

5 Особенности эпитаксиального осаждения тонких пленок

5.1 Эпитаксия: основные определения

Термин "эпитаксия" происходит от греческих слов "эпи" и "такси", имеющих значения "над" и "упорядочение". *Технологический процесс эпитаксии* заключается в выращивании на монокристаллической подложке слоев атомов, упорядоченных в монокристаллическую структуру, полностью повторяющую ориентацию подложки. Существует три вида эпитаксии: газовая, жидкостная и молекулярно-лучевая.

5.2 Технология тонких пленок и многослойных структур

Классическим методом получения чистых поверхностей многих материалов является испарение и конденсация в сверхвысоком вакууме. Тонкие пленки металлов или элементарных полупроводников, получаемые вакуумным испарением обычно поликристаллические или аморфные, т.е. в них невозможна определенная кристаллографическая ориентация поверхности.

Технология многослойных структур должна обеспечивать высокое качество роста материалов слоистых структур и совершенство границ раздела между этими материалами. Только в этом случае могут быть реализованы те потенциальные возможности, заложенные в полупроводниковых сверхрешетках и многослойных магнитных структурах, о которых говорилось выше.

Для получения высококачественных тонких пленок и многослойных структур используют чаще всего механизмы эпитаксиального роста материала пленки на соответствующей монокристаллической подложке. Наибольшее распространение получил *метод молекулярно-лучевой эпитаксии* (МЛЭ), позволяющий формировать совершенные монокристаллические слои различных материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Этот метод успешно применяется для выращивания тонких пленок полупроводников, металлов, диэлектриков, магнитных материалов, высокотемпературных сверхпроводников и многих других веществ.

В последние годы все большее распространение для выращивания полупроводниковых сверхрешеток приобретает технология роста из *газовой фазы* с использованием металлоорганических соединений (РГФ МОС). В этом методе также используется процесс эпитаксиального роста материалов на нагретой подложке при термическом разложении металлорганических соединений.

Из методов эпитаксиального роста для получения полупроводниковых сверхрешеток может быть использована и *жидкофазная эпитаксия*, в которой монокристаллические слои получают из контактирующих с подложкой пересыщенных растворов. С понижением температуры избыточное количество полупроводника осаждается из раствора на

подложку, что связано с уменьшением растворимости полупроводникового материала. Многослойные полупроводниковые структуры получают в многокамерных реакторах для жидкофазной эпитаксии путем последовательным созданием контакта с разными расплавами.

Тонкие магнитные пленки и многослойные магнитные структуры могут быть получены различными методами напыления, включая *высокочастотное и магнетронное распыление*. Эти методы позволяют получать слои практически любого состава. Некоторые исследователи считают, что наилучшие возможности для технологии магнитных многослойных структур дают различные методы электролитического осаждения.

5.3 Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) по существу является развитием до совершенства технологии вакуумного напыления тонких пленок. Ее отличие от классической технологии вакуумного напыления связано с более высоким уровнем контроля технологического процесса. В методе МЛЭ тонкие монокристаллические слои формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомными пучками и поверхностью подложки. Высокая температура подложки способствует миграции атомов по поверхности, в результате которой атомы занимают строго определенные положения. Этим определяется ориентированный рост кристалла формируемой пленки на монокристаллической подложке. *Успех процесса эпитаксии* зависит от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, правильно выбранных соотношений между интенсивностями падающих пучков и температуры подложки. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и не вступает с ним в химическое взаимодействие, то такой процесс называется *гетероэпитаксией*. Когда подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется *гомоэпитаксией* или *автоэпитаксией*. Ориентированное наращивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют *хемоэпитаксией*. Граница раздела между пленкой и подложкой имеет ту же кристаллическую структуру, что и подложка, но отличается по составу как от материала пленки, так и материала подложки. По сравнению с другими технологиями, используемых для выращивания тонких пленок и многослойных структур *МЛЭ характеризуется:*

- прежде всего малой скоростью роста;
- относительно низкой температурой роста.

К *достоинствам* этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между

слоями. Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС).

Упрощенная схема ростовой камеры МЛЭ показана на (рис.1.). Испарение материалов, осаждаемых в сверхвысоком вакууме на подложку, закрепленную на манипуляторе с нагревательным устройством, осуществляется с помощью эффузионных ячеек (*эффузия* – медленное истечение газов через малые отверстия). Схема эффузионной ячейки приведена на (рис.2.). Эффузионная ячейка представляет цилиндрический стакан, выполненный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Поверх тигля располагаются нагревательная спираль из танталовой проволоки и тепловой экран, изготовленный обычно из танталовой фольги.

Эффузионные ячейки могут работать в области температур до 1400 °С и выдерживать кратковременный нагрев до 1600 °С. Для испарения тугоплавких материалов, которые используются в технологии магнитных тонких пленок и многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется *электронной бомбардировкой*. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены основные компоненты пленок и материалы легирующих примесей.

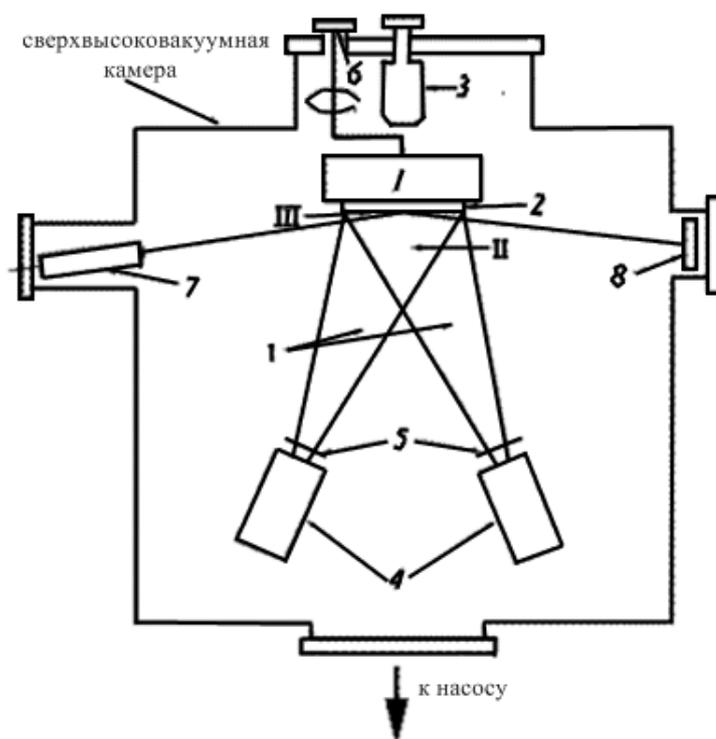


Рис. 1 - Схема простейшей установки молекулярно-лучевой эпитаксии:

1-держатель образца с нагревателем; 2- образец; 3 – масс-спектрометр; 4 – эффузионные ячейки; 5 – заслонки; 6 – манипулятор; 7 – электронная пушка ДОБЭ; 8 – люминесцентный экран.

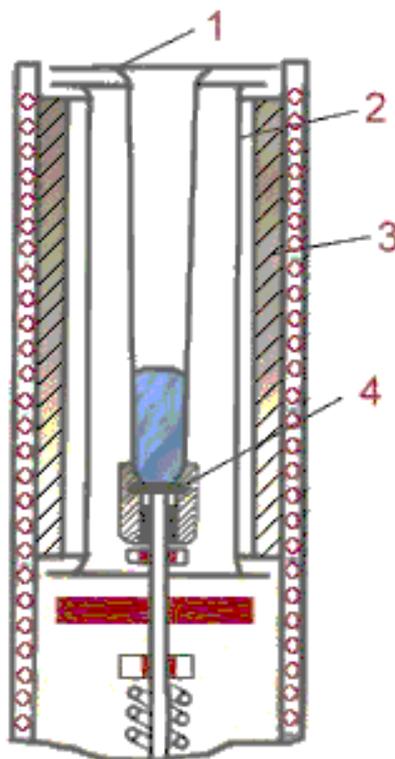


Рис.2 - Схема эффузионной ячейки:

1 - тигель; 2 – нагреватель; 3 – радиационный экран; 4 – термопара.

Ростовые камеры современных технологических комплексов МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов. Дифрактометр состоит из электронной пушки, которая формирует хорошо сфокусированный электронный пучок с энергий 10 – 40 кэВ.

Наиболее важная для технологического процесса область ростовой камеры находится между эффузионными ячейками и подложкой (рис.1). Эту область можно разделить на три зоны, которые обозначены на рисунке цифрами I, II и III. **Зона I** – зона генерации молекулярных пучков, в этой зоне молекулярные пучки, формируемые каждой из эффузионных ячеек, не пересекаются и не влияют друг на друга. Во второй зоне (**зона II** – зона смешения испаряемых элементов) молекулярные пучки пересекаются и происходит перемешивание различных компонент. О физических процессах, происходящих в этой зоне известно в настоящее время очень мало. В непосредственной близости от поверхности подложки располагается **зона III** – зона кристаллизации. В этой зоне происходит эпитаксиальный рост в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Подробно процессы, происходящие в зоне кристаллизации, будут рассмотрены в следующем разделе.

В промышленности, научно-исследовательских лабораториях широкое распространение в настоящее время получили автоматизированные многомодульные комплексы для молекулярно-лучевой эпитаксии. *Модуль* – это часть установки, выделенная по функциональным и конструктивным признакам. Модули подразделяются на технологические и вспомогательные. Каждый технологический модуль предназначен для проведения определенного технологического процесса (очистка подложек и анализ состояния их поверхности, эпитаксия полупроводниковых пленок, осаждение металлов и диэлектриков и т.д.). Вспомогательными модулями являются, например, модуль загрузки – выгрузки подложек, модуль предварительной откачки и обезгаживания вакуумных камер и др.

Рассмотрим конкретный пример реализации модульного принципа построения комплекса МЛЭ, разработанного в Институте физики полупроводников СО РАН (г. Новосибирск). На (рис.3.) представлена упрощенная схема вакуумно-механической системы этого комплекса. *Комплекс* состоит из трех технологических модулей

- модуль анализа и подготовки подложек (ПАП),
- эпитаксии полупроводниковых соединений (ЭПС),
- эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков (ЭПМ).

Вакуумно-механическая система комплекса включает также модуль загрузки и выгрузки подложек (ЗВП), систему транспорта подложек, систему предварительной откачки и получения сверхвысокого вакуума. Аналитическое оборудование комплекса представлено в модуле ПАП

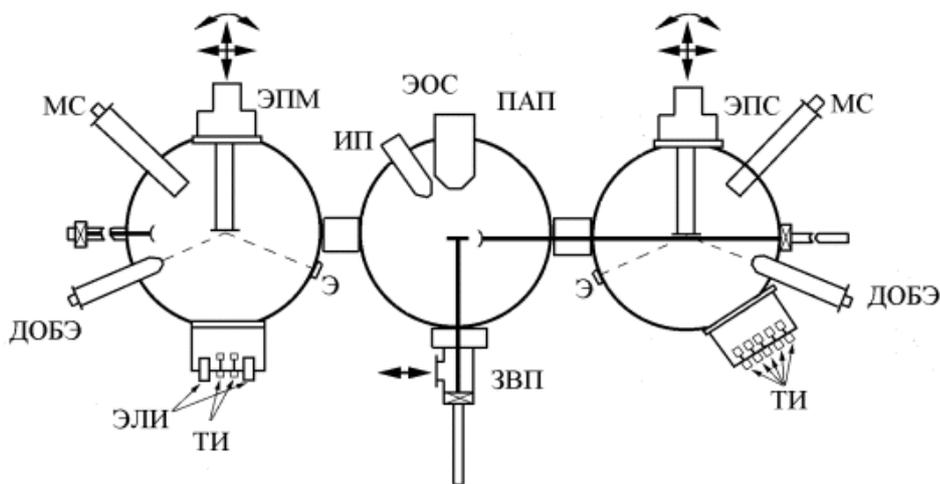


Рис. 3 - Схема многомодульной установки для МЛЭ:

ПАП – модуль подготовки и анализа подложек; ЭПМ – модуль эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков; ЭПС – модуль эпитаксии полупроводниковых соединений; ЗВП – модуль загрузки и выгрузки подложек; МС – масс-спектрометры; ЭОС – электронный оже-спектрометр; ДОБЭ – дифрактометры отраженных быстрых электронов; Э – люминесцентные экраны; ИП – ионная пушка; ТИ – тигельные испарители; ЭЛИ – электронно-лучевые испарители.

встроенным же-спектрометром и ионной пушкой для очистки подложек и же-профилирования.

5.4 Механизмы эпитаксиального роста тонких пленок

Вопросы, связанные с механизмами роста, становятся чрезвычайно важными при создании гетероструктур и многослойных структур, от которых требуется высшая степень однородности состава при толщине менее 100 Å. Наиболее важные индивидуальные атомные процессы, сопровождающие эпитаксиальный рост следующие:

- адсорбция составляющих атомов или молекул на поверхности подложки;
- поверхностная миграция атомов и диссоциация адсорбированных молекул;
- присоединение атомов к кристаллической решетке подложки или эпитаксиальным слоям, выращенным ранее;
- термическая десорбция атомов или молекул, не внедренных в кристаллическую решетку.

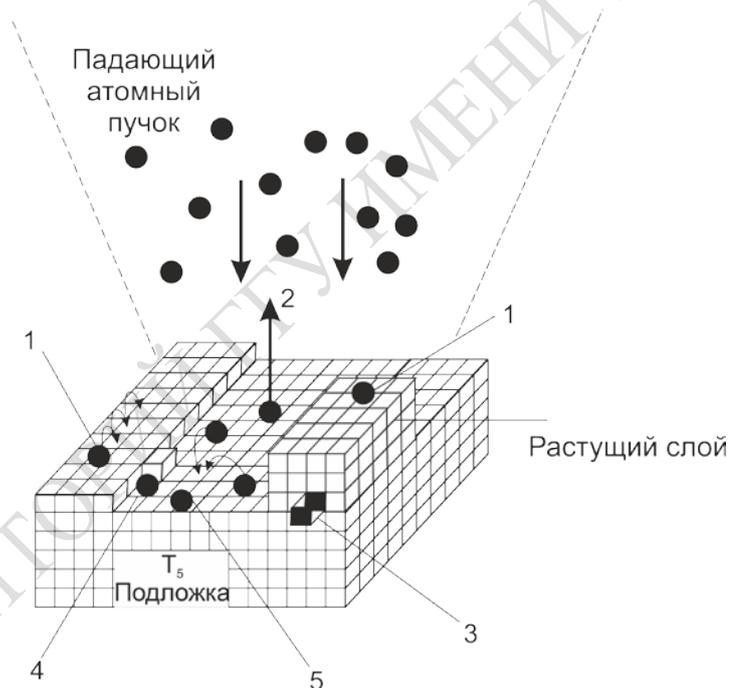


Рис.4. Схематическое изображение поверхностных процессов, происходящих при выращивании тонкой пленки методом МЛЭ:

1 – поверхностная диффузия; 2 – десорбция; 3 – взаимодиффузия; 4 – встраивание в решетку; 5 – поверхностная агрегация (зародышеобразование).

Эти процессы схематически изображены на (рис.4.). На этом рисунке поверхности подложки и растущего эпитаксиального слоя разделены на «кристаллические участки», с которыми взаимодействуют, поступающие на поверхность из молекулярных источников компоненты. Каждый участок поверхности представляет собой небольшой участок поверхности кристалла и характеризуется индивидуальной химической активностью .

Конденсация на подложку нового материала из газовой фазы определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (число частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади):

$$r = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}} \quad (1)$$

здесь p – давление паров, M – молекулярный вес частиц, k – постоянная Больцмана и T – температура источника. Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающимся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играют важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

Процессы на поверхности, сопровождающие эпитаксиальный рост при МЛЭ могут быть описаны количественно. Каждый из индивидуальных атомных процессов, рассмотренных выше, характеризуется собственной энергией активации и может быть в первом приближении представлен экспоненциальным законом.

На феноменологическом уровне различают три основных типа роста тонких эпитаксиальных пленок:

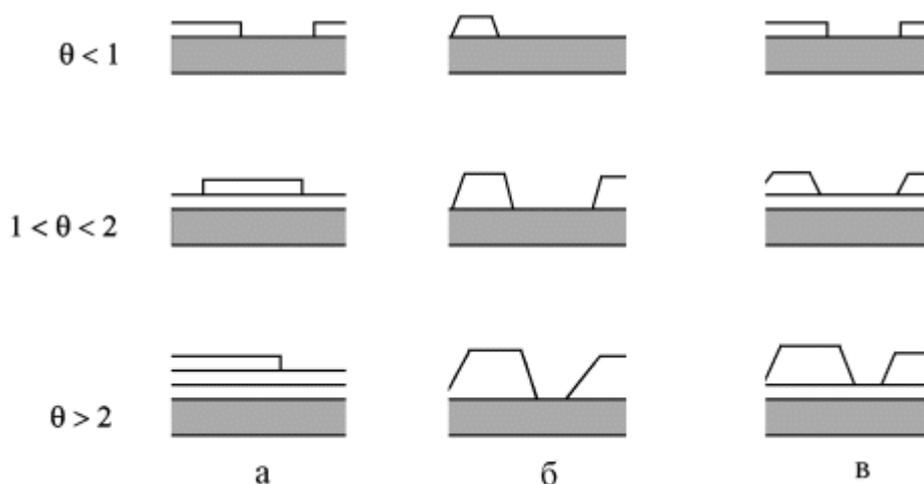


Рис. 5 - Схематическое представление трех важнейших механизмов роста:
 а – послойный рост; б – островковый рост; в – рост слоя с островками.

1. *Послойный рост* (layer-by-layer growth). При этом механизме роста каждый

последующий слой пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также *ростом Франка-ван дер Мерве* (Frank-van der Merve, FM). Схематическое представление послойного роста пленки для различной степени покрытия (в долях монослоев ML) показано на (рис.5.а). □

2. *Островковый* рост или рост Вольмера-Вебера (island growth, Vollmer-Weber, VW). Этот механизм является полной противоположностью послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами над взаимодействием этих атомов с подложкой

3. *Промежуточным между этими двумя механизмами является рост Странски-Крастанова* (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrows), при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки.

Схематические иллюстрации островкового механизма роста и роста Странски-Крастанова приведены на (рис.5,б) и (рис.5,в) соответственно.

Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом σ_{FV} между пленкой и вакуумом σ_{FV} и между подложкой и пленкой σ_{SF} (рис.6.). Коэффициент поверхностного натяжения поверхности равен свободной энергии единицы поверхности. Соответственно эти коэффициенты определяют силы поверхностного натяжения, действующие на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению сила dF , действующая на бесконечно малый элемент dl границы раздела двух сред

$$dF = \sigma dl$$

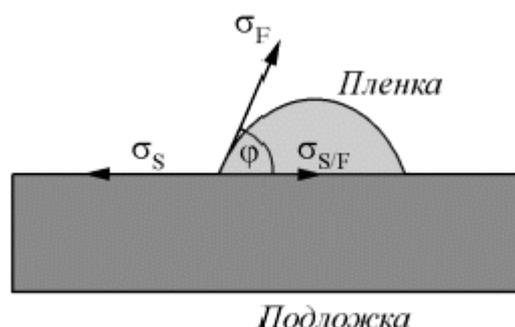


Рис. 6 - Трехмерный островок пленки на подложке.

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума (рис. 3.6) получим

$$\sigma_s = \sigma_{sIF} + \sigma_F \cos \varphi, \quad (2)$$

где φ - краевой угол, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.

Если краевой угол равен нулю, то островок “растекается” тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения:

$$\sigma_s \geq \sigma_F + \sigma_{sIF}, \quad \text{послойный рост} \quad (3)$$

Если $\varphi > 0$, реализуется механизм роста островков, условие которого

$$\sigma_s < \sigma_F + \sigma_{sIF} \quad \text{рост островков} \quad (4)$$

Для более полного вывода условий, при которых реализуется тот или иной механизм роста, необходимо учесть влияние на условие равновесия между формируемой пленкой и подложкой газовой фазы в области роста пленки.

6 Особенности газофазной эпитаксии

6.1 Рост из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений.

Методы газофазной эпитаксии, отличающиеся простотой и воспроизводимостью химических процессов осаждения тонких пленок достаточно интенсивно используется для получения пленок полупроводниковых материалов, но может быть также применен для производства пленок металлов и диэлектриков [9].

6.2 Схема реактора для получения эпитаксиальных пленок.

Эпитаксиальное выращивание кремния из парогазовой фазы обычно проводят в реакторе, изготовленном из стеклообразного кварца, на помещенном внутри него пьедестале (подложкодержателе). Пьедестал служит для установки подложек и их нагрева во время процесса. Выращивание кремния проводится в потоке парогазовой смеси при высоких температурах (см. рис.7.).

Для выращивания эпитаксиального кремния используется один из четырех кремнесодержащих реагентов (тетрахлорид кремния - SiCl_4 ,

трихлорсилан - SiHCl_3 , дихлорсилан - SiH_2Cl_2 и силан - SiH_4) и водород. При таких условиях возможно протекание химических реакций типа $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 = \text{Si} + 4\text{HCl}$.

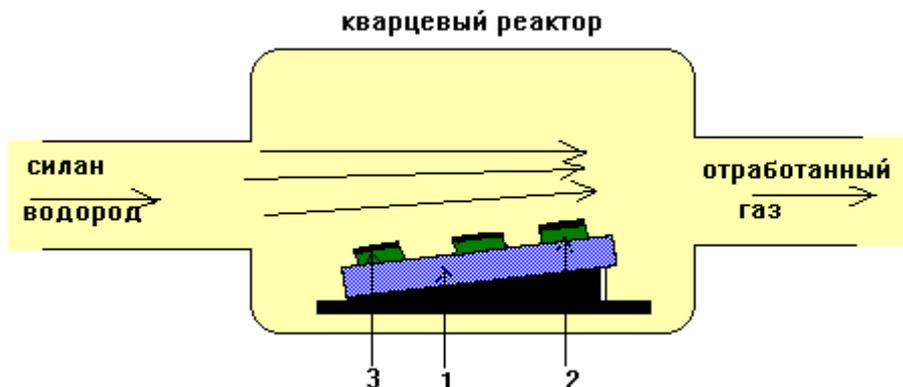


Рис.7 - Схема реактора для эпитаксии из парогазовой смеси:

- 1- держатель
- 2- кремниевая пластина
- 3- пленка

Газ разлагается на поверхности пластины и на нее осаждаются атомы кремния. Разложение кремнесодержащих компонент происходит пиролизически, т.е. только за счет тепла. Скорость роста пленки пропорциональна парциальному давлению силана. Все вещества, поступающие в реактор являются газами, отсюда и название "химическое осаждение из газовой фазы".

Формирование эпитаксиальных пленок осуществляется при ламинарном течении газа по трубе, т. е. когда число Рейнольдса $Re = D \cdot v \cdot \rho / \eta = 100$ меньше критического значения $Re_{\text{крит}} = 2000$, где D - диаметр трубы реактора, v - скорость течения газа, ρ - плотность газа, η - коэффициент вязкости газа.

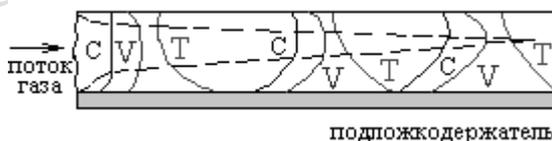


Рис. 8 - Образование приграничного слоя в горизонтальном реакторе: С – концентрация, Т – температура, V – скорость потока, - - границы слоев.

При конструировании реактора необходимо учитывать, что по мере продвижения вглубь трубы скорость движения газа в пристеночной области шириной y падает, а температура соответственно растет (Рис. 8.). Это и определяет скорость реакции на поверхности, поскольку именно через пограничный слой исходные реагенты переносятся из газового потока к поверхности, а продукты реакции диффундируют в обратном направлении, удаляясь затем основным потоком газа. Поток реагентов J от поверхности подложки или обратно задается уравнением:

$$J = D \cdot dn/dy \text{ или } J = (n_{\text{газ}} - n_{\text{пов}})/y, \quad (5)$$

где:

$n_{\text{газ}}$ и $n_{\text{пов}}$ - концентрация реагентов в газовом потоке и вблизи поверхности соответственно,

D - коэффициент диффузии реагента в газовой фазе, являющийся функцией давления и температуры,

J - поток реагентов, характеризующий количество молекул, проходящее через единицу площади за единицу времени,

dn/dy - градиент концентрации реагентов.

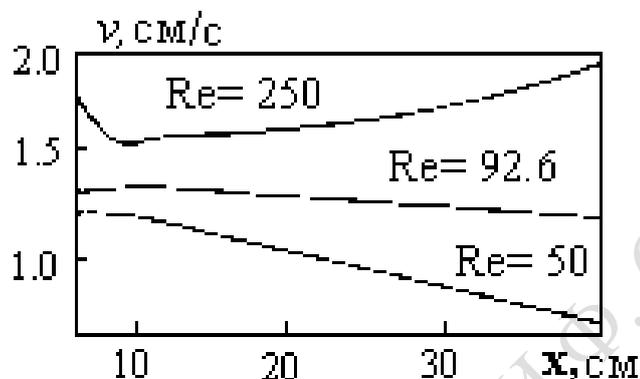


Рис.9. - Зависимость скорости роста пленки от расстояния вдоль подложкодержателя.

При конструировании реактора в первую очередь должно быть учтено влияние величины u на процессы массопереноса. Поскольку величина u , определяющая поток реагентов к поверхности, обратно пропорциональна скорости потока газа, то для достижения однородности скорости роста эпитаксиальной пленки по длине реактора при заданной температуре необходимо подбирать оптимальное значение толщины пограничного слоя, согласованное с изменением температуры и концентрации реагентов. Этого можно достичь, например, путем изменения потока газа в реакторе (т.е. числа Re). Таким образом, изменяя число Рейнольдса, можно варьировать скорости потока газов и скорость роста пленки одновременно и добиться условий равномерности (Рис. 9.).

6.3 Механизмы наращивания эпитаксиальных пленок.

Выделяют прямые и непрямые механизмы. *Непрямое наращивание* происходит, когда атомы кремния образуются за счет разложения кремниевых соединений на поверхности нагретой подложки. *Прямое наращивание* происходит, когда атомы кремния попадают на поверхность подложки и осаждаются на ней, как это имеет место при молекулярно-лучевой эпитаксии (Рис. 10.) .

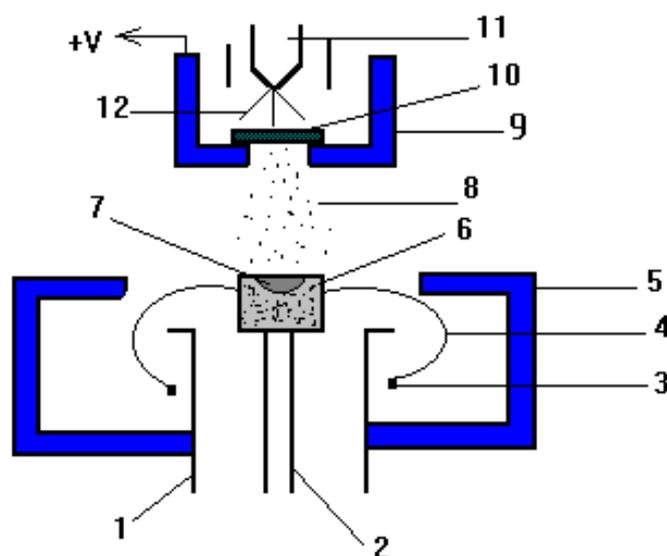


Рис.10 - Схема реактора для МЛЭ кремния (прямое наращивание кремния на подложке)

- 1 - экран
- 2 - основа с водяным охлаждением
- 3 - нить накала источника
- 4 - электронный пучок
- 5 - электростатический экран (-V)
- 6 - твердый кремний
- 7 - расплавленный кремний
- 8 - пары кремния
- 9 - держатель подложки
- 10 - кремниевая подложка
- 11 - нить подогрева подложки
- 12 - электронный пучок

При соответствующих условиях осаждения атомы кремния, двигаясь по нагретой поверхности, занимают положения, соответствующие кристаллической структуре подложки. Иными словами эпитаксиальное наращивание состоит в образовании центров кристаллизации и последовательном формировании двумерной решетки из островков, растущих вдоль поверхности. Процесс эпитаксиального наращивания на поверхности пластины происходит в следующей последовательности:

- массопередача вступающих в реакцию молекул посредством диффузии из турбулентного потока через граничный слой к поверхности кремния;
- адсорбция молекул поверхностью;
- процесс реакции на поверхности;
- десорбция продуктов реакции;
- массопередача молекул продуктов реакции посредством диффузии через граничный слой к основному потоку газа;
- упорядочение адсорбированных атомов кремния в решетке.

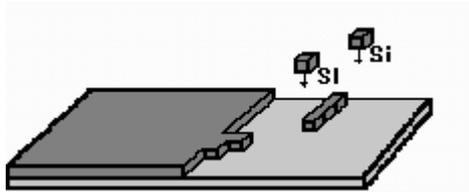


Рис.11 - Формирование слоя кремния на подложке

Результирующая скорость роста пленки определяется самым медленным процессом в приведенной выше последовательности. В равновесных условиях все процессы протекают с одинаковыми скоростями и эпитаксиальный слой растет равномерно.

Энергия активации процесса равна приблизительно 5 эВ и соответствует энергии активации самодиффузии кремния. Попытка увеличения скорости роста пленки выше оптимального значения, зависящего от температуры, приводит к росту поликристаллической пленки (уменьшается время поверхностной миграции и происходит встраивание кремния в произвольные, а не только кристаллографически благоприятные места).

6.4 Методы газофазной эпитаксии.

Методы газофазной эпитаксии, отличающиеся простотой и воспроизводимостью химических процессов осаждения тонких пленок достаточно интенсивно используется для получения пленок полупроводниковых материалов, но может быть также применен для производства пленок металлов и диэлектриков [9]. В основе этих методов лежат процессы переноса осаждаемых материалов в виде летучих соединений к поверхности подложки, на которой происходит разложение этих соединений с выделением необходимо продукта. Из методов газофазной эпитаксии в производстве промышленного кремния широкое применение получил метод восстановления кремния в атмосфере водорода из его тетрахлорида (SiCl_4):



Химическая реакция, с помощью которой были получены пленки GaAs, может быть записана в виде:



Разложение газовой смеси триметилгаллия $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и гидроксида мышьяка (арсина) AsH_3 происходит при температуре 700°C в атмосфере водорода H_2 .

С помощью РГФ МОС выращивают большинство полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, а также многие важные тройные и четверные соединения $A^{III}B^V$. Например, соединение $Al_xGa_{1-x}As$ обычно выращивают, используя следующий процесс:

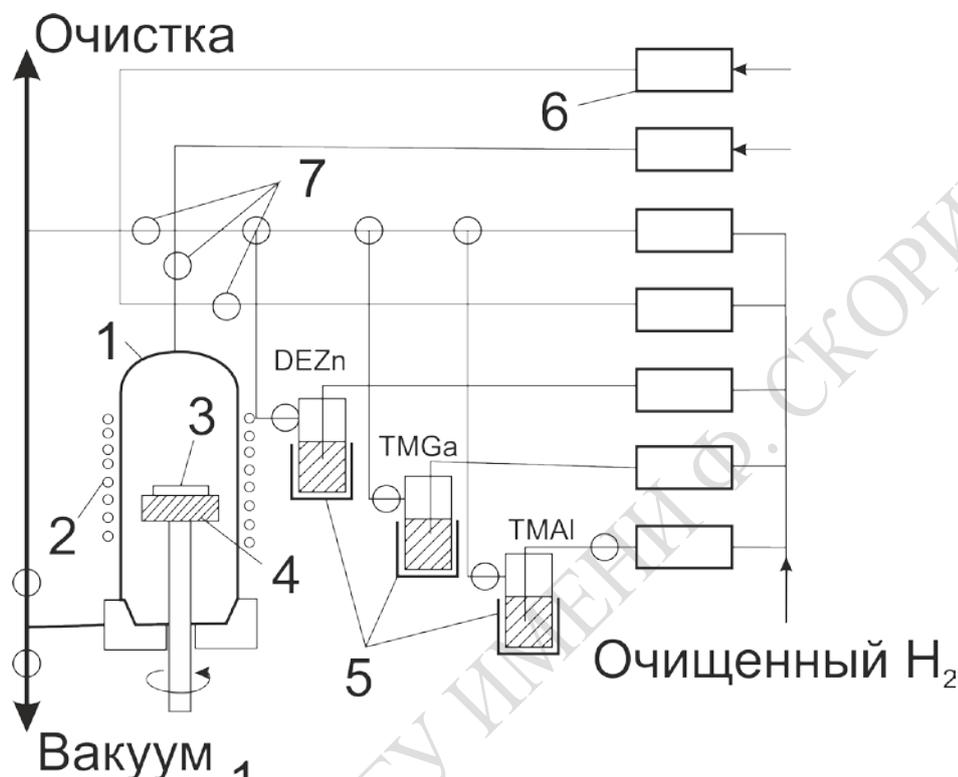
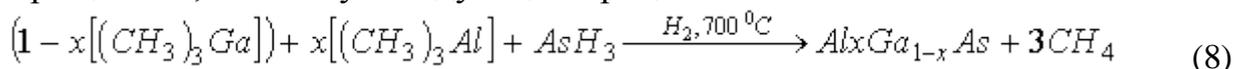


Рис. 11 Схематическое изображение вертикального реактора для РГФ МОС:

1 – кварцевый реактор, 2 – высокочастотный нагреватель, 3 – подложка, 4 – графитовый держатель, 5 – источники металлорганических соединений, 6 – датчики потока, 7 – вентили.

Реакции типа (7) и (8) проводят в специальных реакторах для РГФ МОС. Схема одного из подобных реакторов приведена на (рис.11.). Подложка 3, на которой происходит кристаллизация требуемого соединения помещена на графитовом держателе 4 внутри кварцевого реактора 1. Реакция происходит при атмосферном или при пониженном (приблизительно до 10 торр) давлении. Температура пиролиза 600 – 800 °С обеспечивается радиочастотным нагревом с частотой несколько сотен килогерц (высокочастотный нагреватель 2). В этом случае полупроводниковая пленка образуется только на поверхности подложки, а реакция на стенках реактора не наступает.

Металлоорганические соединения (на рис.11.) – диэтилцинк DEZn, триметилгаллий TMGa, триметилалюминий TMAI) доставляются в зону реакции с помощью газа носителя H_2 .

Многослойные, многокомпонентные структуры методом РГФ МОС могут быть выращены в едином ростовом цикле. Для этой цели в реакторах предусмотрена возможность подключения нескольких металлорганических и

гидритных источников. Использование автоматизированного управления процессом роста в методе РГФ МОС позволяет создавать полупроводниковые сверхрешетки с толщиной отдельных слоев до 1,5 нм [1,7], причем изменение состава на гетеропереходе происходит практически на толщине одного атомного слоя. [1,8].

К достоинствам метода РГФ МОС следует отнести возможность создания однородных эпитаксиальных структур большой площади на установках, аналогичных тем, которые используются в производстве промышленного эпитаксиального кремния.

6.5 Получение многослойных магнитных структур методом электролитического осаждения.

Метод электролитического осаждения – наиболее старый метод получения тонкопленочных структур металлов. В технологии производства изделий электронной техники этот метод для осаждения серебра, золота, меди и никеля, хрома, свинца, платины, олова, цинка и ряда других металлов [9]. Достаточно давно этот метод применяется для получения тонких пленок ферромагнитных металлов и их сплавов [10, 11]. Технологический процесс происходит в электролитической ванне, упрощенная схема которой представлена на (рис.12.). В качестве электролита такой ванны используются водные растворы солей осаждаемого металла. Например, для осаждения пленок никеля электролит содержит растворы сульфата никеля и хлористого аммония. Катионы, которые нужно осадить, могут присутствовать в электролите в виде свободных ионов или комплексов. Анод электролитической ванны соединен с положительным полюсом источника постоянного тока, катод, являющийся подложкой осаждаемой пленки – с отрицательным полюсом.

Согласно законам электролиза Фарадея скорость осаждения металла на катоде определяется плотностью электрического тока j , прошедшего через электролитическую ванну:

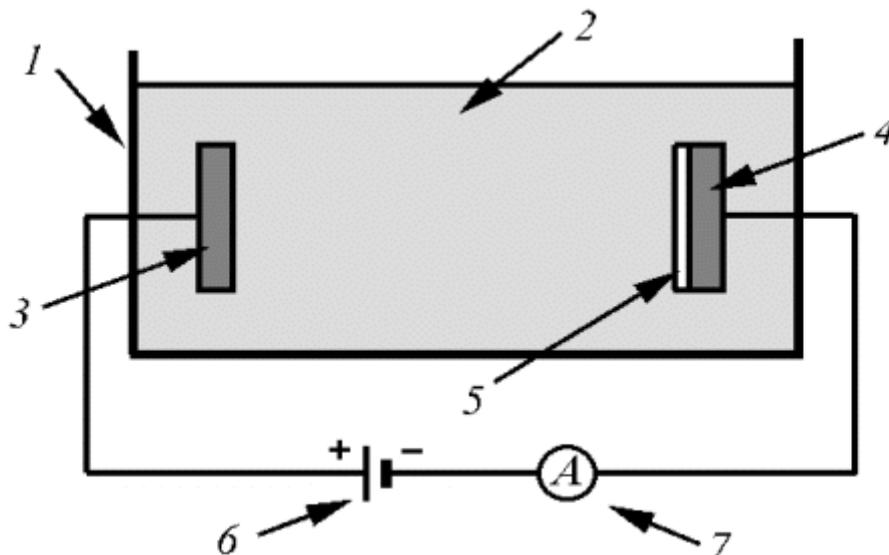


Рис.12 - схема электролитической ванны:

1- ванна; 2 – электролит; 3 – анод; 4 – катод; 5 – пленка; 6 – источник питания; 7 – амперметр.

$$V = \eta j \frac{E}{\rho F}, \quad (9)$$

где η - выход по току; ρ - плотность осажденного металла; E – напряженность электрического поля; F – число Фарадея.

На (рис.13.) схематически показана вольтамперная характеристика процесса электролиза. При абсолютном значении потенциала катода φ выше некоторой величины φ_H процесс электролитического осаждения достигает насыщения. С другой стороны при $\varphi < \varphi_p$ осаждение металлической пленки на катоде прекращается и наблюдается даже растворение катода. В этом режиме электролитическую ванну можно использовать для предварительной очистки подложки. Таким образом, технологический режим электролитического осаждения ограничен значениями потенциала катода от φ_H до φ_p .

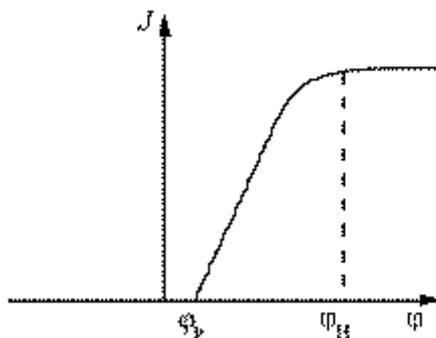


Рис.13 - Зависимость тока электрического осаждения от абсолютного значения потенциала катода.

На процесс электролитического осаждения металлической пленки существенное влияние оказывают состав электролита, кислотность электролитической ванны, плотность электрического тока, температура подложки и т.д. Технологические режимы, как правило, подбираются опытным путем из условия наилучшего протекания процесса электролитического осаждения. Для улучшения этого процесса в электролит добавляют различные присадки, которые не влияют на состав осаждаемой пленки, а для улучшения самого процесса электролитического осаждения. Например, невосстанавливающие катионы калия и кальция в электролите увеличивают его электропроводность. Добавки различных неорганических соединений уменьшают зависимость процесса от кислотности электролита.

Наиболее простой способ получения многослойных структур металлов возможен при многократном переносе подложки из одного электролита в другой, в каждом из которых осаждается пленка соответствующего металла.

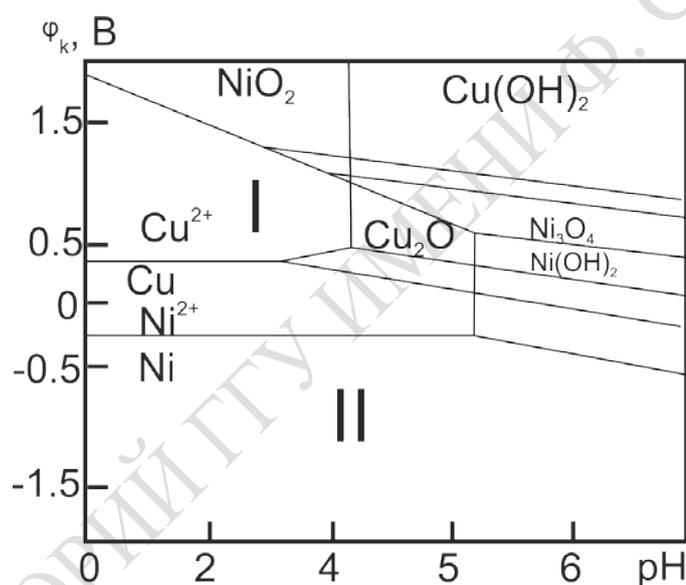


Рис.14 - Совмещенная диаграмма Пюрбаха меди и никеля

На (рис.12) приведены совмещенные диаграммы Пюрбаха меди и никеля [3,12]. Из них видно, что при потенциале катода в области I на катоде будет осаждаться только медь. Если потенциал находится в области II, то будут осаждаться как медь, так и никель. В технологии электролитического осаждения многослойных структур из одного электролита используется электролит, содержащий соли обоих металлов. Предельная плотность тока осаждения каждого элемента в этом случае зависит от его концентрации в электролите. На (рис. 15) в качестве примера приведена зависимость плотности тока осаждения меди от потенциала катода для электролитов с разным содержанием ионов меди. Из солей металлов в состав электролита входили никель сернокислый (NiSO_4), никель хлористый (NiCl_2) и медь сернокислая [12]. Кривая 1 соответствует простому электролиту, содержащему только ионы никеля с потенциалом насыщения, соответствующего точке В (сравнить с данными рис.13). По мере увеличения

в электролите ионов меди в вольтамперной зависимости процесса электролитического осаждения наблюдается вторая область насыщения (точка А), которая определяется предельной плотностью тока осаждения меди. при значительно меньших потенциалах на катоде. Отсюда следует, что при потенциале катода 100...500 мВ (точка А, рис.3.15) на нем будет осаждаться чистая медь, так как этого потенциала еще недостаточно для осаждения никеля. Если теперь резко поднять потенциал катода до величины приблизительно 1000 мВ (точка В на рис. 3.11), то выделяться будет практически только никель, так как скорость осаждения меди остается малой в сравнении со скоростью осаждения никеля.

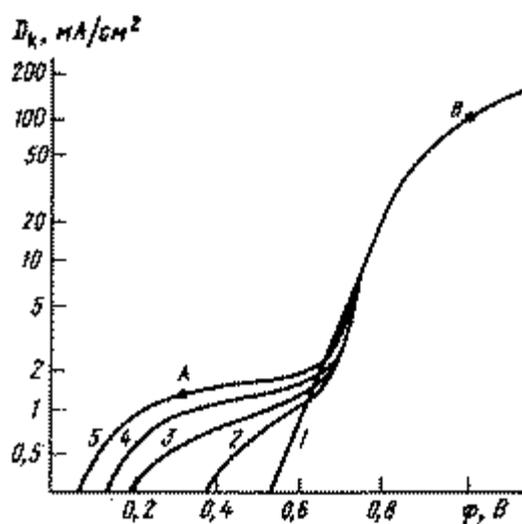


Рис.15 - Зависимость плотности тока осаждения меди от потенциала катода для электролитов с различной концентрацией ионов Cu^{2+}

Для получения многослойных структур необходимо на катод электролитической ванны периодически подавать импульсы напряжения разной амплитуды и длительности, в течение которых на катоде будет осаждаться соответствующий металл. В зависимости от режимов подачи импульсов различают потенциостатическое и гальваностатическое импульсное электролитическое осаждение. При *гальваностатическом* осаждении на катоде поддерживается постоянной в течение каждого импульса плотность тока. Так, при получении Cu-Ni многослойных структур [12] плотность тока при осаждении слоя меди составляла $1,5 \text{ mA/cm}^2$, в то время как при осаждении слоя никеля плотность тока поддерживалась равной 100 mA/cm^2 . В *потенциостатическом* режиме постоянными на катоде поддерживались напряжения: -400 мВ для меди и -1000 мВ для никеля. При длительности импульсов $5,5 \text{ с}$ и $0,2 \text{ с}$ при осаждении Cu и Ni соответственно формировались слои этих металлов одинаковой толщины по 100 \AA .

Потенциостатический режим осаждения в большинстве случаев позволяет получать более резкую границу между слоями в магнитных многослойных структурах. При оптимальном выборе режимов

электролитического осаждения содержание магнитного элемента в немагнитном и наоборот может не превышать 0,5...0,1 % [3].

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ