

Введение

Основной особенностью исследования технологических объектов является учет влияния состава и структуры обрабатываемых и формируемых поверхностей изготавливаемых изделий. Определяющим образом поверхность сказывается в эмиттерах вакуумных и газоразрядных приборов, в изделиях микроэлектроники, в катализаторах, в электрохимических системах, и даже в металловедении на прочностных свойствах поликристаллических материалов, критическими поверхностями которых являются межзеренные границы (внутренние поверхности или интерфейсы). Поверхность оказывает существенное влияние как на технологический процесс производства, так и на технические характеристики почти всех видов изделий электронной техники. Возобновляемые и расширяющиеся объемы производства изделий микро- и нанoeлектроники на новом уровне выделяют необходимость новых знаний о свойствах поверхности пленочных систем. Учитывая, толщины пленок в интегральных схемах, можно подчеркнуть, что современные интегральные схемы с пленками, толщиной меньше микрона, полностью формируются из поверхностей. Из результатов многочисленных исследований можно однозначно отметить, что свойства поверхности, особенно многокомпонентных материалов, принципиально отличаются от свойств объема. При этом толщина поверхности как некоторого слоя для разных свойств различна. Если для некоторого заданного потенциала поверхность представляет двумерный слой (рельефную плоскость), для электронной структуры поверхность может составлять десятки-сотни ангстрем, а диффузионные слои достигают микронных величин. Постановка данной работы обусловлена необходимостью повышении достоверности исследований технологических объектов и процессов при применении известного физико-аналитического оборудования и известных методов анализа модельных лабораторных объектов. Критерием достоверности результатов исследований технологических объектов является повышение выхода годных изделий, а критерием модельных исследований – сопоставление результатов с теорией. Получение согласия между этими критериями может существенно повысить эффективность производства и адекватность теоретических моделей практике.

Оборудование и методы исследований

Науке известны сотни свойств поверхности. Наиболее информативными и основополагающими являются атомный состав и взаимное расположение атомов на поверхности, поверхностная структура. На их основе формируются химические и электронные связи, электронная зонная структура, энергетическое состояние атомов. Получение сведений по этим свойствам позволяют выбирать направления по ускорению решения технологических задач. Для анализа состава были разработано (с участием авторов) физико-аналитическое оборудование по известным методам спектроскопии обратно рассеянных ионов низких энергий (соринэ), вторично-ионной масс-спектрографии (вимс), оже-электронной спектроскопии (эос), спектроскопии атомов отдачи (сао), термо-, фото-, экзо-, вторично-эмиссионным методам [1]. Оборудование разработано на уровне промышленных образцов для решения технологических задач микроэлектроники, одними из исполнителей которых являлись авторы. Работы были выполнены в Научно-исследовательском технологическом институте (Рязань). Созданное оборудование и методики исследований были объединены в отдельный исследовательский центр, в распоряжении которого были также средства (оборудование, методики, атласы спектр, тест-объекты) по рентгеноэлектронной спектроскопии, многокристалльной рентгеновской спектроскопии, дифракции быстрых и медленных электронов, спектроскопии глубоких уровней, сканирующей электронной микроскопии и др.

Технологическое применение

При применении перечисленных средств для анализа технологических объектов важно выбрать правильно метод и оборудование для анализа. В многофункциональных технологиях [2] еще важнее выбрать для исследований ту технологическую операцию, на которой предположительно происходит отклонение от технологии и появляется брак (отказы). Такая работа не похожа на регулярные последовательные лабораторные научные теоретические и модельные экспериментальные исследования, но требует проведение широкого анализа состояния технологии и физико-химических процессов, происходящих во всем техпроцессе, а также «пристрелочных» поисковых экспериментов при ограниченных сроках. Определяющим фактором успеха в решении задач является накопленный опыт исследования технологических процессов, даже другого профиля, и знание физических процессов на поверхности исследуемых объектов. Такой опыт был накоплен выполнением исследований с большим числом предприятий электронной промышленности и с исследовательскими институтами разного профиля, а также в процессе разработки функциональных узлов спектрометров и методического обеспечения общего типа и применительно к видам исследуемых изделий и материалов. В рамках методических материалов решались прикладные теоретические вопросы применения методов, в частности ионной спектроскопии для анализа материалов электронной техники, результатами которых являются атласы спектров, метрологические материалы [3].

Микроэлектроника. Отметим, что технологический процесс производства микросхем, содержащей сотни миллионов элементов, включает сотни технологических операций, выполняемых в течение месяцев при ограниченном контроле косвенных параметров [2]. На выходе пропускается тестовый сигнал, итог – два варианта. В производстве используется десятки-сотни видов оборудования с многочисленными режимами, технологических сред, приспособлений.

Особой задачей при исследовании технологических пластин является соблюдение исходного состояния пластин или чипов, отобранных с технологической линии. Ясно, что вынесенная за пределы чистой зоны пластина мгновенно загрязняется воздухом, пылью, парами. Для сохранения состояния поверхности разработана технология консервации пластин, позволяющая хранить и перевозить пластины (в искусственной атмосфере), и перегрузки пластин в измерительную камеру спектрометра, расположенного в обычной атмосфере.

Применение комплекса физико-аналитического оборудования [1] для исследования кремниевых пластин предприятий электронной промышленности позволило решить ряд существенных задач. На начальных стадиях освоения технологии производства микросхем с новой, меньшей топологической нормой выход годных составляет меньше процента или единицы процентов. При этом ведется интенсивный поиск причин отказов на всех этапах производства. В результате анализа техпроцессов была выяснена ранее неизвестная закономерность: деионизованная вода с любым сопротивлением не смывает загрязнения щелочных и щелочноземельных металлов, оставляемые предыдущими обработками. Попытки построения новых скважин для производства воды и очистки ее до 20 МОм.м более (десятки млн. руб) оставались безуспешными. Замена перекисно-аммиачного раствора, которым обрабатывались пластины, на марку более высокой степени очистки сняла проблему на этом этапе технологии. Как правило, видов отказов много, и в большинстве они обусловлены загрязнениями, нарушениями в литографии, ошибками в технологии и даже в документации. Низкий уровень процента выхода на одном из предприятий, как показали исследования, сопровождался наличием преципитатов магния на пластинах в больших концентрациях. Экспериментальный и теоретический поиск источника загрязнения показал, что в технологии не записана отмывка перчаток от талька перед их применением в работе в сверхчистой зоне и непосредственно с жидкостями. На ряде технологических операций экспериментально установлено, что повышение чистоты поверхности пластин продлением времени очистки, травления, распыления дополнительно к технологическому времени приводит к загрязнению поверхности. Это наблюдается при химтравлении нарушенного слоя после механической полировки, при плазмохимическом травлении, при снятии фоторезиста, при вскрытиях окон и др. Во избежание контрастной границы окончания снятия пленки с кремния и начала интенсивного загрязнения на установках пхт было рекомендовано заменить арматуру, контактирующую с плазмой на материал из нитрида бора. Аналогичная ситуация встречалась в ионных имплантаторах. Атомы металлических держателей пластин, распыляемые потоком бора, неясными обратными траекториями попадают на рабочую поверхность пластин. При выборе метода анализа для такого распределенного по площади типа загрязнений нужен спектрометр с достаточным пределом обнаружения ($< 10^{17} \text{ см}^{-3}$), что может обеспечить только метод вимс. Использование других методов приведет к ложному выводу.

Катоды. К ложному выводу об объемном механизме работы оксидного катода пришли Haas, Shih и Thomas [4] в решении этой вековой задачи в результате анализа поверхности катода методом оже-спектроскопии. Исследованиями катода при комнатной температуре действительно невозможно обнаружить пленку бария на катоде, так как барий выходит в виде монослоя на поверхность при рабочей температуре и диффундирует обратно в объем при выключении катода. Это было установлено методом ионного рассеяния при изменении температуры катода в наших исследованиях [3]. Кроме того, методом оже-спектроскопии с глубиной анализа в несколько монослоев изменения количества бария на окиси бария в одном монослое проявляются в спектрах в виде малозаметных изменений высокоэнергетичной пары пиков бария. Формирование пленки бария на поверхности катода при каждом включении в литературе раньше наших исследований не рассматривалась.

Определяющее влияние внешнего монослоя атомов на поверхности установлено на ряде других пленочных катодов, в частности, наблюдается необратимое формирование пленки активных атомов, например, на импрегнированных вольфрам-бариевых катодах, карбидных и боридных катодах. Совершенно особое поведение цезия на арсениде галлия в эмиттерах с отрицательным средством, используемых в приборах в инфракрасном диапазоне. Предполагается, что цезий сверхлетучий материал, с учетом чего и сформирована технология изготовления катодной основы и ее цеzirования. Нашими исследованиями с соблюдением условий заводской технологии показано, что энергия связи цезия с арсенидом галлия составляет более 4 эВ, что экспериментально подтверждается отсутствием следов цезия при работе эмиттера с цезием на контрольной пластине установленной вблизи поверхности эмиттера в виде коллектора. При этом напылением цезия пучком 1-2 мм и определением растекания цезия по поверхности вольфрама, арсенида галлия показано, что через 10 мин цезий обнаруживается почти монослоем на расстоянии более 10 мм от точки напыления при диаметре диагностирующего ионного пучка менее 0.2 мм. Это особо большая скорость миграции в сравнении с 1мкм в сутки миграции тория на вольфраме.

Поверхностно-чувствительный метод ионного рассеяния (1 монослой) позволил уточнить физику работы холодных алюминиевых катодов. На практике установлено, что катод в газоразрядном приборе из промышленного дуралюминия, предназначенного для общих (невакуумных) работ, имеет ресурс больше, чем катод из чистого алюминия. Наши исследования состава внешнего монослоя поверхности сверхчистого алюминия показали, что при нагреве на поверхность алюминия сегрегирует монослой магния (как сопутствующий элемент, неочищаемый даже левитацией). В процесс работы холодный катод нагревается, магний сегрегирует на поверхность, работа выхода поверхности значительно уменьшается, и катод работает как пленочный. Полая цилиндрическая форма сохраняет магний в катоде перепылениями, что обеспечивает некоторый ресурс. В дуралюминии магния много (проценты). Для ресурса более чем достаточно, но накапливающиеся загрязнения щелочных и щелочноземельных металлов нарушают режим работы катода и прибора в целом.

Аккумуляторы. Состав внешнего монослоя поверхности играет определяющую роль в работе химических источников тока. Согласно химической теории поверхностные электрохимические реакции создают электронный обмен с поверхностями электродов и создают ток во внешней цепи, закрывая продуктами реакции поверхности электродов [5]. Однако природа электродных потенциалов и токообразования в электролите не выяснены. Использование всего арсенала физико-аналитического оборудования на примере свинцово-кислотного аккумулятора показано, что продуктов химических реакций на поверхностях электродов не обнаруживается при всех режимах эксплуатации (кроме окс-ред – реакций), а принцип действия полностью объясняется контактной теорией Вольты с дополнением процессов поверхностной нейтрализации [6].

[1] Волков С.С., Шевченко Н.П. Физико-аналитические методы диагностики элементного состава и структуры материалов. – Рязань: РВАИ, 2008. 310 с.

[2] Технология СБИС: В 2-х кн. Пер. с англ. / Под ред. С. Зи. – М.: Мир, 1986. Т.1. 404 с.

[3] Волков С.С., Толстогузов А.Б. Спектроскопия обратно рассеянных ионов низких энергий. Обзоры по электронной технике. Сер.7. Технология пр-ва и оборудование. – М.: "Электроника", 1981. – Вып. 15(820). – 79 с.

[4] Haas G.A., Shih A., Thomas R.E. Electronic and chemical surface studies in oxide cathodes. // Appl. Surf. Sci. 1979. V.2. No 2, pp. 293-321.

[5] Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.Наука, 1982. 259 с.

[6] Волков С.С., Аристархова А.А., Гумелев В.Ю., Дмитриевский Ю.Е., Китаева Т.И., Николин С.В., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В. Исследование состава и энергетических процессов на поверхности электродов свинцово-кислотного аккумулятора. // Известия РАН. Сер. физическая. 2010. Т.74. – № 2. С. 385-392.