

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАПРАВЛЕННОГО ИОННО-ЭЛЕКТРОННОГО ПОТОКА С ПОВЕРХНОСТЬЮ РАСПЛАВА НИКЕЛЬ-КРЕМНИЙ

В.В. Подлипов, В.А. Колпаков, Ю. С. Струкель

Институт систем обработки изображений РАН, Самара, Россия,  
Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет) (СГАУ), Самара, Россия

В работе проведены аналитические и экспериментальные исследования процессов ионно-электронного стимулирования процессов диффузии атомов кремния в расплаве никель-кремний. Предложены аналитические зависимости для описания механизма возникновения и дрейфа примесей на основе вакансионного механизма дрейфа. Экспериментально установлен процесс направленного характера движения вакансий.

**Ключевые слова:** диффузия, ионно-электронный поток частиц, отжиг, травление.

## Введение

В качестве токопроводящих элементов, а также маскирующих слоев, и обеспечения способности к пайке и сварке часто на кремний наносят такие металлы как золото, серебро, медь, которые осаждаются на предварительно осажденные барьерные слои нитридов кремния, титана, хрома, никеля которые также выполняют функцию адгезива для упрочнения сцепления указанных пленок с поверхностью полупроводника [1]. Пленки никеля из них обладают наименьшим удельным электрическим сопротивлением. Качество нанесения, плотность, отсутствие пор и прочное взаимопроникновение никеля с кремнием и минимальные внутренние напряжения имеет чрезвычайно важное значение.

Для повышения качества и прочности взаимодействия таких пленок авторами в работе [2] авторами уже было предложено проводить стимулирование процессов диффузии, используя направленный поток внеэлектродной плазмы, который в отличие от традиционного теплового отжига значительно ускоряет скорость перемещения вакансий формируя более высокий градиент их концентрации в приповерхностных слоях.

В последнем случае возникает возможность управления параметрами «вакансионного» механизма путем изменения режима работы газоразрядного устройства [3-4].

## 1. Методика проведения эксперимента

В качестве исходного полупроводника использовали пластины кремния марки КЭФ-32 кристаллографической ориентации  $\langle 111 \rangle$ , диаметром 50 мм и толщиной 0,3 мм, на поверхность которых методом химического осаждения наносили слой контактного материала толщиной 0,004–0,006 мм, в качестве которого использовали химически чистый никель, получаемый из раствора: никель хлористый – 30–40 г/л; гипофосфит натрия – 10 г/л; алюминий хлористый – 50 г/л; лимонная кислота – 60 г/л. На один литр

раствора добавляли 0,2 – 0,3 л деионизованной воды, нагревали до 353–368 К, добавляли водный раствор аммиака из расчета 0,002 л на литр раствора и доводили до кипения. Время осаждения никеля на поверхность полупроводника составляло 5 минут. Перед операцией никелирования пластины кремния подвергались травлению в течении 8 минут в растворе HF:H<sub>2</sub>O в соотношении 1:4 и промыванию в деионизованной воде с удельным сопротивлением не менее 18 МОм. Поверхность никеля полученной структуры облучали направленным потоком отрицательных частиц внеэлектродной плазмы с энергией частиц 0,3 – 6 keV, током 0-140 mA и имеющим в сечении форму полоски размерами 5x70 mm. Для увеличения эмиссии электронов катод изготавливали из алюминия, а для увеличения равномерности распределения частиц плазмы по энергиям активную область анода изготавливали в виде сетки, выполненной из нержавеющей стали, что значительно снижало ее химическую активность с частицами плазмы, но увеличивало стойкость к температурному нагреву.

Рабочим газом служил воздух, откачиваемый до исходных давлений 10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup> torr. Напуском рабочего газа устанавливали давление 10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup> torr, после чего на электроды газоразрядного устройства подавали высокое напряжение. Неравномерность распределения энергии частиц по сечению потока газоразрядной плазмы была не хуже 98 %.

Температура никеля в области облучения определялась микропирометром типа «Проминь», а его содержание в Si методом взвешивания и рентгеновским микроанализатором MAP-2, величину удельного сопротивления измеряли прибором типа ЦИУС-2, тип проводимости слоев исследуемой структуры по величине и знаку термоЭДС. Характер распределения атомов никеля в кремнии определяли металлографическим анализом поперечных шлифов образцов, выполненных под углом 70°.

## 2. Результаты и их обсуждение

Средняя скорость теплового движения атомов жидкого металла во много раз меньше скорости электронов и отрицательных ионов в плазме, поэтому можно считать, что атом жидкого металла по отношению к электрону и иону будет неподвижен. Тогда среднюю энергию, передаваемую электроном  $\Delta T_e$  и ионом  $\Delta T_i$  расплаву можно определить, используя равенства:

для электронов

$$\Delta T_e = \frac{2 e U m_e}{M}, \quad (1)$$

для ионов кислорода

$$\Delta T_i = \frac{4 e U m_i M}{(m_i + M)^2}, \quad (2)$$

где  $M$  - масса атома алюминия;  $U$  - ускоряющее напряжение;  $m_e$  - масса электрона;  $m_i$  - масса иона кислорода.

Подставляя в (1) и (2)  $M = 44,82 \cdot 10^{-27}$  kg и  $U = 3,6$  kV, а также массы для электрона  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$  kg и иона кислорода  $m_i = 26,5 \cdot 10^{-27}$  kg, получим, соответственно,  $\Delta T_e = 0,23$  eV и  $\Delta T_i = 3,3$  keV. Энергия активации «вакансий» в жидких металлах, лежит в диапазоне 0,6-0,7 eV. Из этого следует, что поглощенная расплавом энергия отрицательных ионов способна увеличивать тепловую концентрацию «вакансий» на  $4,63 \cdot 10^2 - 5 \cdot 10^2$  cm<sup>-3</sup>. Величина тепловой энергии (кТ), способной перевести никель в жидкую фазу, составляет 0,125 eV. Если в этом случае возникает около 1% «вакансий», то при сообщении расплаву  $\Delta T_e = 0,23$  eV эта концентрация, безусловно, также должна повыситься. Таким образом, и электроны создают градиент «вакансий» в приповерхностном слое расплава. Кроме этого, избыток энергии, сообщаемой электронами расплаву, уменьшает энергию активации «вакансий», что позволяет увеличить концентрацию «вакансий», формируемую одним ионом. Образование градиента «вакансий» в приповерхностном слое жидкого никеля приводит к возникновению их потока ( $j_v$ ) в направлении поверхности полупроводника. При подходе «вакансии» к поверхности полупроводника атом кремния занимает ее место, т.е. отрывается от поверхности кристалла. Если к свободному атому кремния подойдет другая «вакансия», то он может сделать другой шаг в направлении к поверхности расплава. При этом, исходная «вакансия» в расплаве исчезает, заменяясь новой полостью атомных размеров в соседнем положении его кристаллической решетки.

Концентрацию отрицательных частиц потока плазмы, участвующих в бомбардировке поверхности расплава, можно определить, используя равенство

$$N = N_0 \cdot \psi(x, U_0), \quad (3)$$

где  $N_0$  - количество отрицательных частиц в потоке плазмы:

$$N_0 = 2 \cdot J_0 / e \cdot S \quad (2)$$

$$\psi(x, U_0) = 1 - \exp \left[ \frac{-\pi}{4} \cdot \left( \frac{x}{\rho} \right)^2 \right] \quad (4)$$

- относительное число отрицательных частиц, поглощенных расплавом.

Электроны с энергией  $< 10$  keV поглощаются в очень узком слое расплава, причем максимум этого поглощения лежит на некоторой глубине  $\delta/2$ , равной

$$\delta = 1.15 \cdot 10^{-5} \cdot U^{1.35} / \rho, \quad (5)$$

где  $\rho$  - плотность жидкого металла. Это означает, что концентрацию отрицательных частиц, поглощенных расплавом можно записать в следующем виде

$$N = N_0 \cdot \int_0^{\delta/2} \psi(x, U) dx.$$

Путем замены переменной  $x$  на

$$t = \sqrt{\pi} \cdot x / 2 \cdot \rho,$$

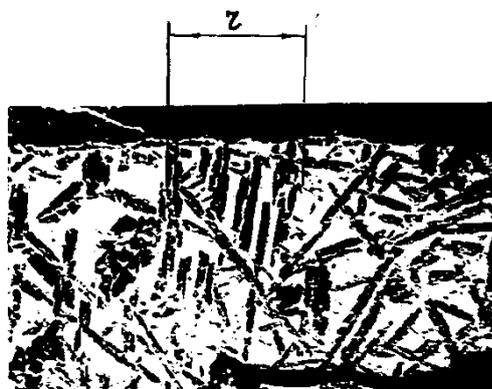
приведем интеграл к виду, удобному для вычисления

$$N = N_0 \cdot \left( \frac{\delta}{2} - \frac{2 \cdot \rho}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\rho \cdot \delta / \sqrt{\pi}} \exp(-t^2) dt \right). \quad (6)$$

Используя функцию ошибок  $\operatorname{erf} \theta = \int_0^{\theta} e^{-t^2} dt$ , и, подставляя в (5) выражение (4), получим уравнение, описывающее зависимость между концентрацией отрицательных частиц, поглощенных слоем расплава  $\delta/2$  и параметрами потока плазмы:

$$N = \frac{2 \cdot J_0}{e \cdot S} \cdot \left( 5.75 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{U^{1.35}}{\rho} - \rho \cdot \operatorname{erf} \frac{1.15 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{\pi}} \cdot U^{1.35} \right). \quad (7)$$

Подставляя экспериментальные значения  $S = 27 \text{ mm}^2$ ,  $J_0 = 40 \text{ mA}$ ,  $U = 6 \text{ kV}$  и  $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$ , получим  $N = 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-3}$ . Эта величина на два порядка больше, чем концентрация «вакансий» в расплаве при температуре его плавления. Следовательно, поглощение расплавом дополнительной энергии потока плазмы может служить источником образования дополнительной концентрации «вакансий» в слое  $\delta/2$ . Наличие градиента «вакансий» и реактивная сила отдачи, образуют и соответствующее движение «вакансий» в направлении поверхности кремния. Если это справедливо, то и атомы кремния, перемещаясь в расплаве по «вакансиям», должны иметь такое же направление движения. Из этого утверждения следуют два важных вывода: при охлаждении расплава дендритные включения атомов кремния в расплаве также должны иметь направление, близкое к нормали к поверхности кремния; скорость растворения кремния в расплаве должна иметь большее значение, чем в случае чисто теплового поля, а ее численное значение определяться величиной энергии частиц плазмы. Анализ структуры расплава (рис.1) показывает, что в первом случае в области взаимодействия частиц плазмы с поверхностью расплава ( $r$ ) большинство дендритных включений имеют действительно расположение близкое к нормали к поверхности кремния.



**Рис.1.** Структура кремния в контактном материале после электронно-лучевого отжига (косой шлиф контакта никель-кремний,  $U=3.6 \text{ kV}$ ,  $J = 2.8 \text{ mA}$ ,  $r$  - зона действия отрицательных частиц потока внеэлектродной плазмы)

Другим отличием расположения дендритных лент является одинаковый угол наклона, свидетельствующий, что их движение в процессе охлаждения осуществляется от одинакового положения. Причем, в области приповерхностного пространства дендритные ленты просматриваются особенно четко и их расположение не может нарушить дендритная лента, пересекающая область  $\gamma$  под углом  $\sim 45^\circ$ , т.к. возникает, по-видимому, непосредственно в процессе охлаждения расплава.

Авторами работы также были проведены многочисленные эксперименты плазмохимического травления в плазме, которые также подтверждают направленный характер движения вакансий при ионно-электронном облучении. Одним из них является образование нанопор в кремнии размером до 80 нм в диаметре, после того как металлическая маска полностью сходит с поверхности при травлении кремния во внеэлектродной плазме в среде CF<sub>4</sub>/Ar/O<sub>2</sub> (рис. 2)

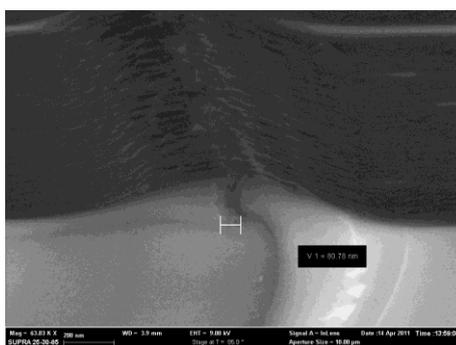
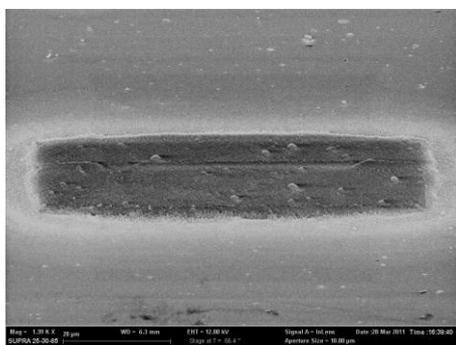


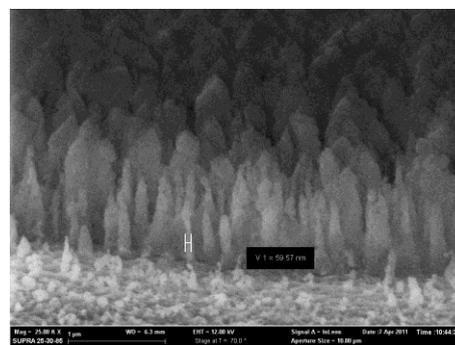
Рис.2. РЭМ изображение скола кремния

Образование микропор на выступах микрорельефа также можно объяснить повышенной диффузией атомов маскирующих слоев в кремний, в результате длительного воздействия облучения, которые значительно нарушают кристаллическую решетку кремния, что приводит к ускоренному травлению в указанных локальных областях.

Изменяя технологический режим травления, путем варьирования состава газа и режима работы газоразрядного устройства, можно добиться обратного эффекта, такого как, переосаждения продуктов реакции травления на поверхности подложки диоксида кремния внутри окна в металлической маске, которое происходит также направленно, как видно на (рис. 3 а, б).



а)



б)

Рис.3. РЭМ изображение поверхности диоксида кремния и образовавшихся на ее поверхности продуктов переосаждения. а – увеличение 1400 раз, б – увеличение 25000 раз

## Заключение

Таким образом, в работе показано, что поток газоразрядной плазмы, формирует направленное движение вакансий в приповерхностных слоях, а также предложено аналитическое описание процесса дрейфа вакансий и образование в результате этого микроструктур. Проведены исследования направленного характера травления используя направленный ионно-электронный поток частиц газоразрядной плазмы.

Показанные в работе результаты также подтверждаются проведенными ранее работами [5-6], а также с результатами моделирования проведенного в [7].

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – докторов наук МД-5205.2016.9 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-07-00494 А).

## Литература

1. Курносов А.И. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем./ Курносов А.И., Юдин В.В. // М.: Высшая школа, 1986, 368 с.
2. Колпаков В. А. Исследование механизма взаимодействия направленного потока отрицательных частиц газоразрядной плазмы с поверхностью расплава никеля / Колпаков В. А., Подлипов В.В. // Журнал технической физики. 2015. том 85, № 1. С. 52-55.
3. В.А. Колпаков Исследование особенностей формирования внеэлектродной плазмы высоковольтным газовым разрядом / В.А. Колпаков, А.И. Колпаков, Подлипов В.В. // Журнал технической физики, 2013. – Т.83. – №4. – С. 41 - 46.
4. N.L. Kazanskiy Gas discharge devices generating the directed fluxes of off-electrode plasma / N.L. Kazanskiy, V.A. Kolpakov, V.V. Podlipnov. // Vacuum. – 2014. – Vol. 101. – P. 291-297.
5. В.А. Колпаков, Исследование механизма взаимодействия направленного потока отрицательных частиц газоразрядной плазмы с поверхностью расплава никеля / А.И. Колпаков, Подлипов В.В. // Журнал технической физики, 2013. – Т.83. – №4. – С. 41 - 46.
6. Казанский Н. Л. Газоразрядные приборы, формирующие направленные потоки внеэлектродной плазмы. ЧИ анализ и конструктивные особенности приборов / Казанский, Н. Л., Колпаков, В. А., Колпаков, А. И., Кричевский, С. В., Подлипов, В. В. // Научное приборостроение. – 2012. – Т. 22. – №. 1. – С. 13-18.
7. Маркушин М. А. Моделирование распределения электростатического поля в системе электродов устройства, формирующего высоковольтный газовый разряд / Маркушин, М. А., Колпаков, В. А., Кричевский, С. В., Колпаков, А. И. //Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – №. 3, С. 60-64.