефектів.

Разом з тим використання неперервних лазерів на  $CO_2$  для опромінення напівпровідників, які слабо поглинають випромінення  $\lambda = 10,6$ мкм, дозволяє реалізувати твердофазний режим обробки, який в багатьох випадках є кращим рідкофазного. Це було нами успішно використано для отримання субмікронних легованих епішарів кремнію. Саме в цьому розділі будуть представлені результати нових досліджень, які вказують на те, що використання твердофазних процесів дозволяє вирішувати конкретні задачі субмікронної технології: формування субмікронних легованих шарів в моно-*Si*, у сполуках  $A^2B^6$ ,  $A^3B^5$ , очистку поверхні діелектричних шарів на напівпровідникових підкладках, формування контактів, гомо- і гетеропереходів.

# 4.1. Лазерне твердофазне легування напівпровідникових шарів структур BIC

Сутність методу формування субмікронних легованих шарів полягає в тому, що при дії лазерного випромінювання з довжиною хвилі, для якої напівпровідник є прозорим, поглинання енергії світлової хвилі проходить в основному в плівці матеріалу лігатури, нанесеної на поверхню взірця, де в процесі опромінення плівка домішкових елементів розігрівається і проходить твердофазна дифузія лігатури в напівпровідник. Такий процес можна характеризувати як холодну дифузію.

При такій дифузії розподіл домішок за глибиною легування шарів має ряд особливостей, що визначаються режимами опромінення, а також специфікою протікання процесів дифузії і випаровування домішок при дії випромінення на структуру типу напівпровідник-лігатура. Тут лігатура виступає як тверде джерело дифузії. Типові профілі розподілу бору за глибиною в *Si*-підкладках при рівномірному опроміненні всієї поверхні структур типу кремній-бор подана на рис. 17 б.

Однією із характерних особливостей концентраційних профілів розподілу домішок за глибиною є наявність концентраційного максимуму не на поверхні, а на деякій глибині, яка залежить від часу дії лазерного випромінення. Збільшення тривалості опромінення призводить, по-перше, до збільшення часу дифузії домішки в глибину напівпровідника і експоненціальному зростанню дифузії за рахунок більш інтенсивного розігріву; по-друге, процес випаровування домішок, що проденфондували з поверхні в напівпровідник проявляється сильніше із збільшенням часу опромінення. Сумісна дія вказаних процесів і визначає характер зміни профілів розподілу в таких легованих шарах (див. рис. 17 а). Таким чином, лазерним легуванням можна формувати локальні як гомо-, так і гетеропереходи, що відкриває нові можливості в субмікронній технології *GaAs* на *Si*-підкладках.



Рис. 17 Отримані методом ЕОС профілі розподілу бору в моно-*Si* з глибиною легування шарів. Режим легування: густина потужності лазерного випромінення — 400 Вт/см<sup>2</sup> при тривалості 1–0.6; 2–1; 3–2,5 с. Опромінення проводилось із сторони плівки бора (а); розподіл концентрації носіїв заряду в p-n-переході, сформованому методом твердофазної дифузії цинку в підкладку фосфіду-індію *InP*, де пунктир вказує межу гетеропереходу (б)

Тепер повернемося до рис. 17 б, щоб пояснити особливості формування гетеропереходу лазерною твердофазною дифузією, яка змінює час життя носіїв заряду і їх рухливість.

При неоднорідному опроміненні структура ВІС, наприклад при використанні скануючого лазерного променя, на формування концентраційних профілів розподілу домішок, визначну роль, крім процесів дифузії, відіграють механічні напруження. Результати рентгеноструктурних досліджень методами кривих качання і рентгенівської топографії показали, що при лазерному локальному легуванні напівпровідників проходить наведене явище досить високого рівня механічних напружень на межі між опроміненою і неопроміненою зонами напівпровідникової підкладки. Тоді в умовах наявності градієнта механічних напружень об'ємна деформація стимулює процес дифузії домішок, який полягає в направленому переміщенні домішок проти первинного градієнта концентрації легуючих атомів. А це вже ефект гетерування носіїв заряду сформованими механічними напруженнями. При такому ефекті стає можливим формуванням плоского концентраційного профілю з піком (рис. 17б) на певній глибині, що відповідає фінальному положенню області високого градієнта механічних напружень, який є відповідальним за формування гетеропереходу, що стає причиною зміни параметрів рп-переходу: часу життя носіїв та їх рухливості.

Таким чином, сформовані концентраційні профілі розподілу носіїв заряду в легованих лазером шарах наглядно відображають специфіку протікання процесів дифузії і випаровування домішок при лазерному твердофазному легуванні напівпровідників, що демонструє рис. 176. По-перше, в силу сумісних дій вказаних процесів максимальна концентрація носіїв заряду в легованих шарах фосфіду індію цинком (InP: Zn де  $p = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) виникає не на поверхні, а на певній глибині  $\approx 0,1 - 0,2$  мкм По друге, додатковий максимум концентраційного профілю ( $p = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) вже спостерігається на межі дифузійної зони і матриці напружень кристала, які обумовлюють стік домішок і дефектів (процес гетерування), тобто деформаційного втягування домішок/дефектів в область найбільших деформаційних напружень кристала.

Оскільки в областях найбільшої деформацій існують і максимальні градієнти температури, то висока швидкість охолодження приводить до стоку термічних домішок у вихідному матеріалі і помітно підвищує концентрацію електронів в шарах, що безпосередньо прилягають до межі дифузійної зони гетеропереходів, (з  $n=10^{17}$ см<sup>-3</sup> до  $n=10^{18}$ см<sup>-3</sup>) (рис. 17б).

Тут необхідно зауважити, що максимальна концентрація носіїв заряду р= $2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> в легованих шарах більше ніж на порядок перевищує граничну рівноважну концентрацію носіїв заряду в шарах InP, легованих цинком традиційним методом дифузії. Цей результат пояснюється нерівномірністю процесу лазерного легування напівпровідником, що створює локальні гетерні області, а це призводить до активізації домішок і підвищення концентрації носіїв заряду до значення (2 – 4·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>). Аналогічну активність проявляє аналогічно домішка Zn в легованих GaAs : Zn-парах.

Дослідження електричних параметрів шарів моно-*Si*, легованих бором (В), SiB, чотиризондовим методом показали, що шаровий опір легованих лазером шарів складає 7 – 10 Ом/кВ, що відповідає концентрації носіїв заряд  $p=10^{20} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup> і визначає граничну рівноважну розчинність бора в моно-*Si*. Відповідно можемо сформувати резюме: в процесі лазерного твердофазного легування моно-*Si* домішка бора при граничній рівноважній її розчепленості проявляє електричну активність і вже нема необхідності в її додатковій активації, як це робиться в іонній імплантації. Крім цього, проведені додаткові дослідження легованих лазером шарів *SiB* методом НВЧ-фотопровідності показало, що час життя нерівноважних носіїв заряду у вихідних кремнієвих підкладках КДБ-10 (111) до і після лазерного легування бором змінився з 5 – 6 мкс до 12 – 20 мкс. Цей результат також свідчить про те, що процес твердо-

фазного легування лазером створює додаткові локальні області напруженості, які стають центрами гетерування.

За результатами досліджених легованих лазером шарів методом дифузії зондуючого лазерного випромінення на неоднорідно збудженій поверхні напівпровідника *SiB*, (див. рис. 18), встановлено що, лазерна додаткова обробка практично не впливає на кінетику процесу поверхневої рекомбінації збудження носіїв заряду.



Рис. 18. Кінетика процесів релаксації збуджених носіїв заряду в приповерхневому шарі моно-Si КДБ-80, легованих бором методом лазерної твердофазної дифузії (пунктир відноситься до нелегованого *Si*)

#### 4.2. Лазерний синтез напівпровідникових сполук

Синтез достатньо однорідних за товщиною і фазовим складом плівок силіцидів багаторівневого розведення структур ВІС можливий при опромінені структур типу метал-кремній (де метал Ті, Ta,W,Mo) імпульсами випромінення  $CO_2$ -лазера секундної тривалості. В такому часовому режимі швидкості нагріву і охолодження є достатньо низькими, що зумовлює високу однорідність синтезованого матеріалу. Даною технологією можуть бути також отримані достатньо однорідні за складом евтектичні сплави *In-Si* та *Al-Si*, які використовуються в ролі омічних контактів та провідних доріжок субмікронних структур ВІС.

Метод лазерної обробки може бути також ефективно використаний для синтезу нових сполук і формування гетеропереходів для сонячних елементів та субмікронних структур ВІС. Із досліджень *CE* відомо, що легування сульфіду кадмія (*CdS*) міддю (*Cu*) вказана домішка не заміщує *Cd*, а вступає в хімічну реакцію із сіркою, утворюючи звичайний сульфід міді (*Cu<sub>2</sub>S*). Нашими дослідженнями встановлено, що при опроміненні моно-кристалів сульфіду кадмія (*CdS*), на поверхні якого наносилась плівка міді товщиною 250-300 Å, в дифузійній зоні синтезується сполука *Cu<sub>2</sub>S*, в результаті чого формується гетероперехід *Cu<sub>2</sub>S*-*CdS*, що є основою для формування структур *CE*. На рис. 19а подано Оже-спектри, які отримані при дослідженні таких гетеропереходів для їх використання при конструюванні *CE* і батарей.

Із поданих даних випливає, що на поверхні окрім основних елементів (Cd,S,Cu) присутні вуглець, хлор, кисень (C,Cl,O). Наявність вказаних елементів зумовлена забрудненням поверхні кристалів в процесі підготовки взірців і нанесення плівок міді. Небажані домішки Cl і C практично вже відсутні на глибині d= 20-30 Å (рис. 19а). Домішка кисню проникає на більшу глибину (30-40 Å) і зменшується по мірі стравлення поверхневого шару і вже практично відсутні при d>100Å.



Рис. 19. Оже-електронні спектри розподілу хімічних елементів на поверхні (І) гетеропереходів  $Cu_2S$ -CdS і на глибині 30(1), 150(2) і 300(3)Å (формування гетеропереходів проводилось лазерним випроміненням  $CO_2$ -лазером з потужністю 400Вт/см<sup>2</sup> протягом 1с); б) профілі розподілу хімічних елементів в гетеропереходах  $Cu_2S$ -CdS, сформованих під дією неперервного  $CO_2$ -лазера (1-Cu, 2 - S, 3 - Cd)

Тут необхідно визначити, що шляхом відповідного вибору товщини плівки міді нанесеної на поверхню CdS, вдається сформувати якісні шари  $Cu_2S$  товщиною 0,1 – 0,12 мкм (рис. 19б). За даними вимірювання знаку і величини термо- і фото е.р.с. встановлено, що шари  $Cu_2S$  мають діркову провідність і утворюють з підкладкою n-CdSp-n-гетероперехід, придатний для формування структур *CE*. Технологія яких викладена в монографії автора "Високоефективні структури ФЕП" (Івано-Франківськ: ПНУ ім. В. Стефаника. – 2015. – 370 с.).

Тепер повернемось до конструктивного виконання *CE* на основі гетероструктур *Cu*<sub>2</sub>*S*-*CdS*. Сьогодні існує дві основні конструкції тонкоплівкових *CE*: фронтально-бар'єрна і тильно-бар'єрна. Під час роботи фронтально-бар'єрних *CE* падаюче світло поступає в поглинаючий шар  $Cu_2S$  (Eq=1,2eV), тоді як тильно-бар'єрні елементи *CE* освітлюється з боку шару оптичного вікна (*CdS* з Eq=2,4eV). Якщо тильний контакт має високу відбивну здатність, то світло, зазнаючи багатократного відбивання, може декілька разів проходити через СЕ. Тобто до даної назви слід додати "з відбивним контактом". Високоефективні СЕ як фронтально-, так і тильно-бар'єрної конструкції зазвичай мають сильну відбивальну поверхню та значну товщину поглинаючого шару *Cu*<sub>2</sub>*S*. Параметри технологічного процесу, які впливають на ці дві величини, значною мірою визначають вихідні параметри і характеристики СЕ. Тут обов'язково потрібні моделювання і оптимізація електрофізичних параметрів технологічного процесу формування структур СЕ. При виготовленні фронтально-бар'єрні ТПЕ Cu<sub>2</sub>S-CdS шар CdS, як правило, нановипаровуванням  $(Cu_2S$ -магнетронним, сять вакуумним а CdSтермоіонним), а це дозволяє отримувати їх ККД>12% з мінімальною вартістю на різних підкладках і будувати високоефективні панелі СЕ.

## 4.3. Лазерне формування напівпровідникових елементів субмікронних структур BIC

Нами проводились дослідження електричних властивостей діодних структур на меза-діодах, отриманих методом хімічного травлення і на планарних діодах, вже сформованих шляхом лазерної дифузії домішок в напівпровідник через вікна, які вікривались в захисному діалектричному покритті  $SiO_2/Si_3N_4$ , структура яких подана на рис. 20а. При формуванні планарних діодів було встановлено, що в результаті опромінення багатошарових структур проходить дифузія домішки в глибину пластини в зонах контакту плівки лігатури і напівпровідника та повне випаровування домішки з поверхні діалектрика.

Дослідження, проведені методом ЕОС, показали, що в процесі твердофазної дифузії локально леговані області практично повністю відтворюють форму і розміри вікон в діалектрику, а бокова дифузія домішки практично відсутня (рис. 20). Відповідно, локальне лазерне легування напівпровідника може бути виконане без застосування традиційної фотолітографії. При цьому за одну операцію можна здійснити формування активних і пасивних елементів напівпровідних діодів, а також провести суху очистку сусідніх областей від домішок, які присутні на поверхні діалектрика. Тут необхідно відмітити, що ефективність очищення діалектрика є кращою при опроміненні структури зі сторони напівпровідникової пластини. В цьому випадку світлова енергія концентрується в об'ємі напівпровідника за рахунок підсумування в шарі напівпровідника інтенсивностей нагріваючого і відбивного випромінювання. Сумарна дія цих двох світлових потоків призводить до більш швидкого розігрівання структури, локалізації вихідної енергії у приповерхневому шарі на межі розділу діалектрика-напівпровідника та більш ефективній очистці діалектика.



Рис. 20. Напівпровідникові структури, які сформовані методом лазерної твердофазної дифузії домішок: а) меза-діоди на основі фосфіду індію (InP); б) *Si*-планарні діоди (зображення у вторинних електронах); в) розподіл домішок алюмінію вздовж лінії А-Б, що отримана методом ЕОС

Характеристики діодів, сформованих на основі моно-*Si* і фосфіда індію (InP), відповідають заданому рівню електричних параметрів аналогічних структур, отриманих на таких матеріалах традиційними методами дифузії та іонної імплантації. При оберненому зміщенні порядка 10В темновий обернений струм складав ≤1nA, а пробивна напруга досягла 100 і 40В відповідно для діодів на моно-*Si* та InP.

Таким чином, розглянуті нами особливості твердофазних процесів, які стимульовані лазерним випромінюванням (імпульсним і неперевним) дозволяють оптимізувати методи обробки матеріалів структур BIC і розширити можливості застосування лазерних технологій в субмікронній технології BIC, що дозволяє формувати дуже досконалі леговані шари субмікронної товщини з відтворювальними параметрами і заданими топологічним рисунком активних елементів. Саме методи лазерної твердо фазної дифузії домішок в матеріали структур BIC, є конкурентоздатним з технологією іншої імплантації і традиційною дифузійною технологією при локальному легуванні субмікронних областей. Особливого значення набуває обробка матеріалів лазерного легування при формуванні омічних контактів і p-n-гетеропереходів на основі легко дисоціюючих матеріалів багатошарових структур BIC.

## 4.4. Лазерна ГУФ-установка суміщення і мультиплікації ЭМ5004

Згідно сучасного розвитку суб- і наноелектроніки підвищення складності BIC/MEMC і перехід до виготовлених ультра HBIC/MEMC вимагає збільшення числа елементів в одній схемі до 10<sup>8</sup> – 10<sup>9</sup>. Навіть при переході до мінімальних топологічних розмірів 0,18 – 0,25 мкм це приведе до збільшення площі схеми понад 250 мм<sup>2</sup>. Сьогодні основний спосіб формування субмікронної топології ВІС/НВІС – є суміщення та мультиплікація, що дають можливість сформувати проміжні фотооригінали (ПФО). Просте удосконалення технічних характеристик установок суміщення та мультиплікації шляхом збільшення апертури проекційної системи, збільшення поля, використання випромінення ртутного джерела (лампи) з довжиною хвилі 365 нм (УФ) вже не здатне вирішити задачу підвищення складності HBIC/MEMC до ступені інтеграції 8 – 9. Наприклад, на довжині хвилі 365 нм для отримання елемента розміром в 0,7 мкм апертуру об'єктива вже треба збільшити до 0,5, що дає можливість підняти глибину різкості тільки до 0,7 мкм. Із-за кривизни кремнієвих підкладок для проекційної літографії, що перевищує глибину різкості, отримати субмікронні елементи на великій площі під діаметром >150 мм з відтвореністю розмірів 10% стає практично неможливим. А вирішити цю складну задачу вже можна шляхом переходу до більш короткохвильового випроміненню на довжину хвилі джерела 240 – 266 нм.

Формування зображення топології НВІС/МЕМС субмікронних елементів на полі з лінійними розмірами до 50 мм можна здійснити методом фотомонтажу топології модуля проекційною системою частинами або прямим генеруванням. Відзначимо, що проекційний перенос частинами більш продуктивний (ефективний) і дешевий, ніж процес генерування.

Застосування установок суміщення і мультиплікації, які здатні виконати фотомонтаж топології структури ВІС частинами, дозволяє отримати вже субмікронні елементи на полі діаметром 7 мм. При монтажі зображення проміжного фотооригінала (ПФО) можна збільшити це вже в залежності від розмірів ПФО до розмірів 13х16 мм. А при використанні одиничних прямокутників з декількох ПФО, похибка базування в яких в площині зображення не перевищує 0,01 мкм, можна збільшити поля до 25х25 мм. Для вирішення такої складної задачі розроблено оптичну системну установку ЭМ5004, яка включає в себе твердотільний лазер ЛТІ-703 ( $\lambda$ =266 нм з потужністю опромінення 0,3 – 0,5 Вт), освітлювальну систему з динамічним растровим випроміненням та проекційний об'єктив типу "Бінар" (A=0,4, діаметр поля 7,1 мм) з метою формування субмікронних розмірів елементів на полях, розмір яких значно перевищує розмір поля зображення об'єктива, тобто для реалізації методу фотомонтажу топології HBIC/MEMC.

Довжина хвилі генерації лазера  $\lambda$ =266 нм є результатом перетворення в четверту гармоніку випромінення кристала AIГ:Nd ( $\lambda$ =1,064 нм) за допомогою двоканального перетворювача, що містить нелінійні кристали.

Динамічний растровий освітлювач, крім забезпечення нерівномірності освітлення ±5% в площині ПФО, розв'язує також проблему зменшення просторової когерентності випромінення лазера, зменшує спектральний шум. Заодно проходить статистичне фазове усередження когерентного поля за час експонування на дифузорі і лінзовому растрі, що обертається з частотою 200 Гц.

Кварцевий об'єктив монохромат "Бінар" забезпечує в межах поля діаметром 7,1 мм границю (межу) фотографічного розділення 0,25 – 0,3 мкм і невітворюваність одномікронного елемента 0,1 мкм. Дисторсія темного об'єктива складає <0,1 мкм.

Технічна характеристика установки, ЭМ5004 включає в себе:

- розмір мінімально елемента 0,18 мкм;

- відтворюваність елемента розміром 1 мкм ± 0,1 мкм;

- похибка суміщення ± 0,15 мкм;

- розмір одиничного поля роботи модуля 5x5 і 6x4,8 мм;

- розмір робочого поля змонтованого модуля з одного ПФО 13x16 мм;

- масштаб зображення 1:10 (0,1).

Режим фотомонтажу реалізується двома рухомими координатними системами верхнього ПФО і нижнього (напівпровідникова підкладка) координатних столів, масштаби переміщення яких відрізняється на коефіцієнтах збільшення об'єктива. Формування субмікронних розмірів елементів на межах монтажу з точністю 0,1 мкм проводиться шляхом вимірювання і автоматичної компенсації за допомогою програмних засобів і фотоелектричних вимірювальних пристроїв масштабу і дисторсії проекційної системи, масштабів і куткових розворотів координатних вимірювальних систем, що проводять переміщенням підкладки і ПФО та їх суміщення.

Установка ЭМ5004 складається із оптико-механного пристрою та управляючого комплексу з ЕОМ/ПК. Вона має дві системи прецизійних координаційних переміщень підкладки і ПФО по X і Y і систему автоматичної зміни і базування ПФО, систему автоматичного завантаження, орієнтації та суміщення підкладок діаметром від 60 до 200 мм за реперними знаками, систему автофокусування і контрольні системи. Такий оптично-механічний пристрій для експлуатації вмонтовується в мікрокліматичну камеру типу КМК-6.

Контрольна системи встановлення дозволяє коректувати похибки, які виникають в процесі експлуатації, за допомогою атестаційного фотошаблона із сіткою реперних знаків суміщення. За допомогою тієї ж системи можна забезпечити сумісність комплексу таких установок із похибкою не більших 0,1 мкм. Дана установка має спеціально розроблені робочі, тестові, атестаційні та сервісні програми, які дозволяють її експлуатувати для виготовлення субмікронних ВІС з використанням ПФО, сформованого на підкладках із оптичного скла K-8 з нанесених покриттям із вольфрамового сплаву ВХ-2К або ВХ-2У. Формування такої плівки проводиться магнетронним розпиленням мішені в обертовуючому магнітному полі, що використовує потік охолодженої деіонізованої води для стабілізації температурного режиму. Тобто даний лазерний процес забезпечує як виготовлення ПФО для субмікронних структур ВІС/МЕМС, так і формування самих субмікронних структур ВІС на арсенід-галієвих епішарах на *Si*-підкладках.

## 4.5. Фотостимульований процес – ВУФ і очищення поверхні GaAs від полімерів

Для очищення поверхні неорганічних матеріалів структур BIC від полімерів може бути використане фототравлення випроміненням вакуумного ультрафіолета (ВУФ) в кисневмісному середовищі. Такий процес проходить в результаті взаємодії атомів полімерів з атомами кисню, які знаходяться під дією цього випромінення в збудженому стані, а також молекулярним киснем і озоном. Швидкість процесу очистки залежить від температури. Тут акцент зроблений на дослідження фототравлення електронного резисту на основі ПММА. Дані дослідження можуть бути використані і для аналізу процесу фототравлення інших полімерів, а саме тих, які використовують у субмікронній технології BIC/HBIC (фоторезист, полііміди). При цьому змінюються відповідні константи фотохімічних реакцій. Після фототравлення важливо визначити, наскільки очищена поверхня підкладок (моно-Si чи GaAs) від карбону (вуглецю), який є основою полімерів і впливає на зарядову стабільність міжфазної межі розділу. В зв'язку з тим важливо відзначити, що фототравлення має місце для полімерів, в яких проходить головним чином деструкція зв'язків між атомами (позитивні полімери).

Для іншого типу полімерів (негативних), для яких проходить зшивання зв'язків, фототравлення вже не проходить (наприклад, для електронного негативного резиста типу ЕЛН-200).

При дослідженні вакуумного ультрафіолету (ВУФ) рядом авторів ВАТ "Родон" фототравлення проводилось з використанням дейтерієвої розрядної лампи з вікном із фториду магнію (*MgF*). Інтенсивність випромінення у вакуумі на виході із вікна лампи в діапазоні і довжині хвиль  $\lambda$ =115 – 200 нм складала 20 мВт/см<sup>2</sup>. Із-за значного поглинання випромінення в кисні вид спектру суттєво змінювався, а інтенсивність зменшувались. Область спектра біля  $\lambda$ = 266 нм поглинається поблизу вікна в шарі не більше 10 мкм, тому область довжин  $\lambda$ = 115 – 150 нм у проміжку до 1 мм між вікном і взірцем послаблюється в декілька разів. Генерація озону поблизу вікна сприяє його захисту і очистці від продуктів розкладу полімерів, гарантуючи утворення летучих компонентів.

В даній роботі проаналізовано ВУФ-травлення і очищення *GaAs*-підкладок від полімерів, що використовуються в субмікроній технології ВІС (електронних резистів, фоторезистів, полііміда). Для порівняння проведене ВУФ-очищення підкладок від шару карбону, який характеризується поверхневим шаром підкладки *GaAs*, що виражається у зменшенні відношенням вмісту *As* до *Ga* і формуванням оксиду галію (*Ga*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub>). Таке очищення є надзвичайно важливим для побудови технології формування К-МОН-структур ВІС на епішарах *GaAs*, нанесених на Si-підкладках.

ВУФ-очищення *GaAs*-підкладок здійснюється в повітрі при зазорі між вікном лампи і підкладками на відстані до 1 мм. Температура підкладок складала біля 200°С. Результати ВУФ-очищення співставлялись з хімічною обробкою, якій піддавались *GaAs*-підкладки після традиційної оптико-механічної обробки. Тут для хімічної обробки використовується травник Каро складу ( $H_2SO_4$ :  $H_2O_2$ :  $H_2O = 4:1:1$ ). Після хімічного травлення взірці промивались в протоці деонізованої води марки A і сушили на центрифузі в інертному середовищі ( $N_2$  чи Ar).

При знятті спектрів температура підкладок складала 200°С, що було необхідно для видалення у вакуумі декількох моношарів карбоноводневих сполук, які абсорбувались на очищену поверхню підкладок за час їх транспортування через шлюз у вакуумну камеру.

Ефективність очищення поверхні *GaAs*-підкладок від карбону визначалось по Оже-спектрам електронів на установці 09ІОС-3. Залишковий тиск у вакуумній камері складав  $10^{-7}$  Па; прискорююча напруга 3 кВ; струм 5 mA; діаметр пучка електронів на поверхні *GaAs*-підкладці – біля 10 мкм; глибина шару з якого вимірювався спектр Оже-електронів складав біля 5 нм. Вимірювані спектрометром сигнали при визначених енергіях були пропорційними похідним інтенсивності dI/dE, що відповідають різним абсорбованим атомам. Шкала для компактності запису була лінійною. Кількісною мірою складу атомів на поверхні приймають співвідношення інтенсивностей dI/dE. На рис. 21 представлено Ожеспектри після хімічного очищення *GaAs*-підкладок від полімерів в травнику Каро а) та після ВУФ-очищення.



Рис. 21. Оже-спектри електронів від поверхні аргеніда галію після хімічного очищення в розчині Каро а) і після ВУФ-очищення б)

Друге, ВУФ-очищення здійснювалось протягом 10 хв без попереднього нанесення полімерів. Мінімальна величина відношення інтенсивності ліній C до Ga (0.003) визначалась похибкою вимірювань, яка обумовлена рівнем шумів самого Оже-спектра. Виміряні відношення інтенсивності ліній спектра подані в табл. 9.

№	Вид очищення	Відношення інтенсивності ліній спектру				
		C/Ga	As/Ga	O/Ga		
1	Хімічне (Каро)- очищення	0,3	0,65	1,6		
2	ВУФ-очищення	0,003	0,15	1,7		

Таблиця 9. Порівняльні Оже-спектри очищення GaAs-шарів

При зменшенні експозиції до 1 хв відношення концентрації С/Ga зменшиться в порівнянні з вихідною інформацією більше ніж на порядок. При збільшенні експозиції до 2 годин в порівнянні із аналогічним спектром, що поданий на рис. 216 але із зменшенням вмістом миш'яку (As), відношення інтенсивності As/Ga стає не більшим 0,05, а C/Ga – не перевищує 0,027.

Еліпсометричні вимірювання дозволили визначити товщину шару, в якому пройшло оксидування, від стану, що характеризувався складом характерним для рис. 21а до стану при відношенні C/Ga рівному 1,5. Товщина такого шару складала 12±3нм. Все це вказує на ефективність ДУФ-очищення. Тут також слід зауважити, що при використанні епішарів *GaAs* на кремнієвих підкладках відношення концентрації *C/Ga* зміщується на один-два порядки. Це свідчить про те, що для епі-*GaAs*шарів на моно-*Si* можна реалізувати K-MOH – технологію аналогічну кремнієвій, в якій буде використано передзатворне ВУФ-очищення.

Процес очищення *GaAs*-підкладок від полімерів полягає у їх фототравленні та диспозиції підкладок після зняття полімерів протягом 10 хв. Отримані внаслідок вимірювань Оже-спектрів дані співставлялись з даними ВУФ-очищення без попереднього нанесення полімерів. В даній роботі були використані наступні полімери: електронні резистри основі ПМК-МАК: AZ4110:ФП:051, ЛАК:АД9103, поліімід ПІК. Полімеризація лаку АД9103 в поліімід проведена була при температурі біля 350°С протягом 30 хв (як імідізація). Швидкості фототравлення і дані про очищення для кожного такого полімеру відрізняють незначно (не більше 15%). При температурах 170-200°С швидкість фототравлення складає: для ПММА 1 мкм/с, для фоторезиста AZ4110 і полімерів в межах 0,05 – 0,07 мм/с. Результати вимірювань Оже-спектрів для ПММА і полііміда майже ідентичні, що демонструє рис. 216. У випадку позитивних резистів AZ4110: ФП383Н, ФП-51 поверхня підкладки значно забруднювалась карбоном.

В табл. 10 подано результати вимірювань спектрів після ВУФочищення і очищення *GaAs*-підкладок від різних полімерів.

Для всіх матеріалів, крім фоторезиста відношення інтенсивності ліній C/Ga складало 2,7±0,5. Очищення GaAs-підкладки від фоторезистів не проводилось. Проте у випадку застосування двошарових масок з верхнім шаром із фоторезиста проходить майже видалення таких шарів з очищенням поверхні від карбону. Дані по фоторезистам AZ4110, ФП383M та карбону суттєво відрізняється. Це вказує на те, що карбон після видалення фоторезистів знаходиться на поверхні підкладок у зв'язаному стані із продуктів, що утворилися при ВУФ-деструкції полімеру.

Таким чином, ВУФ-фототравлення та очищення карбономістких сполук ефективно здійснюється на повітрі випроміненням дийтерієвої лампи з вікном із фториду магнію. Для фоторезистів очищення не проходить, але задача вирішується за рахунок використання двошарової плівки з верхнім шаром фоторезиста (наприклад, поліімід – фоторезист). Розроблений процес ВУФ-очищення можна рекомендувати для очищення поверхні *GaAs*-епішарів на *Si*-підкладках. Таблиця 10. Результати вимірювань Оже-спектрів очистки *GaAs*-шарів

№	Після ВУФ травлення і очищення	Відношення інтенсивності ліній Оже-спектрів	
		C/O	As/Ga
1.	ПММА	0,403	0,15
2.	Поліімід	0,003	0,18
3.	AZ4110	3,25	-
4.	АZ4110 на ПММА	0,403	0,18
5.	AZ4110 на полііміді	0,403	0,14
6.	ФП383М на полііміді	0,0035	0,16
7.	Карбон	0,003	0,17

#### Висновки

1. Розроблено нові принципи субмікронної технології ВІС/МЕМС, в основу якої закладені газофазні фотостимулюючі (лазерні) процеси формування функціональних шарів з використанням ексимерних лазерів.

2. Визначено фактори, що визначають мінімальне просторове розділення субмікронних топологічних розмірів на *Si*, *Ta* і *GaAs*.

3. Сформовано основні параметри і характеристики газофазних фотостимульованих процесів субмікронних технологій BIC/MEMC на епішарах *GaAs* на моно-*Si*.

4. Визначено основні особливості газофазних фотостимульованих процесів для різних матеріалів субмікронних структур *GaAs* на *Si*-підкладках.

5. Розроблено основні способи технологічної реалізації фотостимульованих процесів (лазерів) в субмікронних структурах BIC/MEMC.

6. Для даної технології розроблено автоматизоване діагностування електрофізичних параметрів на основі тестових структур та програмного комп'ютерного забезпечення.

#### Література

- 1. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Под ред. Дж.М. Поута и др. / Пер. с англ. Под ред. А.А. Углова. М.: Машиностроение, 1987. 424 с.
- 2. Индуцированные лазером химические процессы: Под ред. Дж. Стейнфилда. – М.: Мир, 1994. – 428 с.
- 3. Новосядлий С.П. Суб- і наномікронна технологія структур ВІС: монографія. – Івано-Франківськ: Місто НВ, 2010. – 455 с.
- 4. Новосядлий С.П. Високоефективні структури ФЕП: монографія. Івано-Франківськ: Плай, 2015. 354 с.

- 5. Новосядлий С.П., Терлецький А.І. Діагностика субмікронних структур ВІС: монографія. Івано-Франківськ: Сімик, 2016. 478 с.
- 6. Новосядлий С.П., Терлецький А.І., Фрик О.Б. Сучасні твердофазні технологічні процеси в субмікронній технології ВІС // Східно-Європейський журнал передових технологій – 7/7 (45:2008).
- Novosyadlyj, B. Dzundza, V. Gryga, Sv. Novosyadlyj, M. Kotyk, V. Mandzyuk. Research into constructive and technological features of epitaxial gallium-arsenide structures formation on silicon substrates // Eastern-European journal of enterprise technologies. – 2017.- N3/5 (87). – p.p. 54 – 71.
- 8. Валиев К. А. Микроэлектроника. Достижение и пути развития М.: Наука, 1989. 285 с.
- 9. Вершинський Ю.Ф., Гронський С.П., и др. Установка для лазерного генерирования дефектов полупроводниковых пластин // Электронная промышленность. 1990. №5. с. 5-7.
- 10. С.А. Атейчик, В.В. Бонша, В.Б. Гурський, Ю.П. Попов. Формирование субмикронных контактных окон методом лазерной вакуумной литографии // Электронная промышленность. 1990. №1. с. 5-7.
- Новосядлий С.П, Бойко С.І. Конрструктивно-аналітичний аналіз польових гетеротранзисторів високої швидкодії для субмікронних структур BIC/HBIC. Збірник наукових праць "Вісник НТУ "ХПІ" серія Механіко-технологічні системи та комплекси". – 2015. – №36(1145). – с. 5-7.
- 12. Новосядлий С.П., Терлецький А.І., Фрик О.Б. Формування КМОН схем на GaAs із самосуміщеними нітридними та силіцидними затворами // Фізика і хімія твердого тіла. 2014. Том 15, №4. с. 420-424.
- 13. Патент на винахід №113891. Спосіб локальної ізоляції елементів пористим прооксидованим кремнієм в субмікронних структурах великих інтегральних схем // Новосядлий С.П., Варварук В.М., Мелник Л.В, Бойко С.І. Державний вищий навчальний заклад "Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника", опубл. 27.03.2017.

Стаття надійшла до редакційної колегії 21.12.2018 р. Рекомендовано до друку д.т.н., професором Когутом І.Т., д.т.н., професором Олійником А.П.

## MODELLING OF GAS-PHASE PHOTOSISTULUS PROCESSES OF SUBMICRONIC STRUCTURES LSI/VLSI

## S. P. Novosyadlyy, V. M. Hryha, I. I. Ivanyshyn, A. O. Petrovanchuk, I. V. Zholob

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University; 76018, Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57; ph. +380 (342) 59-60-74

Modern submicron technology of epitaxial GaAs-layout on monosilicon substrates requires significant development and improvement of precision low-temperature methods for the formation of functional layout in properties that are not inferior to layers formed by high-temperature methods. Today, in order to increase the speed and impedance of submicron combined silicon and arsenide-based structures, the LSI/VLSI is intensively searching for new high-efficient technological operations for the formation of their structures, which would reduce the temperature of deposition of functional layers and increase the temperature stability of concentration profiles and charge state. The submicron technology of forming LSI/ VLSI structures has been developed, which includes a whole complex of studies of unique processes of gas-phase photo stimulating processes: oxidation, etching of epitaxy, diffusion, implantation, activation of impurities, and reduction of low-level hidden contacts. Particularly relevant today are processes of submicron technology, which do not change the concentration profiles of homo- and heterojunction in the process of formation of the structures of the LSI and are highly stimulating in reducing the time of execution of the technological route for short microcycles in the individual processing of mono-Si substrates of large diameter (> 150 mm).

In this paper, the essence of the conducted researches in the given processes of submicron technology LSI/VLSI, which increase them as resolution, and charge stability, is disclosed.

*Key words:* submicron technology, deposition, etching of layers, epitaxy, photon annealing-activation.