

С. П. КОСТЕНКО

Украина, г. Одесса

Дата поступления в редакцию
12.01 1998 г.Оппоненты д. т. н. А. А. СМЕРДОВ,
к. т. н. Л. К. ГЛИНЕНКО

МЕХАНИЗМЫ УПРАВЛЯЕМОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОЕВ Pd – Ag ПРИ ОБЛУЧЕНИИ α -ЧАСТИЦАМИ

Предлагаемый метод позволяет направленно изменять структуру, свойства, элементный состав поверхностных слоев материалов.

The proposed method allows directionally to change structure, properties, elemental composition of surface layers of materials.

При производстве печатных плат, гибридных микросхем и т. д. очень часто применяется сплав $Pd_{1-y}Ag_y$ с непрерывно меняющимся составом при изменении y . Компоненты, составляющие систему, являются благородными, весьма дорогими, поэтому естественно желание сократить их расход. Практически это можно осуществить уменьшением толщины наносимых слоев или снижением концентрации растворов солей компонентов данных металлов.

При этом неизбежно возникают проблемы, связанные с получением требуемого стехиометрического состава и, соответственно, свойств нанесенных слоев.

Названные металлы также являются отличными сорбентами различных газов (например, палладий – металл, селективно реагирующий на атомы водорода) и используются в сенсорах концентрации компонентов в газовых смесях. При создании сенсоров необходимо наносить очень тонкие слои металлов (0,1...1,0 мкм). Здесь проблемы еще сложнее, т. к. незначительные отклонения режимов влекут за собой резкое изменение свойств получаемых слоев, главным из которых является исчезновение способности адсорбировать заданные газовые компоненты, кроме того, уменьшается адгезионная способность.

Целью настоящей работы является поиск методов, позволяющих направленно изменять структуру, свойства, элементный состав поверхностей тонких слоев простых и многокомпонентных материалов.

Существуют равновесные и неравновесные технологические методы направленного синтеза, однако они не позволяют заранее прогнозировать конечный результат.

Перспективным технологическим методом формирования тонких поверхностных слоев следует считать облучение твердых тел α -частицами. Этот метод, с одной стороны, является неравновесным,

имеет все его достоинства. С другой стороны, в силу пренебрежимо малого ионного радиуса частиц деформационные эффекты можно не учитывать, а большой (+2) заряд частиц позволяет реализовать доминанту зарядового взаимодействия в веществе. Ранние наши исследования на различных материалах [1–4] показали перспективность и универсальность данного метода.

Исследовался сплав $Pd_{1-y}Ag_y$, нанесенный в виде тонких слоев на ситалловые и керамические подложки. Структуры облучались α -частицами из источников ^{238}Pu , в которых был исключен вылет других продуктов радиоактивного распада.

Система Pd – Ag очень удобна для исследований эффектов взаимодействия с α -частицами. Размеры ионных радиусов палладия и серебра практически одинаковы. Ag имеет только лишь на один 5s-электрон больше, чем Pd. Это позволяет уверенно считать деформационные эффекты пренебрежимо малыми и наблюдать в этой системе зарядовые взаимодействия, картину перераспределения электронной плотности при взаимодействии с α -частицами, а также процесс формирования поверхностных кластеров при реконструкции слоев.

Для нашей модельной системы главным критерием является количество кластеров палладия, образующихся на поверхности. Результаты анализа поверхностных концентраций при облучении образцов различными дозами α -частиц представлены на **рис. 1**. (Время облучения α -частицами является ме-

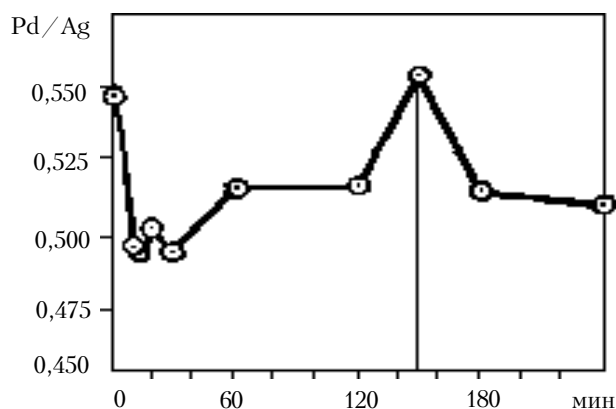


Рис. 1. Относительная концентрация поверхностных атомов сплава Pd – Ag в зависимости от дозы α -облучения

рой выражения дозы, т. к. энергия частиц, активность источников и их количество фиксированы.)

Наибольшее число поверхностных кластеров было у образцов, облучавшихся сначала 150 мин, а потом дополнительно еще 5 мин. Кластеры имели размеры больших агломератов — до 700 Å. На **рис. 2** представлена микрофотография поверхности одного из таких образцов.

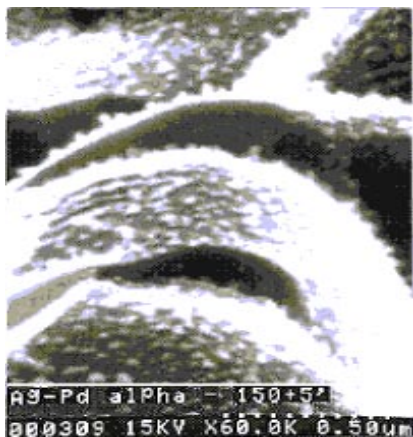


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца системы Pd—Ag, облученной α -частицами в течение 150+5 мин ($\times 60000$)

Микроскопический анализ показал, что при увеличении дозы α -облучения количество кластеров палладия на поверхности растет. Однако при облучении в течение более 160—162 мин наблюдалось резкое их уменьшение.

Для выяснения влияния α -облучения на стабильность свойств веществ образцы, предварительно облученные α -частицами, подвергались облучению пучками электронов в оже-спектрометре. Это позволило также наблюдать (помимо деградационных явлений) изменения сорбции, структуры и т. д. при изменении элементного состава поверхностного слоя в результате воздействия электронов [5].

Рис. 3 иллюстрирует концентрационное поведение поверхностных атомов в системе Pd—Ag в зависимости от времени электронного облучения для образцов, предварительно облученных α -частицами.

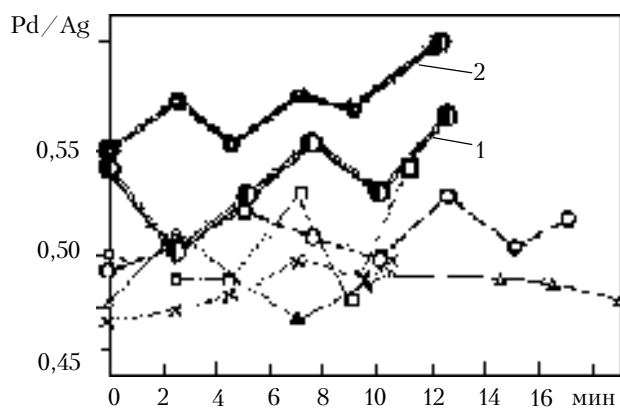


Рис. 3. Относительные концентрационные зависимости атомов Pd и Ag от времени электронного облучения в образцах, предварительно облученных различными дозами α -частиц. Выделены кривые для доз 150 мин (1) и (150+5) мин (2)

Изучение динамики изменения относительной концентрации атомов Ag и Pd при облучении электронами показало однозначное увеличение концентрации атомов палладия на поверхности. При этом воздействие электронного пучка на образцы, предварительно облученные α -частицами в течение 155 мин, приводило к появлению большего количества кластеров палладия по сравнению с другими образцами. Как следует из [6], воздействие электронных пучков приводит к расслаиванию многокомпонентных сплавов на монометаллические слои. Вполне вероятно, что данный механизм свойственен для рассматриваемого диапазона дозового воздействия α -частиц.

Помимо прикладного значения, система Pd—Ag представляет интерес как модель, на которой можно проводить исследования различных видов взаимодействий.

Рассмотрим модельные представления о механизме взаимодействия поверхностей слоев Pd—Ag с α -частицами.

Как известно, взаимодействия между атомами, атомами и частицами в веществах подразделяются на деформационные, зарядовые, магнитные или спиновые, а также на их комбинации. Следует отметить, что названные эффекты могут привести к наведенным или вторичным взаимодействиям: зарядовое взаимодействие может вызвать поляризацию системы и перераспределение электронной плотности и привести к деформационным эффектам, спиновым и т. д.

На **рис. 4** показана модель фрагмента рассматриваемой системы и приближающиеся α -частицы, которые представлены в виде волн.

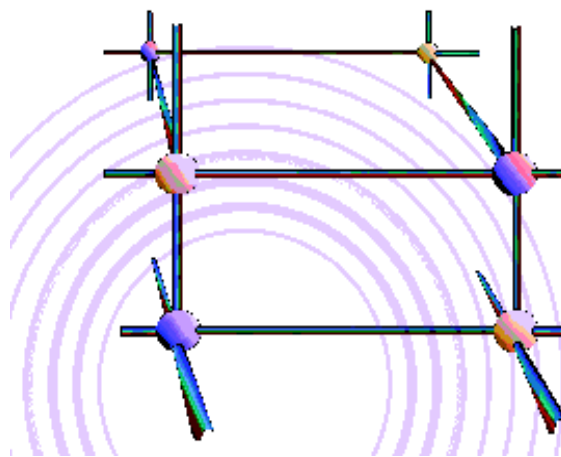


Рис. 4. Модель фрагмента системы Pd—Ag. Более темные шары — атомы Pd, светлые — Ag

α -частицы являются слабопроникающими, они внедряются в матрицу на глубину около 10 мкм. Тем не менее изменения происходят на гораздо большей глубине.

Для выяснения причин изменения структуры и элементного состава поверхности рассмотрим сис-

тому Pd–Ag, в поверхность которой внедряются α -частицы. Они имеют пренебрежимо малые размеры и очень большой заряд (+2). Такое сочетание свойств частиц позволяет наблюдать практически только зарядовые взаимодействия в бинарной системе Pd–Ag, ионные радиусы компонентов которой равны.

При внедрении в поверхностный слой α -частица пытается скомпенсировать свой заряд за счет орбитальных электронов ближнего окружения. При этом в качестве донора электронов для нее выступают два ближайших атома серебра. Естественно возникает вопрос, почему именно они?

Оже-спектры образцов Pd–Ag дают квантово-механическое объяснение такой особенности поведения рассматриваемой системы. Оказывается, что электронные оболочки палладия менее поляризуемы α -частицами по сравнению с оболочками серебра. «Лишний» в атоме серебра $5s$ -электрон обуславливает это отличие. Компенсируя свои заряды этими электронами, α -частица вызывает притяжение ионизированных атомов Ag. Таким образом, первичные зарядовые взаимодействия приводят к наведенным или вторичным деформационным эффектам. Взаимодействующие диполи ($Ag+\alpha$ -частица) «выталкивают» на поверхность ставшие «лишними» при реконструкции поверхностного слоя атомы палладия. **Рис. 5** иллюстрирует данный механизм взаимодействия.

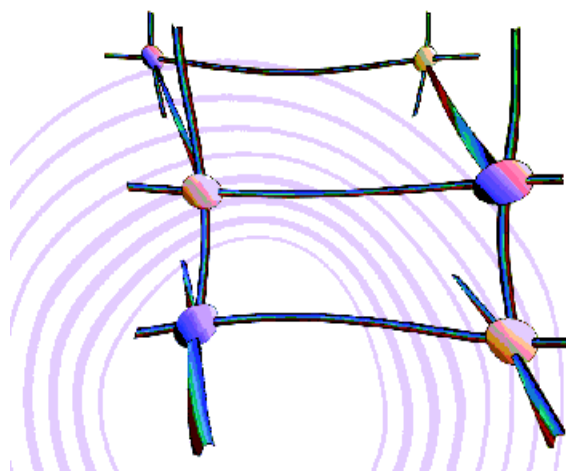


Рис. 5. Модель фрагмента поверхностного слоя системы Pd–Ag при внедрении в него α -частиц

Дополнительно возникает еще один вопрос: почему оболочки палладия менее поляризуемы? Бриггс и Сих [7, стр. 122–123] дают ответ. Ключ — в строении $3d$ - и $4d$ -оболочек палладия, которые мало поляризуются при возмущении ядра или при модификации ближнего окружения. Палладий предпочитает миграцию поляризации. Внешняя $5s$ -оболочка у него не заполнена и является виртуальной при полностью заполненной $4d$ -оболочке.

В отличие от Pd, атомы серебра, отдав свой $5s$ -электрон α -частице, усиливают связь в матрице через s -орбитали α -частиц, поскольку один атом се-

ребра может компенсировать только половину ее заряда.

Этот пример показывает возможности управления свойствами объектов любой природы за счет изменения ближнего зарядового взаимодействия. Частицы, обладающие большим зарядом и пренебрежимо малым ионным радиусом, легко могут изменять электронную плотность объекта воздействия, не внося при этом деформационную компоненту.

При внедрении многозарядных частиц с определенным ионным радиусом, например VF^{+2} , присутствуют многие виды взаимодействий: магнитное или спин-спиновое, зарядовое, деформационное, а также следующие за ними вторичные или наведенные взаимодействия. Следует добавить, что при введении в систему отрицательных зарядов реакция будет аналогичной, но протекать в ином направлении. Инструментом для включения этого механизма являются электроны. Однако в случае воздействия пучками электронов в веществах будут наблюдаться несколько иные эффекты, обусловленные большой глубиной проникновения электронов. Для тонких слоев предпочтительней использовать слабопроникающие α -частицы.

Таким образом, наиболее подходящими для синтеза поверхностных чувствительных слоев мультисенсоров являются α -частицы.

Результаты проведенных исследований помогают объяснить и разрешить различные технологические проблемы.

В одном из наших исследований мы столкнулись с необычным поведением золотых выводов для мультисенсоров при деградиационных явлениях. Наблюдалась сегрегация палладиевых атомов на контактных площадках из золотых контактов очень высокой степени чистоты — 99,9999%. Результаты исследований бинарной системы Pd–Ag позволяют провести аналогию между закономерностями миграции атомов палладия в различных случаях. При деградации в мультисенсорах, видимо, имели место электромиграционные явления, стимулированные деформационными эффектами при работе мультисенсора, в частности, при контроле давления среды.

Следует отметить, что вторичное деформационное взаимодействие не во всех системах приводит к выходу на поверхность одного из компонентов. Это обусловлено строением электронных оболочек каждого из компонентов, составляющих систему. Однако рассматриваемый механизм воздействия облучения α -частицами наблюдается довольно часто.

Например, мы наблюдали появление кластеров металлического галлия на поверхности тройной системы Cd–Ga–Se [2], кластеры углерода на поверхности SiC [3]. В то же время облучение α -частицами образцов $Cd_xHg_{1-x}Te$ [1] приводило к монотонному увеличению поверхностной концентрации атомов ртути. При этом были решены задачи повышения стабильности данного материала, направленного управления концентрациями

компонентов тройной системы в поверхностных слоях [4] и, тем самым, получение требуемых оптических характеристик.

Одним из перспективных научно-технических направлений в Украине может стать разработка и производство сенсоров и сенсорных систем. В этом большую роль могут сыграть радиационные технологии.

Полученные в данной работе результаты — только часть в перечне задач по синтезу поверхностей [8] в мультисенсорах с избирательным реагированием на заданные метрологические компоненты.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Kostenko S. P., Bidnyk D.I. Impact of alpha-particles on the nearest-neighbour environment in Cd_xHg_{1-x}Te surface layers // J. Mater. Chem. — 1992. — Vol. 2, N 1. — P. 1921.
2. Avgustimov V. L., Babenko Yu. Ye., Kostenko S. P. and Tishchenko G.D. Multi-compounds in chemical multi-sensors // In Book: Sensors. Technology, systems and applications/ Ed by K. T. V. Grattan, A. Hilger. — Bristol, Philadelphia and N. Y. : IOPP Ltd. — 1991. — P. 57–62.

3. Kostenko S. P. α -particle tracks in solids as triggers of the self-formation mechanism for structures with the predetermined behavior // Radiation measurements. — 1997. — Vol. 28, N 1–6. — P. 77–80.

4. А. с. 1618213 СССР. Способ формирования поверхностных полупроводниковых структур / В. Л. Августимов, Д. И. Биднык, С. П. Костенко и др. — Зарегистрировано 1 сентября 1990 г.

5. А. с. 1538685 СССР. Способ анализа твердых тел методом электронной оже-спектроскопии / В. Л. Августимов, Д. И. Биднык, С. П. Костенко и др. — Зарегистрировано 15 сентября 1989 г.

6. Владимирский Р. А., Лифшиц В. Б., Паюк В. А. Влияние потока электронов высокой энергии на распределение примесей компонентов сплавов в поверхностных слоях // Поверхность. — 1987. — № 6. — С. 112–118.

7. Бриггс Д., Сих М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М. : Мир, 1987.

8. Lucas B. N., Oliver W. C., Swindeman J. E. Characterising the elastic response of low stiffness polysilicon/LPCVDnitride/polysilicon composite micro-accelerometers // MRS, Spring Meeting, Symposium N. — San Francisco, California, April 15–16, 1998. — Book of abstracts. — P. 77.

ДЕПОНИРОВАННЫЕ РУКОПИСИ

К. т. н. С. П. НОВОСЯДЛЫЙ

Украина, г. Ивано-Франковск

Дата поступления в редакцию
29.07 1997 г.

ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ И ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМНОЙ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ БИС*

Рост степени интеграции БИС требует дальнейшего усовершенствования технологии выращивания монокристаллов кремния, изготовления кремниевых пластин и формирования структур кристаллов с целью повышения частотного диапазона БИС и уменьшения рассеянной мощности при увеличении их функциональной сложности.

Одной из важных задач микроэлектроники является обеспечение высокой чистоты активных зон полупроводникового материала, на основе которого формируются кристаллы БИС.

Исходным материалом для изготовления БИС служат кремниевые пластины, выращенные из расплава по методу Чохральского, после их легирования донорной или акцепторной примесью в слитки и полировки поверхности до 14 класса. В процессе формирования структур кристаллов кремниевые пластины подвергаются многочисленным операциям химической обработки, окисления, диффузии, ионной имплантации.

* Реферат. Полный текст статьи (на украинском языке) находится в редакции и высылается по запросу.

Таким образом, при получении структур кристаллов БИС неизбежно возникают дефекты монокристаллической кремниевой подложки с образованием кластеров или преципитатов. Под влиянием этих дефектов происходит ухудшение характеристик элементов БИС и снижение выхода годных. Для предотвращения этого используют геттерную технологию, которая обеспечивает очистку активных областей от примесей и дефектов.

Следовательно, при изготовлении высококачественных БИС важной проблемой является согласование качества исходных кремниевых пластин (из сформированных геттером) с технологическими процессами маршрута изготовления структур, а также с методами проведения геттерирования. Правильный выбор геттерного маршрута составляет один из важных принципов системных технологий микроэлектроники БИС.

В статье обоснована геттерная технология, позволяющая формировать структуры БИС высокого качества с высоким процентом выхода годных.