

А.А. БАРЫБИН

ЭЛЕКТРОНИКА
И МИКРОЭЛЕКТРОНИКА
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ



А.А. БАРЫБИН

ЭЛЕКТРОНИКА
И МИКРОЭЛЕКТРОНИКА
ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по образованию в области радиотехники,
электроники, биомедицинской техники и автоматизации
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлениям 550700 и 654100
«Электроника и микроэлектроника» подготовки бакалавров,
магистров и дипломированных специалистов*



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ
2006

УДК 538.9
ББК 32.85
Б 26

Барыбин А. А. Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 424 с. — ISBN 5-9221-0679-1.

В книге изложены основные физические явления и закономерности, лежащие в основе технологических методов и процессов, используемых в производстве современных электронных приборов и интегральных микросхем. Изложение материала построено так, чтобы дать читателю возможность самостоятельно сформировать общие физико-технологические представления путем изучения основных физических, химических и электрохимических закономерностей, как правило, без обращения к другой литературе. Для углубленного изучения отдельных вопросов в конце книги приведен список рекомендуемой литературы.

Книга предназначена главным образом для студентов как учебное пособие по физико-технологическим основам электроники и микроэлектроники, но может оказаться полезной и специалистам в этой области.

Рекомендовано учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям 550700 и 654100 «Электроника и микроэлектроника» подготовки бакалавров, магистров и дипломированных специалистов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	7
Введение	14
Глава 1. Термодинамические основы технологических процессов	21
1.1. Статистическое определение энтропии	22
1.2. Свойства энтропии. Статистический смысл температуры	24
1.3. Закон сохранения энергии в открытых системах	27
1.4. Типы термодинамических процессов	30
1.5. Тепловой эффект изохорных и изобарных процессов	32
1.6. Тепловой эффект и энтропия необратимых процессов	36
1.7. Условия самопроизвольности изотермических процессов в открытых системах	38
1.8. Основные термодинамические функции и соотношения между ними	41
1.9. Химический потенциал и парциальные мольные величины	43
1.10. Термодинамические функции идеального газа	47
1.11. Понятие о стандартном состоянии веществ и таблицах стандартных термодинамических величин	51
1.12. Модели и термодинамические свойства растворов	54
1.13. Термодинамика образования твердых и жидких растворов	62
1.14. Условия фазового и химического равновесия. Правило фаз Гиббса	69
1.15. Условия фазового и электрохимического равновесия в системах с заряженными частицами	74
Глава 2. Управление фазовыми превращениями веществ	80
2.1. Фазовые превращения в однокомпонентных системах	81
2.2. Давление насыщенного пара чистого вещества	85
2.3. Давление насыщенных паров над растворами и смесями веществ в конденсированном состоянии	89
2.4. Молекулярная и атомарная растворимость газов в конденсированных средах	96
2.5. Равновесие жидкой и твердой фаз в однокомпонентных и бинарных системах	101

2.6. Диаграмма плавкости бинарных систем без твердых растворов	108
2.7. Диаграммы плавкости бинарных систем с неограниченным твердым раствором	111
2.8. Диаграммы плавкости бинарных систем с ограниченными твердыми растворами	115
2.9. Диаграммы плавкости бинарных систем с химическими соединениями в твердой фазе	120
Глава 3. Управление химическими превращениями веществ	129
3.1. Закон действия масс и константы химического равновесия.	129
3.2. Направление протекания химической реакции. Уравнение изотермы Вант-Гоффа	135
3.3. Температурная зависимость констант химического равновесия. Уравнения изобары и изохоры Вант-Гоффа	140
3.4. Управление химическими реакциями. Принцип Ле Шателье	144
3.5. Газотранспортные химические реакции	148
3.6. Ионное равновесие и термодинамические свойства растворов электролитов.	152
3.7. Термодинамика электрохимических процессов	158
3.8. Электродные процессы в электрохимических системах	167
3.9. Управление ионными процессами в водных растворах электролитов	176
Глава 4. Управление точечными дефектами в кристаллах.	190
4.1. Точечные дефекты и физические свойства кристаллов	191
4.2. Квазихимический метод описания дефектов.	200
4.3. Электронно-дырочное равновесие в полупроводниках.	203
4.4. Растворимость примесей в полупроводниках с учетом ионизации примесных атомов	208
4.5. Внутреннее равновесие собственных и примесных дефектов	213
4.6. Управление собственными дефектами путем отжига кристаллов в парагазовой среде.	219
4.7. Распределение амфотерной примеси в кристаллической решетке полупроводников	223
Глава 5. Управление диффузионными и кинетическими процессами	228
5.1. Термоактивационные процессы. Закон Аррениуса	228

5.2. Механизм кинетики химических реакций. Уравнение Аррениуса	234
5.3. Механизмы диффузии атомов в твердом теле.	238
5.4. Законы Фика. Начальные и граничные условия в задачах диффузии	241
5.5. Диффузионные задачи на удаление вещества из твердого тела	244
5.6. Принципы вакуумного обезгаживания материалов	253
5.7. Роль диффузии в газопроницаемости вакуумных оболочек.	256
5.8. Диффузионные задачи на введение вещества в твердое тело	261
5.9. Принципы диффузионного легирования полупроводников.	267
5.10. Диффузионная и химическая кинетика гетерогенных процессов	274
5.11. Маскирующие свойства слоев двуокиси кремния	282
5.12. Кинетика термического окисления кремния	286
5.13. Кинетика химического травления полупроводников	293
5.14. Принципы выращивания монокристаллических слоев методами жидкофазной и газофазной эпитаксии.	299
5.15. Кинетика химического транспорта веществ в проточных системах	305
5.16. Кинетика химического транспорта веществ в сэндвич-системах	310
5.17. Кинетика процессов в электрохимических системах.	318
Глава 6. Управление поверхностными явлениями и межфазными взаимодействиями	330
6.1. Термодинамика поверхностных явлений.	331
6.2. Поверхностное давление. Формулы Гиббса–Томсона.	335
6.3. Физическая и химическая адсорбция на поверхности твердых тел.	343
6.4. Кинетика процесса физической адсорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра	349
6.5. Роль адсорбции, растворения и диффузии в газопоглощении материалов	352
6.6. Движущая сила процесса кристаллизации.	355
6.7. Термодинамические условия гетерогенного зародышеобразования	363
6.8. Механизмы роста пленок на реальных подложках	373
6.9. Механизмы удаления поверхностных загрязнений	381

6.10. Механизмы формирования вакуумно-плотных соединений материалов	385
Приложение А. Термодинамические расчеты в задачах технологии.	392
А.1. Состав газовой фазы и окисляемость металлов при термообработке оксидного катода	392
А.2. Химическое осаждение арсенида галлия из газовой фазы в системе GaAs-H ₂ O-H ₂	401
Приложение Б. Справочный материал	408
Б.1. Важнейшие физические константы	408
Б.2. Некоторые внесистемные единицы	408
Б.3. Обозначения физических величин	409
Литература, рекомендуемая для углубленного изучения	415
Предметный указатель	417

Предисловие

Современная электроника как научно-техническое направление имеет дело с исследованием и техническим применением разнообразных физических явлений в материальных средах с заряженными частицами (в вакууме, плазме и твердом теле) для создания различных электронных приборов и устройств. Изучение физических закономерностей, положенных в основу принципа действия приборов, составляет содержание учебных дисциплин, близких по названию к «Физическим основам электроники». В отличие от этого, данное учебное пособие содержит изложение основных физических явлений и закономерностей, лежащих в основе технологических методов и процессов, используемых в производстве современных электронных приборов и интегральных микросхем. Именно это отражает как название, так и содержание данной книги — «Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы».

На сегодняшний день электронные приборы перекрывают огромный частотный диапазон, начиная от сверхнизких и низких звуковых частот до высоких и сверхвысоких радиочастот и кончая оптическим и рентгеновским излучением. Они выполняют самые разнообразные функции в системах передачи, приема, хранения и обработки информации. Сюда относятся такие функции, как:

- генерация и усиление сигналов;
- различные виды преобразования спектра сигналов (модуляция, детектирование, смещение, фильтрация, сжатие, расширение или фурье-трансформация сигналов, временная задержка и свертка сигналов);
- коммутационные преобразования в устройствах хранения и цифровой обработки сигналов;
- электрооптические и фотоэлектрические преобразования в устройствах индикации и визуализации сигналов.

Даже простое перечисление функциональных назначений приборов свидетельствует об их огромном многообразии, которое расширяется за счет различия в принципе действия, в частотно-геометрических факторах и конструктивно-типовых признаках. Эти различия естественно порождают многообразие технологи-

ческих процессов, методов, операций и приемов изготовления электронных приборов.

В настоящее время к электронным приборам в широком понимании принято относить все классы и типы современных приборов электронной техники, вычислительной техники, радиоэлектроники и оптоэлектроники, как в дискретном, так и в интегральном или гибридном исполнении. Номенклатура современных приборов — электровакуумных, газоразрядных, полупроводниковых, ферритовых приборов дискретного исполнения и интегральных микросхем — настолько обширна и разнообразна по их функциональному назначению, принципу работы, конструктивным и технологическим особенностям, что не представляется возможным детальное и углубленное изучение всех типов приборов в рамках часов, предусмотренных учебными планами той или иной специальности. В этих условиях при построении учебного курса единственно возможным и методически оправданным является дедуктивный подход (от общего к частному) в отборе учебного материала, базирующийся на изложении общих физических и физико-химических закономерностей, присущих технологическим процессам, используемым при изготовлении электронных приборов различных типов.

Современная электронная технология составляет наиболее динамичную часть электронной техники в целом. В последние годы интенсивное развитие технологии, с одной стороны, было порождено потребностями новых перспективных направлений в электронике, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, акустоэлектроника, криоэлектроника, спинволновая электроника, а с другой стороны, само обеспечило значительные успехи, достигнутые в этих направлениях. Характерной особенностью современного развития технологии является быстрое техническое освоение последних достижений в различных областях науки, таких как физика пучков заряженных частиц в вакууме и плазме, физика твердого тела и тонких пленок, химическая термодинамика и кинетика, электрохимия, кристаллохимия, материаловедение и др. Многообразие технологических приемов, методов и процессов, используемых в современном электронном приборостроении, делает методически оправданным вышеупомянутый дедуктивный подход при изучении курса технологии электронных приборов в широком их понимании.

В основе любого технологического процесса лежит определенное физическое, химическое или электрохимическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его состояния, структуры или состава. Такой взгляд на техно-

логические процессы позволяет выделить их базовые физико-технологические черты и увидеть общие физические закономерности, управляющие этими процессами вне зависимости от конкретного типа электровакуумного или твердотельного прибора. Именно такой методический подход положен в основу построения данного учебного пособия. Авторский отбор материала, необходимого для изложения физических основ технологии, определяется исключительно его применимостью к технологическим проблемам электроники, что, бесспорно, ограничивает круг рассматриваемых вопросов.

Первая глава является базовой и посвящена фундаментальным вопросам термодинамики, важным для понимания физических закономерностей, которые составляют основу многообразных методов и процессов, используемых в современной электронной технологии. Традиционное изложение термодинамики базируется на трех постулатах, называемых началами термодинамики, которые феноменологически выражают общие закономерности, наблюдаемые в природе, без выяснения их микроскопической основы. Благодаря общности базовых положений, термодинамический подход дает результаты, применимые к разнообразным макроскопическим системам. В отличие от традиционного изложения, в первой главе за основу взят статистический подход, основанный на больцмановском определении энтропии. В таком изложении известные начала термодинамики, выражающие закон сохранения энергии в открытых системах, критерий самопроизвольности процессов в замкнутых системах и принцип недостижимости абсолютного нуля температуры, появляются в обратном порядке. Полученные в этой главе общие соотношения термодинамики, в частности, условия фазового и химического равновесия, активно работают в последующих главах.

Вторая и третья главы рассматривают основные физические закономерности, которые описывают фазовые равновесия и управляют изменением фазового состояния веществ, а также основные положения химической термодинамики для систем с реактивными компонентами, включая ионные и электрохимические процессы, имеющие непосредственное отношение к технологическим проблемам электроники. Как уже отмечалось, несмотря на многообразие процессов технологии, они могут быть объединены общностью физических явлений, лежащих в основе их действия. Например, технологические операции, проводимые в вакууме и газовых средах (такие как вакуумное обезгаживание и очистка материалов, термовакуумное испарение и конденсация, газофазная эпитаксия, легирование полупроводников из газовой фазы

и др.), управляются законами испарения и сублимации конденсированных сред, растворения и диффузии газов в этих средах. Закономерности взаимодействия между жидкой и твердой фазами, описываемые с помощью диаграмм плавкости, лежат в основе таких технологических операций, как пайка припоями, формирование омических контактов к полупроводникам, жидкофазная эпитаксия, кристаллизационные методы выращивания и очистки веществ и др. Законы химического и электрохимического взаимодействия управляют процессами очистки, травления и окисления поверхности, химическим транспортом веществ при газофазной эпитаксии, формированием люминофорного и термоэмиттирующего покрытий в вакуумных приборах и т. п.

Четвертая глава описывает физические закономерности, определяющие поведение точечных дефектов в кристаллах, и управление ими для целенаправленного изменения электрофизических свойств полупроводниковых материалов путем их легирования, т. е. искусственного создания точечных дефектов в кристаллах. Некоторые свойства твердых тел (такие как плотность, упругость, решеточная теплоемкость, диэлектрическая проницаемость) малочувствительны к дефектности кристалла и адекватно описываются моделью идеальной кристаллической решетки. Однако большинство физических свойств (электрические, магнитные, оптические, механические, тепловые) являются структурно-чувствительными, т. е. зависят от степени несовершенства кристаллической решетки. Поскольку реальные твердые тела имеют в большей или меньшей степени нарушения периодической структуры, то управление дефектообразованием в технологических процессах приобретает важное практическое значение.

Пятая глава включает неравновесные физические явления, возникающие при нарушении условий фазового и химического равновесия, в применении к технологическим системам. В предыдущих главах были рассмотрены равновесные закономерности, лежащие в основе управления фазовыми, химическими и электрохимическими превращениями веществ и процессами образования дефектов в кристаллах полупроводников. Принципиальная возможность (или невозможность) смещения термодинамического равновесия в нужном направлении устанавливалась на основании знака приращения изобарного потенциала ΔG (или изохорного потенциала ΔF) для рассматриваемого процесса. Однако практическая осуществимость процесса определяется не только термодинамическими факторами. Важную роль в этом, в частности, при формировании скорости протекания процесса,

играют существенно неравновесные закономерности, лежащие в основе диффузионной и химической кинетики. Именно эти закономерности управляют процессами вакуумного обезгаживания и газопроницаемости материалов, диффузионного легирования полупроводников, термического окисления кремния, химического травления полупроводников и эпитаксиального выращивания монокристаллических слоев, рассмотрение которых и составляет содержание пятой главы.

Шестая глава посвящена изложению основных положений термодинамики поверхностных явлений и межфазных взаимодействий, имеющих отношение к таким технологическим проблемам, как сорбционные явления при газопоглощении и газовыделении материалов, процессы зародышеобразования и эпитаксиального роста пленок на реальных подложках, процессы удаления поверхностных загрязнений и формирования вакуумноплотных и герметичных соединений материалов.

Приложение А содержит изложение методики термодинамических расчетов в применении к технологическим задачам на примере, во-первых, анализа состава газовой фазы и окисляемости конструкционных материалов в вакуумном приборе при термообработке оксидного катода и, во-вторых, расчета процесса химического осаждения арсенида галлия из газовой фазы в системе GaAs-H₂O-H₂. Справочный материал, включая список основных обозначений физических величин, приведен в *приложении Б*.

В настоящее учебное пособие не включены вопросы, относящиеся к процессам электронного, ионного и лазерного воздействия на материалы, которые сегодня находят широкое применение в микроэлектронной технологии. Это сделано сознательно по следующим причинам. Во-первых, специфика физических явлений при взаимодействии корпускулярных потоков с поверхностью твердых тел не вписывается в избранную нами «термодинамическую схему» изложения физических основ технологии. Во-вторых, к настоящему времени издано достаточно большое число превосходных книг по этой тематике, среди которых можно назвать, например, такие:

- *Мейер Дж., Эриксон Л., Дэвис Дж.* Ионное легирование полупроводников. — М.: Мир, 1973.
- *Шиллер З., Гайзик У., Панцер А.* Электронно-лучевая технология. — М.: Энергия, 1980.
- *Рассел Х., Руге И.* Ионное имплантация. — М.: Наука, 1983.

- *Вендик О.Г., Горин Ю.Н., Попов В.Ф.* Корпускулярно-фотонная технология. — М.: Высшая школа, 1984.
- *Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. — М.: Высшая школа, 1984.
- *Валиев К.А., Раков А.В.* Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. — М.: Радио и связь, 1984.
- *Брудай И., Мерей Дж.* Физические основы микротехнологии. — М.: Мир, 1985.
- *Оцуки Е.-Х.* Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. — М.: Мир, 1985.
- *Дьюли У.* Лазерная технология и анализ материалов. — М.: Мир, 1986.
- *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. — М.: Мир, 1989.
- *Моро У.* Микролитография. — М.: Мир, 1990.
- *Барченко В.Т., Быстров Ю.А., Колгин Е.А.* Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. — СПб.: Энергоатомиздат, 2001.

В настоящем учебном пособии изложение материала построено таким образом, чтобы дать читателю возможность самостоятельно сформировать общие физико-технологические представления путем изучения основных физических, химических и электрохимических закономерностей, как правило, без обращения к другой литературе. С этой целью рассмотрение большинства вопросов начинается с обсуждения исходных модельных представлений, на базе которых приводится детальный вывод необходимых математических соотношений с последующей интерпретацией их физического содержания. Каждая глава заканчивается перечнем контрольных вопросов. Для углубленного изучения отдельных разделов в конце книги приведен список рекомендуемой литературы.

Настоящая книга является исправленным и дополненным вариантом первого издания, выпущенного под названием «Физико-технологические основы электроники» издательством «Лань» (Санкт-Петербург) в 2001 году. Она написана на основе многолетнего опыта чтения лекций для студентов факультета электроники Санкт-Петербургского электротехнического университета (бывшего ЛЭТИ).

Книга предназначена главным образом для студентов как учебное пособие по физико-технологическим основам электроники и микроэлектроники, но может оказаться полезной и специалистам в этой области, так как содержит некоторые вопросы (например, в главах 3 и 5), выходящие за рамки учебной дисциплины.

Автор благодарит своих учеников и коллег, деловое общение с которыми оказало полезное воздействие на методический отбор материала и построение глав книги, в том числе, В. Г. Сидорова за помощь в подготовке материала для главы 4. Искреннюю признательность автор адресует О. А. Лебедеву и О. Ф. Луцкой за замечания при чтении рукописи книги, которые содействовали ее улучшению.

Любые критические замечания и пожелания, высланные по нижеуказанному адресу, будут приняты с благодарностью.

Санкт-Петербург
сентябрь 2005

А. А. Барыбин
barybin@mail.ru

**Литература,
рекомендуемая для углубленного изучения**

1. *Матвеев А.Н.* Молекулярная физика. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1987.
2. *Кикоин А.К., Кикоин И.К.* Молекулярная физика. — М.: Наука, 1976.
3. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. — М.: Мир, 1968.
4. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. — М.: Metallургия, 1989.
5. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. 5-е изд., испр. — М.: Высшая школа, 2003.
6. *Глазов В.М.* Основы физической химии. — М.: Высшая школа, 1981.
7. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1994.
8. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. 3-е изд. — М.: Высшая школа, 1984.
9. *Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н.* Химическая термодинамика. — М.: Metallургия, 1973.
10. *Фичини Ж., Ламброзо-Бадер Н., Денезе Ж.К.* Основы физической химии. — М.: Мир, 1972.
11. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. — М.: Metallургия, 1972.
12. *Хенней Н.* Химия твердого тела. — М.: Мир, 1971.
13. *Карапетьянц М.Х.* Введение в теорию химических процессов. 5-е изд. — М.: Высшая школа, 1981.
14. *Черняев В.Н.* Физико-химические процессы в технологии РЭА. — М.: Высшая школа, 1987.
15. *Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И.* Микроэлектроника: Физические и технологические основы, надежность. — М.: Высшая школа, 1986.

16. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. — М.: Высшая школа, 1986.
17. Пичугин И.Г., Таиров Ю.М. Технология полупроводниковых приборов. — М.: Высшая школа, 1985.
18. Крапухин В.В., Соколов С.А., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1982.
19. Колобов Н.А. Основы технологии электронных приборов. — М.: Высшая школа, 1980.
20. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. Физико-химические основы технологии микроэлектроники. — М.: Металлургия, 1979.
21. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. — М.: Энергия, 1978.
22. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ (справочник). — Л.: Химия, 1977.
23. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1975.
24. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. — Л.: Химия, 1972.
25. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. — М.: Наука, 1971.
26. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. — М.: Высшая школа, 1982.
27. Медведев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. — М.: Высшая школа, 1970.
28. Металлургия в электронике. /Сборник статей под ред. Рябцева Н.Г. и Кузнецова Ф.А. — М.: Металлургия, 1970.
29. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1968.
30. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов. — М.: Советское радио, 1966.