

Д. ф.-м. н. В. М. АЖАЖА, д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН,
д. ф.-м. н. И. М. НЕКЛЮДОВ

Украина, ННЦ "Харьковский физико-технический институт"
E-mail: kovtun@ums.kharkov.ua

Дата поступления в редакцию
28.08 2002 г.

Оппонент д. т. н. В. А. МОКРИЦКИЙ
(ОНПУ, г. Одесса)

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Изложены некоторые результаты комплекса разработок, связанных с получением высокочистых полупроводников, металлов, тигельных материалов и технологических газов.

В настоящее время достигнут высокий уровень чистоты многих полупроводниковых материалов [1]. Так, суммарное содержание основных примесных элементов в лучших образцах германия, кремния не превышает $10^{11} \dots 10^{12}$ ат./см³, в арсениде галлия – $10^{14} \dots 10^{15}$ ат./см³. Несмотря на то, что для технологий глубокой очистки веществ характерны высокие научно- и капиталоемкость (причем материальные затраты растут нелинейно с повышением степени очистки [2]), повышение чистоты материалов для микроэлектроники продолжает оставаться актуальным. Высокая степень чистоты материалов предопределяет рост экономической эффективности их использования: расширяются функциональные возможности, улучшаются эксплуатационные характеристики, увеличивается выход годной продукции и т. п.

Ниже изложены некоторые результаты комплекса разработок Национального научного центра "ХФТИ", связанных с получением высокочистых полупроводников, металлов, тигельных материалов и технологических газов применительно к задачам микроэлектроники.

Полупроводниковые материалы. В силу высокого уровня чистоты многих полупроводниковых материалов дальнейшая их очистка сопряжена с технологическими трудностями. Поэтому для нейтрализации фоновых примесей и достижения оптимальных свойств материалов иногда прибегают к компенсации мелких уровней остаточных примесей путем введения глубоких центров [3], т. е. фактически реализуется один из принципов микроэлектроники — "очистить, чтобы загрязнить" [2].

Такой подход позволяет принципиально улучшить отдельные электрофизические параметры полупроводников. Так, в случае GaAs условием получения полуизолирующих свойств является выполнение неравенства [3]

$$N_{dd} > (N_a - N_d) > 0,$$

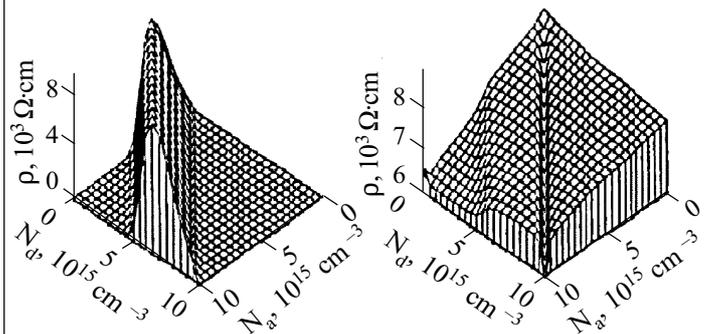
где N_{dd} — концентрация глубоких доноров (в легированном полуизолирующем GaAs в качестве компенсирующего глубокого донора выступает уровень

EL2); $N_a - N_d$ — разностная концентрация мелких остаточных акцепторов и доноров.

Варьируя соотношение концентраций N_{dd} и $(N_a - N_d)$, можно добиваться оптимизации электрофизических свойств.

Нами [4] подобный подход был использован для численного моделирования электрофизических свойств GaAs в зависимости от содержания в нем мелких акцепторов и доноров и глубокого донора. Полуизолирующие свойства нелегированного GaAs зависят от содержания в нем мелких акцепторов (углерод, Mg, Zn, Cd и др.), мелких (Si, S, Se, Sn, Te и др.) и глубоких (кислород, дефект типа EL2) доноров на уровне $< 1 \cdot 10^{16}$ ат./см³. Содержание примесей, которые могут играть роль глубоких акцепторов (Cr, Fe, Cu и др.), оказывает влияние уже на уровне $1 \cdot 10^{15}$ ат./см³.

На рисунке в качестве примера в виде трехмерного графического представления показано изменение электросопротивления (ρ) и подвижности (μ) основных носителей заряда GaAs в зависимости от концентрации мелких акцепторов N_a и доноров N_d при фиксированном содержании глубокого донора N_{dd} и отсутствии глубокого акцептора N_{da} .



Зависимость ρ и μ от содержания в GaAs мелких акцепторных N_a и донорных N_d примесей в отсутствие глубокого акцептора N_{da} при концентрации глубокого донора $N_{dd} = 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³

Из рисунка видно, что ρ и μ в зависимости от соотношения фоновых и компенсирующих примесей изменяются в широких пределах. Эти результаты позволяют, по крайней мере качественно, предопределять свойства выращиваемых монокристаллов и предусматривать это в технологическом процессе.

Однако компенсация фоновых примесей легирующими добавками имеет и негативные моменты. Поведение примесных элементов не всегда бывает од-

нозначным и определяется большим числом факторов. В любом случае наличие примесных элементов в полупроводниках – это источник собственных точечных дефектов, что приводит к увеличению концентрации центров захвата носителей заряда, к неоднородности и нестабильности свойств полупроводниковых материалов. Эксплуатация изделий при повышенных температурах приводит к деградации их свойств вследствие миграции примесных ионов. Поэтому высокая чистота исходных и вспомогательных веществ на всех стадиях получения полупроводниковых материалов остается актуальной.

Высокочистые металлы. В ХФТИ на протяжении длительного времени развиваются физические методы получения высокочистых металлов (дистилляция, электронно-лучевая плавка, зонная плавка, электроперенос и др.) с применением вакуумной и сверхвысоковакуумной техники [5, 6]. Получено более 30 высокочистых металлов (Be, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Re, Ru, Os, Ca, Ga, Zn, Cd, Te, Y, Sc, PЗМ и др.), которые используются как для научных исследований, так и для различных областей новой техники, в т. ч. и микроэлектроники.

Выбор метода рафинирования конкретного металла определяется его физико-химическими свойствами. Вместе с тем для получения сверхчистых металлов эффективнее сочетание различных по природе методов, чем многократное повторение одного и того же, даже самого эффективного. Это связано с различной физической природой разделения примесных элементов в разных методах. Так, при плавке и дистилляции в вакууме коэффициент разделения примеси и основы (β) определяется различием их упругости паров. В условиях равновесия

$$\beta = \frac{P_A^0 N_A \gamma_A}{P_B^0 N_B \gamma_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}},$$

где P_A^0 , P_B^0 , N_A , N_B , γ_A , γ_B , M_A , M_B – упругость пара, мольная доля, коэффициент активности и молекулярный вес основного вещества (A) и примеси (B), соответственно.

В кристаллизационных методах рафинирования основным показателем очистки вещества от примесных элементов является равновесный коэффициент распределения K_0 , представляющий собой отношение концентраций примеси в твердой и жидкой фазах ($K_0 = C_{тв}/C_{ж}$). Разделение примесей в металлах под действием постоянного электрического поля (электроперенос) основано на различной подвижности примесных ионов и основного вещества.

На основе исследования поведения отдельных примесей или их групп при рафинировании металлов различными физическими методами в ХФТИ разработаны и реализованы высокоэффективные методы рафинирования:

— вакуумная дистилляция (в т. ч. с конденсацией пара на колонку с градиентом температуры в замкнутом объеме), прогрев и перегонка металла в одном цикле рафинирования и их сочетание в определенной последовательности;

— плавка и зонная перекристаллизация в сверхвысоком вакууме и в контролируемых (активных) средах с применением электронно-лучевого нагрева;

— электроперенос в твердой фазе;

— зонная плавка в сочетании с электропереносом;

— различные сочетания вышеперечисленных методов.

Применительно к потребностям электроники и микроэлектроники был получен целый ряд высокочистых металлов. Так, методами прогрева и дистилляции в вакууме были получены цинк, кадмий и теллур с содержанием основного компонента не менее 99,999%*, а галлия — 99,9999% [7]. Последующее применение кристаллизационных методов рафинирования позволило получить цинк, кадмий и теллур чистотой 99,9999%, а галлий — 99,99999%. Эти методы были использованы для синтеза и последующего выращивания монокристаллов полупроводниковых соединений GaAs, CdTe, ZnTe, CdZnTe. Монокристаллы GaAs предназначались для получения полупроводниковых подложек диаметром до 80 мм с плотностью дислокаций $(1...2) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. На основе полупроводниковых соединений CdTe, CdZnTe начаты разработки детекторов нового поколения.

Отжиг порошков ниобия и тантала в активных средах и сверхвысоком вакууме позволил снизить содержание кислорода, азота и углерода в сумме до $5 \cdot 10^{-3} \%$ и использовать порошки для создания качественных конденсаторов и др. изделий электроники.

Следует отметить, что у высокочистых металлов нередко обнаруживаются новые свойства, которые могут быть использованы для создания новых приборов и устройств. Наиболее отчетливо эти новые свойства проявляются при низких температурах. Например, бериллий чистотой 99,99% в области температуры 77 К обладает удельным электросопротивлением примерно на порядок ниже, чем высокочистые медь и серебро [8]. Это позволило создать гиперпроводящие магнитные системы с малыми размерами и массой. Удельное сопротивление высокочистых монокристаллов вольфрама (99,9995%) в магнитном поле при $T=4,2$ К в определенном кристаллографическом направлении возрастает в несколько миллионов раз [6], приближаясь по величине к полупроводниковым материалам. У высокочистых монокристаллов рутения (99,999%) при $T=4,2$ К обнаружен магнитный пробой [6]. В условиях магнитного пробоя происходит изменение коэффициента Холла — в несколько раз, проводимости — на порядок, возникают гигантские осцилляции термо-эдс, амплитуда которых превосходит классические на два порядка. Подобные явления наблюдались и у высокочистых монокристаллов рения (99,9999%). Эти и другие эффекты могут быть использованы для разработки принципиально новых устройств криоэлектроники [9].

Дальнейшее повышение чистоты металлов может способствовать решению ряда прикладных задач, в т. ч. и проблемы “металлической электроники” [9]. Концентрация электронов проводимости в металлах составляет $\sim 10^{22} \text{ эл./см}^3$, что на несколько порядков

* Здесь и далее чистота металлов дана в мас. %.

выше по сравнению с полупроводниками. Наличие металлических монокристаллов с достаточно большой длиной свободного пробега электронов (сверхчистый и структурно совершенный монокристалл) и способов управления электронами проводимости в кристаллах принципиально позволяет создать криоэлектронные приборы, эффективность которых была бы существенно выше по сравнению с полупроводниковыми.

Тигельные материалы. Материал контейнера для выращивания высокочистых полупроводниковых монокристаллов является одним из важнейших технологических факторов, определяющих качество монокристаллов. В частности, для выращивания монокристаллов GaAs в основном используются тигли из кварца и пиролитического нитрида бора (BN). Основным недостаток кварцевых тиглей — возможность загрязнения GaAs кремнием, крайне нежелательной донорной примесью. Многие проблемы, связанные с загрязнением GaAs, устраняются при использовании тиглей из высокочистого BN. В то же время тигли из кварца намного дешевле и относительно недефицитны. Поэтому актуальными являются попытки получать кварцевые тигли с защитными покрытиями, инертными по отношению к расплаву GaAs.

В ХФТИ были выполнены поисковые исследования по изучению стойкости кварцевых тиглей с покрытиями из BN, TiN и AlN к воздействию расплавов GaAs и чистого галлия. Критериями для выбора материалов в качестве покрытий служили температура плавления, термостойкость, жаростойкость, химическая стойкость в расплавах. При выборе покрытий учитывались их температурные коэффициенты расширения, а также возможности методов по получению плотных и высокочистых защитных покрытий.

Покрытия из BN наносились газофазным методом [10], одно из достоинств которого состоит в том, что исходные вещества, используемые для формирования покрытий, могут быть предварительно очищены путем дистилляции или ректификации. Покрытия из TiN и AlN наносились ионно-плазменным методом [11]. Во всех случаях толщина покрытий не превышала 6—8 мкм.

Испытания кварцевых тиглей, покрытых BN, проводились в условиях, приближенных к условиям получения нелегированных монокристаллов GaAs по стандартной технологии. Тигли с покрытиями TiN и AlN испытывались с использованием расплава чистого галлия при температуре ~1300°C в течение 25 ч. Оценка защитного действия покрытий при контакте тигельных материалов с расплавом GaAs осуществлялась путем контроля примесей Si, В в выращенных монокристаллах и измерения величин электросопротивления и подвижности. В случае контакта тиглей с чистым галлием определялось содержание примесей Si, Ti, Al в галлии.

Из полученных результатов нельзя было получить однозначного ответа об эффективности защитного действия покрытий из-за разброса значений электрофизических параметров монокристаллов GaAs, величины которых могли зависеть и от других условий выращивания монокристаллов. Вместе с тем содер-

жание Si в GaAs имело достаточно низкий уровень (~1·10⁻⁵ %, нижний предел обнаружения масс-спектрометра), сравнимый с величинами, достигаемыми при использовании тиглей из BN. Содержание Si в галлии, выдержанном при температуре ~1300°C в тиглях с покрытиями из TiN и AlN, составило величину на два порядка ниже по сравнению с галлием, обработанным в тиглях без покрытия. Содержание Ti и Al в галлии в обоих случаях не изменилось.

Таким образом, несмотря на отсутствие корреляционной зависимости изменения электрофизических свойств GaAs при использовании кварцевых тиглей с покрытиями и без них, направление работ по получению кварцевых контейнеров с защитными покрытиями является перспективным и заслуживает продолжения. В первую очередь это относится к совершенствованию технологий нанесения покрытий на кварц.

Высокочистые газы. Технологические газы (Ar, He, N₂, H₂ и др.) используются в технологиях производства высокочистых полупроводниковых материалов, интегральных микросхем, световолновой оптике и т. п. Главное требование к газам — высокий уровень их чистоты. Учитывая, что транспортировка высокочистых газов к месту их использования неизбежно приводит к загрязнению газов, перспективным направлением является создание локальных устройств по очистке газов, максимально приближенных к объектам потребления.

На основе чистых металлов в ХФТИ был разработан ряд металлических геттерных материалов [12]. Исходя из анализа сорбционных свойств химически активных металлов в качестве материала геттера были выбраны сплавы на основе циркония и гафния (Zr—Al, Zr—Al—PЗМ, Zr—Fe, Zr—Fe—PЗМ, Mo—Fe). Эти материалы имеют рабочую температуру 200...400°C и могут неоднократно использоваться после соответствующей химической активации.

Из анализа масс-спектрометрических исследований геттерных свойств различных материалов был сделан вывод, что наиболее приемлемым материалом для использования в устройствах очистки газов является сплав Zr (84%)—Al (16%). Данный сплав в интервале температур 200...400°C поглощает широкий спектр газовых примесей (H₂, O₂, N₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄) в очищаемых газах и позволяет достигать высокой степени их очистки. Так, при начальном содержании примесей в техническом аргоне ~10⁻² % их остаточная концентрация после очистки снижается до ~10⁻⁵ %.

Исследования показали, что для достижения задаваемых параметров по глубине очистки и ресурсу работы геттерные элементы могут иметь сравнительно небольшие размеры — рабочую длину ~300 мм и диаметр 35—40 мм. Поэтому с учетом измерительной аппаратуры и вспомогательного оборудования устройство по очистке газов может размещаться рядом с любым объектом потребления чистого газа. С использованием описанных геттерных элементов были разработаны установки для очистки газов, используемых для получения высокочистых веществ, сварки активных металлов и др. целей.

Таким образом, проблема получения высокочистых исходных материалов микроэлектроники предполагает решение комплекса задач — от установления электрофизических свойств материалов в связи с содержанием примесных элементов, от исследования новых свойств чистых металлов — до совершенствования технологического оборудования и устройств очистки технологических газов.

Использование результатов, полученных в ХФТИ, позволяет уже на начальных стадиях производства изделий микроэлектроники заложить основы экономической эффективности технологических процессов и функционального уровня выпускаемой продукции.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

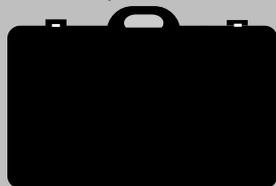
1. Девятых Г. Г. Разработка высокочистых материалов // В сб.: Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя.— Київ: Наук. думка, 1998.
2. Нисельсон Л. А., Копецкий Ч. В. Проблема чистоты материалов в электронике // Высокочистые вещества.— 1998.— № 2.— С. 20—30.
3. Марков А. В., Большева Ю. Н., Освенский В. Б. Некоторые аспекты получения монокристаллов полупроводящего арсенида галлия высокой чистоты. Установление критериев необходимой чистоты материала // Там же.— 1993.— № 1.— С. 86—89.
4. Ковтун Г. П., Кутний В. Е. Разработка, исследование и применение новых полупроводниковых матери-

алов // ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.— 1999.— № 1.— С. 48—56.

5. Тихинский Г. Ф., Ковтун Г. П., Ажажа В. М. Получение сверхчистых редких металлов.— М.: Металлургия, 1986.
6. Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Тихинский Г. Ф. Получение и металлофизика особо чистых металлов // Металлофиз. и новейшие технол.— 2000.— Т. 22, № 2.— С. 21—35.
7. Ковтун Г. П., Кравченко А. И., Щербань А. П. Получение высокочистых галлия, цинка, кадмия и теллура для микроэлектроники // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2001.— № 3.— С. 6—8.
8. Плетенецкий Г. Е., Тихинский Г. Ф., Кошкарев Г. С. Влияние чистоты на электрические свойства бериллия // ВАНТ. Сер. Общая и ядерная физика.— 1983.— № 1.— С. 55—58.
9. Старцев В. Е., Ковтун Г. П. Электронные свойства особо чистых монокристаллов переходных металлов // Высокочистые вещества.— 1988.— № 4.— С. 124—135.
10. Иванов В. Е., Нечипоренко Е. П., Криворучко В. М., Сагалович В. В. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы.— М.: Атомиздат, 1974.
11. Толок В. Т., Падалка В. Г. Разработка и внедрение новых методов вакуум-плазменной технологии высоких энергий // Вестник АН УССР.— 1979.— № 4.— С. 40—50.
12. Коцарь М. Л., Ажажа В. М., Борисов М. И. Технология получения геттерных порошков для глубокой очистки газов // Высокочистые вещества.— 1992.— № 4.— С. 108—112.

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Телевизионное устройство для исследования радужной оболочки глаза. А. Т. Рагимов (Азербайджан, г. Баку)
- Модель нанометрового электронного прибора. В. А. Дроздов, М. А. Дроздов, В. В. Ковальчук (Украина, г. Одесса)
- Автоматические станции контроля загрязнения атмосферы в информационно-измерительной системе экологического мониторинга Украины. А. А. Дашковский, В. Ф. Рыжков (Украина, г. Киев)
- Устройство для регулирования водопотребления. М. Д. Скубилин, В. К. Стефаненко, О. Б. Спиридонов (Россия, г. Таганрог)
- Получение кремния электродным восстановлением продуктов пиролиза рисовой лужги. И. Е. Марончук, Б. П. Масенко, М. В. Повстяной, В. А. Завадский, О. В. Соловьев (Украина, гг. Херсон, Одесса)
- Применение системного подхода для синтеза базовых несущих конструкций радиоэлектронных средств. А. С. Кондрашов, В. И. Шелест (Россия, г. Санкт-Петербург)
- Радиотехнические методы диагностики энергетических установок. Ю. В. Ермилов (Украина, г. Одесса)
- Контролепригодная схема двоичного сумматора на основе 16-разрядной группы секций. А. И. Тимошкин (Украина, г. Днепрпетровск)
- Поверхностный монтаж электронных компонентов: особенности использования. А. А. Грачев (Украина, г. Киев)



- Анизотропный термоэлемент в режиме генерации электроэнергии. А. А. Ащеулов, В. Г. Охрем, Е. А. Охрем (Украина, г. Черновцы)
- Особенности построения бортовых телеметрических систем малых спутников. К. В. Колесник, В. В. Пискорж (Украина, г. Харьков)

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции