

ВВЕДЕНИЕ  
В НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

НАНОЭЛЕКТРОНИКА

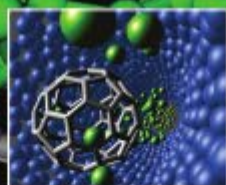
1  
книга

Г. М. Младенов, В. М. Спивак,  
Е. Г. Колева, А. В. Богдан

# НАНОЭЛЕКТРОНИКА

1  
книга

ВВЕДЕНИЕ  
В НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ



Киев – София

# НАНОЭЛЕКТРОНИКА

---

В двух книгах

Книга 1

Г. М. Младенов, В. М. Спивак,  
Е. Г. Колева, А. В. Богдан

## ВВЕДЕНИЕ В НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Монография рекомендована к опубликованию:  
Научным Советом Института электроники Академии наук Болгарии  
(протокол № 5/2010 от 12.04.2010 г.);  
Ученым Советом Национального технического университета Украины  
«Киевский политехнический институт»  
(протокол № 6 от 14.06.2010 г.)

Киев - София  
Освіта України  
2010

УДК 621.3.049.77  
ББК 31.211  
М 68

А В Т О Р И: *Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан*

Р е ц е н з е н т ы:

1) акад. НАН Украины, д.т.н., проф. **В.Г. Барьяхтар** (Институт магнетизма НАН и МОН Украины); 2) член-кор. АН Болгарии, д.т.н., проф. **А.П. Саиев** (Софійський університет ім. св. Климента Охридського); 3) д.т.н., проф. **Н.Б. Велчев** (Пловдивський університет ім. Пасия Хилендарського)

Редактор Н.И. Перинская

**Нанoeлектроника:** монографія в двух книгах. Кн. 1. Введение в нанoeлектронные технологии / Г. М. Младенов, В. М. Спивак, Е. Г. Колева, А. В. Богдан.– Киев-София: Освіта України, 2010. – 334 с.

ISBN 966-8934-25-3 (кн.1)  
ISBN 966-8934-17-2

Цель монографии – введение читателей в проблематику и анализ современного состояния нанoeлектроники, в виде сравнительно краткого предварительного анализа способов получения и исследования современных и перспективных наноматериалов и технологии получения на их основе электронных нанoeлементов; общих принципов и свойств современной нанoeлектроники.

Монография состоит из двух книг. Первая книга посвящена введению в нанoeлектронные технологии. Рассмотрены свойства и методы анализа поверхностей и наноструктур, технологические методы получения тонких пленок методами ионной имплантации, ионного травления, ионной литографии; технологии получения материалов для нанoeлектроники на основе пористого кремния, углеродных наноструктурных материалов.

Во второй книге рассматриваются результаты некоторых исследований наноструктурных материалов и функциональных нанoeлектронных устройств.

Монография предназначена для широкого круга читателей – от специалистов до студентов вузов электронных направлений обучения.

ISBN 966-8934-25-3 (кн.1)  
ISBN 966-8934-17-2

УДК 621.3.049.77  
ББК 31.211  
М 68

© Г. М.Младенов, В. М. Спивак,  
Е. Г. Колева, А. В. Богдан, 2010

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Условные обозначения и сокращения</b> .....	7
<b>Предисловие</b> .....	10
<b>Часть 1. Общие сведения о современной микро– и наноэлектронике</b> .....	
<b>Раздел 1. Переход от микро – к наноэлектронике</b> .....	26
1.1. Проблемы дальнейшей микроминиатюризации.....	26
1.2. Принцип масштабирования при уменьшении размеров элементов интегральных схем.....	31
1.3. Проблемы кремниевой цифровой наноэлектроники, решаемые технологиями.....	33
1.4. Проблемы кремниевой наноэлектроники, решаемые конструкцией МДП транзисторов.....	37
1.5. Гетеротранзисторы.....	40
Список литературы.....	44
<b>Раздел 2. Наноэлектроника с использованием новых элементов</b> .....	45
2.1. Физические эффекты в наноструктурах .....	45
2.2. Баллистический транспорт электронов.....	46
2.3. Системы с квантованными энергетическими уровнями.....	50
2.4. Одноэлектронные транзисторы.....	55
2.5. Основные сведения о спинтронике (магнитоэлектронике).....	64
2.6. Применение новых наноэлектронных элементов в запоминающих и логических устройствах.....	71
2.7. Мемристор и мемристивные системы.....	83
2.8. Гибридные полупроводниковые схемы с наноприборами.....	88
2.9. Применение квантовых точек в клеточных автоматах.....	91
Список литературы.....	92

## **Часть 2. Основные методы анализа поверхностей и наноструктур**

<b>Раздел 3. Методы исследования и анализа наноструктур.....</b>	<b>94</b>
3.1. Классификация электронных и ионных методов для анализа материалов.....	94
3.2. Электронные и ионные аналитические методы исследования поверхностей.....	94
3.3. Глубинный анализ быстрыми ионами и электронами.....	97
3.4. Методы и устройства для визуализации и характеристики нанообъектов.....	116
3.5. Методы определения размеров наночастиц.....	128
Список литературы.....	140
<b>Часть 3. Технологические методы получения нанoeлектронных элементов</b>	<b>142</b>
<b>Раздел 4. Технология изготовления наноразмерных тонких пленок.....</b>	<b>143</b>
4.1. Общая характеристика методов нанесения тонких пленок термическим испарением в вакууме.....	143
4.2. Испарение материалов. Рост пленки при термическом вакуумном осаждении.....	143
4.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия.....	149
4.4. Нанесение атомных слоев.....	164
4.5. Метод Ленгмюра – Блоджетт.....	172
4.6. Физические процессы при ионном распылении.....	177
4.7. Триодные ионно-плазменные системы распыления на постоянном токе.....	177
4.8. Магнетронные системы для нанесения тонких пленок.....	181
4.9. Нанесение тонких пленок высокочастотным распылением.....	183
Список литературы.....	186
<b>Раздел 5. Ионное и ионно-плазменное травление изображений в тонких пленках.....</b>	<b>188</b>
5.1. Реактивное ионное травление и реактивное плазменное травление.....	190
5.2. Установки для ионного травления.....	190
5.3. Особенности переноса изображения микроструктуры при ионном травлении.....	196

Список литературы.....	199
<b>Раздел 6. Ионная имплантация быстрых ионов.....</b>	<b>201</b>
6.1. Основные физические процессы проникновения ускоренных ионов.....	202
6.2. Каналирование, радиационные дефекты и их отжиг.....	202
6.3. Оценка поверхностного сопротивления имплантированных слоев.....	210
6.4. Оборудование для ионной имплантации.....	213
6.5. Применения ионной имплантации.....	216
Список литературы.....	222
<b>Раздел 7. Физические основы электронной литографии.....</b>	<b>227</b>
7.1. Краткие сведения о проникновении и рассеянии быстрых электронов в тонких пленках и твердых образцах.....	228
7.2. Экспериментальные данные пробега электронов, проникающих в твердые образцы.....	229
7.3. Распределение поглощенной энергии в образце при его облучении электронами.....	238
Список литературы.....	241
<b>Раздел 8. Оборудование и технология электронной и ионной литографии.....</b>	<b>244</b>
8.1. Микролитографское оборудование для электронной и ионной литографии.....	245
8.2. Резисты для нанолитографии.....	264
8.3. Экспонирование резистов в электронной и ионной литографии.....	289
8.4. Компьютерное моделирование процессов в литографии.....	295
8.5. Применение регрессионного анализа для повышения качества литографического процесса.....	301
Список литературы.....	306
<b>Раздел 9. Литография с помощью механического зонда.....</b>	<b>309</b>
9.1. STM-литография с использованием резиста.....	309
9.2. Литография путем локального анодного окисления.....	313

металлической поверхности.....	316
9.3. Микроконтактная литография в полимерных слоях механическим зондом в режиме атомного силового микроскопа.....	317
9.4. Неконтактная электрическая литография зондом атомного силового микроскопа.....	319
9.5. Осаждение материалов на базе туннельного сканирующего микроскопа.....	322
9.6. Гибридная литография с использованием атомного силового и сканирующего туннельного микроскопа.....	323
Список литературы.....	326

## Условные обозначения и сокращения

AES – электронная Оже-спектроскопия;  
АСМ – атомный силовой микроскоп;  
АФМ литография – вариант электрохимического использования сканирующего туннельного микроскопа, который получил название «глубокая ручка», англ.: «deer pen»;  
БУТ/ЕА – бутанол/амилацетат;  
ГМС – гигантское магнитное сопротивление;  
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;  
ЕПБ – полибутадиен эпоксид;  
ЕМ – электронный микрозонд;  
ИПА – изопропиловый алкоголь-проявитель;  
ИС – интегральные схемы;  
КЕ – кинетическая энергия;  
KPR, KTFR – позитивные многокомпонентные фоторезисты фирмы «Кодак»;  
ЛШШ – универсальная теория распыления (сокращение по имени авторов);  
М – мемристор, сокращение от англ.: memory и resistor;  
МДП – металл-диэлектрик-полупроводник;  
МИБК – метилизобутил кетоном – проявитель при экспонировании для позитивного резиста;  
МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия;  
МО – сокращение формулы – MgO;  
МСМ – магнитно-силовой микроскоп;  
ПС – полисилоксан;  
ПАВ – монослой поверхностно активного вещества;  
ПГМА – полиглицидилметакрилат;  
ПММА – полиметилметакрилат (положительный электронный резист);  
РФЭС или (XPS/ESCA) – рентгеновская электронная спектроскопия;  
РФЭС, XPS или ESCA – фотоэлектронная спектроскопия;  
РЭМ – растровый электронный микроскоп;  
СТМ – сканирующий туннельный микроскоп;  
СКАЛПЕЛ или SCALPEL – проекционная литографская система, от англ.: Scattering with Angular Limitation Projection Electron-Beam Lithography;  
ТЕМ/СТЕМ – трансмиссионная (сканирующая) электронная микроскопия;  
ТМА – триметилалюминий – Al (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  
ТРИМ – программа упрощенного расчета углов рассеяния;  
  
AIS – ионная Оже-спектроскопия;



ALD – нанесение атомных слоев, англ.: atomic layer deposition;  
CVD – химическое парное отложение пленок, англ.: chemical vacuum deposition;  
CAR – химически усиленный резист;  
CIMS – эффект тока, индуцированного магнитным переключением;  
CMOL – гибридные полупроводниковые схемы с наноприборами;  
DBQS – двухбарьерные квантовые структуры;  
DHEE – дифракция высокоэнергетических электронов;  
DRAM – динамическая память с произвольным доступом;  
finFET – поплачковый транзистор (от английского названия);  
HEMT – транзистор с высоко подвижностью электронов;  
HSQ – гидроден силсескюиоксан, англ.: hydrogen silsesquioxane (негативный резист имеет стехиометрическую формулу  $(\text{HSiO}_3)_2\text{n}$ );  
IDQD – изолированная двойная квантовая точка;  
IMS или GmbH – ионные микропроизводственные системы;  
LAO – сокращение формулы  $\text{LaAlO}_3$ ;  
LDD26W – тип традиционного проявителя;  
LEISS – низкоэнергетическое рассеивание ионов;  
LEED – дифракция низкоэнергетических электронов;  
MEMS – микрооптические приборы и микроэлектромеханические системы;  
MIBL – масочные системы для ионной литографии;  
MRAM – магнитные запоминающие устройства с произвольным выбором записанных данных;  
MTJ – мультитуннельный переход;  
NRA – анализ с использованием ядерных реакций;  
OPD-262 – тип проявителя;  
PIXE – ионно-индуцированное рентгеновское излучение;  
PS-b-PnPMA – полистирен-блок-поли- n-пентил-метакрилат;  
PVD – физическое парное отложение пленок в вакууме, англ.: physical vapor deposition;  
QCA – квантовые клеточные автоматы, англ.: quantum cellular automate;  
RBS – резерфордское обратное рассеяние ионов;  
RHEED – метод дифракции отраженных быстрых электронов;  
RHET – транзистор на «горячих» электронах с резонансным туннелированием;  
SAL605 (CAMP ARCH) – типы резистов;  
SEDF – функция распределения поглощенной энергии в резисте, англ.: spot energy deposition function;  
SIMS – вторичная ионная масс-спектрометрия (ионный зонд);  
SOI UTBFET – транзистор типа «кремний на изоляторе со сверхтонким телом»;  
STM или AFM – сканирующий туннельный микроскоп;

STO – сокращение формулы  $\text{SrTiO}_3$ ;

TMAN – тетраметил амониум гидроксида, англ.: tetra methyl ammonium hydroxide;

TREM, PRO-BEAM, SELID, PIBER, SASAMAL – компьютерные программы для симуляции распределения энергии в латентном образце;

XPS или ESCA – фотоэлектронная спектроскопия, от англ. названия – электронная спектроскопия для химического анализа (Electron spectroscopy for chemical analysis);

YBCO – сокращение формулы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

## Предисловие

### *Нанотехнологическая революция.*

Нанотехнологии привлекают внимание инженеров, химиков, физиков, экономистов и специалистов других областей в связи с большими перспективами их ожидаемого развития, а также объемами ресурсов, выделяемых для их развития ведущими индустриальными странами. Вместе с тем наряду с уверенностью, что нанотехнологии являются одним из ключевых направлений технического прогресса, следует обратить внимание и на неуверенность, порождаемую предположением, что желаемое принимается за действительность и что некоторые мифы воспринимаются как реалистические прогнозы.

Независимо от этой дискуссии общество должно быть информировано должным образом о начавшейся в последнем десятилетии прошлого века нанотехнологической революции. Ведущие развитые страны уже сконцентрировали ресурсы и усилия на этом направлении и создали организацию для своего участия в грядущих переменах. И государства, которые до сих пор подразделялись на богатые и бедные, на развивающиеся и развитые, уже начинают различаться также по степени использования нанотехнологий, поскольку первые нанотехнологические продукты находят рынок объемом в миллиарды долларов США, а прогноз на следующие годы значительно оптимистичнее. При этом сегменты на этом рынке займут только те, кто вкладывает сегодня инвестиции в соответствующие научные исследования.

Следует отметить также, что наряду с ускоренным развитием индустрии и перераспределением рыночных сегментов, а также с повышением качества жизни людей, развитие нанотехнологии создает множество регуляторных законодательных и этических проблем, которые должны решаться информированными общественными деятелями и политиками.

*Наноэлектроника* – ведущее направление развития нанотехнологий. Успехи микроэлектроники и расширение применяемых в ней технологий являются основой для создания современных нанотехнологий. Информационные технологии и наноэлектронные системы продолжают завораживать человечество как развитием коммуникаций, систем обработки и хранения информации, управления производственными процессами, так и разнообразием современных транспортных, медицинских и бытовых устройств и систем.

Энергетические и экологические проблемы, всемирное потепление и угрожающий планете дефицит воды, развитие возобновляемых источников энергии и создание новых, повышение эффективности использования энергии, развитие и широкое применение биотехнологий и получение питьевой воды из морской становятся жизненными проблемами человечества.

В связи с этим возрастает значение производства соответствующих высокоэффективных катализаторов, газовых адсорберов и сепараторов, молекулярных сеток, электродов и мембран из новых материалов для новых и возобновляемых источников энергии и преобразователей, работающих на вновь открытых или на усовершенствованных принципах, а также контроль и управление с помощью нанoeлектронных устройств или насыщенных нанoeлектронными элементами датчиков и механизмов.

Повышение степени интеграции и быстродействия, снижение цены и уменьшение размеров энергопотребления – это устойчивые тенденции в развитии нанoeлектронных приборов и систем. Однако достижение элементами нанoeлектронных приборов размеров, сравнимых с молекулярными, сдерживается рядом физических и технологических ограничений.

Поэтому пришлось поменять основную концепцию – вместо переноса зарядов электронов и дырок, обладающих свойствами классических частиц, начинают использовать изменения состояний и закономерностей, обусловленных волновой природой электронов (спиновое состояние электронов, туннелирование, взаимодействие волновых функций и пр.).

Это существенно расширило цели научных исследований и спектр применяемых материалов. Уже появилось огромное количество научных результатов, анализов и прогнозов, что затрудняет ориентацию читателя и понимание настоящей ситуации и перспектив. С одной стороны, нанотехнологии являются триумфом междисциплинарных исследований и их промышленного применения, но в то же время ширмой для желающих скрыть отсутствие мотивов или возможностей преодоления своих недостатков в образовании и недостаточной гибкости путем декларирования своей активности, провозглашения полученных результатов и успехов нанотехнологичными, а следовательно, имеющими ключевое значение для общественного развития.

Поэтому, когда говорят, что нужны значительные ресурсы для развития нанотехнологий, следует не забывать, что нужны также очень продуманная организация обучения кадров, организация научных исследований и внедрения результатов в производство.

### ***Что следует понимать под термином «нанотехнология».***

Существуют очень различающиеся и неоднозначные определения нанотехнологий. Как известно, самые общие и самые элементарные понятия представить дефинициями труднее. Поэтому точного, общепринятого и охватывающего все аспекты нанотехнологии пока нет.

Некоторые авторы говорят, что нанотехнология является новой философией и новым подходом к естественным наукам, инженерной деятельности и организации производства. Различают нанонауки и нанопроизводства. Возможен и более элементарный, например, лингвистический подход к определению предмета нанотехнологии.

Термин «технология» с древнегреческого переводится как «наука о мастерстве», а частица «нано» обозначает что-то очень малое – «карлик», например, и уже традиционно этот термин используется в научной терминологии для обозначения одной миллиардной части от соответствующей измерительной единицы (например нанометр, наносекунда, нанофарад и пр.).

Поэтому определим *нанотехнологии как методы получения функциональных элементов и систем, собранных из них, как и наноматериалов, с размерами отдельных структурных компонентов, сравнимых с молекулярными размерами, т. е. от частей нанометра до десятков или в некоторых случаях до одной-двух сотен нанометров.*

Для сравнения можно указать, что 100 нм сравнимы с 1/800 части человеческого волоса или 1/70 части диаметра красного кровяного тельца (клетки). Спираль дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) имеет диаметр около 2 нм. Атомы вещества имеют размер, являющийся частью нм. Например, атом золота равен 1/3 нм, а водородный атом – 1/10 нм.

Нанонаука и нанотехнология занимаются с учетом процессов, протекающих в этих мельчайших наноприборах, визуализацией и измерениями, компьютерным моделированием процессов, контролем и управлением отдельными атомами или молекулами, а также применением в производстве наноразмерных компонентов и систем.

Существуют два основных направления создания наноконструкций и структур:

а) снизу вверх (т. е. манипуляция отдельными атомами или использование их естественного стремления группироваться в кластерах, что важнее при создании наноматериалов);

б) сверху вниз (в основном это применение и совершенствование методов, разработанных в производстве субмикронных электронных элементов и систем). Следует отметить, что часто только комбинация этих методов приводит к успеху.

Действительно, структура вещества, содержащегося в пустых пространствах между атомами и молекулами (а также между ядром и электронами, когда наука дошла до этого уровня), занимала величайшие умы человечества со времен Демокрита и Аристотеля. В XVI веке Роберт Бойл, критикуя древние представления об устройстве мира, указал, что корпускулы, которые являются комбинацией меньших частиц материи, важны для свойства конкретного вещества.

На современном языке – это *кластеры*. Два века позднее, в 1857 г. Майкл Фарадей опубликовал работу, в которой предпринял попытку объяснить, каким образом добавление к стеклу серебряных или золотых, как и других металлических частиц, делают его цветным. Точное объяснение цвета в зависимости от величины добавки и вида металла дано Густавом Ми в 1908 г. Эта добавка при варке стекла, известная еще с IV века рим-

ским мастерам стекла, является, вероятно, самой первой осознанной нанотехнологией.

Следующая технология, получившая развитие в XVII-XVIII веках, в которой применялись наночастицы – это *фотография*. Фоточувствительные пленки, кроме желатина и прозрачного целлюлозного ацетата содержат наночастицы из серебряного халогенида (например AgBr). Свет декомпозирует серебряный халогенид, а полученная при этом наночастица из серебра является точкой изображения. Над этой проблемой работали британские и французские исследователи Дагер, Нипс и Талбот. Известный физик Дж. Максвелл сделал первую цветную фотографию в 1861 г. Около 1863 г. Дж. Истман (известен как основатель фирмы «Кодак») наносит фоточувствительную пленку на бумагу, что обеспечило фотографии широкое распространение в будущем.

Двадцатый век обогатил человечество новыми методами визуализации и исследования микрообъектов. Микроэлектронное производство коренным образом преобразило коммуникации, управляющие системы, цифровые информационные системы, научные исследования, промышленное производство, быт человека.

Вместе с тем применение тонких пленок в других областях, кроме электроники, получение и использование аморфного металла (металлического стекла), коллоидов и магнитной жидкости, пористого кремния и многих других веществ, как и некоторые научные достижения (термическая декомпозиция коллоидов, электронный парамагнитный резонанс, наличие магнитного числа металлических частиц, наряду с другими их структурными особенностями, измерения ионизационного потенциала кластеров, являющегося функцией их размеров, сами модели кластеров) стали предвестниками развития наноразмерной области, в которой материалы обладают новыми свойствами, а приборы могут лучше выполнять традиционные функции и принимать на себя выполнение новых.

Когда речь идет об этой революционной для прогресса науки и промышленности области, упоминается в качестве пионера Нобелевский лауреат, физик Ричард Фейнман, который в 1959 г. в одной из своих лекций сказал: «Там, внизу имеется много свободного пространства – и это приглашение в новый мир... Принципы физики позволяют строить структуры атом за атомом... Я хочу построить миллиарды нанофабрик, похожих друг на друга, которые работают одновременно... Речь идет не о преодолении теоретического предела, а только о практической трудности, поскольку мы очень большие». В этом своем выступлении Фейнман, получивший через 6 лет после этого Нобелевскую премию за достижения в квантовой механике, предсказал также развитие электронной литографии, упомянув, что «электронный пучок будет травить тоненькую линию».

Другой автор, который лоббировал развитие нанотехнологии – это Эрик Дрекслер. Вот как он представил себе создание манипулятора для

построения наноструктур. Один манипулятор с конвенционными размерами создает инструмент с размерами на порядок меньше. В свою очередь последний позволяет создать манипулятор, размеры которого еще на порядок меньше. Таким образом, повторяя этот процесс производства многократно, мы получим инструмент, который необходим для производства наноприборов и материалов.

Еще один исследователь, работающий в эти годы в компании IBM, Ралф Ландлауер, пишет о наноэлектронике и прогнозирует возрастание роли квантовых эффектов в ней. Он впервые записывает уравнение, показывающее, что проводимость очень узких полосок (сегодня, например, квантовых проводов) отдельных атомов и молекул – квантованная.

Восьмидесятые годы 20-го века – это годы открытий и движения вперед, на основе которых начинается развитие нанотехнологий. В 1985 г. Р. Карл и Х. Крото синтезируют похожую на наномячик структуру из углеродных атомов, получившую название фуллерен, за что удостоиваются в 1996 г. Нобелевской премии.

В 80-е годы Б. Г. Биннингом и Х. Рохером, работающими в исследовательской лаборатории IBM в Цюрихе, создан сканирующий туннельный микроскоп (STM, AFM).

В 1987 г. голландские и британские физики наблюдают ступеньки на ампервольтовой характеристике точечного контакта, что явилось экспериментальным подтверждением квантованной проводимости.

В это же время Т. А. Фултон и Г. Дж. Долан, работающие в лаборатории Bell в США, конструируют одноэлектронный транзистор и наблюдают кулоновское блокирование. При опытах с «сэндвичами» из наноразмерных по толщине магнитных и немагнитных пленок в 1984–1987 гг. одновременно, но независимо друг от друга группы А. Ферта и П. Грюнберга (соответственно во Франции и в Германии) открывают эффект, названный эффектом гигантского магнитосопротивления, за что получают Нобелевскую премию в 2007 г.

В 1991 г. Сумио Иджима привлек мировой интерес к полученным им углеродным нанотрубкам, хотя оказалось, что эти трубки представлялись и ранее другими авторами под другими названиями. В 80-90-е годы опубликованы основные результаты в области электронной и ионной литографии. Этими методами сегодня создают наноэлектронные структуры с критическим размером от нескольких нанометров. Оценена важная роль самоорганизации молекул на металлических поверхностях, и начинаются интенсивные исследования в этом научном направлении.

В 1996 г. несколько государственных агентств США во главе с Национальной научной фондом начинают исследование мировых тенденций в наноисследовании и наноприкладных работах для индустрии. Эта работа завершилась рекомендациями правительству США увеличить ресурсы, вкладываемые в развитие этой области и организовать нанотехно-

логические инициативы. Главные выводы этого исследования, радикально изменившие финансирование нанотехнологической области, можно сформулировать следующим образом.

**1.** Чтобы материалы получили новые свойства и нашли новые применения, необходимы соответствующие наноструктуры. Это связано с характеристической длиной, соответствующей каждому свойству материала. Например, электрическое сопротивление данного материала является результатом рассеяния потока электронов, находящихся в зоне проводимости, из-за ударов с вибрирующими атомами материала и его примесей. Эти акты рассеяния характеризуются длиной, получившей название среднего свободного пробега (или длины рассеяния). Когда длина прибора становится сравнимой с той или иной характеристической длиной (большинство из которых находятся в наноразмерной области), физические и химические характеристики явления изменяются.

Если один из размеров трехмерной наноструктуры попадает в область нанометров, то эту структуру (слой) называют квантовой ямой (quantum well), и электронная структура этого слоя в наноразмерном направлении становится дискретной. Если два размера структуры близки к нанометрам, то ее называют квантовым проводом (quantum wire). В случае, если все три размера структуры находятся в нанообласти, такую структуру именуют квантовой точкой (quantum dot). Изменение электронной структуры и плотности состояния упомянутых выше квантовых структур приводит к изменению электрических, оптических и вибрационных свойств материала.

Таким образом, движущей силой нанотехнологии является поиск наноматериалов со структурой и свойствами, отличающимися от аналогичных характеристик объемных материалов (что свойственно большому числу материалов), а также создание приборов из наноразмерных компонентов, в которых закономерности отличаются от действующих законов в макро-мире.

**2.** Необходимость официального признания широкого спектра научных областей, которые делают вклад в развитие нанотехнологий. Становится очевидным, что нанотехнологии следует развивать комплексными коллективами, с участием физиков, химиков, специалистов по экологии, электриков и машинных инженеров, биологов, информатиков и технологов разных промышленных областей. Интердисциплинарная природа области затрудняет исследования и замедляет применение, если коллектив состоит из специалистов одной области.

Как отметил еще Фейнман, биологические системы построены из наноразмерных компонентов со времени создания живой природы. Можно многое почерпнуть из природы. Например физик, работающий в области твердого тела, не знаком с различиями между протеином и аминокислотой. Как он сможет поучиться у множества биологических объектов, если это



является важным?

Успехи информационных технологий и микроэлектроники в начале 90-х годов: компьютеры, сеть Интернет и беспроводные коммуникации завладели умами человечества. Политики, которые ранжируют приоритеты и распределяют финансовые ресурсы государств, хорошо помнят пример с повторной распечаткой компьютерных файлов — она делается многократно, почти без усилий и новых ресурсов. Когда футурологи сказали, что нанопродукция будущего будет подобна персональным компьютерам, и что они, автоматически перенастраиваясь, по воле человека будут производить совершенно одинаковые продукты с высокими качествами, без потери ресурсов, быстро и с оптимальными параметрами, политики приняли решение о приоритетном развитии нанотехнологий (сначала в США Национальная нанотехнологическая инициатива, которая началась в 2000 г., и Стратегический план для развития нанотехнологий, провозглашенный в начале 2008 г.).

В России в 2006 г. принята Федеральная целевая программа, и в 2007 г. была создана государственная корпорация «Роснано», под которое были выделены миллиарды долларов. Вероятно, военный потенциал нанопродуктов также оказал влияние на это предпринятое решение.

Уже принято говорить о *нанотехнологической революции* как о следующей индустриальной революции, которая преобразит материальное производство. Нанотехнология началась как расширение применения микроэлектронных технологий в оптических дисках, при создании микрооптических и микромеханических систем, сенсоров и исполнительных электромеханических систем, химических и биологических реакторов, собранных на одном кремниевом чипе, как и некоторых новых материалов и лекарственных препаратов.

На базе микроэлектронных технологий возникли новые научно-технические области: микромеханика, микрооптика, микрофлюидная технология, микрохимические и микробиологические устройства и процессы. В мире нанотехнологий встретились объекты живой и неживой природы.

И сейчас нанотехнология воспринимается как направленная ко всем областям индустрии и общества, с миссией коренным образом изменить их облик. Нанотехнология обеспечивает получение не только лучших, но и более дешевых продуктов. Она имеет как мирное, так и военное применение. Создание новых видов оружия и средств слежения, вместе с производством несуществующих в природе материалов (например, нанопорошки) содержит в себе риск, несущий с собой этические проблемы.

Когда нанотехнологии реализуются достаточно полно? Одни авторы с более консервативными взглядами ожидают, что это произойдет через 20-30 лет. Оптимисты ожидают реализации множества нанопродуктов уже в следующем десятилетии. Готово ли человечество к такому быстрому прогрессу? Последствия отсутствия общепринятых норм, в том числе об-

щепринятой государственной регуляции, могут оказаться серьезными. Кто будет владеть нанотехнологией? Большие глобальные компании или государства? Не увеличат ли они пропасть между богатыми и бедными странами? Как будет осуществляться контроль за нановооружением и как избежать опасной гонки вооружений с их использованием? Ответы следуют обдумать внимательно, иначе возможны неприятные или очень опасные сценарии!

Сценарии политики для развития нанотехнологии составляются сегодня. Хотя не все привлекательные прогнозы исполнятся полностью, генеральная тенденция развитию нанотехнологии кажется неизбежной [2, 3] !

О трудностях, ожидающих всех нас на этом пути, говорят усилия, затраченные на достижение современного уровня нанолитографии, оптики, наноэлектроники, трехразмерного быстрого получения прототипов из порошков электронным или лазерным пучком, микроструктурирование с помощью внешних неконвенционных источников энергии. Технологические сооружения и научные исследования в этих областях требуют огромных ресурсов.

Интернациональные компании, например работающие в области высоких технологий и прежде всего в субмикронной микроэлектронике, имеют бюджеты больше, чем бюджеты многих государств, как раз из-за высокой цены оборудования и сооружений. Или другой пример (рис. 1). Исследователи из IBM [4] решают с помощью 35 ксеноновых атомов начертить логотип компании путем манипулирования ими острием, находящимся на конце кантилевера атомно-силового микроскопа.

Но для этого приходится:

а) понизить температуру образца до криогенной, чтобы снизить подвижность и диффузию атомов и таким образом сохранить построенную наноструктуру;

б) процесс должен выполняться в сверхвысоковакуумной камере ( $10^{-11}$  Torr), чтобы иметь атомно-чистую поверхность и избежать конденсации паров из окружающей образец среды.

Следовательно, будущая универсальная нанофабрика не будет содержать только миниатюрный манипулятор, который будет смещать атомы, а очевидно, и не будет настолько портативной, как описывал ее Дрекслер, и не будет на столе дома, как персональный компьютер.

Очевидно, не существует общего сценария для будущего развития нанотехнологии в разных областях. Проблемы будут идентифицироваться и решаться индивидуально для каждой области или для каждого направления применения. Быстрее будут развиваться наноэлектроника и связанные с информационными технологиями приборы, технологии — сберегающие и эффективно преобразующие энергии, повышающие качество биотехнологий и экологичные технологии.

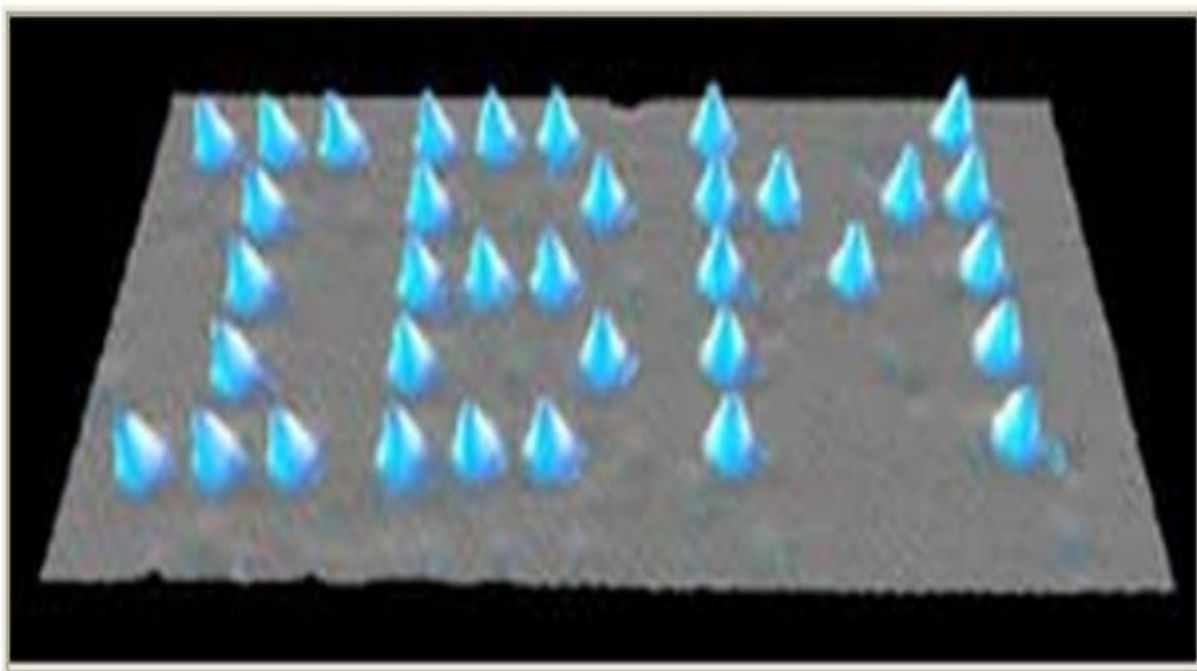


Рис. 1. Логотип фирмы IBM, выполненный ксеноновыми атомами в атомно-силовом микроскопе

***Новые свойства наноразмерных механических структур.***

Материалы с наноразмерами имеют отличающиеся свойства по сравнению с объемными материалами в результате размерных эффектов. Соотношение поверхность/объем также зависит от размеров. В кубике золота размером  $10 \times 10 \times 10$  нанометров содержится 60 000 атомов. Сравнив это число с количеством атомов в кубике размером  $1 \times 1 \times 1$  см - ( $10^{23}$ ), можем сделать вывод, что в маленьком кубике больше атомов (около 15 %) являются поверхностными (в то время, как в большом кубе их доля соответственно ниже –  $10^{-2}$  %). Поэтому свойства маленького кубика отличаются от свойств объемного материала. В результате различных сил, действующих на составляющие группы атомов, и из-за измененной электронной структуры, массовая плотность и большинство физических свойств тонких пленок отличаются от соответствующих свойств объемных материалов. Поэтому толщина тонких пленок измеряется часто в  $\text{мг}/\text{см}^2$ , а их цвет может быть (если они светопроницаемые) функцией толщины. Химические реакции между сильно дроблеными материалами отличны от происходящих в объемных материалах. Например, порошки железа или алюминия с микронными или наноразмерными частицами самовозгораются при хранении на воздухе. В качестве другого примера можно привести температуру плавления хорошо изученного материала, каким является золото. В наноразмерной области температура его плавления ниже, чем объемного материала (рис. 2) [1].

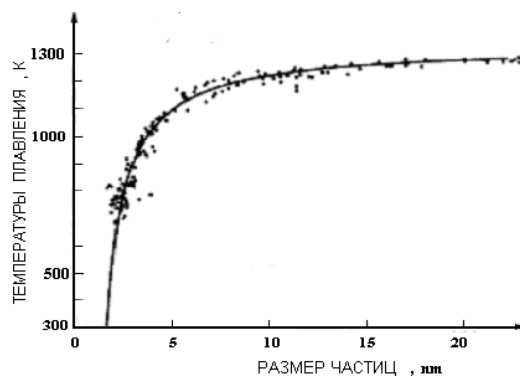


Рис. 2. Зависимость температуры плавления золота от размера его частиц

Закономерности изменения физических свойств и протекания химических реакций при облучении наноматериалов электромагнитным или ионизирующим излучением также отличаются по сравнению с конвенционными материалами. Структура наноструктурированных материалов, вид атомов в них и межуатомные взаимодействия играют более существенную роль при определении их свойств, в то время как в объемных материалах коллективные свойства и свойства межкуристаллических границ являются определяющими.

Напомним, что поверхностные и интерфейсные слои имеют элементный состав, атомную и электронную структуру или химический состав, которые существенно отличаются от этих параметров в объемном материале. Например толщина поверхностного слоя, в котором определяющими являются электронные свойства, составляет порядка от 0,1 нм для металлов до нескольких сотен нанометров (т. е. приблизительно около 1 микрона) для полупроводников.

Аналогично размерные эффекты, о которых уже упоминалось, выражают зависимость физических характеристик материала от его размеров и формы, и определяются как соотношение размера и длины волны соответствующего воздействия, носителей или структурных единиц. Соответственно изменяются оптические, магнитные или тепловые свойства материалов.

Различают классические и квантовые размерные эффекты. К классическим размерным эффектам относятся те, при которых роль характерной длины выполняет классическая величина — длина свободного пробега носителей заряда, диффузная длина, экранирующий радиус Дебая, размер квазичастицы — фонон, магнитный домен и пр. Квантовые размерные эффекты связаны с квантированием квазиимпульса, со спиновым состоянием электронов, ядра и пр. В соответствии с изложенным, поверхностные слои и квантовые размерные эффекты в тонких пленках связаны с длиной волны электронов и наблюдаются в полупроводниках при больших толщинах,

чем в металлах.

Объекты живой природы также состоят из атомов. Молекулы протеина и липидов имеют размеры от нескольких нанометров, диаметр спиральной молекулы ДНК – от этого же порядка, в то время как его длина достигает 10 микрометров. Вирусы имеют размеры порядка от 100 нанометров. Можно отметить, что элементы современных интегральных схем и углеродные нанотрубки также меньше 100 нанометров. Это порождает надежду и мотивацию для успешного сочетания технологии получения и функционирования комбинации из органических и неорганических наноустройств и систем, а также для создания новых лекарственных препаратов и сенсоров.

В наноразмерной области существуют и свои закономерности, отсутствующие в макро-мире. Например, между двумя металлическими поверхностями, отстоящими на малом расстоянии, действует непознанная в макро-мире, в котором мы живем, *сила Казимира*. Открытая в 1948 г., первоначально эта сила казалась теоретическим парадоксом, но сейчас эта сила представляет интерес как для конструкторов микромашин и наномеханизмов, так и для теоретиков, занимающихся универсальными теориями для природы и структуры физического вакуума.

Микроустройство для оценки силы Казимира представлено на рис. 3., где 1 – линейный датчик для перемещения; 2 – пьезоэлектрический сенсор; 3 – две цилиндрические поверхности, сила притяжения между которыми измеряется, так как такие поверхности легче приблизить очень близко, по сравнению с плоскими поверхностями; 4 – пьезоэлектрическая трубка. Силу Казимира, определенную на единице поверхности, можно получить из формулы:

$$\frac{F_c}{A} = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240d^4}, \quad (1)$$

где  $c$  – скорость света;  $d$  – расстояние между гладкими металлическими пластинами.

Из-за сильной зависимости от расстояния эта сила растет с его уменьшением. При расстоянии  $d = 10$  нанометров сила на единице поверхности  $F_c/A = 1$  атмосфера.

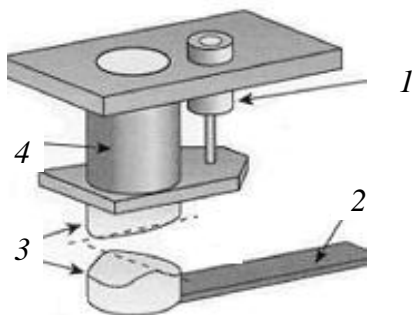


Рис. 3. Микроустройство для измерения силы Казимира

Хорошо освоенная для целей микроэлектроники технология литографии и глубокого травления микроструктур используется при получении микро-механических микрооптических и электромеханических устройств. В качестве примера микроустройства на рис. 4 показана Френелева зонная линза, микрогравированная на поперечном сечении оптического волокна.

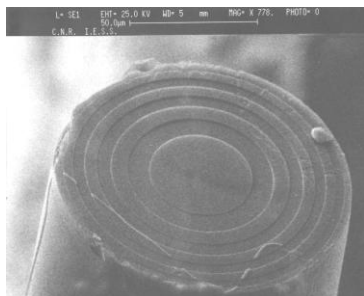


Рис. 4. Френелева зонная линза на сечении оптического волокна

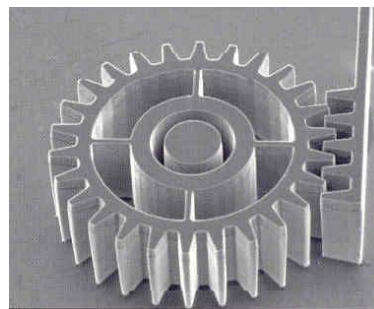


Рис. 5. Микромеханическое устройство

На рис. 5 приведено микрозубчатое колесо из кремния, изготовленное по микроэлектронной технологии. Оно предназначено для электромеханического исполнительного механизма. Микроэлектромеханические системы (МЭМС) являются огромным новым полем инженерной деятельности, где кремний оказывается подходящим конструктивным материалом. Механические характеристики кремния позволяют передавать усилия в микромеханизмах.

С использованием микроэлектронной технологии можно получать тонкие механические мембраны, трубки с малыми диаметрами (через которые проходящие флюиды имеют строго определенные скорости или температуры), а возможно, и дополнительное нанесение и микроструктурирование тонких проводящих или диэлектрических пленок и структуры типа «сэндвич» сверху. Это позволяет конструировать множество датчиков и исполнительных элементов с микро- и наноразмерами.

Биологическая активность, биокинетика, токсичность, транспортирование и накопление наночастиц в человеческом организме являются отдельной, но, к сожалению, плохо изученной областью, в которой скрыты как положительные, так и отрицательные эффекты.

Радиационная эффективность преобразования излучения в электрическую энергию наноструктурами, как правило, выше чем в конвенционных преобразователях, в основном в связи с отсутствием потерь тепла в промежуточных преобразованиях.

### ***Основные области применения нанотехнологий.***

Еще в первые годы нового столетия, на основе первых разработок 90-х годов прошлого века в наноразмерной области, таких как магнитные головки для чтения жестких дисков компьютерных памяти, работающих на основе эффекта гигантского магнитосопротивления, оптические диски, углеродные нанотрубки и фуллерены, полупроводниковые интегральные схемы на нанотранзисторах, коллоиды для медицины, нанопорошки, подложки для пленочных изделий, тонкие пленки и пр., а также благодаря организации исследований и инвестициям в них уже продаются более 150 нанотехнологических продуктов. Объем их рынка составляет десятки миллиардов долларов США.

В результате последние модели сотовых телефонов, i-rod плееров, космических навигационных систем становятся меньше и легче, автомобили и самолеты — соответственно надежнее, благодаря использованию сенсоров и нанопроцессоров. В качестве сравнения можно указать на объемы мирового рынка электронной индустрии, который в 2005 г. оценивался в 327 млрд дол. США, причем продукты нанотехнологии составляли на нем около 18 %. И это только начало. Прогноз развития нанотехнологии в следующем десятилетии представлен на рис. 6, а на рис. 7 приведены некоторые основные направления применения нанотехнологии. Прогнозы сделаны до начала экономического кризиса, который может отсрочить ожидания на 3–4 года, но прогнозируемое развитие не остановится.

Это полупроводниковая наноэлектроника, новые виды памяти — электронная и магнитная, сенсоры на углеродных нанотрубках, острия для атомно-силовых микроскопов, новые виды дисплеев (типа OLED — органичные светодиодные дисплеи, дисплеи с полевой эмиссией из квантовых точек, углеродными трубками и пр.), а также показанные на рис. 7 нанотехнологичные продукты (например, немнущиеся и непачкающиеся ткани, ячейки горения, термоэлектрические генераторы, фильтры для воды, источники света, способные заменить электрические лампы с накаливаемой проволокой, новые поколения высокоэффективных солнечных панелей, наночастицы-добавки в антикоррозионных покрытиях, твердотельные резервуары для водорода, лекарственные препараты с пониженной мобильностью, молекулярные фильтры, химические реакторы и анализаторы, размещающиеся на одном чипе, магнитные памяти с высокой плотностью, пластмассы со свойствами металлов или керамики и другие продукты, которые еще преобразят сегодняшние технологии, электронные и коммуникационные системы, бытовые приборы, здравоохранения и безопасность.

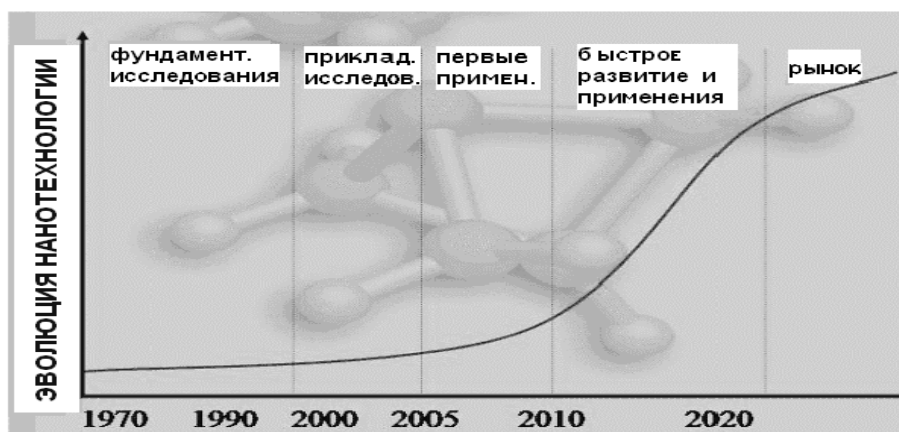


Рис. 6. Схематическое представление развития нанотехнологии



Рис. 7. Схема секторов применения нанотехнологий и некоторых нанопродуктов

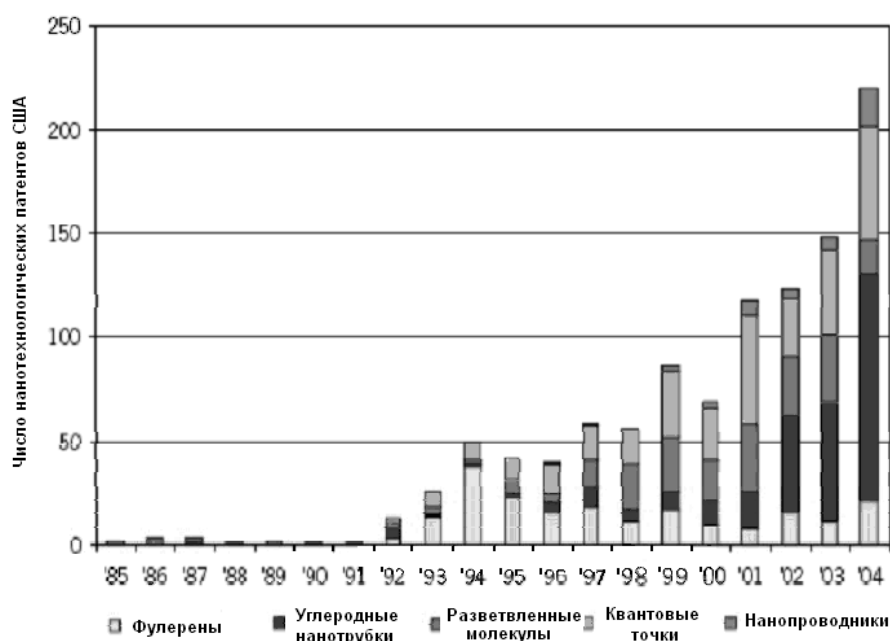


Рис. 8. Динамика защищенных патентами инноваций до 2005 г. в США в области нанотехнологий



Исследования по созданию перечисленных и многих других направлений применения уже выполнены или начаты (в качестве примера на рис. 8 представлена патентная активность в США по некоторым основным нанотехнологическим продуктам). Из этих данных можно оценить и интерес ученых к более важным областям нанотехнологии (нанoeлектроника в данное исследование не включена).

Нанотехнологическая революция невозможна без кооперирования всех стран в затратных и сложных мультидисциплинарных исследованиях должно стать приоритетным направлением в этой области науки и техники. Необходимость создания достаточного потенциала, оптимальной инфраструктуры и разнообразие экспертиз способствуют этому. Только мобилизацией всего наличного потенциала и разумным использованием ресурсов всех стран можно достичь нужной конкурентоспособности и соответственно – участия в международном разделении труда.

Особенностью нанотехнологии является то, что потребитель обычно не покупает непосредственно нанотехнологических продуктов (как до сих пор мы покупаем компьютеры или сотовые телефоны), а будет покупать улучшенные с их использованием продукты общего характера, причем новые качества этих изделий будут решающими. В связи с этим развитие нанотехнологии является одной из наиболее общих задач науки и техники для любой страны.

Материал монографии обобщает некоторые, наиболее значимые, результаты исследований ведущих фирм и институтов развитых стран мира и результаты исследований, проведенных в Институте электроники Академии наук Болгарии и Институте прикладной электроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт».

Авторы искренне благодарны рецензентам за ценные замечания и рекомендации относительно совершенствования отдельных разделов рукописи, какие авторы учли во время его доработки, что способствовало улучшению содержания рукописи.

Особую благодарность авторы выражают доценту кафедры микро- и нанoeлектроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт» Орлову А.Т. за ценные советы и замечания при обсуждения материала рукописи.

## Список литературы

1. Ph. Buffat, J. P. Borel. Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles, *Phys.Rev.*, A 13, 2287–2298, 1976.
2. Г. Младенов. Нанотехнологии. Техносфера, бр. 2(6), стр. 31–41, 2009.
3. Г. Младенов. Нанотехнологии. Техносфера, бр. 3(7), стр. 9–22, 2009.
4. D. M. Eigler, E. K. Schweizer. Positioning Single atoms with a Scanning Tunneling Microscope, *Nature*, v. 344, p. 524–526, 1990.
5. Г. Младенов. Нанотехнологии и наноэлектроника. — Бъдещето започва днес, *ЕЛЕКТРОНИКА'2008-Доклади*, стр. 9–14, Изд. СЕЕС, София, 2008.
6. А. Попов. Полупроводниковые материалы за наноэлектроника. — Университетско издателство, София, 2007.
7. Н. Велчев. Наноэлектроника. — Университетско издателство, София, 2008.
8. Младенов Г. М. Электронные и ионные технологии. — София, 2009.
9. Високов Г., Недков И. Сущность и приложение на наноматериалите и нанотехнологии. — Списание на БАН, кн. 6, стр. 22–34, 2008.

# ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОВРЕМЕННОЙ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

## *Раздел 1. ПЕРЕХОД ОТ МИКРО- К НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ*

### **1.1. Проблемы дальнейшей микроминиатюризации**

Стремление к меньшим размерам электронных элементов и схем было мотивировано повышением быстродействия и возрастанием объема памяти компьютеров, уменьшением энергопотребления, а также широким применением беспроводных коммуникаций в быту. Плотность элементов и функций в интегральных схемах продолжает расти, возрастают и частоты передачи и обработки данных, уменьшается необходимая энергия для их работы, вес и цена микроэлектронных систем и возрастает продуктивность производства при расширении областей их применения [1.1, 1.2].

Ежегодно на мировом рынке продаются 1019-1020 интегральных транзисторов. Интегральные схемы (ИС) содержат от 10-100 полупроводниковых активных элементов до сотен миллионов транзисторов, причем критический размер отдельного элемента в более плотно упакованных ИС достигает десятков нм, а расстояние между двумя соседними транзисторами составляет 100-500 нм. Скорость переключения в современных транзисторах достигает  $10^{12}$  раз в секунду. Можно подсчитать, что для того, чтобы человек вручную выполнил те же переключения, понадобилось бы 250 веков.

Успехи современной микроэлектроники обуславливаются прогрессом интегральной технологии и в большой степени успехами литографического процесса получения микроструктур. Кремниевые монокристаллические пластины современного микроэлектронного производства достигают диаметра 30 см и больше. Они содержат около 5000 чипов (т. е. ИС), каждый из которых может содержать миллионы транзисторов, и пластины обрабатываются одновременно.

При производстве такого огромного количества (до сотен миллиардов) транзисторов на одной пластине ставятся очень жесткие требования к допустимым дефектам в пластине, к литографическим маскам, к используемым материалам и к процессам контроля каждой ИС. Внешний вид и поперечный разрез современной ИС показаны на рис. 1.1 и 1.2. Наличие встроенной металлизации, изолированной барьерными слоями, и небольшая масса всех структурных элементов значительно повышают надежность ИС.

Один из основателей фирмы Интел (США) Гордон Мур еще в 1965 г. сформулировал эмпирическую закономерность (известную как Закон Мура), в соответствии с которой каждые 18 мес. число транзисторов в одном

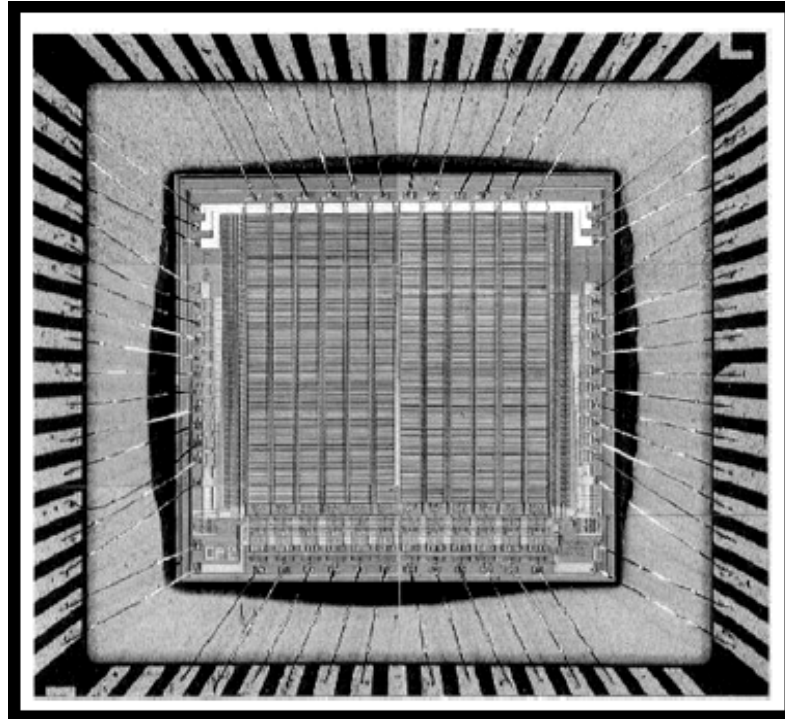


Рис. 1.1. Внешний вид современной ИС

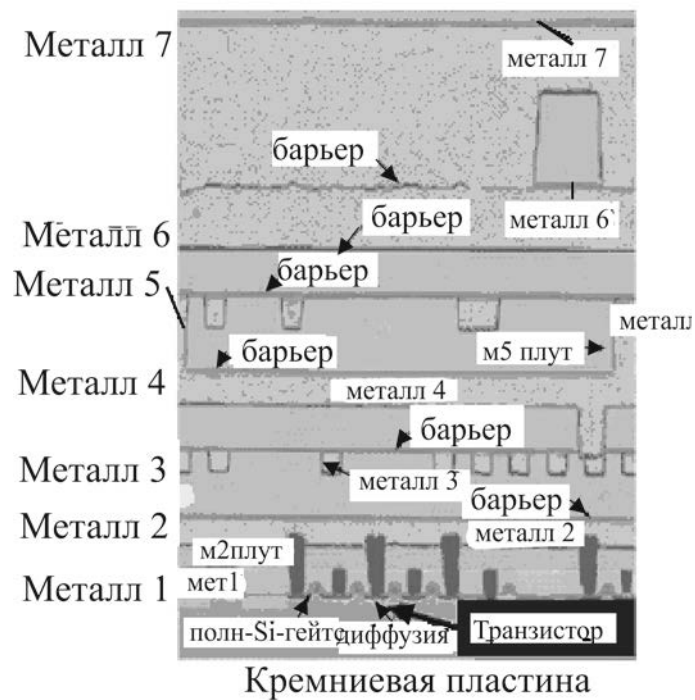


Рис. 1.2. Поперечный разрез ИС

чипе (часть кремниевой пластины, на котором размещена ИС) удваивается (рис. 1.3). Тем самым минимальный размер каждого транзистора уменьшается. И эта закономерность соблюдается, независимо от предположения,

что уменьшение размеров транзисторов приведет к насыщению, причем в последние годы даже наблюдается более быстрое нарастание степени интеграции (рис. 1.3 и 1.4).

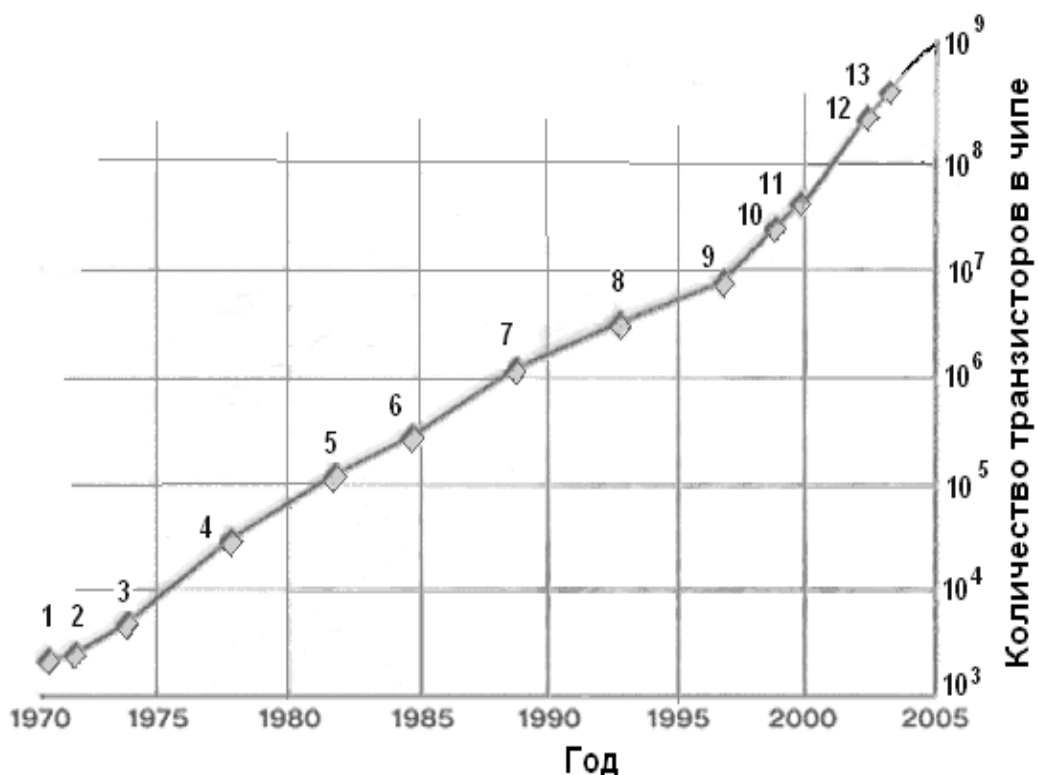


Рис. 1.3. Закон Мура (в качестве примера развития ИС выбраны микропроцессоры: 1 – 4004; 2 – 8008; 3 – 8080; 4 – 8086; 5 – 286; 6 – Intel386; 7 – Intel 486; 8 – Intel - Пентиум; 9 – Intel II; 10 – Intel III; 11 – Intel IV; 12 – Intel Итаниум; 13 – Intel Итаниум 2; следуют непоказанные на рисунке (после 2005 г. – Intel Целерон, Intel Атом, Intel Corei5, которые имеют плотность транзисторов еще выше (порядка  $10^9$ ) и критические размеры, менее 45 нм)

Возрастание количества продаж ИС позволило преодолеть значительное возрастание цен технологического оборудования последних поколений микросхем. Одна современная технологическая линия для производства микропроцессоров или памяти с минимальным (критическим) размером элементов структур порядка 50–100 нм стоит 33 млрд дол. США. Это превышает бюджет многих государств и является серьезной инвестицией даже для глобализированных компаний-производителей ИС, причем независимо от жесткой конкуренции между ними они вынуждены объединять ресурсы. И каждый новый четырехлетний цикл создания новой генерации ИС обеспечивает прибыль только победителям в технологической гонке в течение одного года, после чего производство компенсирует только производственные затраты и работы по созданию новой генерации схем.

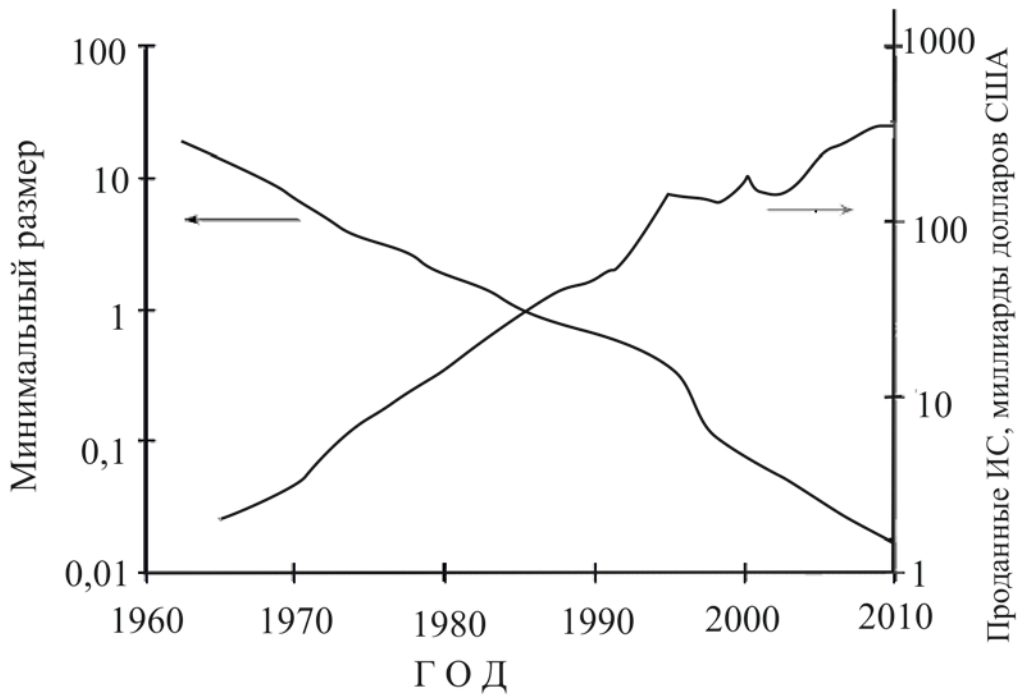


Рис. 1.4. Уменьшение минимального размера элементов ИС и развитие мирового рынка интегральных схем

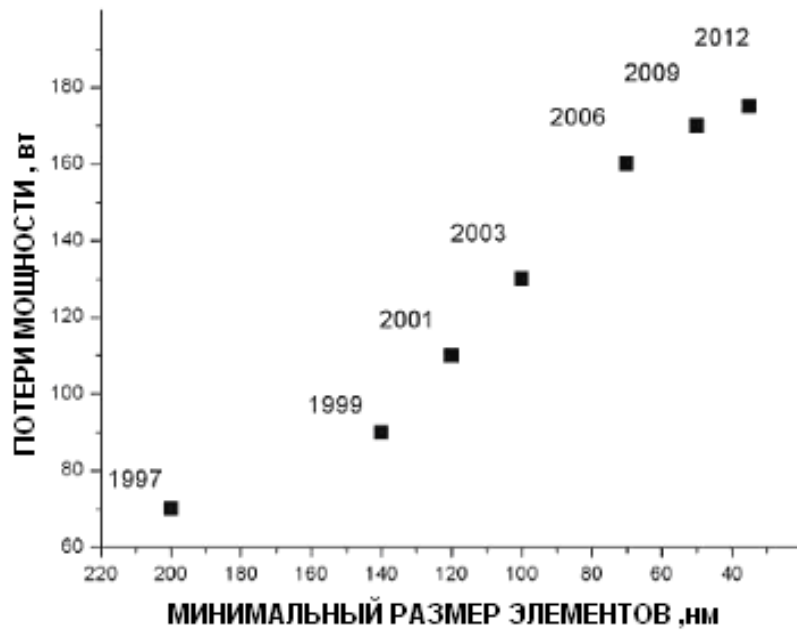


Рис. 1.5. Зависимость рассеянной мощности от минимального размера структур и от года производства

Однако уменьшение размеров элементов ИС сопровождается возрастанием проблем технологического, схемотехнического и архитектурного характера. Мощность, рассеиваемая в ИС, показана на рис. 1.5. Несмотря на уменьшение рассеиваемой мощности одного транзистора из-за возрастания плотности транзисторов растет и плотность рассеиваемой мощности.

Рассеивание мощности (рис 1.5) приходится на одну ИС, с площадью 1-2 см<sup>2</sup>. В современных ИС от кремниевой пластины необходимо отводить около 100 Вт/см<sup>2</sup>. Ожидаемая предельная мощность, которую можно отвести, составляет порядка 200 Вт/см<sup>2</sup>. Следовательно, приближается к плотности мощности нагревательных приборов, а температуру ИС нельзя повышать.

С уменьшением размеров ИС, растут и потери в виде токов утечек через оксид затвора (МОП приборы являются более распространенными) и от транзистора к кремниевой пластине, причем они становятся сравнимыми с активной рассеиваемой мощностью (рис. 1.6).

В современных ИС остающееся число носителей тока (электроны, дырки) в управляемой области канала парадоксально мало. В современных МОП элементах памяти, по мнению специалистов фирмы Моторола, плотности носителей тока достигли предела (рис. 1.7).

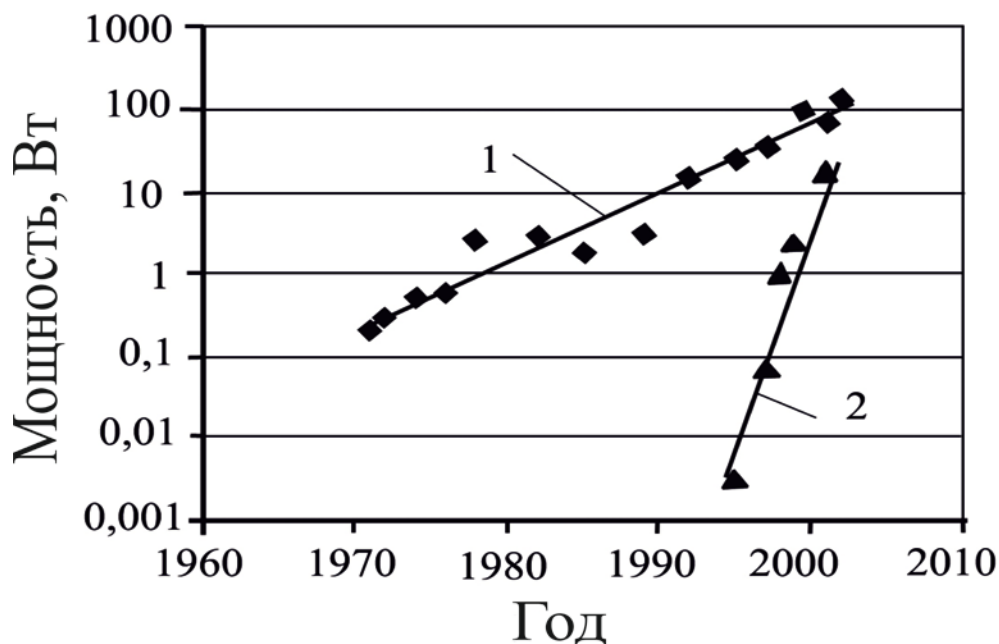


Рис. 1.6. Сравнение активной мощности (кривая 1) и рассеиваемой мощности от утечек (кривая 2)

Ситуацию можно немного «улучшить» путем увеличения числа примесей и управления их распределением в области канала. Но эти меры, наряду с преодолением проблем значительного уменьшения толщины оксида затвора, выбора материала электрода затвора (с подходящей контактной разностью потенциалов), использования непланарной конфигурации прибора и напряженного полупроводника в области канала (применение твердого раствора кремния и германия или планарной структуры из этих материалов), о которых пойдет речь дальше, предпринимаются, чтобы «продлить жизнь» хорошо освоенной и оснащенной совершенным и доро-

гим оборудованием инфраструктуры технологии кремниевых ИС, но прихода новой элементной базы не избежать.

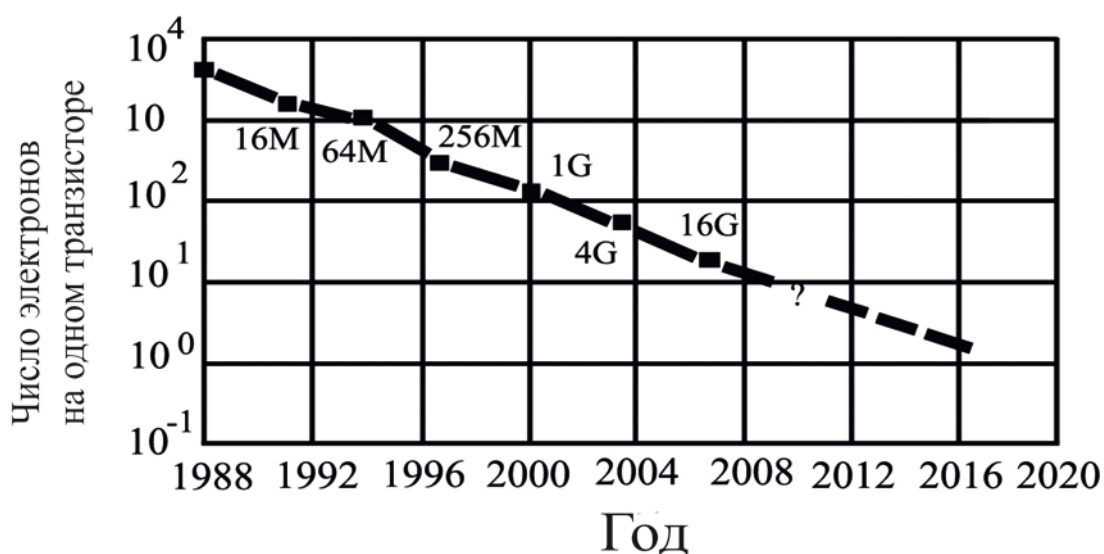


Рис. 1.7. Уменьшения числа носителей на одном транзисторе

## 1.2. Принцип масштабирования при уменьшении размеров элементов интегральных схем

Современные микропроцессоры содержат много миллионов транзисторов на одном чипе. Это означает, что транзисторы имеют размеры порядка 100 нм. Если для сравнения представим себе один чип как большой город (например Харьков), то транзистор будет иметь размеры письменного стола, а отдельные его составные части (транзистор самый маленький элемент) будут иметь размер 10-20 см (книга), причем число транзисторов в микропроцессоре в десять раз превышает число жителей этого города. Или другое сравнение – расстояния в современных ИС между соседними транзисторами в сотни раз меньше толщины человеческого волоса.

С повышением степени интеграции улучшаются некоторые параметры транзисторов и ИС (электрические и экономические), но при этом использование таких миниатюрных транзисторов порождает и проблемы, затрудняется работа металлических промежуточных соединений. Субмикронные размеры соединительных проводов ограничивают перенос электронов из-за возрастания плотности тока и их перегрев от Джоулева тепла, возможен электромиграционный перенос материала электрода, связанный с электрохимическим потенциалом и температурами в контактных областях, появляются и квантовые размерные эффекты.



Масштабирование [1.3-1.6] (англ. scaling) параметров ИС при уменьшении геометрических размеров электронного прибора в  $K$  раз сводится к определению масштабных множителей  $F(K)$ , с помощью которых параметры элемента в уменьшенном приборе или соединительной линии между приборами получают от параметров исходного прибора или соединительной линии.

При уменьшении длины канала полевого транзистора, например в  $K$  раз, ширина канала также уменьшается в  $K$  раз, площадь затвора транзистора – в  $K^2$  раз, а степень интеграции возрастает в  $K^2$  раз. Другие геометрические размеры также уменьшаются. Толщина окисла под затвором также в  $K$  раз меньше. Для сохранения надежности (уменьшения вероятности электрического пробоя через диэлектрик затвора) концентрация примесей в подложке уменьшается в  $K$  раз. Напряжение и ток в канале уменьшаются также в  $K$  раз. Электрическое поле и глубина канала обычно остаются неизменными. Рассеиваемая энергия при работе транзистора уменьшается в  $K^2$  раз, плотность рассеиваемой мощности одного прибора не изменяется. Паразитные емкости уменьшаются. Это приводит к сокращению времени задержки импульса, а скорость обработки информации возрастает.

Для межсоединений ситуация с уменьшением размеров становится более неблагоприятной. Сопротивление линии и падение напряжения возрастают в  $K$  раз, плотность тока и контактное сопротивление – в  $K^2$  раз. При большой плотности тока промежуточных соединений из-за электромиграции в области как контакта, так и на границах между микрокристаллическими зернами, дислокациями, неоднородностями структуры или геометрическими размерами возникают неблагоприятные изменения геометрии данного провода, например уменьшение ширины в узких местах и увеличение в широких. При плотности тока порядка  $10^5$  А/см<sup>2</sup> и температуре 210 оС токоведущие дорожки в ИС могут выйти из строя. В результате электромиграции длительность использования металлических промежуточных соединений сокращается в  $K^4$  раз, причем определяющими являются поперечное сечение и плотность тока. Важное значение имеет также энергия активации используемого металла.

С возрастанием частоты сигналов, передаваемых по межсоединениям, они начинают работать как линии с распределенными параметрами и могут характеризоваться значительными потерями на соответствующей частоте. При частоте 1011 герц время задержки сигнала при его прохождении между активными элементами схемы становится сравнимым со временем переключения транзисторов.

С уменьшением размеров проявляются квантовые размерные эффекты. Электронный газ в наноразмерном проводе имеет только одну степень свободы. Принято считать, что электроны движутся в них по баллистической траектории. Это является квазиклассической аппроксимацией движения носителя тока без рассеяния. Длина такого соединения должна быть

меньше длины когерентности свободных электронов; качество поверхности квантовых проводов имеет важное значение для переноса токовых носителей, как и плавность перехода от макроэлектрода к квантовому проводу. В квантовых проводах не действует Закон Ома. Тем самым квантовые проводники являются двухполюсниками, выполняющими роль нелинейных элементов и имеющими возможность выполнять определенные функции. Только из системы металлических квантовых проводов и квазиодномерных контактов можно строить наноэлектронные схемы.

С уменьшением размеров транзисторов и увеличением их быстродействия на динамические характеристики схемы (т. е. ее общее быстродействие) начинает влиять задержки связанные с паразитными RC параметрами соединительных проводников ИС. С возрастанием степени интеграции растет и число соединительных линий в соответствующей иерархии, растет, хотя и медленнее, количество уровней межсоединений. Масштабирование структуры металлизации при одновременном уменьшении ширины и длины соединительных линий, при сохранении их толщины сохраняет и их сопротивление. Таким образом можно, при сохранении величины паразитных емкостей, сохранить и время задержки сигнала в масштабированной ИС. Возрастание числа соединительных уровней, обусловленных ростом степени интеграции, подчиняется в разной степени правилам масштабирования (различные масштабные коэффициенты). Уменьшение диэлектрической постоянной использованного межпроводникового изоляционного слоя и уменьшение сопротивления металла этих соединений является объективной необходимостью и соответственно тенденцией. В современных ИС проводящий слой изготавливают из меди (причем соотношение толщины и ширины соединительного провода достигает 1 : 6), а в качестве диэлектрика между уровнями промежуточных соединений используют фторосиликатное стекло (fluorinated SiO<sub>2</sub>). Диэлектрическая постоянная используемого изоляционного материала междууровневой изоляции должна быть в диапазоне  $2,8 \div 3,5$ .

### **1.3. Проблемы кремниевой цифровой наноэлектроники, решаемые технологиями**

Как уже отмечалось, с уменьшением размеров кремниевых полевых МДП транзисторов, особенно в случае достижения современного минимального размера длины канала от 45 нм, возникает множество проблем. Через тонкий слой диоксида кремния под затвором наблюдается квантовомеханический туннельный ток. Приходится осуществлять точный контроль количества и распределения примесных атомов в области канала, а также в областях истока и стока, чтобы достичь необходимых высоких величин соотношения токов включенного и выключенного состояния транзистора и крутизны возрастания рабочего тока через канал.

Анализ возможностей преодоления этих ограничений [1.3-1.6] показывает, что они сводятся к применению новых материалов или к изменению конструкции прибора. Создание наноразмерных ИС является результатом глубокого знания физики работы приборов и материалов, наличия соответствующего оборудования, накопленного опыта разработчиков и производителей.

Для цифровых ИС [1.7] в случае запертого транзистора важной характеристикой является соотношение  $(C_3U)/I_3$ , где  $C_3$  – емкость затвора;  $U$  – напряжение на затворе;  $I_3$  – ток утечки через подзатворный диэлектрик. Для включенного МДП транзистора величина рабочего тока через канал – наиболее существенный параметр. С повышением степени интеграции канал транзистора становится короче, подзатворный оксид – тоньше, а быстродействие схемы возрастает. К сожалению, растет и ток, проходящий через подзатворный окисел. В 90-е годы прошлого столетия допустимым считался ток утечки через единицу длины канала 1 нА/микрон. В нанотранзисторах отношение тока утечки к длине канала в схемах с высоким быстродействием достигает 100 нА/микрон. Увеличиваться этот показатель не должен.

Таким образом, помня о необходимости сохранения величины  $(C_3U)/I_3$  и требовании большого соотношения  $I_k/I_3$  нано-МДП транзисторы могут быть улучшены посредством:

- индуцирования зарядов большей плотности в области канала при заданном напряжении на затворе, что повышает крутизну нагрузочной характеристики;
- увеличения подвижности носителей в канале или реализацией баллистического транспорта носителей (их движения без рассеивания);
- укорачиванием длины каналов, что уменьшает время прохождения через них носителей;
- уменьшением паразитных сопротивлений (т. е. геометрических параметров и контактов с истоком и стоком) и паразитных емкостей (между затвором и стоком и истоком).

Изменение материала канала МДП транзистора предпринимается для улучшения подвижности носителей тока в канале. Можно использовать взаимную растворимость полупроводников четвертой группы периодической системы элементов (Si, Ge) таким образом, что хотя из получаемых твердых растворов нельзя получать объемные кристаллы, но можно получить напряженные монокристаллические пленки с улучшенной подвижностью носителей. Отметим, что такие пленки с различным составом и соответственно с разными электрофизическими свойствами становятся базовым материалом для наноэлектроники. На этой основе получают и новые типы приборов с уникальными свойствами.

Твердые растворы  $\text{SixGe}_{1-x}$  или эпитаксиальные пленки Si или Ge наносятся на монокристаллическую подложку, что обеспечивает значи-

тельный эффект (рис. 1.8). Постоянная решетки изменяется параболическим образом, причем обе алмазоподобные решетки кремния и германия деформируются равномерно. Из-за большой разности в постоянных решетки обоих элементов (4,2 %) кремниевая монокристаллическая пленка, нанесенная на твердом растворе, растягиваясь, увеличивает расстояния между отдельными атомами кремния, а следовательно, и подвижность носителей и быстродействие ИС. Использование механически напряженного кремния обеспечивает возрастание подвижности носителей примерно на 70 %, ускорение переключения транзисторов – до 35 %.

Оксидная пленка под затвором МДП транзистора первая достигает атомных размеров при его уменьшении. Создание такой очень тонкой пленки мотивируется стремлением сохранить хорошее управление коротким каналом и индуцировать достаточное количество заряда, даже при малом напряжении питания. Однако это приводит к экспоненциальному росту туннельного тока через подзатворный оксид, а тем самым и мощности, необходимой для поддержания схемы в состоянии готовности к работе. Принято считать, что слой оксида под затвором не может быть тоньше 0,8-1 нм (два-три атомных слоя кремниевого двуоксида). Если использовать диэлектрик с более высокой величиной диэлектрической константы, то при сохранении «электрической толщины» неизменной физическая толщина подзатворного диэлектрика увеличится, и ток утечки уменьшится.

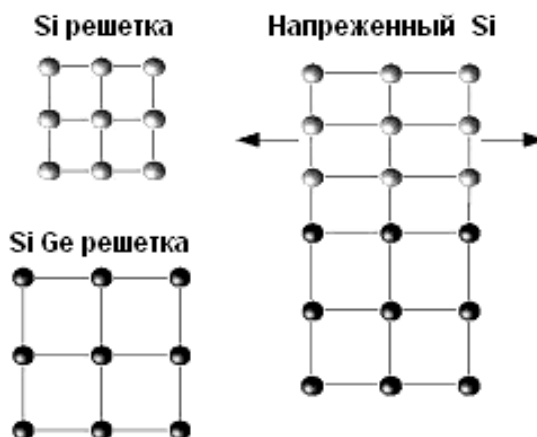


Рис. 1.8. Схема создания механически напряженного кремния твердым раствором  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Разрабатывается новое поколение диэлектриков с более высоким качеством (меньше утечек). Это оксиды реактивных и тугоплавких металлов. Замена хорошо освоенного термического диоксида кремния в нано-МДП транзисторах является нелегкой операцией. К подзатворному диэлектрику выдвигается много жестких требований: возможность интегрирования и соответствие параметрам остальных материалов (объемные и интерфей-

ные, коэффициенты линейного расширения и диффузии, термодинамическая сопоставимость с кремнием, уровень зарядов и ловушек); термическая стабильность и технологическая совместимость с остальными процессами производства схемы – например, термическое активирование примесей поликремниевого электрода затвора или отжиг дефектов имплантированного слоя. Желательной является низкая электропроводность при широкой запрещенной зоне является желательной. Многие материалы изоляционных пленок, используемых в испытаниях для подзатворного диэлектрика, при высоких температурах изменяют свою аморфную структуру на поликристаллическую, что увеличивает тока утечки. Очень нежелательным является вступление подзатворного диэлектрика в реакцию на границе с кремнием.

Увеличение диэлектрической константы позволяет применять более толстые слои и достигать инверсного слоя в канале с монокристаллическим кремнием при подаче напряжения на затвор. Однако и здесь невозможно использовать диэлектрики с очень высокой диэлектрической константой (выше 40), потому что это приводит к нежелательному эффекту – модуляцию проводимости короткого канала по всей его длине под действием напряжения стока. Из-за сильного электрического поля в коротком канале горячие электроны могут эмитироваться в диэлектрик, что ухудшает характеристики прибора.

Материал подзатворного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью должен иметь не только широкую запрещенную зону, но она должна быть размещена в соответствии с требуемым высоким энергетическим барьером. Этому требованию не соответствуют многие диэлектрики с высокой диэлектрической константой. Вероятно, единственный материал с зонной диаграммой, аналогичной  $\text{SiO}_2$ , – это  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Но при его исследованиях [1.9] наблюдались ловушки и фиксированный заряд, что вызвало нестабильность управления процессом. Подвижность носителей тока в канале уменьшилась в 2 раза [1.10]. Вероятно, это связано с микроэлектрическими полями зарядов в окисле, а также дистанционным фононным рассеянием. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из-за широкой запрещенной зоны электронная составляющая поляризации низкая, и главной компонентой диэлектрической константы  $\epsilon$  является ионная составляющая поляризации. Она влияет на рассеяние носителей в канале [1.10].

Если в качестве критерия выбрать границу диэлектрика с кремнием, то оксинитрид кремния ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) имеет даже лучшие качества, чем  $\text{SiO}_2$ : меньший положительный заряд при полевой деградации и высокую устойчивость к возникновению граничных состояний в электрическом поле. Это мотивирует технологов проектировать наноприборы с двухслойным подзатворным окислом, причем на границу с кремниевым кристаллом наносят тонкий оксинитридный подслой.

Другое существенное улучшение – замена поликремниевого электрода затвора металлическим. Для этого выбирают металл с подходящей контактной разностью потенциалов, термическими и термодинамическими свойствами. Металлический затвор не нуждается в активировании, как поликремниевый электрод с примесями. Металлический электрод исключает ограничение рассеяния носителей тока в канале плазмонами, что наблюдается при использовании поликремниевого затвора [1.11]. Работа выхода материала затвора должна соответствовать концентрации носителей и зонной структуре кремния. В комплементарных транзисторных парах требуются электроды затворов из двух металлов с различными работами выхода. Для  $n$ -канального транзистора работа выхода должна быть около 4,1 эВ (совпадает с серединой запрещенной зоны  $n^+Si$ ), а для  $p$ -канального транзистора работа выхода электрода затвора должна быть около 5,2 эВ ( $p^+Si$ ).

В *первом* случае часто применяют Ta, Ti, Zr, Hf, а во *втором* – TaN, WN, Pt, Ni. В случае очень короткого канала работа выхода электрода затвора вместо середины запрещенной зоны должна быть ближе к валентной зоне или к зоне проводимости, чтобы пороговое напряжение снизилось.

Как уже упоминалось, появились конструкции с двухслойным подзатворным диэлектриком для избежания туннелирования, проблем с границей раздела и подвижностью носителей в канале. Описаны технологии ИС, в которых используется временный электрод затвора, например из поликремния, который применяется при самосовмещении при ионной имплантации расширения областей стока и истока, а затем этот временный затвор заменяется соответствующим металлическим затвором. Однако трудности связаны именно с травлением временного затвора. Привлекает внимание поиск возможностей управляемого изменения работы выхода металлического электрода путем ионной имплантации или диффузионного смещения [1.12, 1.13] как новый подход к оптимизации физических параметров электрода затвора.

#### **1.4. Проблемы кремниевой наноэлектроники, решаемые конструкцией МДП транзисторов**

Подбор и изменение формы канала и конструкции электродов – это более кардинальный путь модификации МДП транзисторов в наноразмерной области, направленный на преодоление физических проблем, связанных с уменьшением размеров приборов. Хотя изменение конструкции транзисторов здесь является главной задачей, коренным образом изменяется и технология ИС.

Отметим, что в МДП транзисторах, выполненных по стандартной технологии (рис. 1.9.), электрическое поле в канале достаточно большое за счет сильно легированной области канала.

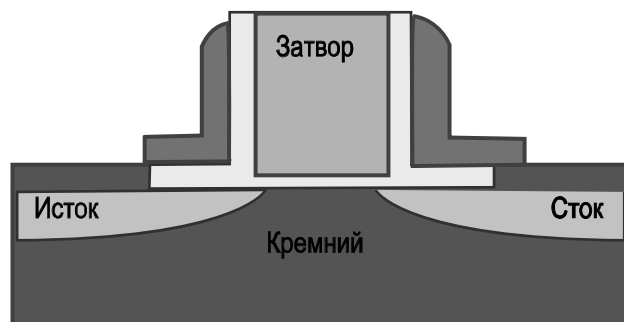


Рис. 1.9. МОП транзистор, выполненный по стандартной технологии

Один из путей решения проблем, возникающих при уменьшении размеров, – создание МОП транзистора типа «кремний на изоляторе со сверхтонким телом» – SOI UTBFET (см. рис. 1.10). В данном транзисторе области истока и стока приподняты. Кремниевый слой обедненный, что улучшает подвижность носителей и уменьшает электрическое поле в нем. Здесь утечки в подложку исключаются, поскольку изолятор «отрезает» рабочие области транзистора от подложки. Благодаря утолщению областей истока и стока их паразитное сопротивление уменьшается, что облегчает использование малого напряжения питания, повышает быстродействие схемы и уменьшает утечки через подзатворный оксид. Конструкция уменьшает и площадь прибора, паразитные емкости между электродами прибора и подложки, что также способствует быстродействию схемы. Вариант транзистора, разработанный фирмой «Интел» (терагерц транзистор) имеет кремниевый эпитаксиальный слой толщиной 30 нм, длину канала – 70 нм. Эта разновидность SOI UTBFET отличается высоким быстродействием, низкой рассеиваемой мощностью и устойчивостью к воздействию радиации. При напряжении 1,3 В рабочий ток  $p$ -канального транзистора равнялся 650 мкА/мкм, а утечка – 9 нА/мкм. По публикациям фирмы «Mitsubishi» быстродействие 70 нм канального транзистора было около 130 ГГц (по другим данным скорость переключения такого транзистора составляет около 30 ГГц), но «Интел» показал и серии лабораторных образцов транзисторов этого типа с длиной канала 40-15 нм, что позволяет еще улучшить эти параметры.

При преодолении проблем, связанных с уменьшением размеров транзисторов, исходя из классической конструкции, показанной на рис. 1.9, при которой ток проходит через канал параллельно электроду затвора, через конструкцию двухсторонне размещенного затвора, разработчики пришли к идее «поплавкового» транзистора (рис. 1.11 – на английском языке finFET). Тонкое кремниевое тело канала имеет форму поплавок, расположенного перпендикулярно кремниевой пластине. Оно окружено подзатворным диэлектриком и электродом затвора. Часто включают много канальных тел в параллели (рис. 1.12). Трехмерная конструкция поплавково-

го МДП транзистора позволяет улучшить теплоотдачу и уменьшить площадь на поверхности пластины.

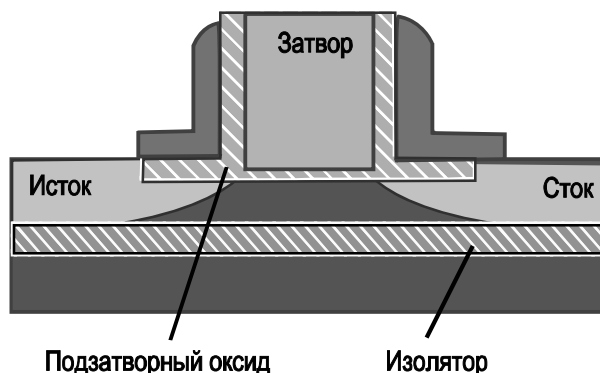


Рис. 1.10. МДП транзистор типа «кремний на изоляторе с сверхтонким телом» (SOI UTBFET)

Тело поплавка создается литографией и ионным травлением. Толщина его 20 нм, высота – 180 нм. Области истока и стока на его концах выполняются ионной имплантацией под углом 45°. Длина канала около 30 нм. Пороговое напряжение порядка 0,1 В. Управляемый ток не превышает 60 нА/мкм, а ток утечки около 7 нА/мкм. Конструкторы нанотранзисторов фирмы «Интел» предложили похожую трехмерную конструкцию с тройным затвором – three-gate transistor (рис. 1.13).



Рис. 1.11. Структура активной зоны поплавкового транзистора с двойным затвором

Тело с каналами изготовлено из обедненного кремния. Оптимизировано соотношение ширины и высоты кремниевого поплавка (тела), причем оптимальным оказалось их равенство. Созданы *p*- и *n*- канальные трехзатворные транзисторы с длиной затвора 60 нм, которые превосходят планарные транзисторы с каналом длиной 65 нм как по мощности переключения на 35 %, так и по времени выхода на режим насыщения.



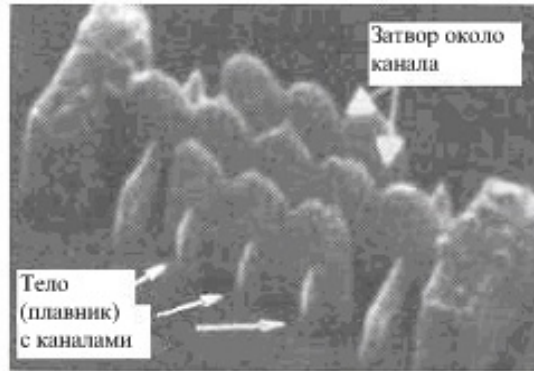


Рис. 1.12. Поплавковый транзистор с несколькими параллельными каналами

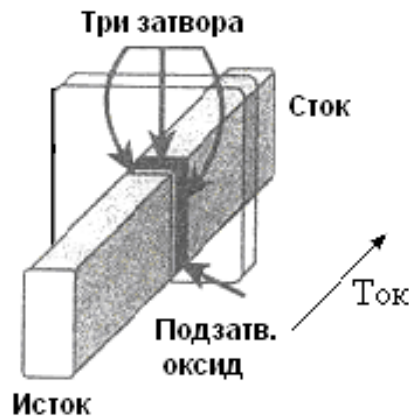


Рис. 1.13. Схема поплавкового транзистора с тремя затворами

Фирма «Интел» планирует освоить на этой базе производство ИС с топологической нормой 32 нм. Проектируются устройства флеш-памяти емкостью 32 Гбита с использованием этих микросхем.

### 1.5. Гетеротранзисторы

Полупроводниковые гетероструктуры являются основой большого количества современных транзисторов и приборов квантовой и микроволновой электроники. О гетеропереходе говорят, когда решетка одного полупроводника без нарушения периодичности переходит в решетку отличающегося по химическому составу другого полупроводника. На этой границе изменяются свойства полупроводниковой системы – структура энергетических зон, эффективных масс и подвижностей убрать носителей. При контакте двух полупроводников с разной шириной запрещенной зоны между ними устанавливается термодинамическое равновесие, и уровень Ферми становится общим. Из-за разности сродства электронов в области

гетероперехода образуется двумерный электронный газ. Движение электронов здесь оказывается квантованным в направлении, перпендикулярном переходу. Это ограничивает движение носителей заряда в этом направлении. В двух других направлениях спектр движения электронов является непрерывным, и зонная структура сохраняется. При поверхностной концентрации  $2-4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  подвижность электронов в двумерном газе составляет порядка  $5 \cdot 10^6-10^7 \text{ см}^2/(\text{В.с})$ .

В гетеропереходах обычно наблюдается инжекция носителей из широкозонного полупроводника в узкозонный. При определенных напряжениях электрического поля наблюдается сверхинжекция. Это происходит в том случае, если плотность инжектированных в узкозонный полупроводник носителей превышает плотность носителей в широкозонном полупроводнике, называемом эмиттером.

Если последовательно наносят слои с широкой и узкой запрещенной зоной, т. е. используют твердотельные периодические структуры, называемые сверхрешетками, на носители тока кроме потенциала кристаллической решетки воздействует дополнительный потенциал с значительно большим периодом, чем постоянные решетки. Это разделяет энергетические зоны на подзоны из разрешенных и неразрешенных значений энергии электронов. При движении электронов поперек многослойной структуры можно наблюдать резонансное туннелирование электронов.

Схема гетеротранзистора показана на рис. 1.14. При его изготовлении использованы молекулярно-лучевая эпитаксия и ионная имплантация (по методу самосовмещенного затвора, т. е. имплантация выполняется после создания затвора, что минимизирует паразитные емкости между областями электрода затвора и областями истока и стока).

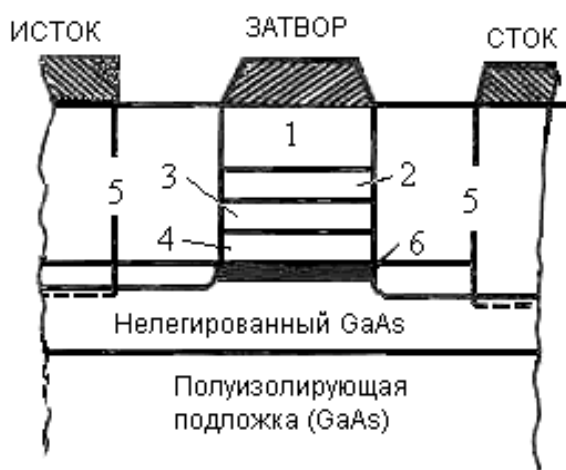


Рис. 1.14. Схема полевого транзистора из AlGaAs-GaAs

Затвор выполнен с барьером Шотки при контакте с силицидом металла, причем контакты истока и стока – омические. Слой 1 имеет толщину 20 нм, изготовлен из  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  с изменяющейся шириной запрещен-

ной зоны; слои 2 и 4 являются нелегированными слоями из  $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  с толщиной 10 нм; 3 – слой из  $n^-$ - $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  с толщиной 10 нм  $N \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; слой 5 – области с ионным легированием  $n$ -типа; 6 — слой с двумерным электронным газом с высокой подвижностью ( $6500 \text{ см}^2/(\text{В.с})$  при 300К и  $120\,000 \text{ см}^2/(\text{В.с})$  при 77К. Поверхностная Плотность электронов составляет  $5,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и  $7,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  соответственно.

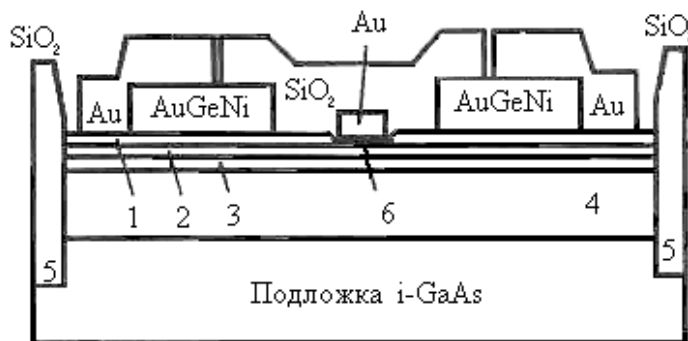


Рис. 1.15. Структура GaAs полевого транзистора с затвором с барьером Шоттки (MESFET)

Вариант  $n$ -канального полевого транзистора с затвором типа Шоттки (MESFET) на структуре из арсенида галлия показан на рис. 1.15. На рисунке обозначены: 1 – контактный  $n^+$ -слой к истоку или стоку толщиной 100 нм; 2 – барьерный  $n$ -слой толщиной 100 нм,  $N_D = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 3 –  $n^+$ - $\delta$ -слой GaAs; 4 – буферный  $n^-$ -слой толщиной 800 нм,  $N_D < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 5 – диэлектрик. Активный слой 6 формируется в зоне барьера Шоттки под золотым электродом затвора, контактирующим с имплантированным слоем. Пороговое напряжение зависит от дозы легирования и от расстояния от затвора до канала и находится в пределах от - 4В до + 0,2В. Вместо подзатворного оксида здесь эту роль выполняет обедненная область с пространственным зарядом под барьером Шоттки. Канал представляет собой тонкий сильно легированный  $n^+$ -слой арсенида галлия, сформированный ионной имплантацией с полуизолирующей подложкой. Длина канала от порядка 130 нм, а транзисторы работают на частоте 50 ГГц. Недостаток транзисторов этого типа (MESFET) — трудность создания  $p$ -канального транзистора для формирования комплементарной пары. Другой недостаток состоит в том, что не используется максимальная подвижность электронов в канале ( $\approx 8000 \text{ см}^2/(\text{В.с})$  при концентрации доноров  $N \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

За последние 25 лет создана семья транзисторов с высокими подвижностью электронов (НЕМТ), крутизной вольтамперной характеристики и предельной частотой. В основе транзистора с высокой электронной подвижностью лежит идея создания «квантового колодца», который выполняет роль канала с двумерным электронным газом. Потеря одной степени свободы повышает подвижность носителей и эффективность их концен-

трации. Гетеропереход обычно формируется из широкозонного и узкозонного бинарных полупроводников (рис. 1.16). В случае  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  и  $i\text{-GaAs}$  на границе между ними наблюдается разрыв дна зоны проводимости от  $\Delta E \approx 0,38$  эВ. В качестве подзатворного диэлектрика используется широкозонный полупроводник  $\text{AlGaAs}$ , который из-за искривления энергетической зоны обеднен носителями (длина  $L$  на рис. 1.16). Канал – это потенциальная яма, образованная в граничной зоне. Конструкция НЕМ-транзистора показана на рис. 1.17. Здесь канал находится в узкозонном бинарном полупроводнике, как это видно из зонной диаграммы на рис. 1.16.

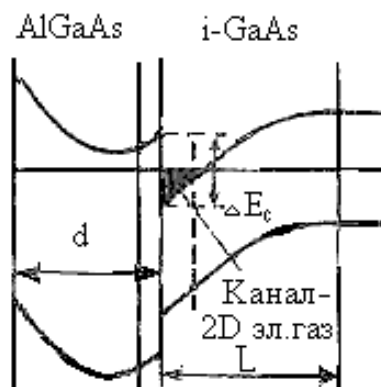


Рис. 1.16. Зонная диаграмма гетероперехода  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$

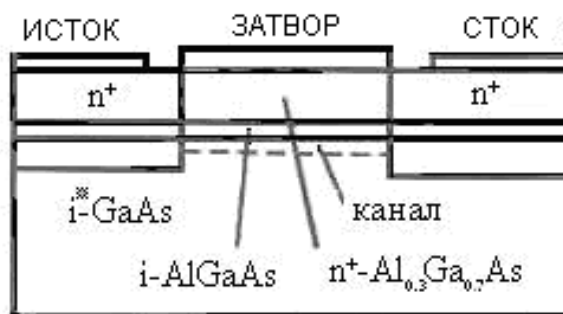


Рис. 1.17. Структура НЕМ-транзистора на основе гетероперехода  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As-GaAs}$

Кроме системы из  $\text{A}_3\text{B}_5$  перспективными оказались  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{InDaP}$ ,  $\text{InAlAs}$ ,  $\text{InP}$ , при которых разрыв дна зоны проводимости достигает 0,5 эВ и подвижность носителей высокая. Для работы в мощных микроволновых устройствах разработаны НЕМ-транзисторы на основе  $\text{GaN}$  и  $\text{SiC}$ . Обычно канал в них формируется в узкозонном полупроводнике  $\text{AlGaN}$ . По частотным и усилительным свойствам НЕМ транзисторы на основе  $\text{AlGaN-GaN}$  уступают транзисторам на основе  $\text{AlGaAs-GaAs}$ , но превосходят их по плотности рабочего тока, рабочему напряжению исток-сток и по мощности.

## Список литературы

- 1.1. Щука А. А. Нанoeлектроника. – Москва, Физматкнига, 2007.
- 1.2. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. – Москва, Логос, 2006.
- 1.3. Dennard R., Gaensslen F., Yu H. M., Rideont l., Bassons E., and LeBlanc A. Dessign of Ion Implantated MOSFET with very Small Physical Dimensions, IEEE Journ.Solid State Circuits SC-9, p. 256 (1974).
- 1.4. Packan P. Pushing the Limits, Science 285, p. 2078 (1990).
- 1.5. Tour Y., Buchanan D., Chen W., et al. CMOS Scaling into Nanometer regime, Proc.IEEE 85, p. 486, (1997); BuchananD., Scaling the Gate Dielectric: Materials, Integration and Reliability. IBM Res.&Develop. 43, 245–264 (1999).
- 1.6. Keyes R. W. Fundamental Limits of Silicon Technology Proc.IEEE 89, pp. 227-239 (2001).
- 1.7. Yu B., Wang H., Josi A., et al., 15nm Gate Length Planar CMOS Transistor IEDM Tech. Digest, p. 937 (2001).
- 1.8. Lo S. H., BuchananD., Taut Y., and Wang W. Quantum Mechanical Modeling of Electron Tunneling Current from the Inversion Layer of Ultra Thin Okside nMOSFETs. IEEE Electron Devices Lett. 18, pp. 209-211 (1997).
- 1.9. Buchanan D., Gusev E., Cartier E., et al., 80nm Poly–Silicon Gated n–FETs with Ultra Thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gate Dielectric for ULSI Applications. IEDM Tech. Digest, pp. 223-226 (2000).
- 1.10. Fischetti M., Neumayer D., and Cartier E. Effective Electron Mobility in Si inversion Layer in MOS system with a high k Insulator: The Role of Remote Phonon scattering, Journ.Appl.Physics, 90, p. 4587 (2001).
- 1.11. Fischetti M. Long Range Coulomb Interaction in Small Si Devices. PartII:Effective Electron Mobility in Thin Ohide Structures, Journ.Appl.Physics 89, pp. 1232-1250 (2001).
- 1.12. Lin R., Rande R., King T.-J., and Hu C. Metal Gate Workfunction Adjustment for Future CMOS Technology, Symposium on VLSI Technology. Digest of Techn.Papers pp. 45- 46 (2001).
- 1.13. Polishchuk I., Ranade P., King T., and Hu C. Dual Workfunction Metal Gate CMOS Technology using Metal Interdiffusion, IEEE El.Device Lett., 22, pp. 444–446 (2001).

## **Раздел 2. НАНОЭЛЕКТРОНИКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

### **2.1. Физические эффекты в малых структурах**

При стремительном уменьшении размеры электронных элементов достигли, как уже отмечалось, области проявления размерных эффектов, как классических, так и квантовых по своей природе. Волновая функция и спин электронов становятся важными факторами, и применяемые до сих пор принципы работы активных и пассивных элементов микроэлектроники становятся трудно применимы. Нанoeлектроника будет все больше базироваться на физической основе, отличной от получившей развитие в последние 60-100 лет хорошо знакомой классической базы электронных приборов и электротехнических сооружений, которая уже исчерпала себя. Размеры приборов достигли уровня молекул, и многие физические процессы новой парадигмы нанoeлектроники – квантовые.

Внимание исследователей привлекают новые возможности тонких проводящих пленок и структур в двумерном электронном газе на узких квантованных энергетических уровнях; аналогично еще более ограничен энергетический спектр носителей тока в квантовых проводниках (где электронный газ одномерный и энергетический спектр в двух направлениях – дискретный). В квантовых точках энергетический спектр полностью дискретный. Одновременно с ограничениями в энергетических спектрах перечисленных квантовых структур плотность состояний и транспортные свойства (подвижность носителей, эмиссия) улучшены. Кроме того в тонких диэлектрических пленках или в потенциальных барьерах возможно туннелирование. На интерфейсе магнитных и немагнитных пленок, магнитных и сверхпроводящих пленок происходит селекция проходящих электронов по их спину; применение находят движение доменных границ, взаимное влияние магнитных доменов и их взаимодействие со спинполяризованным током. Одноэлектронные явления и кулоновское блокирование квантовых точек также имеет большой потенциал применения.

Квантовые структуры (слоев, проводников, точек и их периодическое повторение, получившее название сверхрешетки) открывают новые возможности для использования более высокой плотности состояний носителей. От пропорциональной корню квадратному энергии носителей в объемных полупроводниках она возрастает в результате дискретизации энергетических уровней. Для наблюдения квантовых размерных эффектов расстояния между энергетическими уровнями в квантовой яме должно быть больше тепловой энергии носителей. Поэтому, чем меньше размер структуры, вызвавшей дискретный энергетический спектр, тем выше может быть ее рабочая температура. Обратное выполняется также. Проводимость тонких проводников и точечных контактов оказывается квантованной, на-

блюдается квантовый эффект Холла (целочисленный и дробный). На границе магнитных и сверхпроводящих слоев при приложении внешнего поля увеличиваются критический ток, инжекция и детектирование носителей с определенным спином и разрушение куперовских пар. Манипулирование спина носителей тока внешним полем, силой или оптическим воздействием открывает возможности для развития новой области – *спинтроники*. Новые применения одноэлектронного транзистора, например, для прямого измерения малых сигналов и как стандарт тока; использование туннельных и резонансно-туннельных переходов, квантовых структур и сверхрешеток – в логических цифровых устройствах, в квантовых фотодетекторах, при создании эффективных квантовых генераторов, квантовых микроволновых интерферометров вносит революционные изменения в физику и технику нанoeлектронных систем и их применение.

Исследуются и новые возможности, связанные с генерацией, обработкой сигналов, применением различных колебаний и волн. Разрабатываются оптические и квантовые процессоры, спинволновые приборы, механические наноприборы памяти, метаматериалы, электромагнитные волноводы в виде нанокластеров, расположенных в диэлектриках.

Нанотехнология позволяет реализовать структуры, которые длительное время рассматривались только теоретически: формирование Куперовских пар с ненулевым моментом, фазовое смещение на угол  $\pi$  между токами через два электрода Джозефсоновского контакта, модулирование с внешним полем проводимости точечных контактов и квантовых проводников, электронная структура на границе между сверхпроводником и нормальным проводником, баллистическая природа и когерентность носителей в малоразмерных структурах [2.2]. Изучение проводимости полимерных молекул в качестве базового элемента молекулярной нанoeлектроники, исследование электронных и электромеханических свойств нанотрубок, как и соединение наноразмерных устройств между собой и с макромиром, выдвигают требование получения металлических и диэлектрических структур с наноразмерными элементами и электродами.

## **2.2. Баллистический транспорт электронов**

Интерференция взаимодействующих электронных волн при баллистическом прохождении электронов (т. е. без рассеяния) показана в структуре, состоящей из кольца из золота с диаметром 1 мкм (рис. 2.1).

Через кольцо проходит поперечное магнитное поле интенсивностью  $B$  (магнитная индукция). При криогенной температуре (для сохранения когерентности) пропускают ток, как показано на рис. 2.2.

Ширина проводов сравнима с длиной волны электронов. Тогда при изменении магнитной индукции  $B$  токи, проходящие через две половинки кольца, интерферируют (см. рис. 2.2).

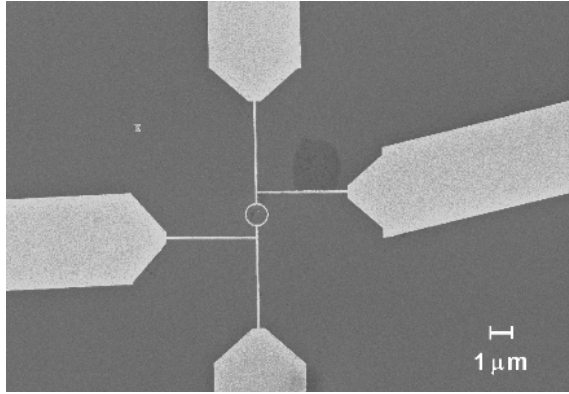


Рис. 2.1. Структура с микрокольцом из золота. Толщина проводов 50 нм

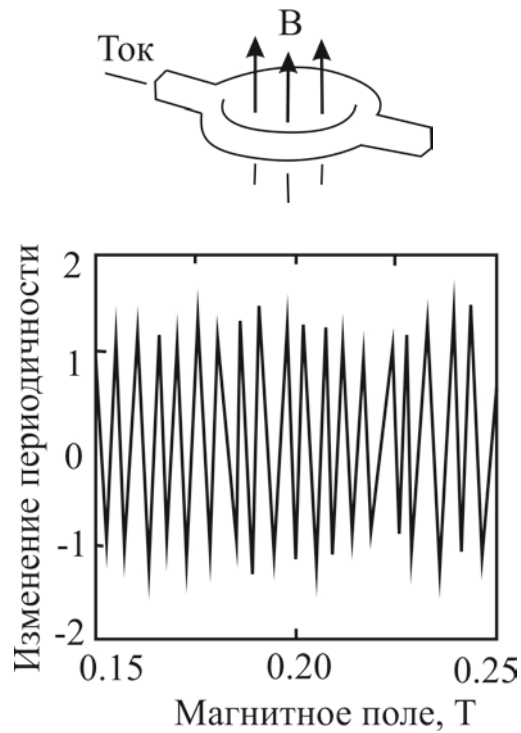


Рис. 2.2. Интерференция когерентных электронных волн (тока) через половинки кольца

Фазовая разность  $\Delta\varphi$  между волнами пропорциональна магнитной индукции  $B$ :

$$\Delta\varphi = 2\pi(e/h)BF, \quad (2.1)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $h$  – константа Планка;  $F$  – площадь отверстия кольца.



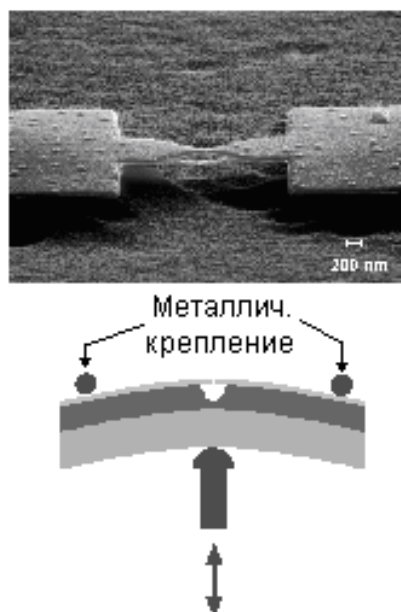


Рис. 2.3. Схема измерения проводимости отдельных атомов (молекул)

Эффект теоретически предсказан Я. Аароным и Д. Бомом в 1959 г. и назван в их честь. Если кольцо изготовлено из полупроводника, то амплитуда осцилляции значительно увеличивается.

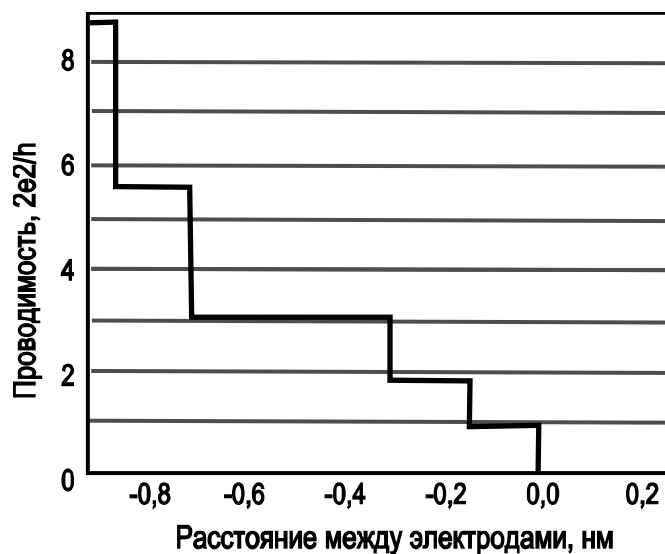


Рис. 2.4. Квантование тока при изгибе образца

Устройство для измерения проводимости точечного атомного контакта показано на рис. 2.3. Из тонкой пленки алюминия выполнен с помощью электронной литографии и ионного травления самоподдерживающийся мостик размером  $100 \text{ нм} \times 2000 \text{ нм}$ . Пленка из Al нанесена на слой из полиамида на гибкой металлической подложке. При нажатии металлического штока (плунжера) снизу образец изгибается, а это приводит к пе-

ремещению в области контакта на несколько пикометров, что сопоставимо с долей от межатомного расстояния.

Таким образом, в промежутке между двумя боковыми электродами мостика (т. е. в зоне контакта) остаются единичные атомы (алюминия), а их проводимость оказывается квантованной (рис. 2.4.):

$$G_0 = 2(e^2/h). \quad (2.2)$$

В данном случае измерения надо ли проводились при низкой температуре 6К. Электронная волна проходит туннельным путем около последних остающихся атомов, а плотность тока оказывается на много порядков выше допустимой плотности тока для проводов, обычно применяющихся в электрических цепях. При напряжении 100 мВ ток составлял 8 мкА, что дает токовую плотность от  $10^{14}$  А/м<sup>2</sup>.

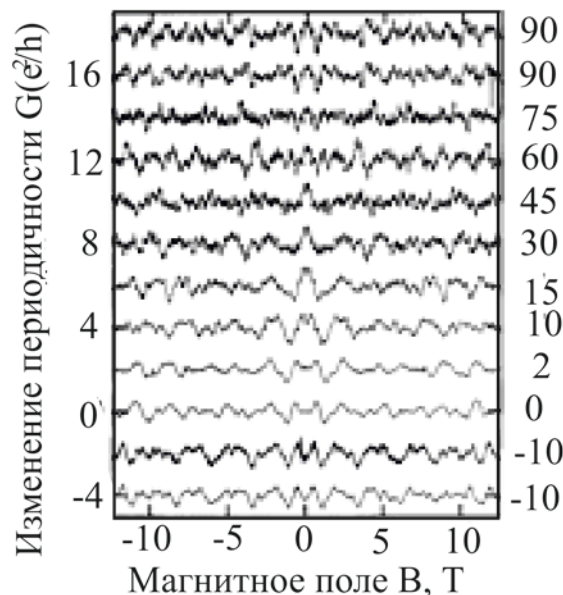


Рис. 2.5. Изменение проводимости в квантовом проводнике, пересекаемом магнитным полем

Уравнение (2.2), полученное и для квантовых проводников, называют *уравнением Ландауэра*. Проводимость кратна  $(e^2/h) = 3,88 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ .

На рис. 2.5. показано экспериментально измеренное изменение тока через наноразмерный серебряный провод с сечением  $45 \times 500$  нм при изменении интенсивности  $B$  и угла  $\varphi$  магнитной индукции, пересекающей этот провод. Видны флуктуации проходящего тока. Чтобы убедиться, что эти изменения не являются случайными, первое и последнее измерения выполнены по два раза. Можно отметить, что и здесь изменения проводимости пропорциональны правой части уравнения (2.2.).

### 2.3. Системы с квантованными энергетическими уровнями

В квантовых тонких пленках или в инверсных слоях, как и в периодических сверхрешетках, полученных из них, обычно используют повышенную плотность состояния и подвижность, а движение электронов реализуется по их длине. Но во многих новосозданных структурах движение электронов выполняется в поперечном направлении туннельным путем через изоляционный (потенциальный) барьер, ограждающий потенциальную яму. Особого внимания заслуживают сверхрешетки, диэлектрические слои которых достаточно тонкие для использования туннельного прохождения электронов. Кроме металлических и диэлектрических слоев эти сверхрешетки могут состоять из чередующихся узкозонных и широкозонных полупроводников. Из-за туннельного обмена токовых носителей потенциальные ямы не являются независимыми. Такие структуры принято называть *структурами с вертикальным переносом*. Аналогично, при большом числе параллельных слоев и выполнении электронной литографии и ионным травлением соответствующего структурирования, можно получить системы из квантовых проводников или точек, в которых также возможен вертикальный перенос электронов.

Сверхрешетка имеет уникальные физические свойства. Вместо потенциала одной потенциальной ямы в этой периодической структуре действует дополнительный потенциал, выражающийся разрывом энергетических зон на гетерограницах (при полупроводниковой решетке). Этот периодический потенциал  $U(z)$  подобен потенциалу кристаллической решетки и поддается решению согласно уравнению Шредингера с периодическим потенциалом.

Движение носителей по  $z$  (ось сверхрешетки) описывается квазиимпульсом, а энергетический спектр по этой оси имеет зонный характер (представляет собой чередующиеся разрешенные и запрещенные зоны) вследствие раздробления исходной зоны проводимости (для электронов) и валентной зоны (для дырок). Относительно параллельных слоев электроны являются свободными, т. е. полный спектр решетки — резко анизотропный, как в двумерных системах из нанослоев. Поскольку период решетки намного больше, чем в кристаллической решетке, то масштабы энергии и импульсов гораздо меньше (поэтому в сверхрешетках говорят о минизонах). Характерная ширина минизоны — десятые или сотые доли эВ, что сравнимо с тепловой энергией электронов. Поэтому движение токовых носителей по зоне не описывается эффективной массой. Динамика в направлении оси сверхрешетки сложная, что в свою очередь ведет к новым эффектам.

Так, наблюдается *резонансное туннелирование*. Это значит, что проходят только электроны с определенной энергией. Этот эффект описан в

1970 г. японским ученым Л. Исаки (L. Esaki [2.3]) для двухполюсной системы с двумя потенциальными ямами. Транзистор с резонансным туннелированием создан в 90-х годах 20 в., а сейчас обсуждается конструирование памяти и других элементов для вычислительных систем на этой основе.

Если электроны находятся в тонком нанослое, толщина которого сравнима с длиной волны электронов, то уровни энергии квантованы. При совпадении уровней с двух сторон потенциального барьера наблюдается рост туннельного тока из-за интерференции электронных волн. На рис. 2.6 показана *N*-образная вольтамперная характеристика арсенидно-галлиевого прибора. С увеличением приложенного напряжения в определенных участках ток через прибор сначала растет, а потом падает (появляются участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением). Это объясняется тем, что при определенном напряжении наступает резонанс (при выравнивании энергетических уровней с двух сторон потенциального барьера). Вероятность туннелирования растет, и с эмитирующего электрода электрон переходит на свободный уровень в потенциальной яме. При отсутствии совпадения уровней проходящий ток уменьшается.

Диодные структуры, использующие резонансное туннелирование, применяются в полупроводниковой электронике и оптоэлектронике. Рабочая частота более сотен ГГц – это мотивация развития *двухбарьерных квантовых структур* (DBQS), которые иногда называют также диодами с двойным барьером. Из радиотехники известно, что на участке отрицательного дифференциального сопротивления генерируются незатухающие колебания. В [2.1] показано, что при стеснении резонансного уровня плотность генерированного тока растет, но очень узкий уровень ограничивает предельную частоту прибора (замедляется процесс туннелирования). Практически установлено, что максимальной частоты генерирования 200–300 ГГц и частоты усиления 1-3 ТГц можно достичь при ширине резонансного уровня 1-54 мэВ. Материалы гетеропереходов и контактов имеют значения для высоты потенциального барьера. Необходимы достаточно тонкие ( $\approx 2-5$  нм) потенциальные барьеры, важное значение имеет также отсутствие дефектов как в слоях, так и в интерфейсах. При комнатной температуре уровни энергии размываются, вследствие чего возможно расширение резонансной полосы и даже прохождение электронов над низким потенциальным барьером. Снижение уровня Ферми в контакте в результате уменьшения примесей в нем увеличивает высоту барьера, но ведет к возрастанию контактного сопротивления. Прозрачность структуры для электронов зависит от их энергии. Все это приводит к использованию многослойных структур.

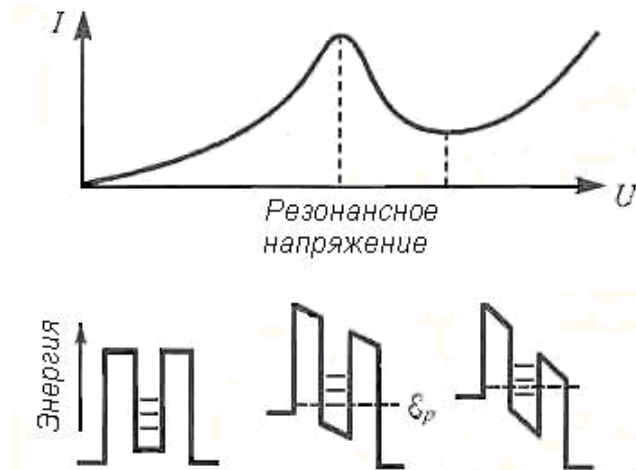


Рис. 2.6. Вольтамперная характеристика и позиции квантовых уровней в потенциальной яме при разных  $U$

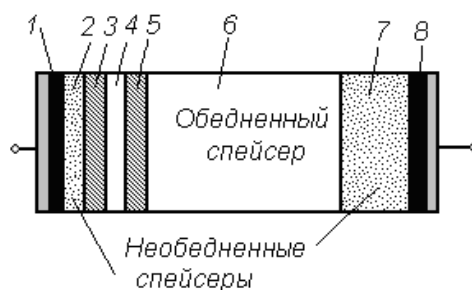


Рис. 2.7. Структура двухбарьерного резонансного туннельного диода: 1, 8 –  $n^+$  контакты; 2, 7 – GaAs спейсеры; 3, 5 – AlAs нанослой; 4 – GaAs нанослой; 6 – GaAs спейсер

Структура DBQS со встроенными нелегированными областями из GaAs, называемыми спейсерами, показана на рис. 2.7. Необедненные спейсеры 2 и 7 перед контактами уменьшают рассеяния на примесях и согласуют параметры решетки с двумя барьерами структуры, и таким образом уменьшают рассеяния носителей. Обедненный спейсер 6 с достаточной длины ускоряет движение электронов до скорости насыщения (в конкретной структуре электроны достигают скорости  $7 \cdot 10^7$  см/с). Нанослой 3, 4 и 5 составляют двухбарьерную туннельно-резонансную структуру.

С целью развития быстродействующих цифровых схем разрабатываются трехэлектродные резонансно-туннельные приборы. Для достижения буферирования между разными логическими элементами и комбинирования электронного усиления транзистора со стабильностью DBQS разработаны гибридные приборы, сочетающие в одном приборе гетеротранзистор и резонансно-туннельный диод. Диод применяется в качестве различных элементов полевого (или биполярного) транзистора. На рис. 2.8 резонансно-туннельный диод находится в стоке полевого гетеротранзистора.

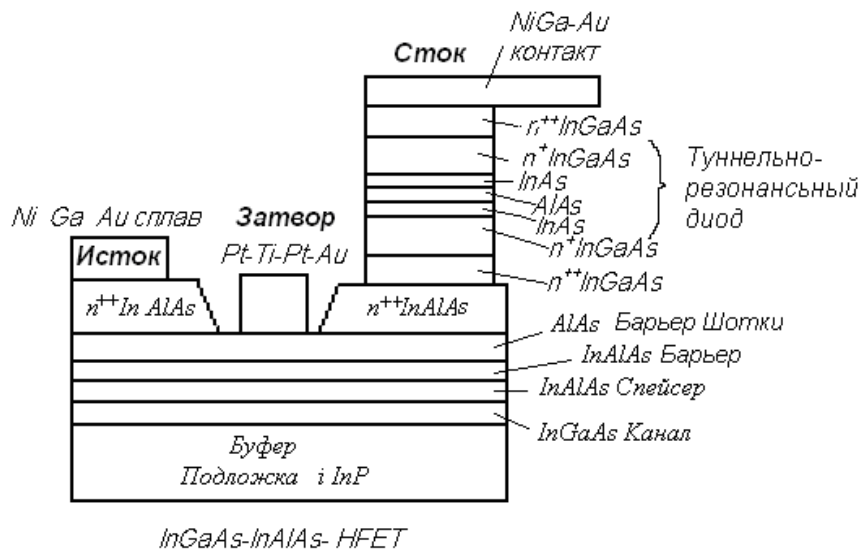


Рис. 2.8. Гибридный прибор с резонансно-туннельным диодом, объединенным в монолитном приборе с гетеротранзистором с затвором, использующим барьер Шоттки

Если туннельно-резонансный диод находится в эмиттере биполярного транзистора, как показано на рис. 2.9, то такой объединенный прибор называется транзистором на горячих электронах с резонансным туннелированием (RHET). Обозначения: 1 – контакт; 2 –  $n^+$ GaAs эмиттер; 3, 5 –  $\text{Al}_x\text{GaAs}_{1-x}$  (5 нм) нанослой из GaAs; 4 – потенциальная яма (5, 6 нм) нанослой из GaAs; 6 –  $n^+$ GaAs база с толщиной 100 нм; 7 – коллекторный барьер из  $\text{Al}_y\text{GaAs}_{1-y}$  с толщиной 300 нм; 8 – коллектор из  $n^+$ GaAs. Этот прибор в связи с резонансным туннелированием и баллистическим прохождением электронов отличается высокими скоростными параметрами. Поскольку резонансный эмиттер инжектирует горячие электроны (баллистическое прохождение) с узким распределением энергии – 0,2 эВ вместо более чем 50 мэВ при обычной инжекции через гетеробарьер, в зависимости коллекторного тока от напряжения база-эмиттер наблюдается участок отрицательного сопротивления.

В работе [2.4] описан вертикальный резонансно-туннельный транзистор для применения в цифровых схемах (рис. 2.10). Кроме внутреннего сочетания характеристик двух типов приборов затвор с барьером Шоттки позволяет регулировать ток через прибор.

Последние два типа транзисторов в связи с сохранением свойств при комнатной температуре, а также высоким быстродействием являются основой нового поколения ИС для вычислительной техники.

Наиболее распространенный оптоэлектронный прибор на двумерной наноструктуре – это полупроводниковый лазер с двойной гетероструктурой. В нем активная область представляет собой тонкий слой узкозонного полупроводника, размещенный между двумя широкозонными полупроводниками. При достаточно тонкой активной зоне ее поведение аналогич-

но квантовой яме, причем энергетический спектр изменяет свойства лазера. Уже отмечалось, что в наноразмерной системе плотность состояния не уменьшается к концу зоны, а остается постоянной (выше плотности объемного полупроводника). Такие лазеры с наноразмерной зоной позволяют получить непрерывную генерацию при комнатной температуре (на десятки градусов выше) и снизить пороговый ток инжекционного лазера примерно до  $50 \text{ А/см}^2$ . Температурная зависимость параметров лазера слабая в связи с измененной зависимостью плотности состояний. Можно реализовать частотную перестройку. С изменением ширины активной области изменяется минимальная энергия генерированных квантов света, и излучение смещено в сторону коротких волн по сравнению с аналогичными лазерами с широкой активной областью.

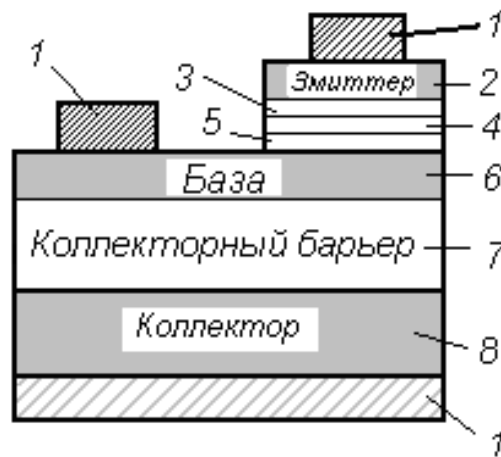


Рис. 2.9. Транзистор на горячих электронах с резонансным туннелированием

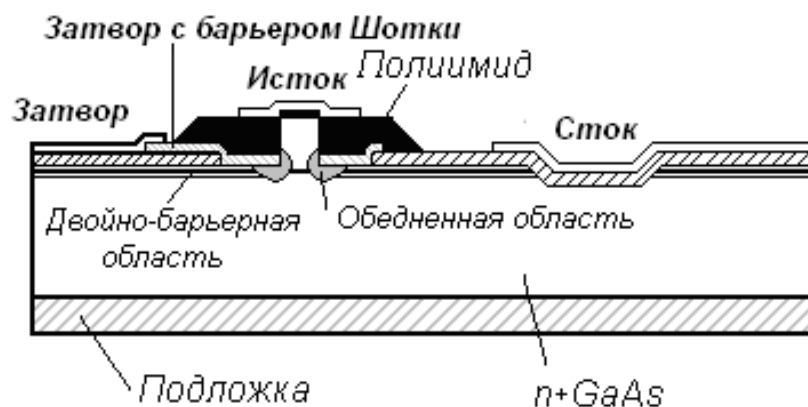


Рис. 2.10. Вертикальный резонансно-туннельный транзистор с кольцевым затвором с барьером Шотки

В квантовых точках энергетический спектр изменяется более радикально, чем в случае двухмерного электронного газа. Плотность состояний

– дискретная, принимает вид дельта-функций, что обеспечивает отсутствие в таком лазере состояний, которые не участвуют в усилении оптического излучения. Это уменьшает потери энергии и понижает пороговый ток. Подобные лазеры содержат один или несколько нанослоев для увеличения оптического усиления, заполненных квантовыми точками. Теоретические оценки для таких лазеров указывают, что их свойства будут лучше, чем лазеров на квантовых ямах, в том числе полная невосприимчивость к температуре решетки, более высокий уровень управления и динамических характеристик.

Процессы оптической ионизации носителей тока в квантовых ямах являются основой для разработки новых приемников инфракрасного излучения. Подъем носителей тока в зону проводимости широкозонного полупроводника (потенциальный барьер) ведет к нарастанию проводимости в перпендикулярном слоям гетероструктуры направлении. Как и в процессах, протекающих в фоторезисторе, здесь роль центров выполняют квантовые ямы. Поэтому в качестве времени жизни неравновесных носителей выступает время захвата в квантовых ямах. Это время на порядки меньше времени захвата рекомбинационными центрами. Кроме того при рекомбинационных центрах в фоторезисторах, как правил, испускание оптических фононов является невозможным механизмом для отдачи энергии, и электроны отдают свою энергию в каскадном процессе генерирования множества акустических фононов. При двумерном газе в квантовой яме оптический фонон и избыточная энергия передаются в движении в направлении плоскостей слоев, и поэтому время жизни носителей короче. При этом это время по немонотонному, осциллирующему способу зависит от параметров ямы. Для резонансной ямы это время короткое, в отличие от нерезонансного случая оно сильно возрастает.

В результате интегрального действия трех факторов: скорость оптической генерации, время жизни в делокализованном состоянии и эффективная подвижность носителей при сравнении приемников с резонансной и нерезонансной ямами сложнее, но все же приемники с резонансными ямами лучше.

## 2.4. Одноэлектронные транзисторы

Контроль перемещения отдельного электрона в активном наноприборе вызывает интерес с точки зрения обеспечения ультранизких уровней потребляемой энергии в нанoeлектронных схемах. В наноконденсаторе переход даже одного электрона с внешней цепи на маленькую обкладку этого конденсатора приведет к перезаряду и повышению напряжения  $\Delta U$  на его обкладках. Тогда

$$\Delta U = e/C , \quad (2.3)$$



где  $e$  – заряд электрона;  $C$  – емкость рассматриваемого наноконденсатора.

Поскольку переход электрона через диэлектрик обычно реализуется туннельным способом, заряжаемую нанообкладку виртуального наноконденсатора называют «островок» (она может быть не связана проводами (рис. 2.13).

Для получения эффекта необходимо, чтобы минимальное изменение энергии было больше температурных флуктуаций:

$$\Delta Ue \gg kT, \quad (2.4)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура окружающей среды.

Заметим, что вследствие нанометрических размеров островка и дискретной природы электрических зарядов, заряд и напряжение (потенциал островка) квантуются. Очевидно, при определенных условиях можно блокировать переход следующего электрона на островок – электрон из-за электростатической силы отталкивания своим зарядом не позволяет следующим электронам перейти на островок. Это явление получило название *кулоновской блокады*. Таким образом, очередной электрон пройдет на островок только тогда, когда предыдущий удалится от островка. А кулоновскую блокаду можно определить как отсутствие тока при приложении напряжения к туннельному переходу из-за кулоновского отталкивания. Напряжение, которое необходимо приложить к переходу для преодоления кулоновской блокады, определяют по формуле

$$U_{к.б} = e/(2C). \quad (2.5)$$

Частоту повторения  $f$  переходов электронов на островок определяет ток  $I$  через эту одноэлектронную систему:

$$I = ef. \quad (2.6)$$

Эти осцилляции получили название *одноэлектронных осцилляций*, а для более типичного случая туннельного перехода электрона на островок (возможен и переход по квантовому проводнику) добавляют слово «*туннельные*».

Исходя из формулы (2.4) и равенства (2.5) для наблюдения эффекта необходимо:

$$C \ll e^2/(2kT). \quad (2.7)$$

Подставив числовые значения постоянной Больцмана и заряда электрона, получим, что при  $4,2K$  необходимая емкость  $C \ll 2 \cdot 10^{-16} \text{Ф}$ , а для

77K и 300K соответственно  $C \ll 10^{-17}\Phi$  и  $C \ll 3 \cdot 10^{-18}\Phi$ . Таким образом, для наблюдения одноэлектронного эффекта необходима емкость порядка аттофарада ( $10^{-19}\Phi$ ).

Из (2.4) также следует, что есть критическая температура, выше которой электрон прорывает кулоновскую блокаду, и структура перестает работать. Эта температура обратно пропорциональна площади перехода.

Сопротивление перехода  $R$  также является его существенной характеристикой. Очевидно, что обратная величина – проводимость перехода намного меньше кванта проводимости, определяемого формулой Ландауэра (2.2). Наконец, на работу одноэлектронного прибора существенное влияние может оказать паразитная емкость подводящих контактов.

Эквивалентные схемы одноэлектронных приборов с одним или двумя туннельными переходами приведены на рис. 2.11 и 2.12. Прямоугольником с линией по середине обозначен туннельный переход. Соответственно существенны параметры  $C$  и  $R$  для прибора с одним переходом и  $C_1$ ,  $R_1$ ,  $C_2$ ,  $R_2$  для прибора с двумя переходами. Паразитная емкость подводящих проводов обозначена  $C'$ .

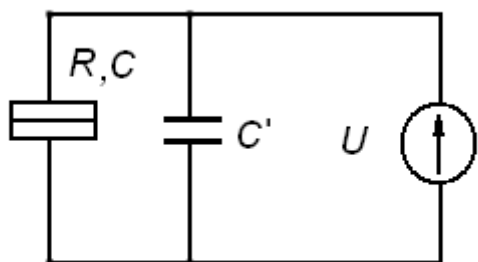


Рис. 2.11. Эквивалентная схема туннельного перехода. Островок (квантовая точка) не показан – находится с одной стороны перехода

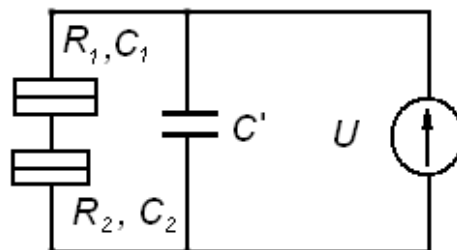


Рис. 2.12. Эквивалентная схема с двумя переходами. Островок (квантовая точка) находится между переходами

Если паразитная емкость  $C'$  больше емкости перехода  $C$ , емкость системы определяется величиной этой шунтирующей емкости (рис. 2.11). В реальных приборах не удастся получить шунтирующую емкость меньше  $10^{-15}\Phi$ , что в сотни раз превышает требуемую емкость для одноэлектронного туннелирования даже при гелиевой температуре. Для решения задачи предложен прибор с двумя переходами к островку (рис. 2.12). В этом случае паразитная емкость не шунтирует каждый туннельный переход. Общая электростатическая энергия в этом случае

$$E = Q^2/2C_{\Sigma} , \quad (2.8)$$

где  $Q$  – заряд на острове;  $C_{\Sigma} = C_1 + C_2$  – суммарная емкость переходов.

Если два перехода симметричны, вольтамперная характеристика – гладкая, похожая на показанную на рис. 2.13. Зарядом на острове можно управлять, пользуясь электродом затвора, который расположен рядом с островком.

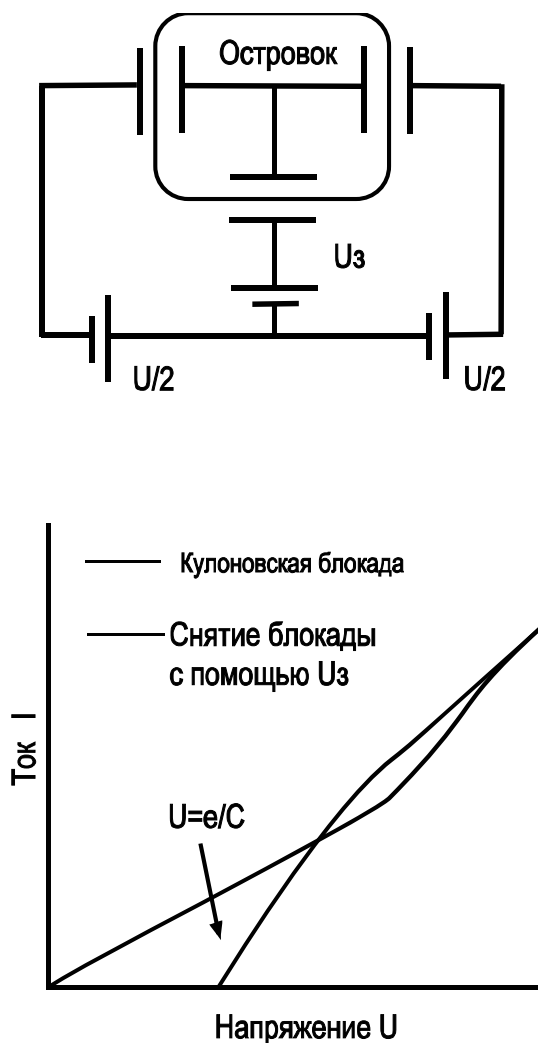


Рис. 2.13. Одноэлектронный полевой транзистор с двумя симметричными туннельными переходами. На затвор подается напряжение  $U_z$ . Внизу рисунка – вольт-амперные характеристики прибора

Поскольку туннелирующие электроны в силу принципа Гайзенберга  $\Delta E \Delta t \sim h$ , а энергия конденсатора  $\Delta E = e^2/2C$  и время заряда конденсатора  $\Delta t = R.C$ , то сопротивление на туннельном переходе равно

$$R \sim 2h/e^2 \text{ или } R > h/e^2, \quad (2.9)$$

где  $h$  – константа Планка.

В случае несимметричных переходов вольт-амперная характеристика приобретает вид, показанный на рис. 2.14. Она получила название кулоновская лестница. В разных переходах темп туннелирования – разный.

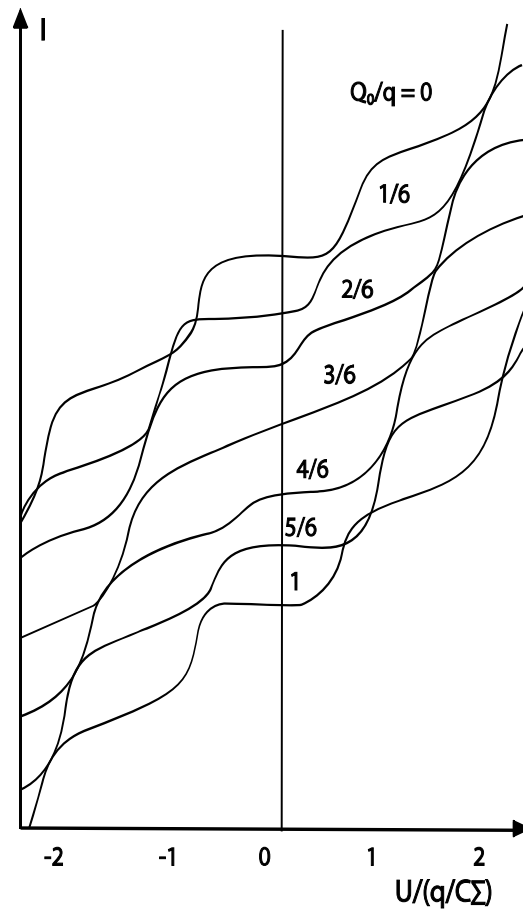


Рис. 2.14. Семейство вольт-амперных характеристик схемы с двумя несимметричными переходами

Число пришедших и число ушедших электронов разное. В каждом моменте времени на островке будет определенное количество электронов, что зависит от приложенного напряжения. Ступеньки на вольт-амперной характеристике выражены тем ярче, чем несимметричнее переходы. Величина заряда  $Q$  в уравнение (2.8) имеет вид:

$$Q = Q_0 - nq, \quad (2.10)$$

где  $n$  – целое число электронов; заряд  $Q_0$  – заряд поляризации островка, зависящий от напряжения на затворе  $U_3$ .

Этот заряд непрерывно изменяется с изменением  $U_3$ , и условие кулоновской блокады будет периодически выполняться. Соответственно ток, протекающий через островок (т. е. через квантовую точку) или падение

напряжения между истоком и стоком, т. е. между контактами будет периодически изменяться (рис. 2.15).

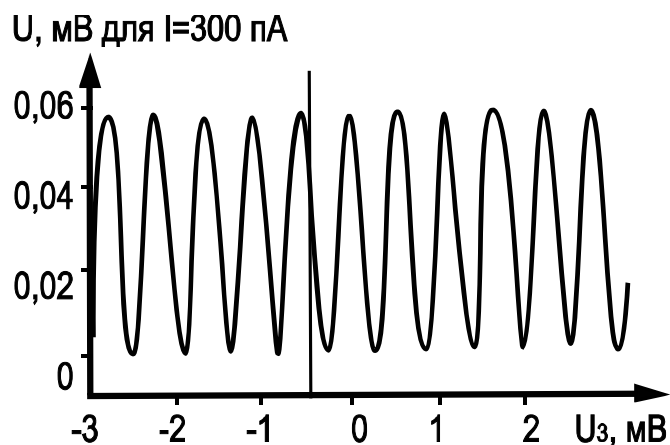


Рис. 2.15. Зависимость напряжения на квантовой точке при постоянном токе через нее  $I = 300$  пА в зависимости от напряжения на затворе [2.5]

В системах со многими переходами, при воздействии внешних полей, изменяющих высоту потенциальных барьеров, или при изменении формы или размеров островка (т. е. квантовой точки) протекают более сложные процессы, исследование которых выходит за рамки настоящей книги.

Для получения одноэлектронных транзисторов и схем на их основе из-за малых размеров используют, как правило, ряд современных технологий, в том числе получение тонких пленок, электронную литографию и ионное травление.

На рис. 2.16 показана микрофотография титановой маски для изготовления одноэлектронного транзистора, эквивалентная схема и вольтамперная характеристика которого приведены на рис. 2.13 [2.6]. Титановая пленка с толщиной 10 нм нанесена электроннолучевым испарением на готовую подложку, полученную молекулярно-лучевой эпитаксией в верхнем кремниевом слое, на изоляторе (MBE BESOI). После этого наносится положительный электронный резист ПММА, и сканирующая электроннолучевая система экспонирует микроструктуру, фото которой после проявления и травления титана показано на рис. 2.16. Энергия электронов равна 80 кэВ. Проявление выполнено в смеси МИБК/Пропанол.

Полученный образец в ПММА преобразован в титановой пленке с использованием анизотропного реактивного ионного травления в  $\text{BCl}_3$ . Области истока и стока соединены очень тонкими квантовыми проводниками с шириной меньше 15 нм. Размеры островка (квантовой точки) — около  $80 \times 30$  нм. Затвор размещен сбоку и определяет поляризацию островка. Образ в титановой маске (показанной на рис. 2.16) переносится с помощью реактивного ионного травления в  $\text{SF}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$ , после чего структу-

ра пассивируется кремниевым диоксидом, и открываются контактные площадки при помощи фотолитографии.

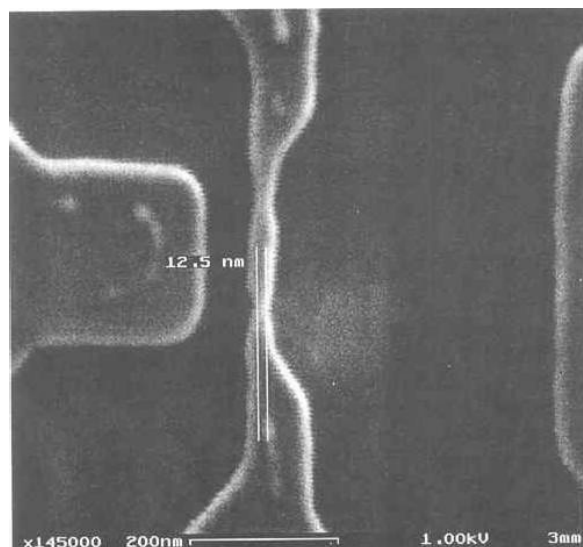


Рис. 2.16. Маска для изготовления одноэлектронного транзистора

Другая конструкция металлического одноэлектронного транзистора [2.6] показана на рис. 2.17. Последовательное соединение нескольких островков сделано с целью уменьшения суммарной емкости, а следовательно, повышения рабочей температуры прибора. На рис. 2.17 показана структура с размерами порядка 50 нм, работающая при температурах жидкого азота (77К), используя для этой цели ступеньку в диэлектрике (термический кремниевый оксид толщиной 200 нм на поверхности монокристаллической пластины из кремния). Металлическая линия (более светлая на рисунке), изготовленная из титана, нанесена на вертикальную стенку ступеньки. До этого по поверхности пластины сделаны канавки (сначала электронной литографией, затем ионным травлением). Травление анизотропно, до глубины 10 нм. Титановая линия выполнена с помощью второй электронной литографии, после которой отложена титановая пленка, и с помощью обратной литографии получается наблюдаемая на рисунке активная часть прибора с 8 туннельными переходами. Снятие электрических характеристик полученного одноэлектронного транзистора выполняется на образце, погруженном в жидкий гелий или азот. Вольтамперная характеристика при 4,2К транзистора, серии островков которого имеют длину 110 нм, показана на рис. 2.18. Кулоновская блокада видна при напряжении  $\pm 25$  мВ. Модуляция выполняется затвором, находящимся на обратной стороне пластины. Устройство генерировало кулоновские осцилляции и при 77К.

В случае исследования активной части из малых химических кластеров кулоновская блокада наблюдалась даже при комнатной температуре. Проблемой является однако влияние обратной стороны пластины, потенциал которой следует строго фиксировать.

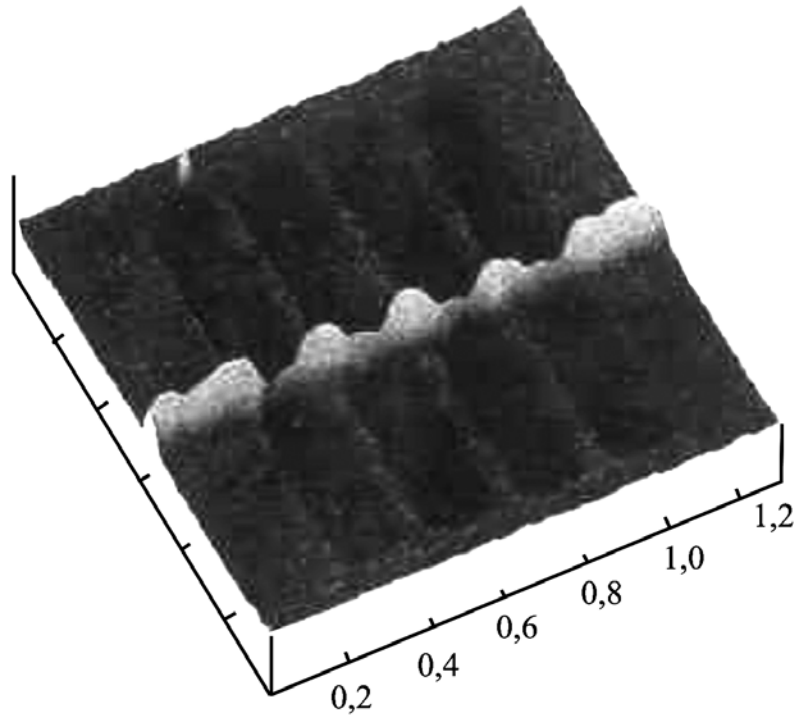


Рис. 2.17. Изображение в атомно-силовом микроскопе металлического одноэлектронного транзистора

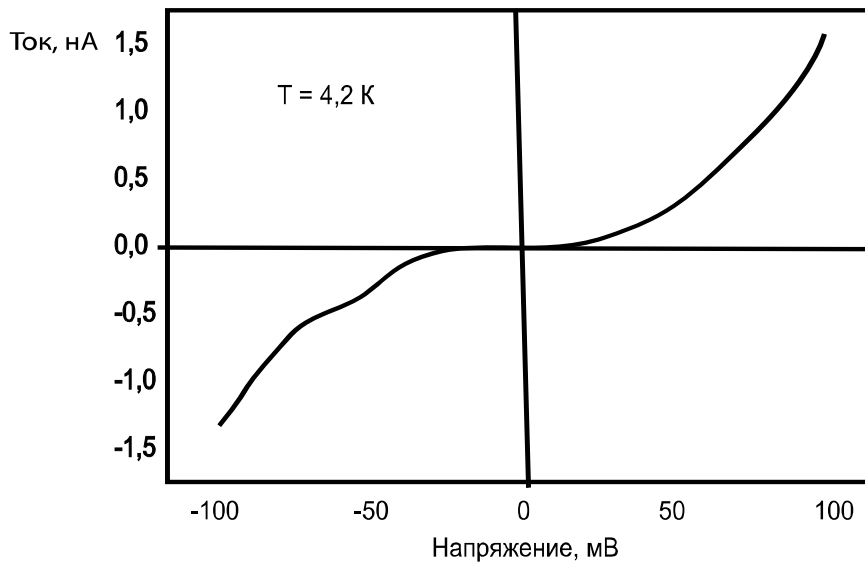


Рис. 2.18. Вольт-амперная характеристика одноэлектронного транзистора, показанного на рис. 2.17

В качестве примера развития идеи одноэлектронного транзистора на рис. 2.19 приведена микрофотография, а на рис. 2.20 – схема одного из элементов будущих квантовых компьютеров. Они будут более подходящими для систем со случайными событиями и не полностью сформулированных задач с вероятностными решениями, например задачи в квантовой

механике. Квантовые компьютеры будут находить решения и для задач с огромным числом арифметических действий. Например, для нахождения простых множителей числа, содержащего 300 знаков, необходимо сделать  $5 \cdot 10^{24}$  операций. Для этого современному компьютеру потребуется 150 тыс. лет. Квантовый компьютер решит такую задачу через  $5 \cdot 10^{10}$  операций, которые он выполнит в течение 1 секунды.

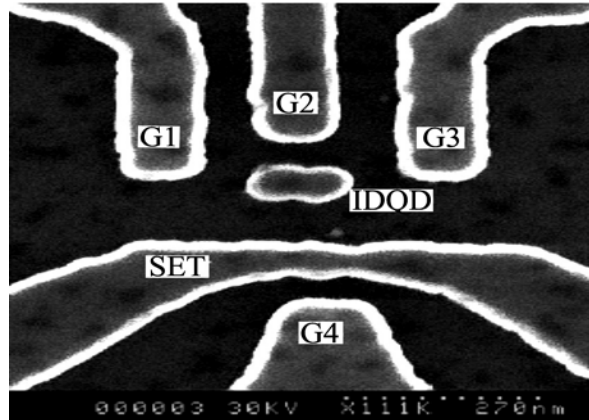


Рис. 2.19. Фотография на сканирующем электронном микроскопе структуры для квантового компьютера

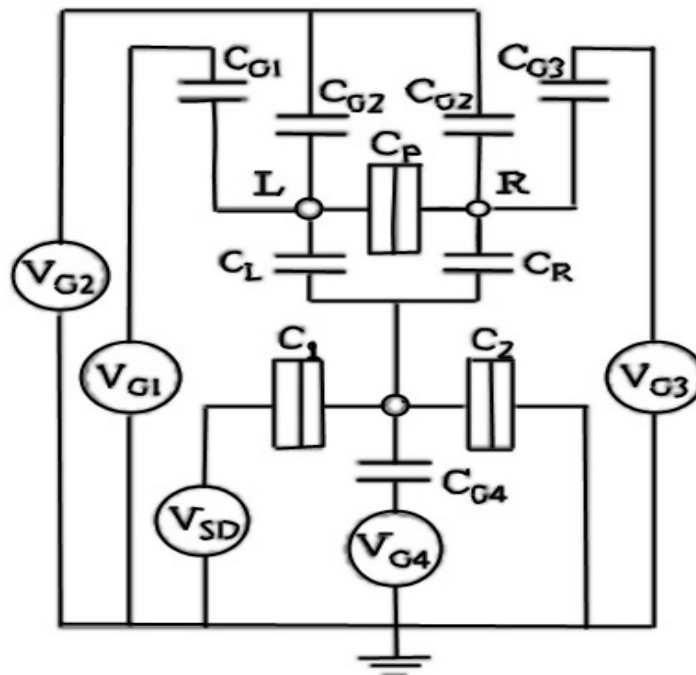


Рис. 2.20. Эквивалентная схема наноустройства, показанного на рис. 2.19

На рис. 2.19 изолированная двойная квантовая точка (IDQD) в центре емкостными связями соединена с затворами  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ , SET и  $G_4$ . В эквива-



лентной схеме на рис. 2.20 в целях упрощения поперечными паразитными емкостями пренебрегают.

Идеи квантовых компьютеров основаны на успехах квантовой физики и квантовой информатики. Квантовой версии бита в информатике соответствует кубит в квантовых компьютерах. Однако до создания квантового компьютера еще далеко. Многие квантовые системы претендуют на использование в качестве элементной базы этих устройств, начиная с состояния электрона в потенциальной яме, например квантовой точки, спинового состояния электронов и ядер, отдельных атомных частиц, колебательных мод, многоуровневых состояний и пр. Вычислительный процесс в квантовом компьютере носит интерференционный характер.

## **2.5. Основные представления о спинтронике (магнитоэлектронике)**

Развитие нанотехнологий позволило достичь успехов в обработке и хранении информации. Однако физические и технологические ограничения требуют разработки новых идей. *Спинтроника* основана на использовании квантового спинового состояния электронов и его переноса вместе с их зарядом. Спин электрона представляет собой систему из двух состояний магнитной энергии электрона. Он играет минимальную роль в обычной электронике, которая использует перенос заряда электронов. Можно ожидать, что электронный спин в будущем будет выполнять роль, сравнимую с этим зарядом электронов. *Спиновый токовый перенос* (спиново поляризованный ток) возникает в результате несбалансированной заселенности двух видов спина при уровне Ферми в намагниченных металлах под действием магнитного поля. Он может проходить через гетероструктуры ферромагнетик/парамагнетик, ферромагнетик/полупроводник, ферромагнетик/сверхпроводник, как и в структуре типа «сэндвич» из ферромагнитных слоев и немагнитных полупроводников или сверхпроводящих нанослоев.

Возможно также создание спиновой волны, представляющей собой волнообразное изменение направления спинов во множестве соседних электронов.

Перенос спинов и их волнообразное изменение может использоваться для обработки или хранения информации, для генерирования когерентного электромагнитного излучения с управлением частотой внешнего магнитного поля, как и управлением туннельным транспортированием в джозефсоновских переходах внешним магнитным полем. Прогнозируется создание комбинированных устройств (логика, память, сенсор) с использованием спинтронных устройств.

Первый шаг к созданию спинтронных устройств – это *инжектор спиново-поляризованного тока*. Это может быть проводящий магнитный слой из проводника или полупроводника, обладающий в намагниченном

состоянии спонтанной спиновой упорядоченностью носителей заряда. При использовании ферромагнитного полупроводника спиновая поляризованность достигает 100 %, в то время как в металлах она равна 10 %. Кроме этого предъявляются жесткие и противоречивые требования к материалу инжектора. Электроны с поляризованным спином могут быть инжектированы в полупроводник при комнатной температуре. Использование для инжектора ферромагнитного металла с достаточно высокой температурой Кюри – это реалистическая задача. Трудности здесь связаны с несовместимостью электронной структуры металла и полупроводника и с явлениями на границе. Из-за более низкой эффективности и трудностей создания однослойного прибора с оперативной полупроводниковой частью, в которой будет транспортироваться и детектироваться спин-поляризованный ток, инжектированный металлом, использование полупроводниковой гетероструктуры более вероятно. Поэтому активный поиск полупроводникового ферромагнетика с достаточно высокой точкой Кюри ведется для выполнения роли инжектора.

Вторая возможность – работа с гибридной структурой с хорошо изученным и подходящим переходом между магнитным металлом и полупроводником. Здесь необходимы согласованная заселенность спинами при намагничивании и возможность электронного переноса. Поскольку *спиновая когерентность* спин-поляризованного тока в полупроводниках сохраняется в течение сравнительно большего времени, такая конструкция при достаточно эффективной инжекции выглядит реалистично для практического применения.

Спиновая ориентация электрона сохраняется гораздо дольше (порядка наносекунды) по сравнению с моментом движения электронов (фемтосекунды). Поэтому спинтронные устройства являются подходящими для динамических запоминающих устройств. Пакеты спиново-поляризованных электронов будут сохранять и переносить информацию в компьютерных системах будущего.

При транспортировании спин-поляризованного тока металлические немагнитные пленки не усиливают его, в то время как полупроводниковые транспортирующие пленки могут усиливать и поэтому они многофункциональны. Традиционный материал микроэлектроники – кремний имеет слабое спин-орбитальное рассеивание и у него отсутствуют пьезоэлектрические свойства, что является преимуществом в спинтронике, но проблемы возникают на границе с ферромагнитным инжектором – получается барьер Шотки. В настоящее время исследуется добавление дополнительной оксидной пленки, с целью получить туннельный барьер и осуществить протекание спиново-поляризованного тока через него [2.7]. Представляет интерес изучение роли легирования кремния для спинтронных приложений. Известно, что дефекты решетки влияют на магнитные свойства кремния. Сейчас интересно изучить не только роль магнитных ионов, но и дру-

гих акцепторов и доноров на магнитные свойства материала. Конечно, все новые идеи относительно транспортирования спиново-поляризованного тока в кремний будут полезны.

Следующий элемент спинтронного устройства – это эффективный *фильтр в спин-поляризованном токе*. Он должен селективно пропускать электроны в одной направленности спина.

И наконец, о нахождении *элемента, детектирующего* дошедший до него *спин-поляризованный ток*. После прохождения транспортирующей среды спин-поляризованный ток должен регистрироваться, благодаря чувствительности детектирующей среды к спиновому состоянию пришедших электронов.

Во внешнем магнитном поле возможно зеемановское разделение зоны проводимости на две энергетические подзоны. Напомним, что эффект Зеемана был открыт в 1896 г. для пучка из *Na* атомов с раздвоением атомных спектров магнитным полем. При инжектировании спин-поляризованного тока в таком полупроводнике становятся возможными управляемые переходы на верхний и нижний уровни, что создает инверсию заселенности и соответственно ведет к генерированию когерентного электромагнитного излучения, управляемого внешним магнитным полем.

Другие квантовые эффекты возникают в джозефсоновских переходах с изолирующим ферромагнетиком, когда туннелированием управляют внешним магнитным полем.

Распознавание (или фильтрация) спинов проходящих электронов можно выполнить, если между инжектором и транспортной средой спинтронного прибора, а также между транспортным и регистрирующим слоями будут нанесены фильтры из магнитных слоев. В зависимости от совпадения или несовпадения этих фильтров с направлением спинов электронов, электроны соответственно проходят или останавливаются. Исходя из этого способа функционирования (пропускание или остановка спин-поляризованного тока), эти устройства названы *спиновыми вентилями*.

Структура типа «сэндвич» из двух магнитных и одного немагнитного слоя толщиной порядка 1 нм между ними показана на рис. 2.21. Ферромагнитные слои 1 и 3 намагниченные, а немагнитный слой 2 между ними служит для ограничения магнитного взаимодействия между ферромагнитными слоями и самопроизвольным совпадением направления их намагничивания.

На рис. 2.22 приведены зависимости изменения сопротивления структуры типа «сэндвич» из тонких пленок, 1 и 3 – соответственно из железа, а пленка 2 – из хрома. Экспериментально установлено сильное изменение электрического сопротивления структуры при приложенном внешнем магнитном поле. Изменение электрического сопротивления больше при более тонком немагнитном слое и при невысокой интенсивности маг-

нитного поля. При увеличении магнитного поля изменение электрического сопротивления уменьшается.

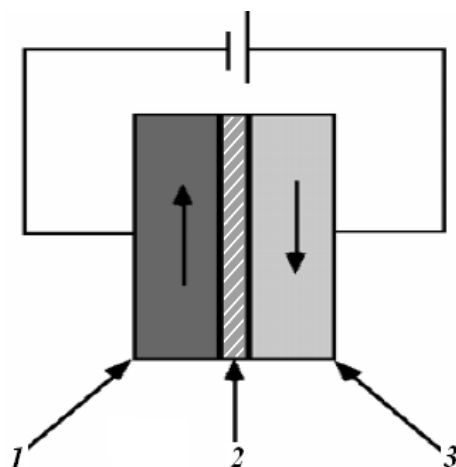


Рис. 2.21. Принцип действия спинового вентиля

Наблюдаемое изменение электрического сопротивления становится минимальным при устойчивом внешнем магнитном поле  $B_s$ , которое нарастает с уменьшением толщины немагнитного (в нашем случае хромового) слоя. Исследования показали, что и при отсутствии внешнего магнитного поля, в зависимости от совпадения или несовпадения намагниченности пленок 1 и 3, сопротивление структуры типа «сэндвич», показанной на рис. 2.21, может быть большим или маленьким. Наблюдаемый эффект получил название *гигантское магнитосопротивление*, а структура на рис. 2.21, с которой связано одно из его проявлений, — *спиновый вентиль*.

Сопротивление образца связано с рассеянием электронов. В одном металле свободные электроны имеют два спиновых состояния. Условно назовем их «спин вверх» и «спин вниз». Если оба слоя намагничены в противоположных направлениях, один из них рассеивает электроны со спином вверх, а другой — со спином вниз, и в целом сопротивление спинового вентиля является большим. Если обе ферромагнитные пленки намагничены в одном направлении, то один тип электронов с определенным спином не рассеивается, поэтому электрическое сопротивление спинового вентиля мало, и соответственно протекает больший ток.

Открытие эффекта гигантского магнитосопротивления (не следует путать с колоссальным магнитосопротивлением, о котором речь пойдет при рассмотрении магнитных головок для устройств памяти, но знания о котором обусловили название данного эффекта – «гигантский» больше чем «колоссальный») сделано при изучении влияния покрытия пленки из ферромагнетика (железо с пленкой из антиферромагнетика хрома) в присутствии магнитного поля.

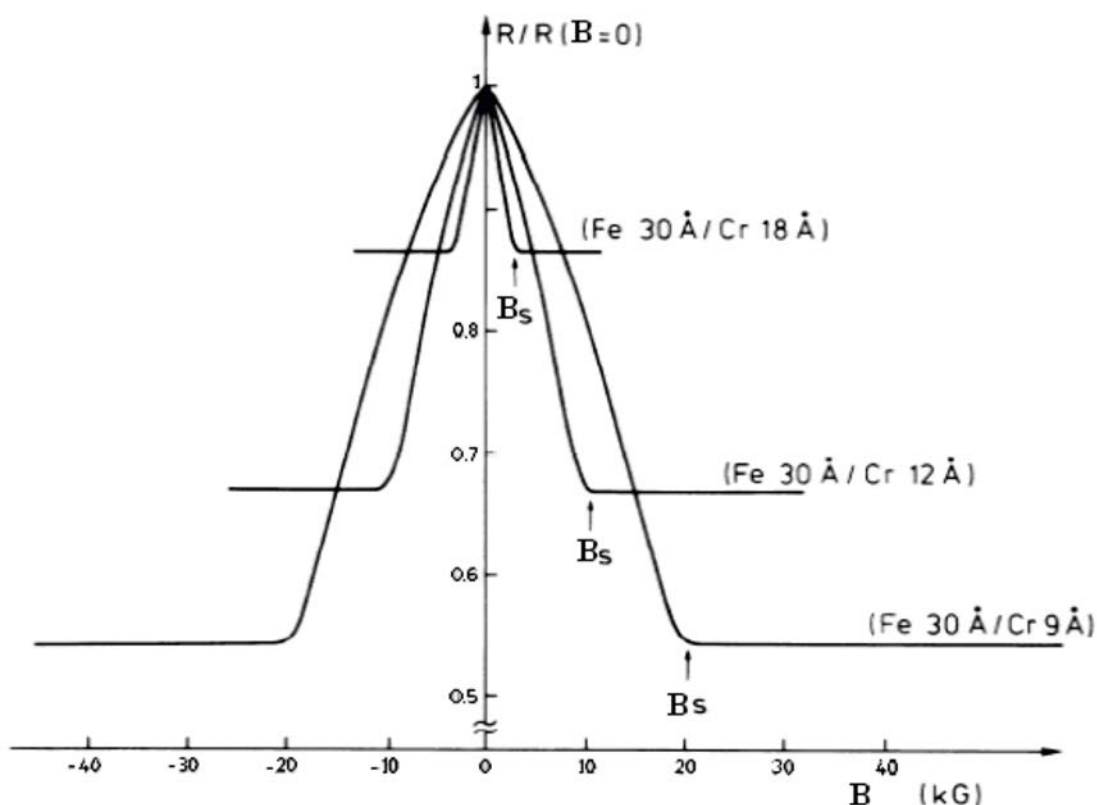


Рис. 2.22. Зависимость магнитосопротивления от изменения внешнего магнитного поля для трех толщин немагнитного слоя 2, показанного на рис. 2.21

Авторы данного квантово-механического эффекта удостоены Нобелевской премии по физике в 2007 г. Две группы исследователей – во Франции и в Германии, независимо друг от друга открыли этот эффект в 1984–1987 гг. П. Грюнберг (Peter Grunberg) и его коллеги работали в Исследовательском центре Юлих. Группа А. Ферта (Albert Fert) работала с периодически повторяющимися пленками из Fe Cr, в целом до 10, в Университете Париж-Юг (рис. 2.23).

Этот эффект произвел революцию в области магнитных запоминающих устройств, но привел и к проявлению множества интересных явлений и к развитию идеи создания новых устройств. Приложение данного эффекта к разработке сенсоров для магнитных полей и особенно магнитных читающих головок для жестких магнитных дисков в информатике явилось очень успешным практическим использованием открытия Ферта и Грюнберга, а тем самым и спинтроники.

Связанные явления, наблюдаемые в туннельных переходах с ферромагнитными электродами, известны как *туннельный магниторезистивный эффект*. В этом случае вместо немагнитного слоя встраивается нанослой из диэлектрика, через который протекает туннельный ток. Вместо немагнитного металлического слоя может быть использован и полупроводник или сверхпроводящий слой.

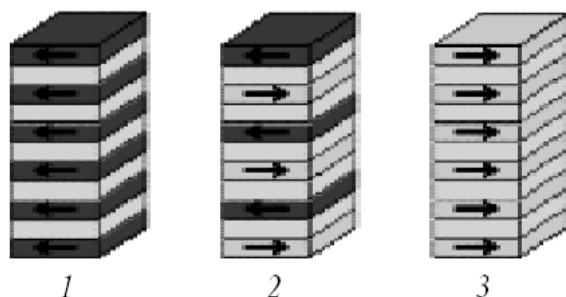


Рис. 2.23. Многослойные структуры типа «сэндвич» из ферромагнитных и немагнитных пленок с разным намагничиванием ферромагнитных слоев: 1 – в одном направлении (проходят спины одного типа); 2 – в разных направлениях (нет спин-поляризованного тока); 3 – в обратном направлении – проходят спины второго типа

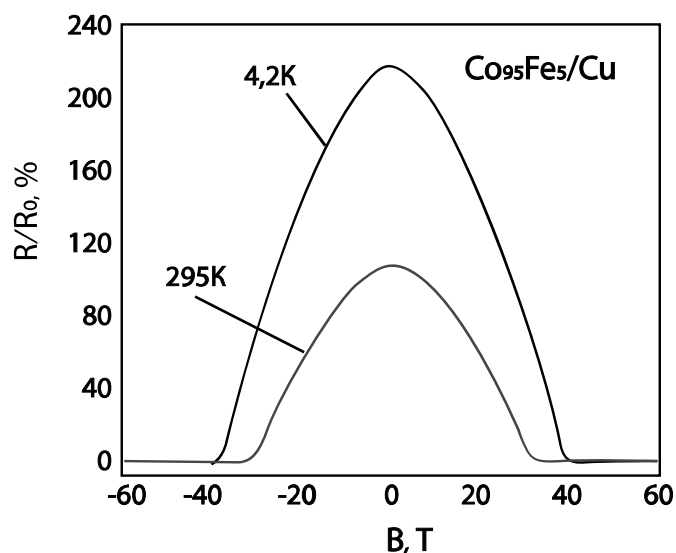


Рис. 2.24. ГМС на  $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5/\text{Cu}/\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$  многослойной структуре

В трехполюсном квази-баллистическом проводнике, комбинированном с локальным градиентным магнитным полем, возможно детектирование спин-поляризованного тока. Пространственное разделение спин-поляризованного тока с целью детектирования можно выполнить в зеемановом барьере в точечных контактах [2.8] или с использованием локального эффекта Штерн-Герлаха [2.9]. Пространственное разделение и детектирование спин-поляризованного тока можно реализовать при использовании *отражения Андреева* и на базе открытого недавно *спин-Хол-эффекта* [2.10]. При этом электроны с различным спином выталкиваются из разных частей образца, в перпендикулярном току направлении. Таким образом возможно генерировать большую степень спиновой поляризации в малой

области, на базе спиновой инжекции, оптической спин-ориентации или приложения внешнего магнитного поля.

Во время спинового транспортирования необходимо использовать, на базе более глубокого знания, модификации токовых характеристик локальных флуктуаций зарядового состояния неоднородностей и комплексные структуры. В когерентном режиме квантовые взаимодействия могут быть дополнительными для Кондо-Фано (J. Kondo-Fano) резонанса [2.11]. Важное значение имеет также разрушение Куперовских пар при их инжектировании из сверхпроводника в полупроводник. Потенциальное применение имеет магнитное переключение индуцированным током проводимости электронов между локализованными магнитными состояниями [2.12, 2.13]. Понимание передаваемого спином крутящего момента в различных структурах важно при конструировании магнитоуправляемой логики.

Кроме магнитного переключения между равновесными состояниями, индуцированное током крутящее усилие может переключить магнитные конфигурации между стационарными или равновесными состояниями или ведет к стационарным модам, поддерживающих спиновой ток. Необходимо изучение спин-токовой динамики отдельных доменов и динамики доменных стенок в многодоменных системах магнитных материалов, где можно наблюдать ротацию магнитного момента. Возможность переключения зарядового тока без приложения внешнего магнитного поля имеет большое значение для развития устройств памяти. Кроме того, что спин-поляризованный ток индуцирует переключение магнитных конфигураций, он может индуцировать стационарные прецессионные колебания в наностолбиках, что можно использовать как источник генерации микроволн.

В то время, как эффект ГМС описывает изменения в электрическом сопротивлении, когда магнитная конфигурация многослойного фильтра (спинового вентиля) изменяется с параллельной на антипараллельную (или наоборот), *эффект тока, индуцированного магнитным переключением (CIMS)*, изменяет состояния магнитных многослойных систем или наностолбиков током. Существует и инверсный CIMS, при котором выполняется переориентация магнитных моментов индуцированным спин-поляризованным током. Используя тот факт, что зарядовый ток связан со спин-поляризованным током, одна магнитная негомогенность ведет к спиновому обмену между электронами проводимости и локальными магнитными моментами. Спиновой трансфер эквивалентен закручивающему усилению, которое обуславливает магнитное переключение.

Другие возможные применения – это транзисторы, использующие спин-токовые носители. Для изготовления этих приборов может быть использован арсенид галлия, легированный Mg. Разработана схема туннелирования в двубарьерном одноэлектронном ферромагнитном транзисторе. Разрабатываются и магнитные памяти с произвольным доступом, а также

неразрушаемые 3D оптические устройства памяти на спинтронном принципе.

## **2.6. Применение новых нанoeлектронных элементов в некоторых запоминающих и логических устройствах**

*Электронные устройства памяти (запоминающие устройства).* Запоминающим устройствам в информационных системах принадлежит ведущая роль. Нанoeлектроника уже ускорила миниатюризацию, расширение функций и возможностей не только компьютеров, но и мобильных (сотовых) телефонов с фотоаппаратами, плееров и других электронных систем. В связи с усовершенствованием этих информационных систем и конкуренцией между разными типами запоминающих устройств (ЗУ) их разновидностей очень много. В качестве примера электронных ЗУ рассмотрим только оперативные динамические и флеш-память.

Интегральные устройства памяти должны сохранять надежно и как можно дольше большой объем данных, позволять быстрый ввод и вывод информации при минимальной потребляемой мощности. Основным функциональным элементом интегральных устройств памяти является запоминающая ячейка, содержащая минимальное количество интегральных элементов.

Динамические устройства памяти с произвольным доступом (DRAM) состоят из ячеек, которые запоминают один или четыре бита (в бинарной системе вычисления). Они состоят из конденсаторов и транзисторов. Конденсатор заряжен, если в ячейку заносится единичный бит, либо разряжен, если в запоминающую ячейку заносится нулевой бит. Транзистор, включенный последовательно конденсатору, необходим как управляемый резистор для его заряда и для удержания этого заряда в конденсаторе как можно дольше. В динамических устройствах памяти конденсаторы не очень велики (это связано с минимизацией площади и цены, а также с повышением быстродействия). При уменьшении размеров элементов динамических ЗУ конструкторы объединили полевой транзистор с конденсатором и тем самым добились рекордно малых размеров и цены динамических устройств памяти. В то же время при дальнейшем масштабировании конденсатор становится очень маленьким и приходится его заменять вторым полевым транзистором для усиления заряда, извлекаемого при чтении записанной информации.

При отсутствии электропитания оперативная память очищается, т. е. записанная информация теряется.

В качестве управляемого резистивного элемента кроме инверсного канала полевого МДП транзистора в последние годы стали применять туннельные переходы.



Очень эффективным предложением при создании новых электронных ЗУ явилось использование полевого транзистора с плавающим затвором (рис. 2.25).

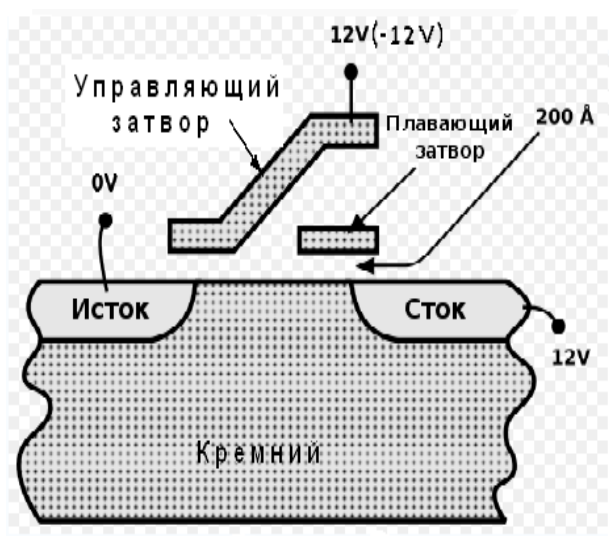


Рис. 2.25. Схема полевого транзистора с плавающим затвором

На рис. 2.25 управляющий и плавающий затворы встроены в диэлектрик, не показанный на схеме. Расстояние от плавающего затвора до поверхности кремния меньше 20 нм (обычно около 10 нм). В этом транзисторе низкое напряжение на затворе равно единице.

В транзисторе с плавающим затвором во время программирования на управляющий затвор подается высокое напряжение (12 В), которое создает электрическое поле, и возникает туннельный эффект. Происходит инжекция электронов (т. е. запись данных). Электроны, туннелирующие из канала на затвор, канала на плавающий затвор можно контролировать точно (вспомним кулоновскую блокировку). Этот заряд, который может храниться нескольких лет, меняет ширину, а значит, и проводимость канала, что используется при чтении записанной информации. Можно отметить, что энергопотребление при записи и при чтении данных очень разное.

Для стирания на управляющий затвор подается отрицательное напряжение (12 В), и электроны туннелируют с плавающего затвора в исток транзистора.

На базе этих транзисторов в 1984 г. Фудзи Масуока (Fujio Masuoka) сделал сообщение о новой памяти, получившей название *флеш-память*. Первая коммерческая ИС была произведена в 1988 г. и сейчас в продаже находятся устройства флеш-памяти с объемом сохраняемой информации 8-16 Гб. Это самая известная кремниевая электронная память, которая в середине 90-х годов вытеснила гибкие магнитные диски. С 2005 г. началось производство многоуровневых устройств флеш-памяти, которые по объему информации пока еще соответствуют уровню бинарных (в 2009 г.

их объем также составлял 8 ГБ). Длина канала транзисторов 30–40 нм. Следует отметить также, что устройства флеш-памяти имеют два типа архитектуры: «НЕ-И» или «НЕ-ИЛИ» (NAND и NOR). Тип «НЕ-ИЛИ» был первым; архитектура «НЕ-И» появилась через несколько лет.

В случае «НЕ-ИЛИ» к каждому транзистору следует выполнить индивидуальный контакт, что увеличивает размер схемы. Архитектура «НЕ-ИЛИ» из-за отсутствия подвода этого соединения к каждому транзистору выигрывает в площади, цене, быстродействии. При этом эти архитектурные решения не конкурируют, а находят свое применение.

Идея МДП транзистора с плавающим затвором, которую можно назвать предвестником нанoeлектронных элементов в электронных запоминающих устройствах, получила дальнейшее развитие в приборах квантовой точечной памяти, в которых плавающий затвор заменен наночастицами (квантовыми точками). Роль этих локальных плавающих затворов выполняют кремниевые или германиевые кристаллические зерна с наноразмерами, находящимися недалеко от границы подзатворного оксида/кремния и канала (рис. 2.26).

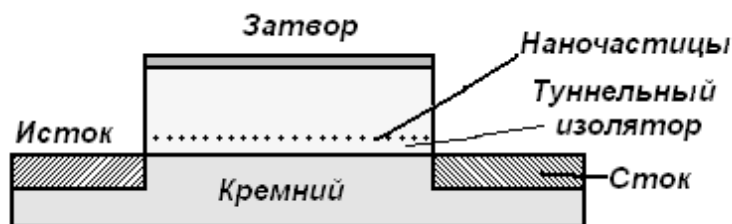


Рис. 2.26. Схема на МДП транзисторе с наночастицами и одноэлектронное туннелирование

Транзистор с наночастицами, выполняющими роль плавающего затвора, может выполняться и по комплементарной технологии. Туннелирование позволяет контролировать заряд на каждой наночастице. Если в транзисторах с плавающим затвором в туннелировании участвуют около  $10^5$  электронов, то здесь на одной частице туннелируют около 10 электронов (для надежности), что снижает энергопотребление. Реализованы модули с объемом памяти 128 МБ и 256 МБ. Недостаток заключается в необходимости перехода от случайным образом полученных термическим путем нанокристаллов из первоначально осажденной аморфной очень тонкой пленки кремния или германия к структуре со строго определенными параметрами, изготовленной по заданному технологическому процессу.

Цепь из последовательно размещенных на изоляторе проводящих островков (квантовых точек), между которыми возможно туннелирование, получила название мультитуннельного перехода (МТП), а соответствующий вид памяти – память на мультитуннельном переходе. Эти приборы

являются практической реализацией одноэлектронных транзисторов (пока единственной). Они могут быть как бинарные, так и из нескольких мультистабильных состояний (соответствуют мультинарной логике).

Принципиальная схема такого мультитуннельного прибора показана на рис. 2.27. Конструкция прибора [2.1, 2.2], выполненного на базе арсенида галлия, представлена на рис. 2.28.

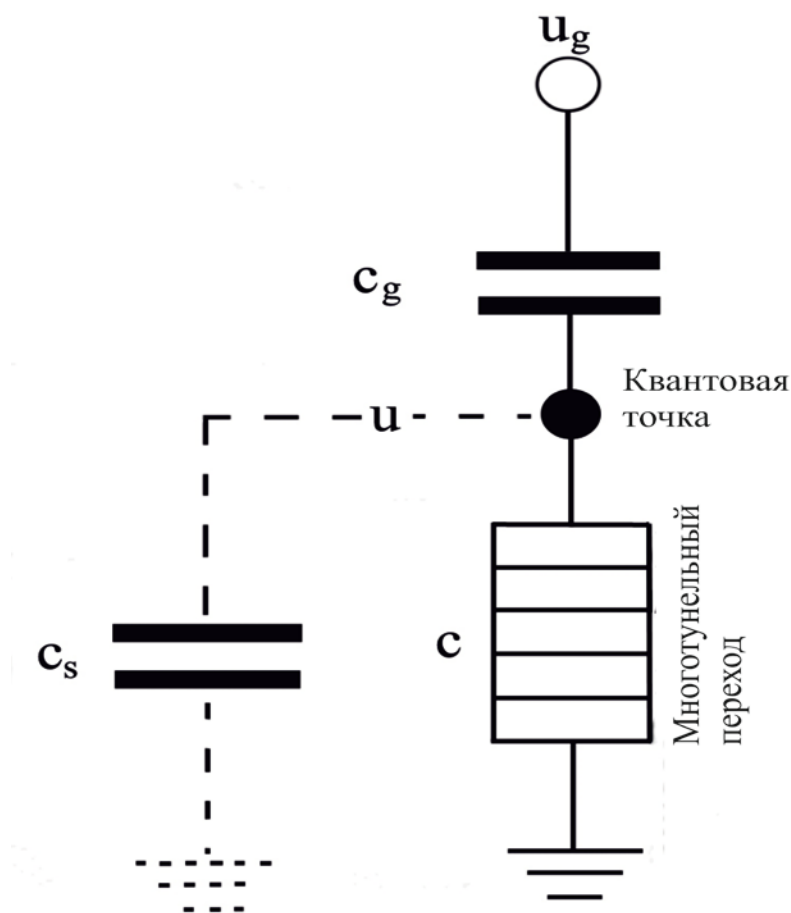


Рис. 2.27. Принципиальная схема одноэлектронной ячейки памяти

В подложке из арсенида галлия методом металлоорганического химического осаждения (MOCVD) формируется  $\delta$ -легированный слой Si. Затем на поверхности подложки, на глубину 120 нм травится арсенид галлия и одновременно формируются область с квантовыми точками и боковой затвор, который может быть использован для управления процессом кулоновской блокады.

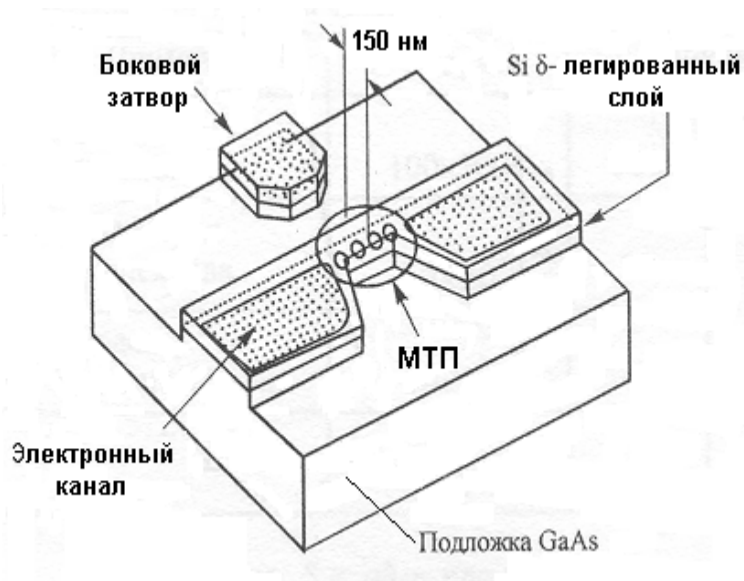


Рис. 2.28. Схема прибора с мультитуннельным переходом и боковым затвором

На основе прибора на многотуннельных переходах разработана ячейка памяти, схема которой представлена на рис. 2.27. При подаче положительного импульса напряжения  $U_g$ , величина которого достаточна для преодоления кулоновской блокады, конденсатор  $C_g$  заряжается до соответствующего напряжения. При уменьшении значения  $U_g$  с последующим превращением в ноль емкость  $C_g$  начинает разряжаться до тех пор, пока процесс разрядки не прервет кулоновская блокада. В этот момент на приборе с мультитуннельными переходами будет находиться избыточное количество электронов.

При этом напряжение  $U$  будет меньше нуля. Вблизи напряжения кулоновской блокады  $U_{к.б}$  при условии  $U \geq -U_{к.б}$  происходит запись логического нуля. В случае подачи отрицательного импульса напряжения  $U_g$  значение  $U$  будет больше нуля и будет находиться вблизи положительного напряжения кулоновской блокады, другими словами,  $U \leq U_{к.б}$ , и происходит запись логической единицы.

Конструкция запоминающей ячейки (рис. 2.28.), благодаря своим характеристикам ( $\delta$ -легированный Si слой GaAs емкостью  $C = 5$  аФ и затвор емкостью  $C_g = 200$  аФ; паразитная емкость  $C_s = 200$  аФ) позволяет хранить 1 бит информации, эксплуатируя около 40 электронов. Для работы при комнатной температуре размер ячейки должен быть 5 нм.

### **Магнитные ЗУ.**

Использование магнитных материалов для хранения информации опережает на нескольких лет электронику. Из энциклопедии Британика можно узнать, что В. Пулсен (V. Poulsen) в 1898 г. подал заявку на патент для магнитной ленты и участвовал в производстве и маркетинге устройства, в котором использовалась эта лента. Однако эта попытка не была ус-

пешной, и развитие данной техники откладывается до времени озвучивания фильмов и развития компьютеров. Магнитные устройства памяти от второй половины прошлого века обеспечивают меломанов и радиопередачи, офисы и дома громкими (и качественными) источниками голосовой и музыкальной информации (магнитофоны, диктофоны). Затем перешли к видеозаписям, чтобы достичь высшего уровня (по плотности записи, скорости доступа и низкой цене). Электронные устройства динамической памяти были конкурентными, но требовали электропитания, чтобы сохранять записанную в них информацию. Устройства статической памяти, которые сохраняют данные в отсутствии постоянных источников питания, наряду с наличием магнитной памяти явились на длительный период самыми лучшими устройствами для хранения данных.

Цифровое хранение информации имеет преимущества по сравнению с аналоговой записью, так как коррекция при деградации записи в определенном  $\pm$  формате возможна, в то время как при аналоговом хранении данных используется ряд допустимых, но различных по величине сигналов так, что невозможно восстановить их, если некоторые данные изменяются постепенно. В таких ферромагнитных материалах, как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{CrO}_2$ , полученных таким образом, что индивидуальные кристаллы гораздо длиннее в параллельном направлении, чем в перпендикулярном, намагничивание направлено по более длинному направлению.

Таким образом, каждый кристалл имеет два равновесных направления намагничивания, с одним высокоэнергетическим барьером между ними. Такое устройство используется для аналоговой записи и воспроизводства данных благодаря достаточно высокому барьеру между двумя состояниями намагничивания. Проблематичным является значительное уменьшение магнитных доменов, потому что магнитные области близки одна к другой, и соседние области с параллельным направлением намагничивания стремятся к взаимному размагничиванию, в то время как антипараллельное намагничивание стабилизирует соседние магнитные области. При цифровом запоминании магнитные области, каждая из которых содержит множество магнитных зерен, может быть длинной и узкой, и быть удалена одна от другой таким образом, чтобы уменьшить размагничивающее поле и увеличить стабильность. Каждая такая область в цифровой магнитной записи содержит один бит информации.

Традиционный способ чтения с магнитной ленты или носителей, пришедших ему на смену, как, например, магнитных жестких дисков, — это использование индуктивной катушки, расположенной близко к движущемуся магнитному носителю информации. В соответствии с законом Фарадея, если магнитное поле через один виток изменяется, индуцируется электродвижущая сила в кольцевом витке индуктивности. Добавление витков и тем более создание магнитопровода усиливает генерированный сигнал. Ширину магнитной области и зазор магнитопровода читающей го-

ловки вместе с расстоянием между ними следует оптимизировать, чтобы сигнал от одной области читался на фоне соседних магнитных доменов.

В начале 90-х годов прошлого века взамен электромагнитной индукции для чтения информации с магнитного носителя началось использование изменения магнитосопротивления (назовем так для краткости электрическое сопротивление в присутствии магнитного поля), которое зависит от направления намагничивания (рис. 2.29). В одном магнитном материале электрическое сопротивление зависит от того, течет ток параллельно или перпендикулярно направлению намагничивания. В большинстве материалов эта разница небольшая при комнатной температуре. Обычно она равна 2–3 % от среднего электрического сопротивления.

На рис. 2.29 показано значительно большее изменение магнитосопротивления  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_\delta$ . Здесь оно составляет 8 %, причем зависимость магнитосопротивления лантано-кальциевого манганата от магнитного поля показана на встроенном графике.

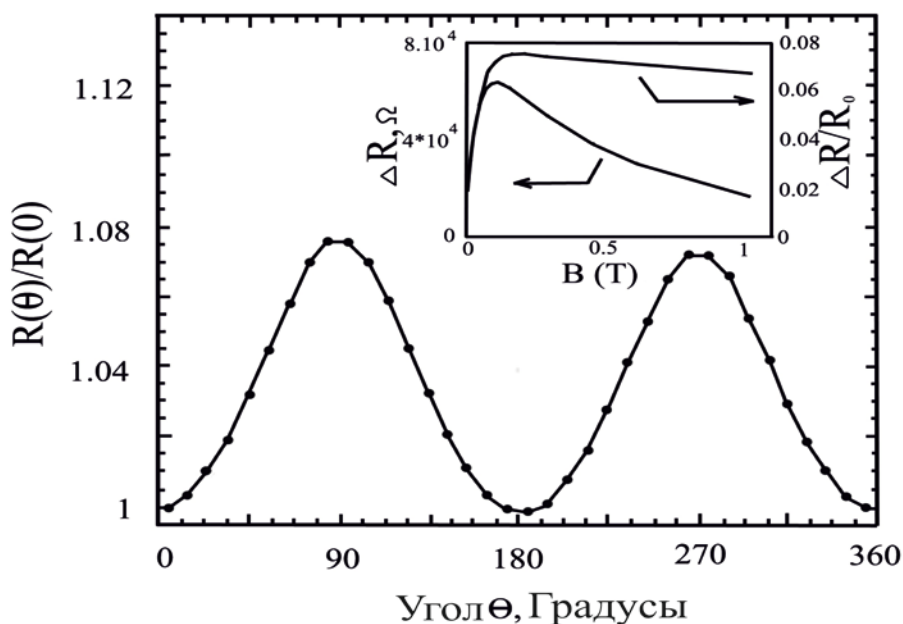


Рис. 2.29. Анизотропное магнитосопротивление  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_\delta$  при температуре 160 К и интенсивности магнитного поля  $B = 0,5\text{T}$

На рис. 2.30 показано устройство современного жесткого диска и соответственно записывающая индукционная головка, в которой, как и в читающей головке, используется анизотропное магнитосопротивление или гигантское магнитосопротивление.

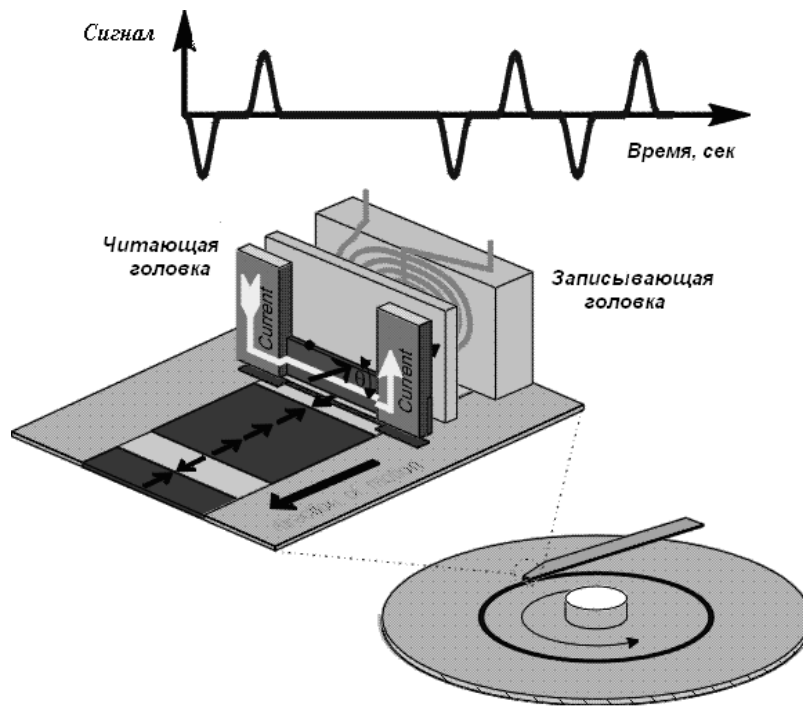


Рис. 2.30. Устройство современного жесткого диска (стрелками показаны направления движения и локального намагничивания отдельных участков)

Магнитные диски намагничиваются в направлении, параллельном поверхности, хотя в связи с необходимым увеличением плотности информации началось обсуждение намагничивания в перпендикулярном направлении [2.16]. Базовая магниторезистивная головка содержит железо-никелевую ленту с двумя контактами. Ток протекает между этими контактами по длине магниторезистивной ленты и генерированный сигнал (падение напряжения) позволяет чтение намагниченного элемента диска (отдельный бит) в момент прохождения соответствующего участка.

При открытии эффекта гигантского магнитного сопротивления ленточка была включена в описанный в разделе 4 спиновый вентиль, но с фиксирующим одним из магнитных слоев (рис. 2.31). Напомним, что если ток протекает по длине структуры, эффект изменения магнитосопротивления проявляется сильнее (рис. 2.32).

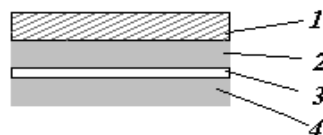


Рис. 2.31. Магнитный «сэндвич» в читающей головке: 1 – фиксирующий слой; 2, 4 – мягкие магнитные слои; 3 – немагнитный слой

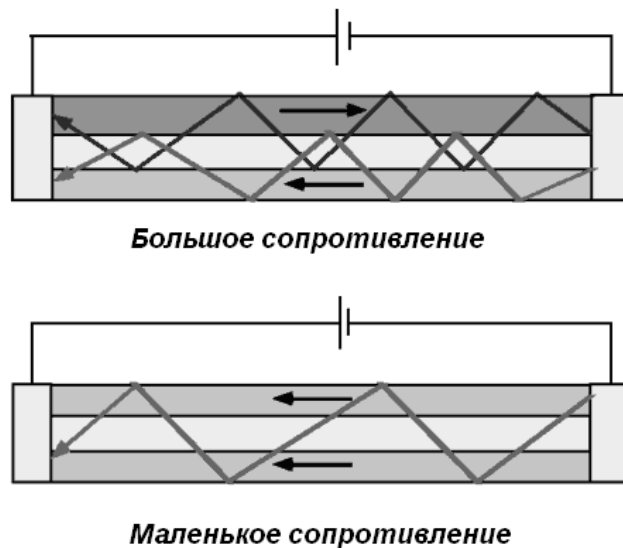


Рис. 2.32. Более сильное изменение магнитосопротивления обнаруживается, если ток протекает по длине «сэндвича»

Первая читающая магниторезистивная головка с анизотропным магнитосопротивлением появилась на рынке в 1991 г. (выпущена фирмой IBM). Она была широкой – 4,5 мкм, а диск имел информационную плотность 1,1 ГБ/мм<sup>2</sup>. Впоследствии информационная плотность жестких дисков значительно увеличилась (в 30 раз до 1997 г.), а в 1997 г. введена головка, использующая эффект гигантского магнитосопротивления и в течение следующих 8 лет ширина головки уменьшилась до 120 нм, а плотность информации дисков увеличилась еще в 70 раз, таким образом плотность информации растет приблизительно как квадрат ширины многослойной ленточки в записывающе-читающей головке.

Головки для чтения на эффекте гигантского магнитосопротивления бывают двух типов: со спин-поляризованным током по длине слоев и в перпендикулярном направлении. Один из ферромагнитных слоев в головках жестких дисков имеет почти фиксированное намагничивание, а второй магнитный слой является магнитно-мягким, т. е. легко изменяет направление своего намагничивания. В этом случае он чувствителен к слабым магнитным полям, например маленькой магнитной силе на 1 бит, записанный на компьютерном жестком диске. Не столь давняя конструкция этих у-в памяти использовала анизотропное изменение сопротивления, например электросопротивления пермалоевого слоя при наличии внешнего магнитного поля, которое, как указывалось, составляет порядка 3-5 %, а «сэндвичи», использующие гигантское магнитосопротивление, изменяют свое сопротивление от 10 до 200 %.

С их внедрением открылась дорога к экспоненциальному возрастанию емкости жестких дисков компьютеров. После 2002 г. наблюдается удваивание объема записываемой информации за каждые 12 мес. (вместо 18



мес., как это было для ИС по закону Г. Мура). В результате рынок жестких дисков расширился почти до 1 миллиард долларов США, а прогноз рынка спинтронных устройств в следующем периоде – сотни миллиардов долларов США (рис. 2.33).

Однако прогресс в ключевых технологиях для устройств памяти не остановился на использовании головок, применяющих эффект гигантского магнитосопротивления. В 1999 г. созданы *магнитно-туннельные переходы*, которые представляют собой «сэндвич» из магнитных слоев, разделенных диэлектриком. На этой основе получены *первые магнитные устройства памяти с произвольным выбором записанных данных (MRAM)*, что имеет большой потенциал.

Большие усилия исследователи фирмы IBM в Калифорнии затратили на усовершенствование спиновых вентилях для читающих головок магнитных у-в\_памяти. Структура должна быть чувствительной к малым магнитным полям, маленькой, надежной, чтобы избежать деградирования. В табл. 2.1 и 2.2 приведены данные более чем 3000 исследованных комбинаций для многослойных спиновых вентилях.

Такой спиновой вентиль можно использовать для инжектирования спинового тока, приводящего к изменению локального намагничивания и движения магнитных стенок доменов.

*Таблица 2.1.* Данные для слоев спиновой вентиля для переключения магнитных областей в пермаллоэ

Материал	NiO	Co	Cu	NiFe	Cu	Co	NiO	Si
Толщина, нм	50	2,5	2,3	6,1	2,3	2,5	50	–
Функция	П	ФС	НС	С	НС	ФС	Б	П-ка

Обозначения функции в табл. 2.1 и 2.2: П – пассивация; ФС – ферромагнитный слой; НС – немагнитный слой; С – сенсор; Б – буфер; П-ка – подложка; З – фиксирующий слой.

Если под магнитно-мягким материалом (сенсором) повторится структура слоев: немагнитный, магнитный фиксирующий, магнитный и пассивирующий и снизу, как они перечислены в табл. 2.2, получают симметричный спиновой вентиль, который в 2 раза более чувствителен к маленьким локальным магнитным полям информации, записанной на магнитном носителе.

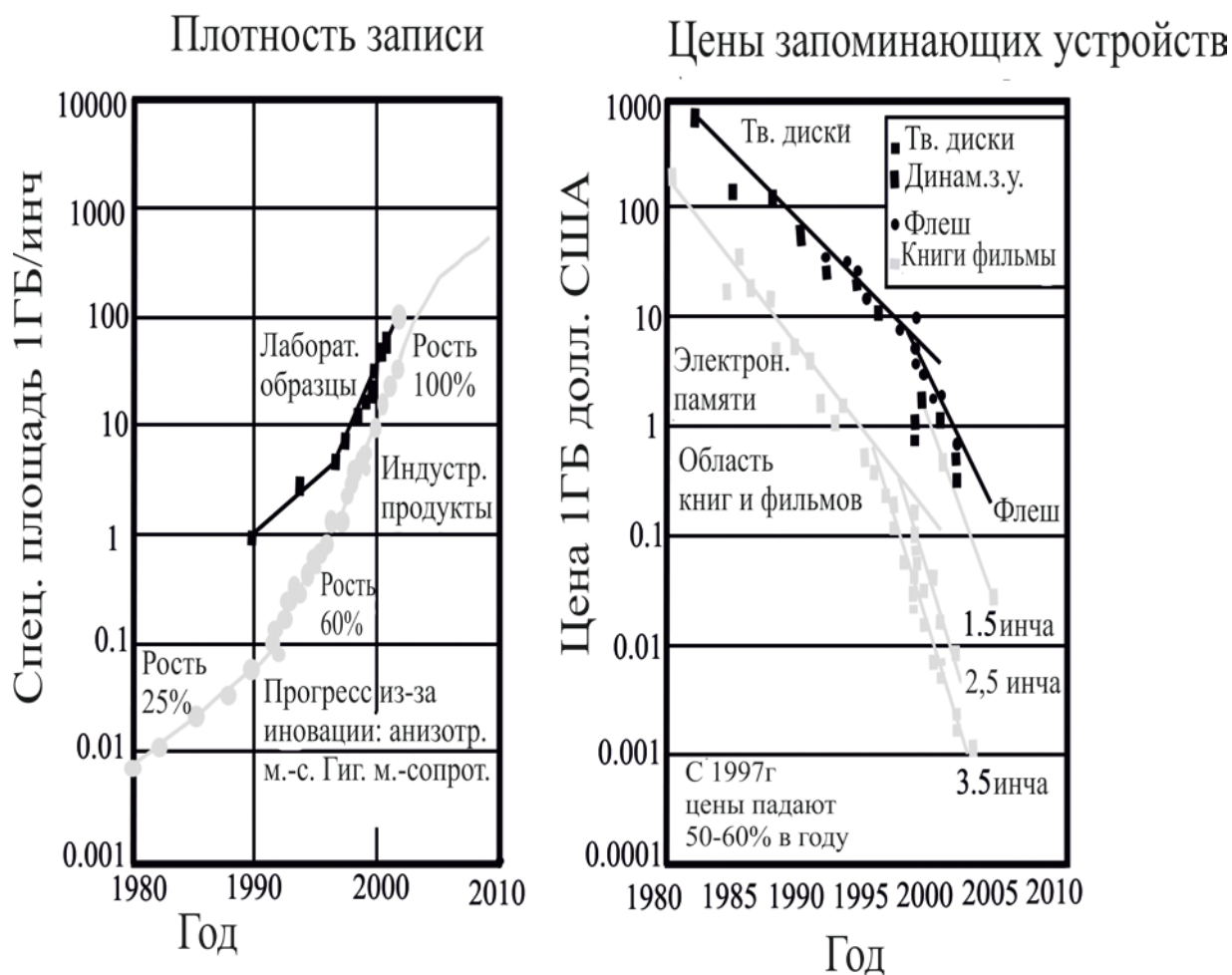


Рис. 2.33. Динамика плотности записи и цены одного МБ за три последних десятилетия

Таблица 2.2. Данные для слоев спинового вентиля при очень маленькой интенсивности магнитного поля

Материал	Ta	FeMn	Co	Cu	NiFe	Ta	Si
Толщина, нм	4,5	7,5	0,5	2,5	3,5	4,5	–
Функция	П	З	ФС	НС	С	Б	П-ка

На базе этих и аналогичных исследований разработаны новые демонстрационные устройства. О них фирма IBM объявила в апреле 2008 г. как о следующей генерации устройств памяти, получившей название «беговая дорожка» – (Race track nano-magnetic memory (рис. 2.34)). Ожидается, что эти у-ва памяти заменят флеш-память и жесткие диски. С такой нанопамятью мобильный телефон или i-Pod устройство смогут записать 3500 видеофильмов или 500 000 песен. В них запоминание цифровых данных

происходит с помощью импульсов из спин-поляризованных электронов, вместе с сигналом от обычного тока (зарядом электронов). Прототип запоминает и читает биты путем управления стенками магнитных областей, расположенных по длине «беговой дорожки». Движение границ магнитных областей не связано с переносом массы, и это используется для хранения и обработки информации с маленькими потерями энергии. На площадь  $1 \times 10$  мкм на кремниевой пластине прототип запоминает 100 битов и это конкурирует с жесткими дисками.

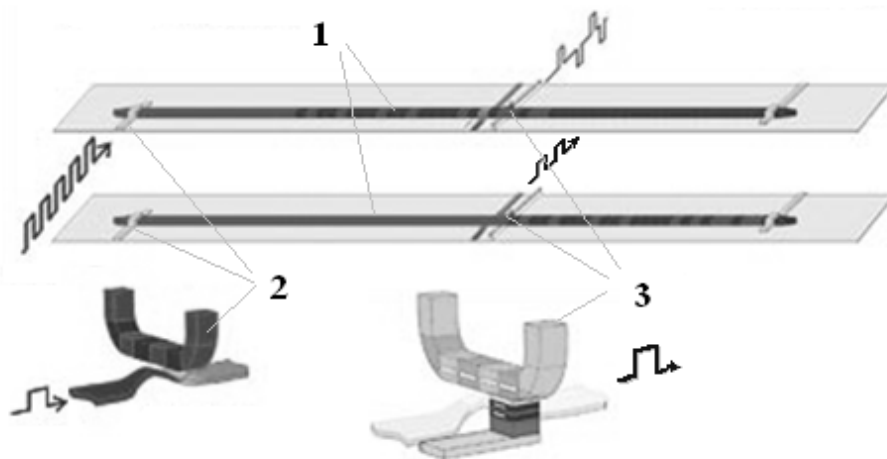


Рис. 2.34. Память типа «беговая дорожка» –линейная, параллельная кремниевой пластине: 1 – квантовый проводник из магнитного материала; 2 – записывающая головка; 3 – читающая головка на магнитно-туннельном переходе

В данном устройстве памяти нет изнашивающихся частей. Согласно прогнозу IBM, в скором времени будет достигнуто увеличение на 2 порядка плотности записи информации по сравнению с демонстрационным устройством. В этих запоминающих устройствах генерируются стенки магнитных доменов записывающей головки импульсами обычного тока по длине нанопроводника (шириной от нескольких нм и длиной более 1 мкм). Ряд спин-поляризованных наносекундных импульсов используются для движения стенок намагниченных областей при записи и чтении записанных данных по длине этого нанопроводника.

В работающем регистре запоминаются, сохраняются и декодируются записанные данные. Для этой цели множество доменных стенок двигаются мимо записывающей и читающей головок. Чтение выполняется путем раскодирования изменения сопротивления магнитно-туннельной быстрочитающей головкой. Время записи и смещения магнитных доменных стенок составляет десятые доли нс. Перемещение магнитных стенок реализуется под действием спинового момента инжектированных электронов с определенным спином. В демонстрационном образце (см. рис. 2.34) использован нанопроводник, расположенный параллельно кремниевому чипу. Такой

подход будет сохранен и на следующих стадиях разработки. Однако далее предполагается использование вертикальных U-образных нанопроводников (рис. 2.35), каждый из которых имеет свою записывающую и читающую головку.

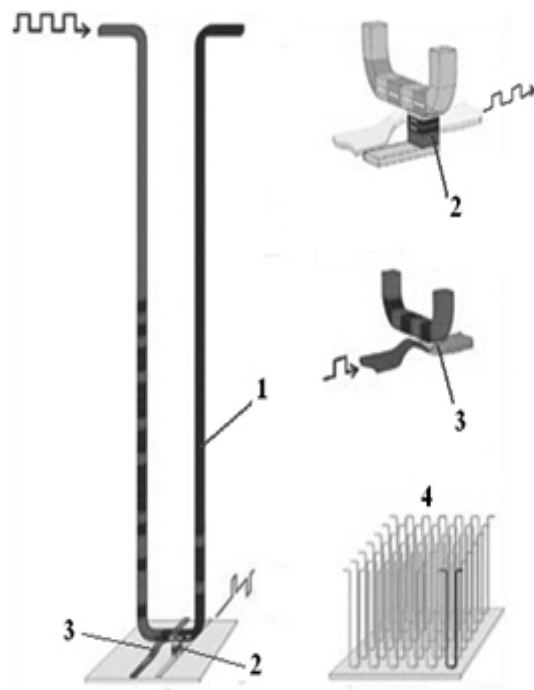


Рис. 2.35. Память типа «беговая дорожка», второй вариант – с U-образным вертикальным нанопроводником: 1 – нанопроводник из магнитного материала; 2 – читающая головка на магнитно-туннельном переходе; 3 – записывающая головка; 4 – множество U-образных нанопроводников

## 2.7. Мемристор и мемристивные системы

Еще из школьного курса физики известно, что существуют три основных пассивных элемента электрических цепей: резистор  $R$  (сопротивление), конденсатор  $C$  (емкость) и катушка индуктивности  $L$  (индуктивность). Они рассеивают или сохраняют электрическую энергию и их поведение описывается простыми соотношениями между двумя из четырех основных величин в электрических цепях: ток  $I$ , напряжение  $V$ , заряд  $q$  и магнитный поток  $\varphi$  ( $dV = R dI$ ;  $dq = C dV$ ;  $d\varphi = L dI$ , причем две из этих величин являются интегралами по времени тока и напряжения:  $dq = I dt$ ;  $d\varphi = V dt$ ).

И когда в 1971 г. в одной теоретической публикации [2.16] Леон Чуа (Leon Chua) из Университета в Беркли (Калифорния) предсказал, что из соображений о симметрии (рис. 2.36) следовало бы иметь и четвертый ос-

новной элемент, который он назвал *мемристор*  $M$  (сокращение от *memory* и *resistor*), немногие обратили на это внимание. Мемристор (свойство скорее *мемристанс*) связывает изменение магнитного потока с изменением заряда. Это свойство не может быть дублировано любой комбинацией остальных пассивных элементов, а только сложной схемой, содержащей множество транзисторов.

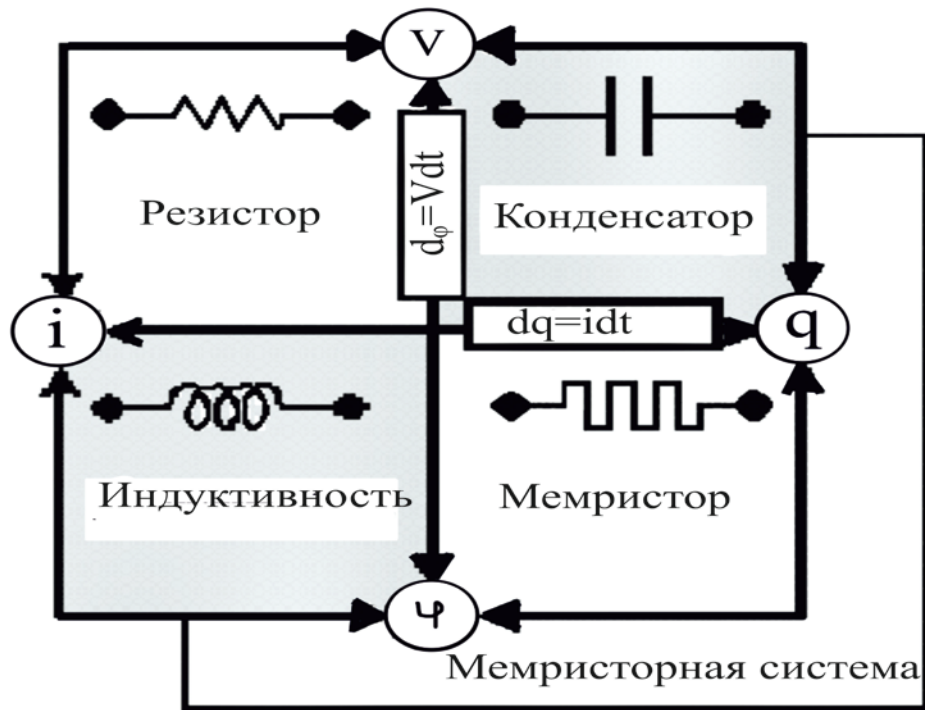


Рис. 2.36. Основные типы двухполюсников

Линейный мемристор (рис. 2.37), в котором  $M$  является константой, не представляет особого интереса, поскольку идентичен сопротивлению. Гораздо интереснее случай, когда сам мемристор зависит от заряда, т. е.  $M(q)$ . Вольт-амперная характеристика такого элемента, когда входящая величина является синусоидальной функцией, будет частотно-зависимой функцией Лисажу. Конструктивные элементы с нелинейными функциями являются основой большинства электронных устройств, поэтому двухполюсник с такой вольт-амперной характеристикой позволяет строить ИС с большей степенью интеграции. Только проблема заключалась в том, что до сих пор не было материальной реализации мемристоров.

Основную зависимость нелинейных мемристоров можно записать так:

$$V = M(q), \quad (2.11)$$

где  $dq/dt = I$ .

В 1974 г. Чуа и Канг обнародовали свою концепцию на более широком классе схем, получивших название мемристивных,

$$V = R(w, I), \quad (2.12)$$

$$dw/dt = f(w, I), \quad (2.13)$$

где  $R$  – обобщенное сопротивление двухполюсника, зависящее от его внутреннего состояния, тока и времени;  $w$  – ряд изменяющихся величин, характеризующих состояния устройства;  $w, f$  – зависят от времени  $t$ .

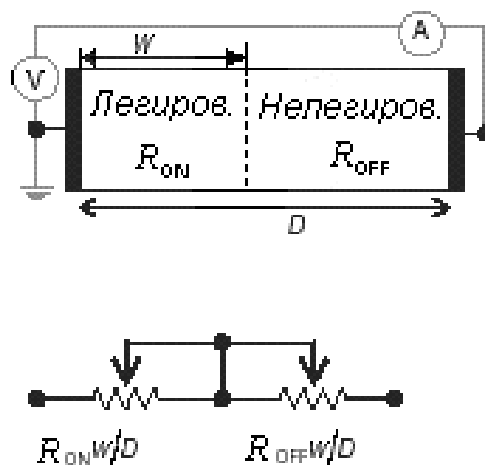


Рис. 2.37. Модель и эквивалентная схема линейного мемристора

Здесь, в отличие от мемристоров, поток определяется не только зарядом. Но уравнение (2.12) помогает различать мемристивные системы. И хотя некоторые устройства, такие как термисторы, неоновые лампы, Джоузефсоновские переходы и модель нейрона могут моделироваться с мемристивными уравнениями, нет прямой связи между формулами и физическими свойствами реальной системы, и поэтому идея на время была забыта.

Почти через 40 лет после этого теоретического предсказания сотрудники фирмы Хьюлетт Паккард [2.17] сообщили, что получили двухполюсник, который выполняет роль мемристора, и это позволит изготовить энергоэффективные компьютерные системы, которые сохраняют информацию и после выключения электропитания, а также повысить плотность ее записи. При этом мемристанс появляется естественным путем в наноразмерных системах, в которых твердотельные системы и ионное транспортирование связаны с внешним напряжением. Стало возможным изучить и гистерезисные явления, и аномалии между током и напряжением, отрицательное

сопротивление и многопроводящие состояния во многих наноразмерных электронных приборах и тонкослойных двухполюсниках, в которых используется движение заряженных атомов, например некоторых ключей на пересекающихся лентах из  $\text{TiO}_2$ , органичные проводящие слои и пр. Микроизображение экспериментальных двухполюсников с мемристивными свойствами, полученное с использованием атомно-силового микроскопа, показано на рис. 2.38. Они состоят из двух  $\text{TiO}_2$  слоев. При пропускании тока через один из них меняется сопротивление во втором слое.

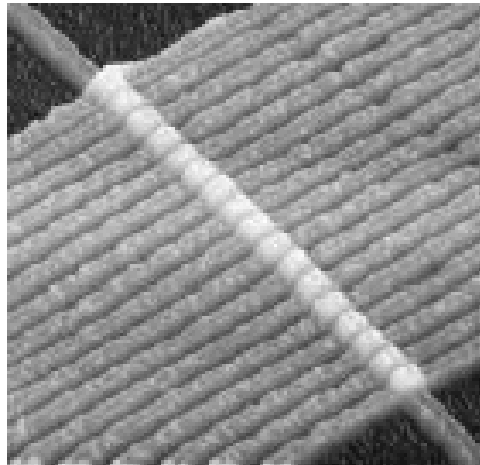


Рис. 2.38. АСМ-фото 17 мемристоров из  $\text{TiO}_2$  и 1 проводник

Микроскопическая природа транспортирования и прерывания тока через такие элементы является еще дискуссионной. Однако высказано предположение, что наблюдается перестройка атомов, которая изменяет проводимость структуры и, следовательно, электрический ток, проходящий через нее. Рассмотрим тонкий полупроводниковый слой  $D$  между металлическими контактами (см. рис. 2.37). Общее сопротивление структуры определяется двумя последовательно соединенными сопротивлениями – одним из области с большой концентрацией легирования  $R_{ON}$  (легирующие частицы – ионы), вторым – из области с малой концентрацией легирования  $R_{OFF}$ . При подключении внешнего напряжения  $V(t)$  заряженные легирующие примеси двигаются. Для простоты омических условий и линейного перемещения ионов с постоянной подвижностью  $\mu_V$  в [2.17] получено:

$$V(t) = [R_{ON}(w(t)/D + R_{OFF}(1 - (w(t)/D)))] I(t); \quad (2.14)$$

$$dw(t)/dt = \mu_V(R_{ON}/D) I(t), \quad (2.15)$$

из которых получено:

$$w(t) = \mu_V(R_{ON}/D)q(t). \quad (2.16)$$

Если подставить уравнение (2.16) в (2.14), мемристанс системы при  $R_{OFF} \gg R_{ON}$  упрощается до:

$$M(q) = R_{OFF}[1 - (\mu_V R_{ON}/D^2)q(t)] \quad (2.17)$$

Член уравнения, зависящий от  $q$ , в правой части уравнения (2.17) имеет решающий вклад в мемристанс. Он является большим, если подвижность ионов высокая и толщина слоя маленькая. Для нанослоя эта составляющая в  $10^6$  раз больше, чем для микронной области. Вот почему мемристанс имеет важное значение при изучении явлений в наноразмерной области.

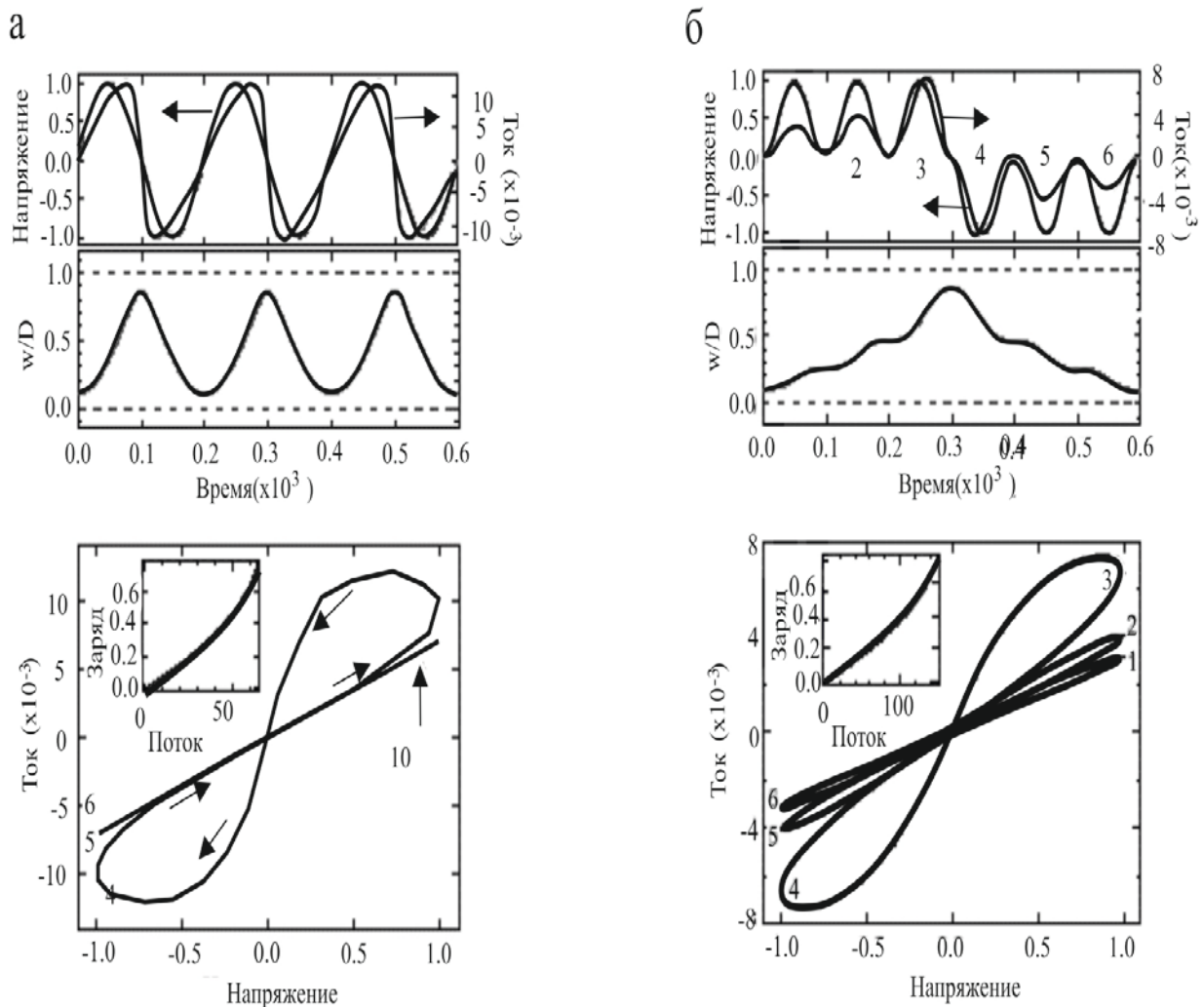


Рис. 2.39. Характеристики по времени напряжения и тока, а также изменения относительной ширины легированной области ( $w/D$ ) и вольт-амперной характеристики мемристора, показанного на рис. 2.37, при  $R_{OFF}/R_{ON} = 160 - а$  или  $380 - б$



При подаче синусоидального напряжения амплитуды тока через мемристор отстают, а вольтамперная характеристика имеет гистерезис, исчезающий при высоких частотах (пунктирная вольтамперная характеристика на рис. 2.39, *a* приведена для десятикратного увеличения частоты). Величины на осях представлены в безразмерном виде, причем амплитуда напряжения  $V_0 = 1B$ ,  $I_0 = V_0/R_{ON} = 10 \text{ мА}$ ,  $t_0 = 2\pi/\omega_0 = D^2/(\mu_V V_0) = 10 \text{ нс}$ . Здесь  $t_0$  — самое короткое время, необходимое для линейного перемещения легирующих частиц перпендикулярно толщине мемристора  $D = 10 \text{ нм}$  в равномерном поле  $V_0/D$  с подвижностью  $\mu_V = 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}^{-1}\text{V}^{-1}$ . На рис. 2.39*б* цифрами от 1 до 6 обозначены положительные и отрицательные волны приложенного напряжения. Соответственно имеет место относительное расширение и сужение легированной области. При избранных параметрах мемристора заряд — это однозначная функция магнитного потока, что и является характеристикой мемристора.

## 2.8. Гибридные полупроводниковые схемы с наноприборами

С 2005 г. проф. К. К. Лихарев, который ныне работает в университете Стони Брук, США (Stony Brook, N.Y), а до этого стал известным благодаря своим пионерским работам в области одноэлектронного транзистора (выполненным в МГУ, Москва), прогнозирует хорошее будущее для схем, названных им CMOS. Они представляют собой общую структуру между полупроводниковыми элементами и наноэлектронными двухполюсниками. Эти схемы будут использоваться в памяти, цифровых логических схемах и био-компьютерных (нейронных) сетях со смешанным сигналом. При этом имеется в виду то, что нанодвухполюсники с нелинейными характеристиками являются важным базовым элементом наноэлектроники, так как один размер контролируется легче.

Например, управление тонкопленочным двухполюсником требует контролируемого нанесения пленки, т. е. расстояния между двумя электродами. Только в том случае, если наноразмерный двухполюсник имеет вольтамперную характеристику с участком с отрицательного дифференциального сопротивления, он может быть активным элементом - генерировать или усиливать сигналы. В большинстве случаев двухполюсник будет пассивным элементом схемы, но потенциально с самой большой плотностью элементов в гибридных цепях с полупроводниковыми нанотранзисторами. И чтобы избежать дорогостоящих литографических операций и маски (или свести их к минимуму), Лихарев предложил в качестве нелинейных элементов использовать так называемые *программируемые диоды* или защелкивающиеся *переключатели* (latching switches), вольт-амперная характеристика которых приведена на рис. 2.40. Она монотонная и нели-

нейная, но при подаче высокого напряжения устройство переключается от «включено» (ON) на «выключено» (OFF) и обратно.

Такие характеристики имеют органические слои (с внедренными металлическими кластерами или без них), самоорганизованные (самосборка «снизу вверх») монопленки, тонкие халькогенидные или перовскитные слои, например  $\text{CuO}_2$ .

Для преодоления проблем литографии, связанных с микроструктурированием конкретных индивидуальных структур соединений между полупроводниковыми приборами в пространственно-периодичной структуре, предложено диодные нанодвухполюсники располагать в точках пересечения двух систем из ортогональных шин (нанопроводники) с расстоянием между каждыми двумя соседними нанопроводниками порядка 10 нм (рис. 2.41). Тогда, если металлические контакты массива из МДП транзисторов с помощью системы из высоких и низких остриев, полученных, например, ионным травлением, будут взаимодействовать с нанопроводниками (шинами), через соответствующие круговые движения и практически без точной юстировки осуществится доступ до каждого контакта транзисторов (рис. 2.42). Боковое окисление острых контактов может служить для их изоляции.

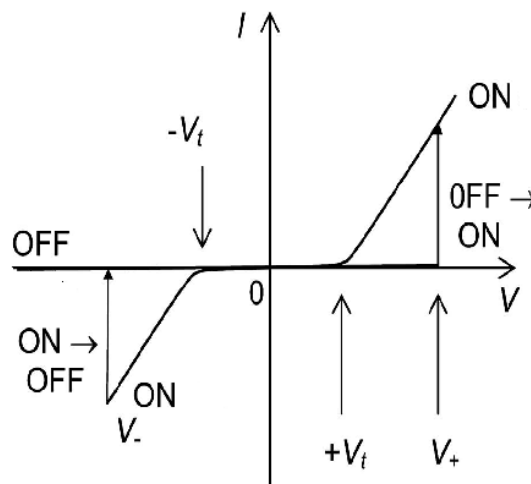


Рис. 2.40. Вольт-амперная характеристика защелкивающегося переключателя

Технология может быть применена для создания объемных модулей, причем сочетание самоорганизованной системы из нанопроводников и двухполюсников в точках их пересечения с массивом из МДП транзисторов обеспечит на порядок более высокую плотность выполняемых функций гибридной интегральной схемы по сравнению с ИС, выполненной по исключительно полупроводниковой технологии.

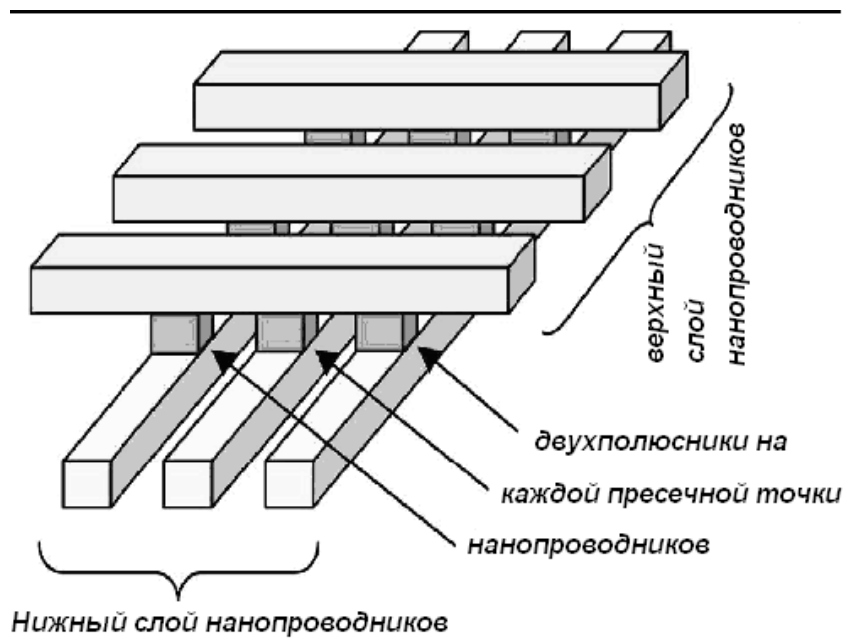


Рис. 2.41. Блок из двух систем взаимно перпендикулярных нанопроводников. В точках пересечения включены двухполюсники

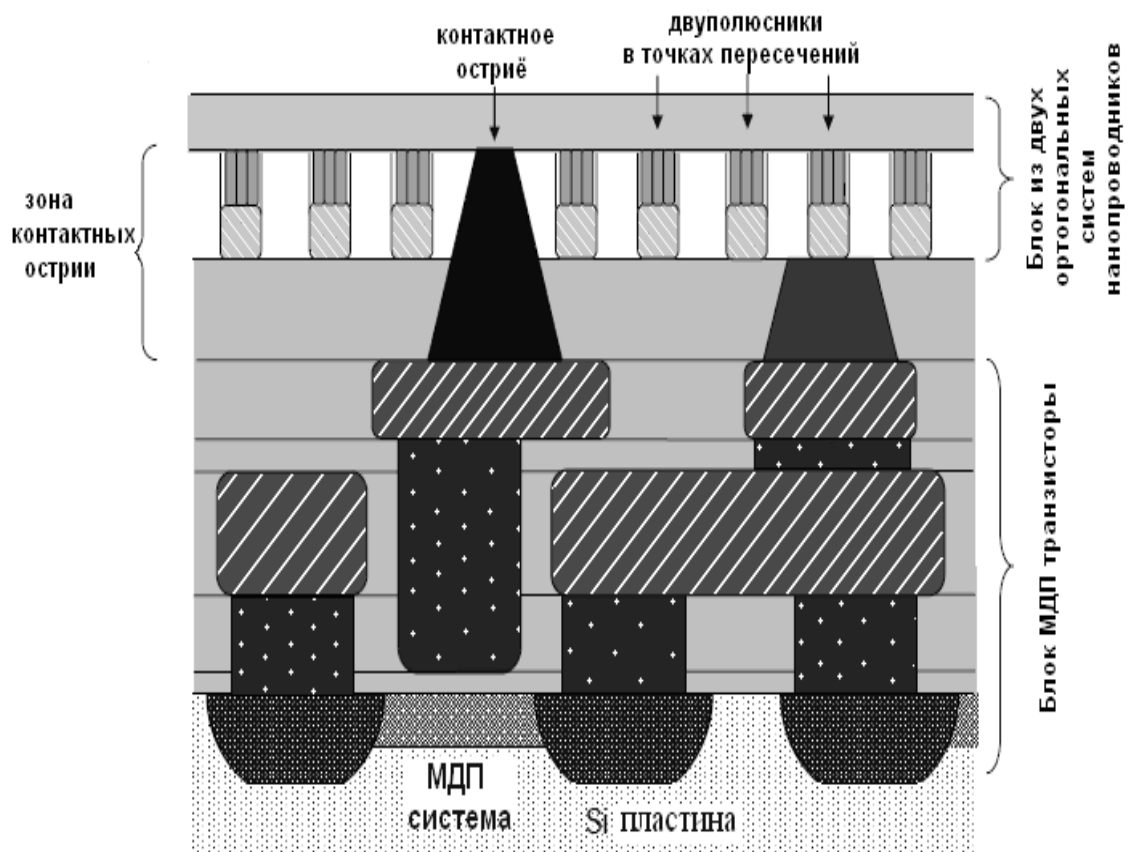


Рис. 2.42. Соединение блока нанотранзисторов с блоком из двух систем взаимно перпендикулярных нанопроводников, в точках пересечения которых размещены двухполюсники

## 2.9. Применение квантовых точек в клеточных автоматах

Кроме высокой плотности интеграции нанокomпьютеры и логические элементы памяти для все шире применяющихся устройств хранения и обработки цифровой информации требуют и максимально низкого потребления энергии. Это привело к разработке одноэлектронных транзисторов и массивов из связанных и взаимодействующих квантовых точек. Последний тип наноустройства получил название квантовые клеточные автоматы (quantum cellular automate-QCA). Их основа — ячейка, в которой расположены на расстояниях порядка 0,4 нм от 3 до 5 квантовых точек (рис. 2.43). На фигуре представлена ячейка из 5 квантовых точек. С помощью внешнего напряжения через дополнительный электрод вводятся два дополнительных электрона, и клетка имеет электрический заряд.

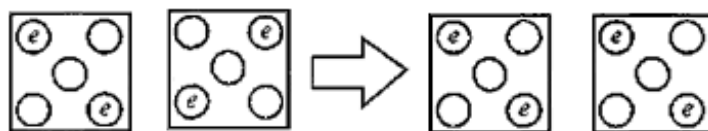


Рис. 2.43. Различные конфигурации клеток квантового точечного автомата

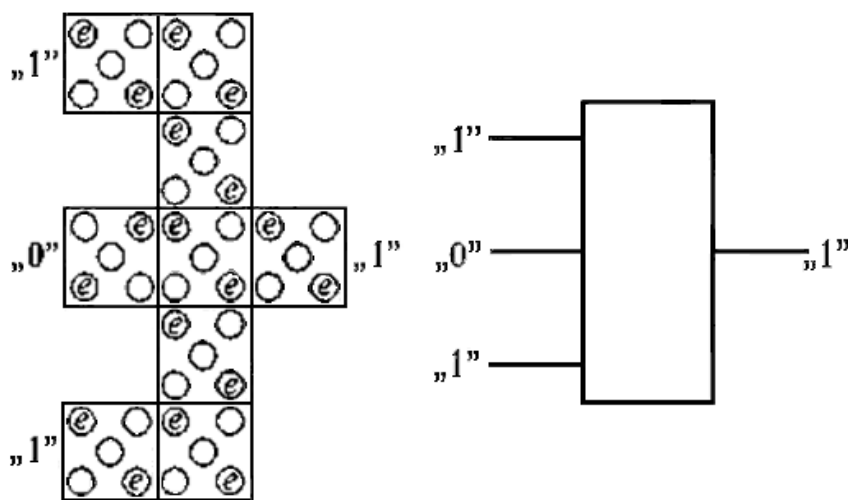


Рис. 2.44. Комбинация состояния клеток квантового точечного автомата.  
Сигнал на выходе зависит от сигналов на входах

Квантовые точки расположены таким образом, что туннелирование осуществляется только через центральную квантовую точку. Из-за электрического отталкивания между электронами вся система имеет минимальную энергию только в случае максимально отдаленных электронов, т. е. когда они находятся в углах ячейки. Для наличия двух диагоналей клетка имеет два устойчивые состояния, одно из них принимается за «0», другое – за «1». При смене поляризации системы изменяются место зарядов и электрическое поле около клетки. Если использовать дополнительные

электроды, соединенные с клеткой емкостной связью, можно влиять на ее состояние («1» или «0»). Если ближе расположена клетка, поляризованная с двумя электронами, то электрическое поле первой приведет к минимуму электростатической энергии системы из двух клеток.

Таким образом, состояние соседних клеток взаимосвязано. При составлении комбинации из клеток, расположенных по-разному, они будут реализовать различные логические функции и могут выполнять логические операции и вычисления. На рис. 2.44 показана комбинация клеток, при которой состояние выхода определяется состояниями входов.

Важно отметить, что передача логического сигнала выполняется без перемещения электрического заряда по длине целой цепи, а в режиме без тока – через изменение поляризации клеток.

Преимущество логических устройств на основе квантовых клеточных автоматов – это небольшая по размерам активная область. Например сумматор из клеток с квантовыми точками размером 20 нм может быть расположен на площади около  $100 \text{ нм}^2$ , в то время как на такой площади располагается только один нанотранзистор. Если вычесть площадь для межсоединений транзисторов, а она больше площади активных приборов, то прогнозируемое преимущество квантовых клеточных автоматов очевидно. Частота переключения квантовых клеточных автоматов высокая –  $10^{12}$  Гц.

### Список литературы

2.1. Драгунов Б. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. А. Основы наноэлектроники. – Москва, Логос, 2006.

2.2. Lakhtakia A.(ed). The Handbook of Nanotechnology. Nanometer Structures: Theory, Modeling, and Simulation. SPIE Press, Bellingham, WA, USA, 2004.

2.3. Esaki L.,Tsu R. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors, IBM Res.Develop. – 14, pp. 61–65, 1970.

2.4. Stock J., Malindrerros J., Indlekofer M., Pottgens M., Forster A., Luth H. Vertical resonant tunneling transistor for application in digital logic circuits, Quantenelektronik: Die Neue Welt. Spectrum der Wissenschaft. June 1999, p. 90–93, 1999.

2.5. Geerligs L. J. Charge quantization effects in small tunnel junctions, Phys.of Nanostructures, Cambridge Univ. Press, 1992, 171–204.

2.6. Hadam B., Koester T., Goldtschmidtboeing F., Stein J., Spangenberg B. Triannual report 1997–1999, Institut fuer Halbleitertechnik Lehrstuhl II, RWTH Aachen, 9, 1999.

2.7. Thompson D. A., Best J. S. IBM. Res. Develop. 44, pp.311, 322, 2000.

- 2.8. Grabecki G., J. Wrobel, T. Dietl, E. Papis, E. Kaminska, A. Piotrowska, G. Springholtz and G. Bauer. *Physica E* 13, 649, 2002.
- 2.9. Wróbel J., T. Dietl, A. Lusakowski, G. Grabecki, K. Fronc, R. Hey, K. H. Ploog and H. Shtrikman. *Phys Rev. Lett.* 93, 246601, 2004.
- 2.10. Wunderlich J., B. Kaestner, J. Sinova and T. Jungwirth. *Phys. Rev. Lett.* 94, 047204, 2005.
- 2.11. Stefanski P., A. Tagliacozzo. *Phys. Rev. Lett.* 93, 186805, 2004.
- 2.12. Slonczewski J. C., *J. Magn. Mater.* 159, L1, 1996.
- 2.13. Barnaś J., A. Fert, M. Gmitra, I. Weymann and V. K. Dugaev. *Phys. Rev. B* 72, 24426, 2005.
- 2.14. Nakazato K., Ahmed H. The multiple-tunnel junction and its application to single-electron memory and logic circuits, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, № 34, 700–706.
- 2.15. Nakazato K., Ahmed H. Enhancement of coulomb blockade in semiconductor tunnel junction, *Appl. Phys. Lett.* 1995, № 66 , 3170–3172.
- 2.16. Chua L. O. Memristor-missing circuit element, *IEEE Trans. Circuit Theory*, 18, pp. 507–519, 1971.
- 2.17. Strukov D. B., Snider G. S., Steart D. R., Williams R. S. The missing memristor found, *Nature*, v. 453, pp. 80–83, May 2008.
- 2.18. Chua L. O., Kang S. M. Memristive devices and systems, *Proc. IEEE* 64, pp. 209–223, 1976.
- 2.19. Liharev K. K. Hybrid semiconductor/nanoelectronic circuits: Freeing advanced lithography from the alignment accuracy burden, *J. vac. Sci. TECHNOL.*, B 25 (6), Nov./Dec. 2007, p. 2531.
- 2.20. Liharev K. K., Claeson T. Single Electronics, *Sci.Amer.*, № 6, pp. 50–55, 1992.

## **ЧАСТЬ II. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТЕЙ И НАНОСТРУКТУР**

### **Раздел 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА НАНОСТРУКТУР**

#### **3.1. Классификация электронных и ионных методов для анализа материалов**

Разработка, создание, исследование и практическое применение разнообразных наноструктур немислимы без большого арсенала средств, которые включают как теоретические методы, компьютерное моделирование, так и экспериментальные методы, обеспечиваемые соответствующей аппаратурой и приборами.

Основными задачами микроструктурного анализа являются определение морфологии (топологическое устройство, размеры и формы зерен, пор, отдельных фаз), химического состава отдельных фаз, зерен, структурных образований, атомно-молекулярной структуры (кристаллографический порядок в каждой фазе, т. е. тип решетки, ее параметры, ориентация, спектр структурных дефектов и пр.).

Большинство методов исследования микроструктуры относится к активным, т. е. в них используется информация, полученная в результате взаимодействия внешнего излучения (электроны, фотоны, ионы, нейтроны) или воздействия с образцом. В пассивных методах регистрируют и анализируют собственное излучение материала, которое возникает в результате релаксации структуры: акустическое, корпускулярное, электромагнитное (люминесценция, инфракрасное излучение).

С уменьшением размеров электронных компонентов и расширением областей применения субмикронных технологий для создания микросенсоров и исполнительных элементов, микрооптики, фотоники, наноматериалов и другие методы анализа поверхностей и тонких пленок занимают все более важное место [3.1-3.3, 3.12-3.14]. Состав, межатомные связи, кристаллическая структура и рельеф поверхности материалов и пленок необходимо знать, чтобы успешно создавать современные микро- и наноразмерные устройства и системы.

Состав, межатомные связи и рельеф внешних атомных слоев выполняют определяющую роль в таких свойствах, как химическая активность, адгезия, коррозионная устойчивость, электростатические свойства и биосовместимость. Кроме того, необходимо знать наличие примесей в исходных материалах и остаточных продуктах от проводимых технологических процессов на внешней поверхности обрабатываемых образцов.

Возможность анализировать без разрушения поверхностные слои материалов ускоренными электронами и ионами или осуществлять про-

фильный анализ путем послойного снятия материала образца ионным распылением – это существенная часть современных зондовых технологий.

Классификация электронных и ионных методов анализа по принципу действия [3.3] приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Принцип действия основных электронных и ионных аналитических методов

№ п/п	Падающие частицы	Продукты взаимодействия	Аналитический метод
1	Мягкие рентгеновские кванты	Фотоэлектроны	РФЭС, (XPS/ESCA) – рентгеновская электронная спектроскопия
2	Электроны 2-10 кэВ	Обратно рассеянные электроны	LEED – дифракция низкоэнергетических электронов
3		Вторичные электроны	AES – электронная Оже-спектроскопия
4		Рентгеновское излучение	EM – электронный микрозонд
5	Электроны 0,01-2 МэВ	Прошедшие электроны	ТЕМ/STEM – трансмиссионная (сканирующая) электронная микроскопия
6		Отраженные электроны	DHEE – дифракция высокоэнергетических электронов
7	Ионы 0,5-50 кэВ	Обратно рассеянные ионы	LEISS – низкоэнергетическое рассеивание ионов
8		Распыленные атомы и ионы	SIMS – вторичная ионная масс-спектроскопия (ионный зонд)
9		Фотоны, эмитированные распыленными возбужденными частицами	Спектроскопия светового излучения возбужденными распыленными частицами (атомами или ионами)
10	Ионы 0,1-5 МэВ	Обратно рассеянные ионы	RBS – Резерфордское обратное рассеяние ионов
11		Вторичные электроны	AIS – ионная Оже-спектроскопия
12		Рентгеновское излучение	PIXE – ионно-индуцированное рентгеновское излучение
13		Продукты ядерных реакций	NRA – анализ с использованием ядерных реакций



Здесь рассматривается использование низко- и высокоэнергетических электронов и ионов, рентгеновского излучения, фотоэлектронная спектроскопия, известная с аббревиатурами XPS или ESCA, причем X в начале первого сокращения происходит от X-ray, P – photon, S – spectroscopy, а второе сокращение – от английского названия – электронной спектроскопии для химического анализа (Electron spectroscopy for chemical analysis). Методы с низкоэнергетическими частицами направлены на изучение поверхностей образцов, обычно на глубине до нескольких нанометров, т. е. около 10 атомных слоев. Высокоэнергетические частицы проникают глубже в образец и характеризуют его соответственно до глубины в несколько мкм. В комбинации с послойным ионным травлением все методы используются для получения профилей по глубине образца. Но ионное травление накладывает определенные ограничения в связи со сложным характером распыления. Например, результаты анализа могут быть изменены эффектами селективного распыления, зависимостью распыления от кристаллографических осей, неравномерностью дна при углублении распыляемого кратера, порожденной распределением ионов в пучке, что усиливает изменение наклона поверхности дна кратера. Разрешающая способность по глубине подобного профильного анализа не превышает обычно 5 % от общей глубины кратера травления. Чувствительность методов с низкоэнергетическими частицами высокая. Она достигает  $10^{-6}$  слоев для SIMS и характеризуется высокой поперечной чувствительностью – до 1 мкм для ионной среды (динамическая SIMS, спектроскопические методы AES и LEIS).

Однако названные методы анализа не дают возможности абсолютных количественных исследований. Они качественные, и полученный сигнал подвергается влиянию различных эффектов, вызванных прохождением продуктов взаимодействия через поверхностные слои исследованных образцов. С помощью эталонов и компьютерной обработки сигнала данные, полученные SIMS, становятся количественными с диапазоном использования до одного порядка и с точностью до 5 % при использовании метода AES.

При использовании RBS, NRA и PIXE данные являются количественными без использования эталонов, причем анализ неразрушающий, а благодаря высокой энергии анализирующего ионного пучка исследование может быть проведено даже в воздушной атмосфере.

Аналитические методы, использующие ускоренные электроны, как правило, являются неразрушающими (ТЕМ/STEM требует тонких или искусственно утонченных образцов или снятия реплик с их поверхности). Анализ результатов необходимо проводить с учетом использованных значений энергий и доз. Полимерные образцы, например, могут быть модифицированными во время анализа (RBS или NRA), если при анализе не будут выбраны достаточно малые дозы облучения.

### 3.2. Электронные и ионные аналитические методы для исследования наноструктур

#### *Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.*

Фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS или ESCA) использует фото-ионизацию и энергетический (и угловой) анализ эмиссионных фотоэлектронов. Метод РФЭС использует мягкое рентгеновское излучение (200-2000 эВ) для облучения исследуемых образцов. Этот метод применяется для количественного определения атомного состава и получения количественной информации для детализации химического состояния компонентов. Метод применим для разнообразных материалов, включая диэлектрики (бумага, пластмассы, стекло, оксиды).

РЭФС анализ основан на весьма простом процессе, при котором поглощение фотона с энергией  $h\nu$  в поверхностном слое электроном с энергией связи  $E_{\sigma}$  сопровождается выходом электрона из твердого тела с кинетической энергией:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\sigma}.$$

Таким образом, энергетическое распределение фотоэлектронов должно отражать распределение электронных состояний поверхности твердого тела. Распределение по энергии фотоэлектронов, покидающих поверхность, определяется с помощью различных электростатических анализаторов.

Исследуемый объем достигает глубины 5-7 нм. Если измерения сочетаются с распылением, РФЭС может характеризовать концентрацию компонентов по глубине. Метод позволяет определить химическое состояние детектированного элемента. Например, РФЭС различает сульфатную и сульфитную формы серы. Образец облучается нормально падающим монохроматическим рентгеновским излучением (линия от характеристического спектра облучаемой электронами мишени в рентгеновском источнике), а зарождающиеся на глубине  $z$  фотоэлектроны, энергия которых характеризует элемент, в котором они генерируются, уходят из образца и распределены по косинусоидальному закону, причем угловая фотоэлектронная интенсивность  $I(\beta)$  представляется [3.10, 3.11] выражением:

$$I(\beta) = \int_0^{\infty} I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \beta}\right) dz = I_0 \cdot \lambda \cdot \cos \beta, \quad (3.1)$$

где  $\lambda$  – глубина эмиссии фотоэлектронов соответствующей энергии;  $\beta$  – угол между направлением движения фотоэлектронов и нормалью к поверхности образца,  $I_0$  – нормирующая константа, зависящая от интенсив-

ности фотоэлектронов, плотности атомов и сечения фотоионизации; здесь ось  $z$  совпадает с нормалью к поверхности образца.

Измеряются кинетические энергии (КЕ) эмитированных фотоэлектронов (точнее, число электронов как функция от их кинетической энергии). Для этой цели применяют анализатор электронов по энергиям, и сигнал записывают.

Блок-схема процесса показана на рис. 3.1.

Реальный РФЭС спектр, полученный с образца *Pd* показан на рис. 3.2. При этом использована  $Mg K_{\alpha}$  линия рентгеновского характеристического спектра ( $h\nu = 1253,6$  эВ). Главные пики спектра расположены при кинетических энергиях КЕ 330, 690, 720, 910 и 920 эВ. Поскольку энергия радиации  $h\nu$  известна, то энергию связи электрона ВЕ до эмиссии находят как разность энергии фотона и кинетической энергии электрона, поэтому спектр можно перестроить, как показано на рис. 3.3. Самый интенсивный пик здесь наблюдается при энергиях связи ВЕ = 335 эВ (это эмиссия с  $3d$  уровня *Pd* атомов). Остальные значущие пики: 673 эВ и 534/561 – соответственно с  $3s$  и  $3p$  уровней; 88 эВ и 54 эВ соответствуют  $4s$  и  $4p$  уровням; маленький пик при 4–10 эВ – это валентная зона ( $4d, 5s$ ).

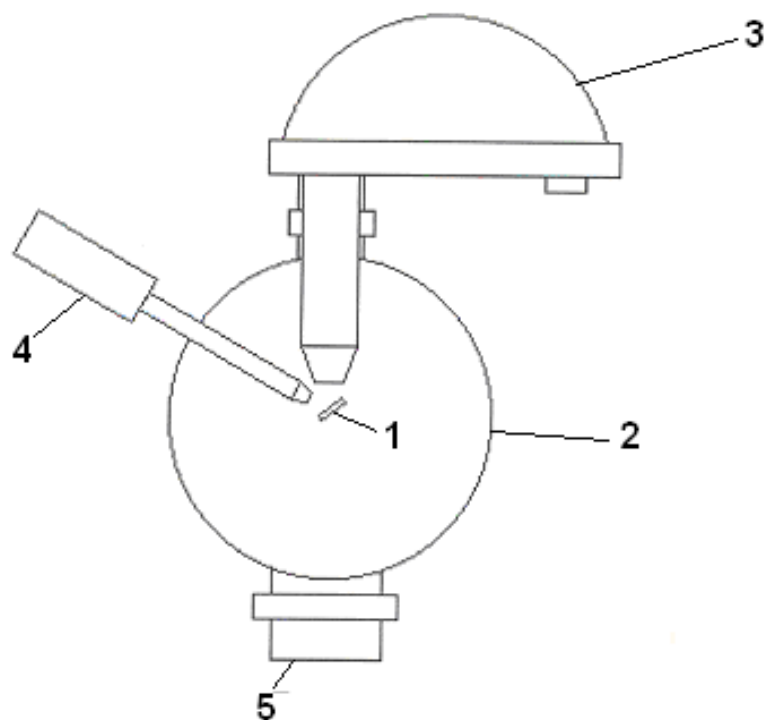


Рис. 3.1. Схема системы для РФЭС анализа: 1 – анализатор энергии электронов; 2 – сверхвысоковакуумная камера; 3 – образец; 4 – вакуумная система; 5 – источник рентгеновских лучей

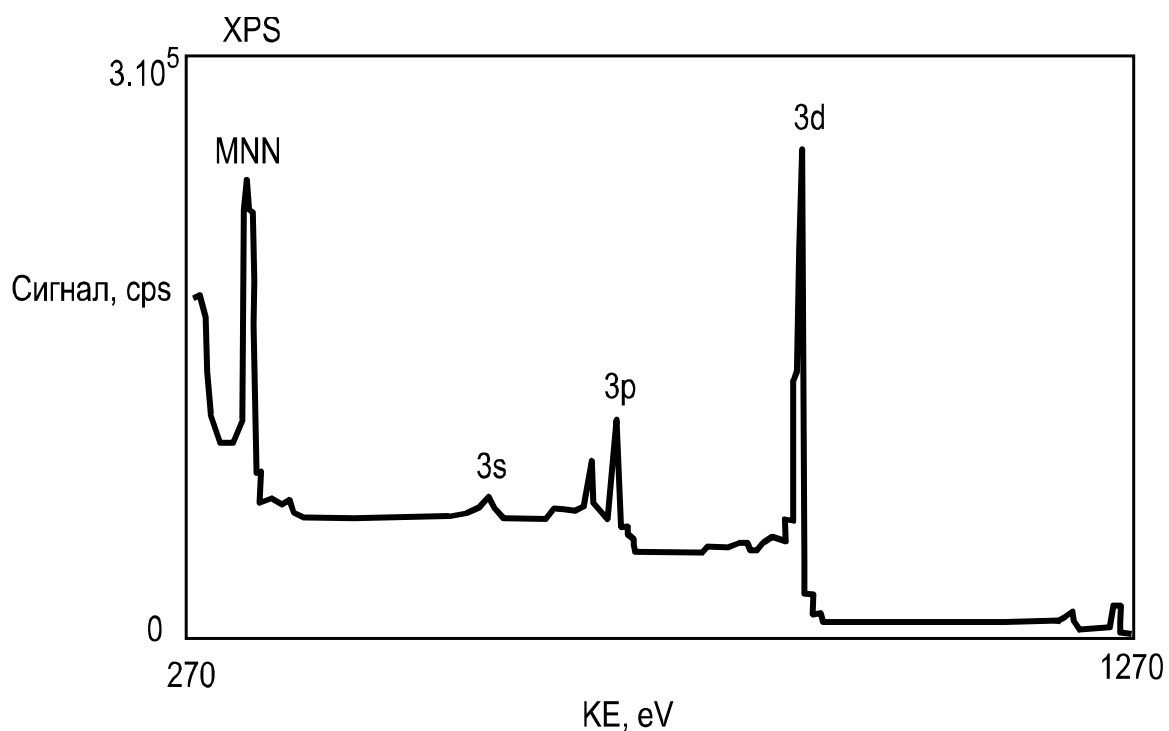


Рис. 3.2. РФЭС спектр *Pd*, записанный в зависимости от кинетической энергии эмитированных фотоэлектронов

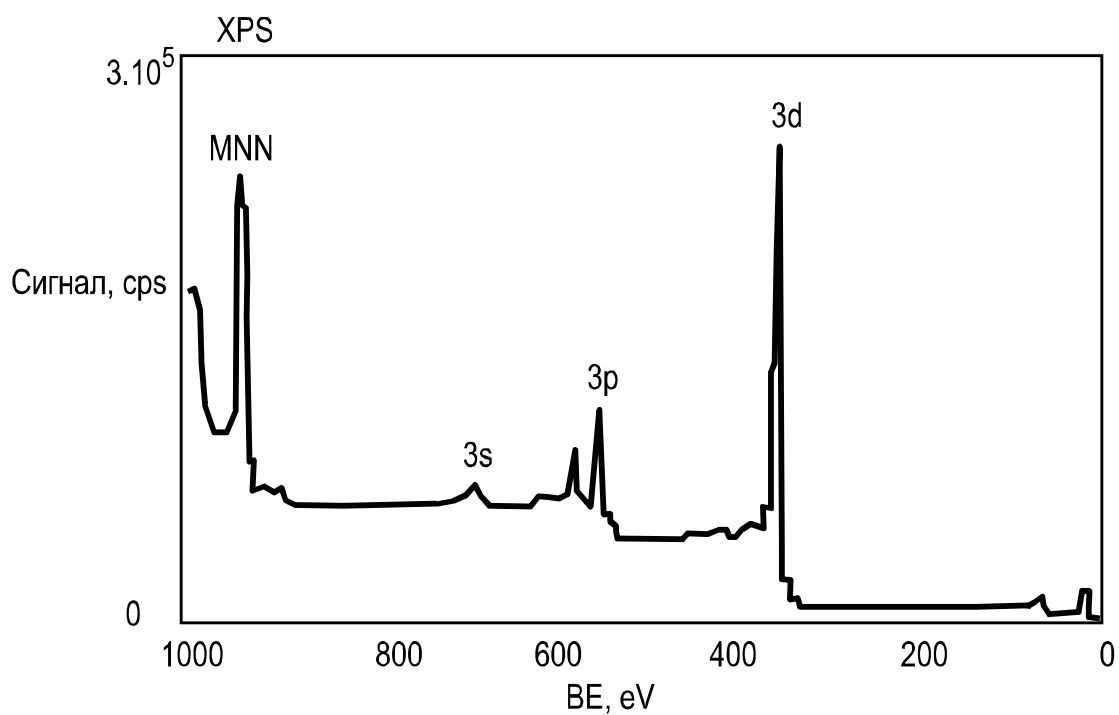


Рис. 3.3. РФЭС спектр образца из *Pd*, записанный в зависимости от энергий связи электронов с атомами

### **Электронная Оже-спектроскопия.**

Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС, AES) – это метод с множеством приложений для анализа поверхностей и тонких пленок [3, 4]. Метод основан на записи эмиссии Оже-электронов. Возбуждение Оже-электронов может осуществляться ускоренными ионами или рентгеновскими квантами, однако на практике возбуждение выполняется ускоренными электронами. Падающий пучок ионизирует первоначально некоторые атомы образца. При генерировании Оже-электрона один электрон с более высокого уровня (рис. 3.4) спускается на вакантное место на нижнем уровне атома образца (в примере на рис. 3.4 – с  $L_1$  на  $K$ ). Вакантное место является результатом ионизации падающими электронами, причем освобожденная энергия передается другому электрону; одна часть этой переданной энергии необходима для преодоления энергии связи второго электрона, а остальная – это кинетическая энергия эмитированного Оже-электрона. Результат – двойной ионизированный атом (создаются две вакансии – в  $L_1$  и  $L_{23}$ ). Оже-спектроскопия базируется на измерении кинетической энергии эмитированных электронов. Поскольку электроны неразличимы, а первоначальная ионизация не является определяющей для энергии Оже-электрона, каждый элемент имеет различающиеся Оже-переходы, одни с более слабой интенсивностью, другие с более сильной. Каждый элемент в образце влияет на характеристический спектр из пиков с разными кинетическими энергиями эмитированных электронов (рис. 3.5). На этом рисунке показан Оже-спектр образца из палладия. Генерирование начальных вакансий выполнено с 2,5 кэВ электронами. Главный пик палладия находится между 220 и 340 эВ. Пик расположен на кривой распределения вторичных и не упруго отраженных электронов по энергиям.

Часто Оже-спектр приводят в дифференциальной форме (рис. 3.6), что позволяет достичь более высокой чувствительности. Оже-спектроскопия с дифференцированием спектра, предложенным в 1968 г., из метода для научных исследований стала методом для лабораторного и промышленного анализа.

Оже-спектроскопия имеет чувствительность до 0,1 от монослоя для всех элементов, кроме H и He. Она является методом для определения чистоты изучаемых образцов. С помощью эталонов с известным составом метод становится количественным. Существуют сканирующие системы для двухмерной Оже-электронной спектроскопии, при которой возбуждение Оже-электронов выполняется облучением образца сфокусированным пучком электронов. При этом поперечная разрешающая способность достигает 1 мкм, и можно получить двухмерную картину распределения определенного химического элемента по поверхности образца. При использовании ионного травления мишени с помощью сканирующей Оже-спектроскопии можно осуществить трехмерный элементный анализ.

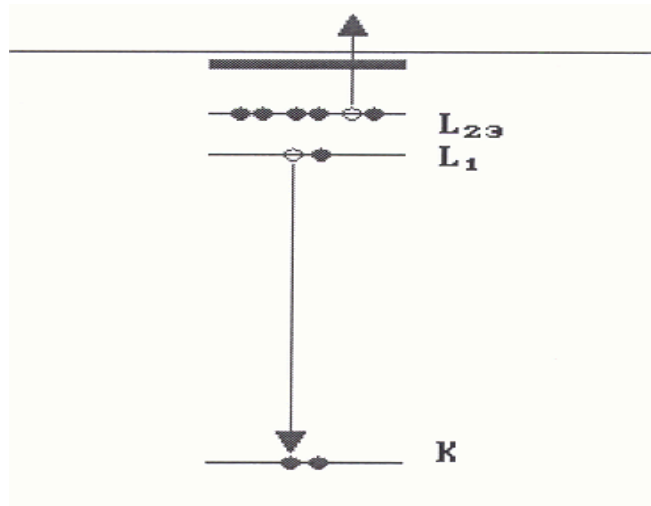


Рис. 3.4. Схема Оже-эмиссии

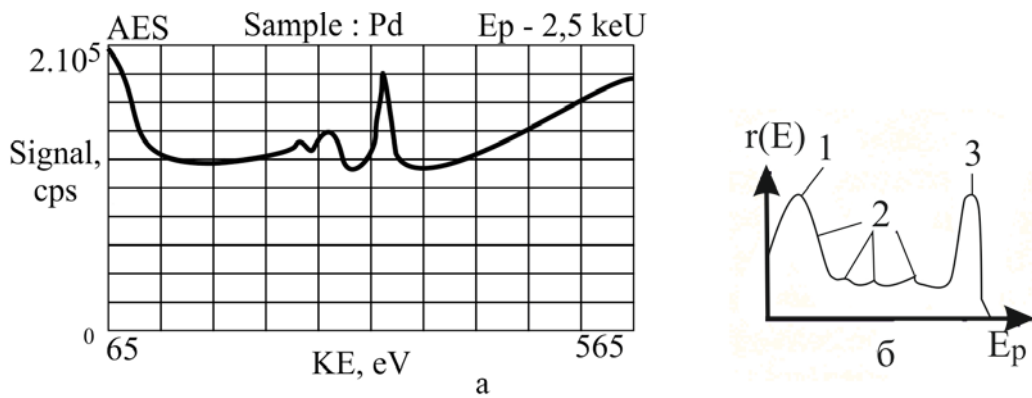


Рис. 3.5. Оже-электронный спектр образца из Pd – а;  $Y(E)$  – б:  
1 – вторичные электроны; 2 – Оже-пики; 3 – отраженные электроны

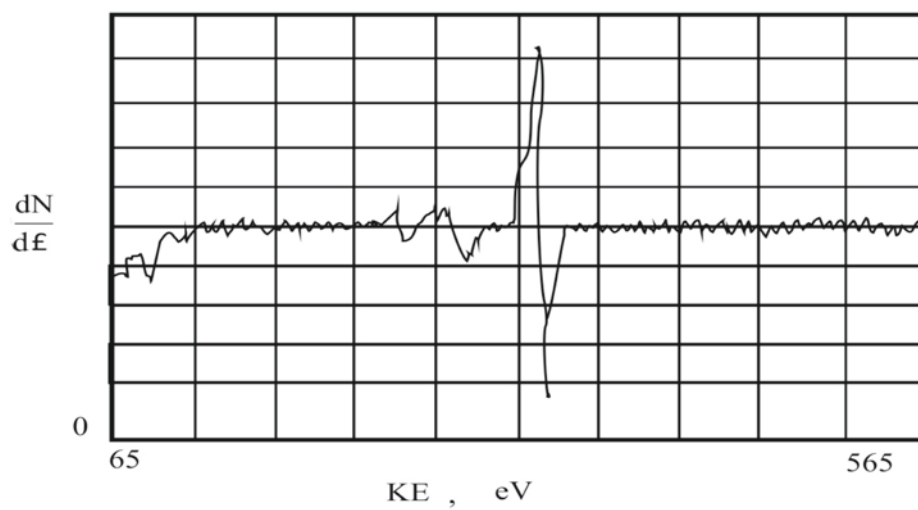


Рис. 3.6. Оже-спектр в дифференциальной форме

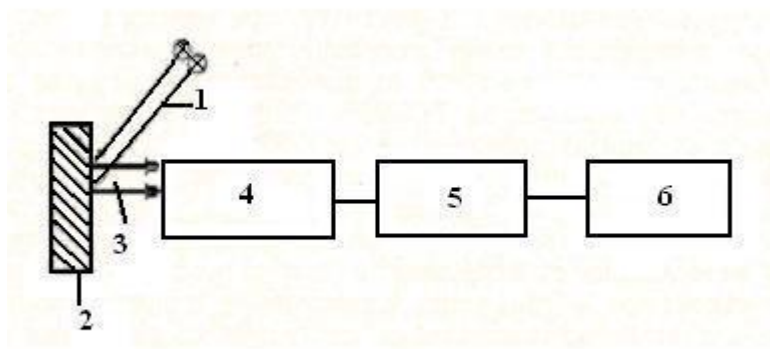


Рис. 3.7. Блок-схема спектрометра для вторичных ионов (SIMS):  
 1 – первичные ионы; 2 – мишень; 3 – вторичные ионы; 4-6 – селекция по массам, детектирование и запись

Чувствительность метода AES, при достаточно больших токе первичного электронного пучка ( $\approx 50$  мкА) и времени для регистрации спектра в течение нескольких секунд, достигает  $10^{-3}$  монослоя. Эффективность процесса Оже-эмиссий –  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Оже-электронов на одном первичном электроны, т. е. относительная чувствительность при определении различных элементов меньше одного порядка. Полученные данные являются полуколичественными, а при использовании эталонов количественный анализ достигает точности до 5 %. Разрешающая способность по глубине – это несколько монослоев, так как максимальная глубина эмиссии Оже-электронов из материала образца составляет 1-2 нм. При профильном анализе с ионным травлением из-за сложности процесса распыления кратера разрешающая способность по глубине равна около 5 % от общей глубины профиля. При использовании остро сфокусированного электронного пучка максимальная поперечная разрешающая способность составляет до 10 нм за счет сильного уменьшения чувствительности из-за меньшего тока пучка.

Поэтому обычно работают с электронными пучками с диаметром около 1 мкм и поперечной разрешающей способностью этого же порядка. Радиационные дефекты от электронов с энергией до 5 кэВ пренебрежимо малы, поэтому AES – неразрушающий метод анализа. Поскольку для возникновения Оже-электронов необходимы хотя бы два энергетических уровня и три электрона, не возможен Оже-анализ водорода и гелия. При интерпретации сложных спектров из-за интерференции приходится использовать дополнительный анализ другими методами, например SIMS.

Для получения количественных данных используют метод эталонов с подобным составом, но возможен и расчет чувствительности. При предположении трехмерной однородности химического состава

$$I_a = I_p T N_a \gamma_a \sigma_a \lambda (1 - R_b), \quad (3.2)$$

где  $I_a$  – ток Оже-электронов от одного компонента мишени;  $I_p$  – первичный ток пучка электронов;  $T$  – пропускание анализатора;  $N_a$  – атомная плотность элемента  $a$ ;  $\gamma_a$  – вероятность данного Оже-перехода в элементе  $a$ ;  $\sigma_a$  – сечение ионизации заданного уровня в элементе;  $\lambda$  – глубина эмиссии Оже-электрона;  $R_b$  – коэффициент обратного рассеивания первичных электронов пучка.

Как видно, для расчета по выражению (3.2) необходимо знание численных величин параметров  $\gamma_a$ ,  $\sigma_a$ ,  $\lambda$ ,  $R_b$ . Поскольку это трудно реализовать, теоретический расчет Оже-спектров практически невозможен.

При использовании эталонов Оже-спектры изучаемого образца сравнивают со спектрами эталонов, содержащих элемент  $a$  с известными концентрациями. Тогда искомая концентрация в изучаемом образце  $N_a^x$ :

$$N_a^x = N_a^s \cdot \left( \frac{I_a^x}{I_a^s} \cdot \frac{\lambda^s}{\lambda^x} \cdot \frac{1 + R_b^s}{1 + R_b^x} \right), \quad (3.3)$$

где  $N_a^s$  – концентрация элемента  $a$  в эталоне. Если составы в изучаемом образце и в эталоне будут близкими, то допустимо упрощенное выражение:

$$N_a^x = N_a^s \frac{I_a^x}{I_a^s}, \quad (3.4)$$

т. е. при анализе двух образцов все сводится к измерению отношения токов сигналов из Оже-электронов. Но если образец и эталон различаются по составу, следует принимать во внимание и влияние матрицы, которая изменяет глубину эмиссии  $\lambda$  и влияет на коэффициент обратного рассеивания  $R_b$ .

Другая возможность для полуколичественного анализа – применение метода коэффициентов элементной чувствительности. При этом методе атомная концентрация элемента  $a$  в изучаемом образце дается выражением:

$$N_a^x = \frac{I_a^x}{S_a} \cdot \frac{1}{\sum \frac{I_\beta}{S_\beta}}, \quad (3.5)$$

где  $S_a$  и  $S_\beta$  – относительные чувствительности к данному элементу (например, Ag) элемента  $a$  и элемента  $\beta$ , составляющих исследуемый образец;  $I_a$  и  $I_\beta$  – полные амплитуды Оже-спектров соответствующих элементов. Пренебрежение эффектами матрицы уменьшает точность анализов,



поэтому и нужны эталоны с составом, близким по составу изучаемых образцов.

### ***Вторично-ионная масс-спектрометрия.***

Наиболее чувствительным методом для анализа поверхностей является SIMS, который записывает спектры масс – вторичных ионов. При этом поверхность образца бомбардируется ускоренными ионами. Это обуславливает распыление нейтральных и заряженных частиц. Они могут быть атомами, кластерами из атомов и молекулярными фрагментами. В традиционном SIMS только положительные ионы анализируются по массам – это проще, но это маленькая, непредставительная фракция от всех распыленных частиц. Следует отметить, что ионы только ограниченного энергетического диапазона анализируются по массам. Обычно в качестве первичных (бомбардирующих) ионов используются ионы аргона, но возможно применение и других — например ионов щелочных металлов или галлия. Массовый анализатор обычно является квадрупольным, но применяются и более дорогие времяпролетные анализаторы (они обеспечивают более высокую чувствительность и более широкий массовый диапазон).

Блок-схема спектрометра SIMS [3.3] показана на рис. 3.7. Первичный ионный пучок 1 диаметром 300 мкм и энергией (0,5-3) кэВ бомбардирует под углом мишень 2. Эмитированные вторичные ионы 3 сепарируются по массам 4, детектируются 5 и регистрируются 6 обычно в виде массовых спектров, как показано на рис. 3.8.

Легко заметить значительную разницу между спектрами положительных и отрицательных ионов. Можно отметить, что в отличие от остальных методов поэлементного анализа, в которых анализируется энергия эмитированных или рассеянных от образца частиц, при SIMS вторичные положительные и отрицательные ионы разделяются по своему отношению массы/заряд. Это позволяет анализировать даже ионы изотопов элементов периодической системы. Дискретные величины пиков сигнала массовых спектров позволяют получить высокую чувствительность и обеспечивают их эффективную обработку. Чувствительность измерения ограничивается разрешающей способностью анализа по массам, которая составляет  $m/\Delta m = 100-3000$ , и граничной чувствительностью вторичного ионного детектора, равной  $10^{-15}-10^{-18}$  А. Получаемая реальная чувствительность для различных элементов составляет  $10^{-2}-10^{-6}$  монослоя. Сложность процессов вторичной ионной эмиссии и ее зависимость от таких факторов, как состояние поверхностного монослоя и структура нижележащих слоев, ограничивает использование SIMS, прежде всего, как качественного метода анализа.

Существует два подхода к преобразованию метода в количественный. *Первый* состоит в использовании эталонов. При *втором* подходе выполняются расчеты ряда коррекционных факторов на основе моделирования

вторичной ионной эмиссии.

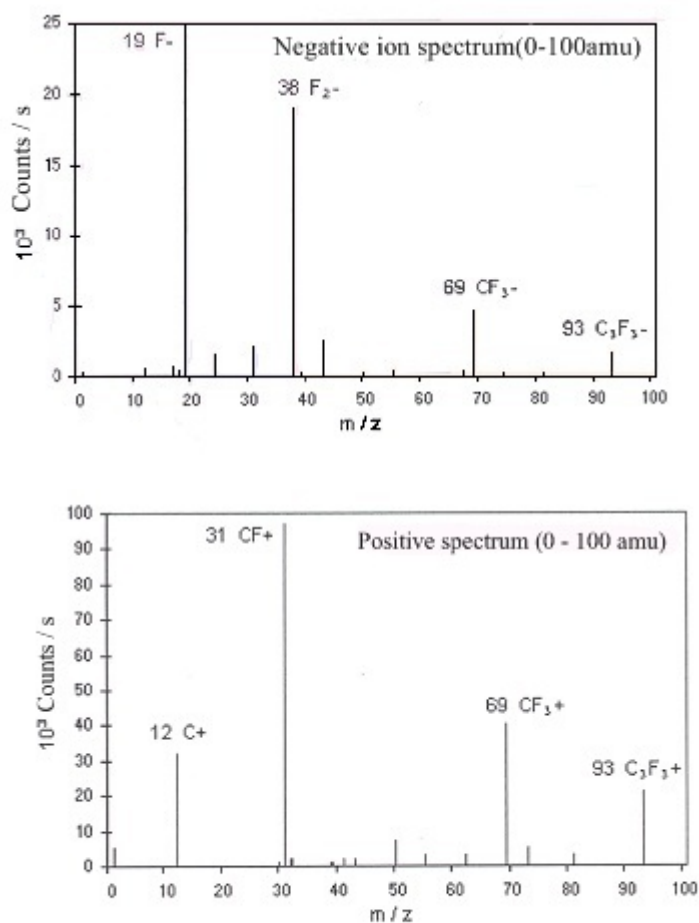


Рис. 3.8. Массовые спектры, полученные SIMS: спектр вторичных положительных ионов – а и вторичных отрицательных ионов – б

При количественном анализе используют следующее соотношение:

$$I_{sm} = I_p^+ K_s \alpha_m C_m T_m \quad (3.6)$$

где  $I_{sm}$  – вторичный ионный ток (из положительных или отрицательных ионов) для заданного элемента  $m$  только с одним изотопом, измеренный на коллекторе;  $I_p^+$  – первичный ионный ток;  $K_s$  – коэффициент распыления мишени;  $\alpha_m$  – степень ионизации, т. е. отношение числа вторичных ионов к числу распыленных атомов ( $S_m^+ = K_s \alpha_m$  представляет соответственно абсолютное число ионов с массой  $M$ , соответствующих одному первичному иону);  $C_m$  – относительная концентрация элемента  $m$  ( $C_m = \theta_m$  – часть мишени, покрытой элементом  $m$ , если он распределен равномерно по ее поверхности);  $T_m$  – пропускная способность инструмента.

Как видно из выражения (3.6), после измерения токов  $I_{sm}$  и  $I_p^+$  и при

известном коэффициенте  $T_m$  расчет концентрации  $C_m$  данного элемента образца может быть выполнен, если известны значения  $K_s$  и  $\alpha_m$  или соответственно  $S_m^+$ . Для коэффициента распыления имеется достаточно точных экспериментальных и теоретических данных. Гораздо труднее устанавливаются данные для  $\alpha_m$  и  $S_m^+$ . Обычно при экспериментальном определении  $S_m^+$  используются образцы с известным составом. Значительно больше проблем возникает при теоретическом определении  $S_m^+$  и  $\alpha_m$ , так как не существует теории вторичной ионной эмиссии, которая объясняет все экспериментальные данные. Множество предложенных моделей пригодны только при определенных условиях или для определенного материала мишени.

Метод используется в *двух* режимах: *статический SIMS*, при котором выполняется анализ поверхности образца, и *динамический SIMS*, применяемый для профильного анализа по глубине образца.

*Первый режим* (при статической вторично-ионной спектроскопии) используются маленькие плотности тока (около  $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>), в результате чего распыляется только около 1 % от одного монослоя во время измерения. Чтобы получить достаточный сигнал и достичь граничной чувствительности метода, необходима бомбардировка сравнительно большой поверхности исследуемого образца (около 0,1 см<sup>2</sup>), что ограничивает разрешающую способность статического SIMS в поперечном направлении до 0,3 мм. Кроме того приходится работать при очень высоком вакууме ( $10^{-8}$  Па), чтобы избежать загрязнения поверхностных монослоев остаточной атмосферой. Поскольку при исследованиях, связанных с решением промышленных проблем, всегда существуют загрязнения на поверхности, статический метод вторично-ионной спектроскопии находит применение только в некоторых основных исследованиях поверхности в ходе нанесения и исследования тонких пленок в едином цикле (без выноса образцов на воздух) в условиях сверхвысокого вакуума.

*Второй режим* – *динамический SIMS* или *ионный зонд*, а при использовании соответствующей ионной оптики и фокусировки ионного пучка диаметром около 1 мкм этот метод называется *ионным микрозондом*. При этом режиме работают со значительно более высокими плотностями ионного пучка  $10^{-6}$ – $10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>, обеспечивающими скорость распыления пленки от 5 до 50 нм/мин.

Основные преимущества SIMS – очень высокая чувствительность и более простая процедура анализа элементов образца. Основным недостатком метода состоит в изменении состояния матрицы и соседних атомов. Калибровка с близкими по составу эталонами является надежным методом для количественных оценок.

### ***Дифракция низкоэнергетических электронов.***

Дифракция низкоэнергетических электронов LEED – аналитическая

техника, применяемая для изучения структуры и параметров кристаллической решетки поверхностных слоев исследуемого образца. Используется волновая природа электронов. Известно, что электроны с энергией в десятки или сотни электрон-вольт характеризуются длиной волны порядка нескольких десятых долей нм, что равно расстоянию  $d$  между атомными плоскостями кристаллической решетки образца. При длине волны падающих электронов  $\lambda$ , удовлетворяющей условию Вульфа-Брега,

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (3.7)$$

где  $n$  — целое число, при котором наблюдается интенсивное отражение падающих электронов под углом  $\theta$ , возникает интерференционное изображение на регистрирующем экране.

Обычно пучок первичных электронов с энергией до сотен эВ направлен перпендикулярно к поверхности образца (рис. 3.9). Анализатор состоит из трех (иногда четырех) полусферических сеток и полусферического флуоресцентного экрана, расположенных концентрично относительно образца. На сетки подаются потенциалы таким образом, чтобы у сетки перед экраном образовался запирающий потенциал, немного ниже ускоряющего первичные электроны напряжения (соответственно эта сетка выполняет роль запирающего фильтра). Экрана достигают только упруго отраженные электроны. Эти электроны по прохождении запирающего фильтра ускоряются до нескольких кэВ и благодаря своей когерентности образуют интерференционное изображение максимумов разного порядка на экран. Низкие ускоряющие напряжения первичных электронов требуют очень хорошего экранирования от внешних низкочастотных и постоянных электрических и магнитных полей, включая магнитное поле Земли. Ток первичного электронного пучка — порядка 0,1–4 мкА при диаметре его пятна на образце 0,2–1 мм.

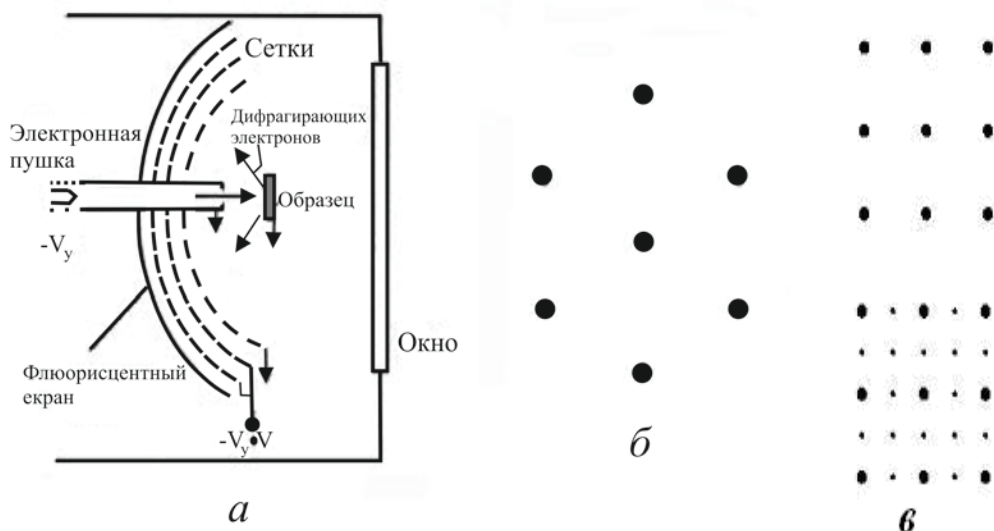


Рис. 3.9. Схема установки для исследования структуры поверхности образцов методом LEED – *a*; LEED дифракционное изображение при нормальном падении электронов с энергией 80 эВ на Cu (111) – *б*; LEED дифракционные картины при нормальном падении электронов с энергией 80 эВ на Ni (001): чистого (*в* – сверху) и схемосорбированным кислородом на поверхности (*в* – внизу)

Поскольку вероятность отражения электрона без энергетических потерь от слоев образца с глубинами больше 5 нм ничтожно мала, дифракция низкоэнергетических электронов относится к методу поверхностного анализа. Аппаратура — простая, но количественные данные получить нелегко. Однако по расположению рефлексов (пятен максимумов дифракционной картины) все же получают информацию о типе решетки, о загрязнениях на поверхности, об аморфизации поверхности кристалла, например после бомбардировки ионами. Сейчас LEED является основным методом исследования хемосорбции на поверхности кристаллов.

### ***Низкоэнергетическое обратное рассеяние ионов.***

Метод LEISS использует обратное рассеяние ионов в результате их упругого взаимодействия с атомами бомбардированной мишени. Это сравнительно новый метод [3.1, 3.3], принципиальная схема которого показана на рис. 3.10. Создаваемый ионным источником 1 моноэнергетический ионный пучок с энергией  $E_0 = 0,1-10$  кэВ проходит через коллиматоры 2 и попадает на исследуемую мишень 3. Она может менять угол  $\psi$ , под которым ионный пучок бомбардирует мишень, а также может вращаться в азимутальном направлении, изменяя азимутальный угол  $\varphi$ . Отраженные под углом  $\theta$  первичные ионы и нейтральные атомы 4 попадают в электростатический анализатор 5, который действует как фильтр отношения энергии  $E_s$  к заряду  $q$  проходящих через него частиц. При изменении напряжения на электродах (обкладках цилиндрического конденсатора) анализатора

5 через него проходят ионы с определенным отношением  $E_s$  к  $q$ , которые регистрируются детектором 6, и с усилителя 7 полезный сигнал записывается на двухкоординатном приборе 8 с помощью генератора развертки «х» анализатора 9 (синхронный с изменением напряжения на электродах анализатора 5).

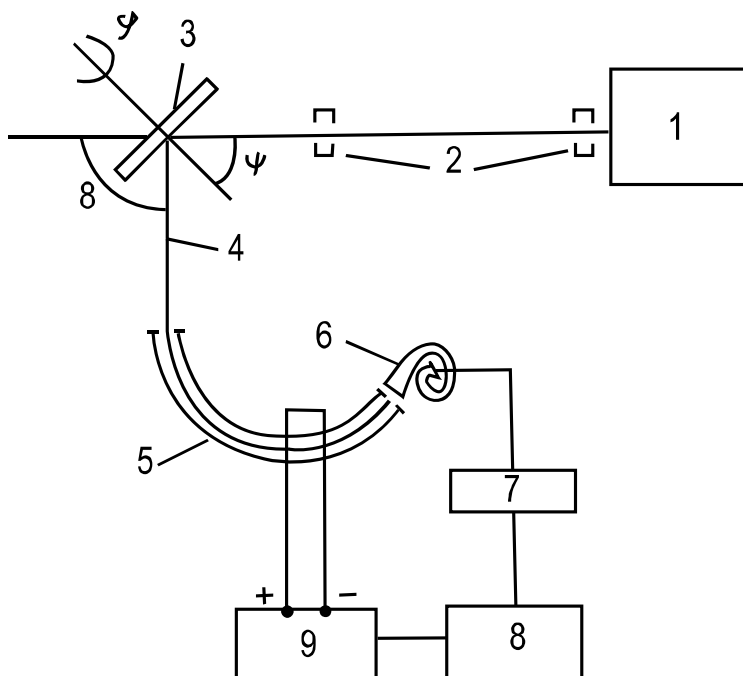


Рис. 3.10. Схема низкоэнергетического обратного рассеяния ионов LEISS

Метод низкоэнергетического обратного рассеяния ионов LEISS — метод исследования поверхности образца, так как ионы с низкой энергией рассеиваются по глубине образца в несколько десятых нм, т. е. от первого-второго атомных слоев. В связи с этим вершины в энергетическом распределении очень острые (рис. 3.11). Положение этих пиков на координатной оси энергии дает информацию о массе, т. е. для элементного состава поверхностного слоя, от которого рассеиваются падающие ионы. Высота наблюдаемых пиков и площадь очерченной кривой фигуры являются пропорциональными числу атомов соответствующего элемента в этом поверхностном слое. При исследовании монокристаллических мишеней путем точного изменения их ориентации и анализа данных компьютером получают информацию о структуре поверхности. Дефекты становятся различимыми из-за модификации пиков спектра.

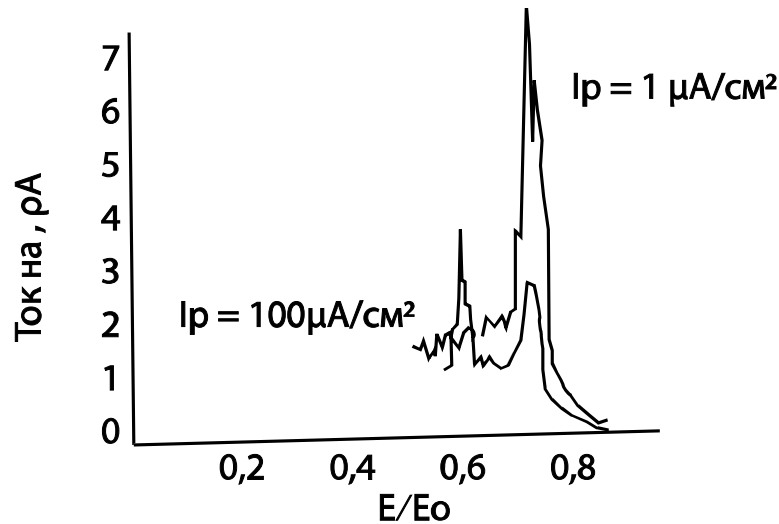


Рис. 3.11. Спектр рассеяния медленных ионов  $E_c = 1,8$  кэВ: образцы из  $Al_2O_3$  и Al

Для количественных оценок используют уравнение

$$E_s = K_r E_0, \quad (3.8)$$

где  $E_s$  — энергия рассеянного иона;  $E_0$  — энергия падающих ионов;  $K_r$  — коэффициент передаваемой энергии при рассеивании под углом  $\theta$ , который рассчитывают по выражению:

$$K_r = \left( \frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right)^2, \quad (3.9)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — соответственно массы атомов анализирующего иона и вещества исследуемого образца;  $\theta$  — угол рассеяния (между направлениями падающего и рассеиваемого ионов).

По энергетическому спектру рассеянных под определенным углом ионов с определенной массой и энергией можно определить массу атомов мишени.

Определить число этих атомов поверхности сложнее. Ток рассеянных низкоэнергетических ионов  $I_{sc}^+$  можно вычислить следующим образом:

$$I_{sc}^+ = k \cdot \sigma(M_1, M_2, E_0, \theta) [1 - p_n(V_1)] G(E_0), \quad (3.10)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности;  $\sigma$  — дифференциальное сечение рассеивания ионов;  $p_n$  — вероятность нейтрализации рассеянных ионов;  $G$  — геометрический фактор.

До сих пор не изучены сечения рассеивания  $\sigma$  и вероятность нейтрализации  $p_n$ . При рассеивании высокоэнергетических ионов  $\sigma$  определяется

с использованием кулоновского потенциала взаимодействия, в то время как при рассеивании низкоэнергетических ионов следует использовать потенциал взаимодействия, учитывающий экранирование ядер и строение электронных оболочек. Вместе с тем, нейтрализация ионов является причиной существенных ошибок, так как в методе используется электростатический анализатор, фиксирующий только прошедшие ионы. Из-за этого прогнозирование или анализ амплитуды пиков, а значит, и количественный анализ мишени теоретическим путем невозможен. При использовании эталонных образцов это достижимо.

Таким образом, становится ясно, что обратное рассеяние низкоэнергетических ионов является сравнительно простым методом, с помощью которого выполняют элементный анализ и анализ кристаллической структуры поверхностного слоя исследуемых образцов. Возможны количественные оценки с использованием эталонов. Благоприятным является случай исследования тяжелых примесных атомов в легких образцах, где чувствительность достигает  $5 \cdot 10^{-4}$  монослоя, т. е. она сравнима в этом случае с AES, но отстывает от SIMS. Недостаток метода – более низкая разрешающая способность по массам при тяжелых частицах, где чувствительность высокая. Чтобы уменьшить радиационные дефекты, в качестве анализирующих ионов используют ионы водорода и гелия, иногда неон. Поперечная разрешающая способность – около 1 мм, а при использовании качественной ионной оптики достигает до 1 мкм.

### ***Спектроскопия ионно-индуцированного оптического излучения с возбужденными распыленными частицами (атомы и ионы).***

При бомбардировке ускоренными до энергии 0,6–200 кэВ ионами происходит распыление поверхности мишени. Причем одна часть распыленных частиц при уходе с мишени достраивает свою электронную оболочку и оказывается в возбужденном состоянии [3.7].

Они переходят в нейтральное состояние во время движения в пространстве перед мишенью путем излучения фотона в оптической (видимой или ультрафиолетовой) области электромагнитного спектра. Длина волны излучаемых спектральных линий несет информацию об атомной структуре излучающего атома, табулированной во множестве спектроскопических справочников.

Блок-схема метода [3.3] показана на рис. 3.12. Ионный пучок 1, сформированный низкоэнергетическим ионным ускорителем, направлен перпендикулярно на исследуемую мишень 2. Она может смещаться по направлению ионного пучка с целью измерения интенсивности оптического излучения на различных расстояниях от ее поверхности. С помощью фокусирующей оптической системы 3 оптическая радиация с распыленных частиц попадает на вход сканирующего монохроматора 4 и после усиления фотоумножителем 5 подается на регистрирующее устройство 6. Для ис-



следования не требуется высокий вакуум в камере с мишенью. Пример затухания наблюдаемых линий в пространстве перед мишенью из бериллия [3.7], бомбардированной ионами аргона, показан на рис. 3.13. Для регистрации радиации достаточен вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па, причем чувствительность метода растет, если добавить небольшое количество кислорода. Дискретный характер радиации и применение стандартных устройств для регистрации оптических сигналов позволяют достичь уровня чувствительности, сравнимой с чувствительностью SIMS. Количественные данные трудно получить, но результаты по составу и относительным изменениям концентрации примесей по глубине – бесспорные. При этом послойное распыление мишени выполняется самим анализирующим пучком (динамический вариант метода, аналогично SIMS). Иллюстрация возможности исследования профиля концентрации Al, имплантированного в мишень из Ag, при энергии ионов соответственно 50, 70 и 120 кэВ и дозах  $10^{15}$  см<sup>-2</sup> приведена на рис. 3.14. Измеряется интенсивность излучения линии Al I 309,2 нм [3.5].

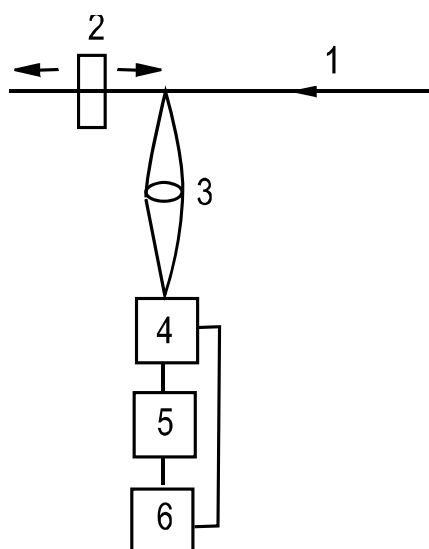


Рис. 3.12. Принципиальная схема метода оптического излучения распыленных атомов

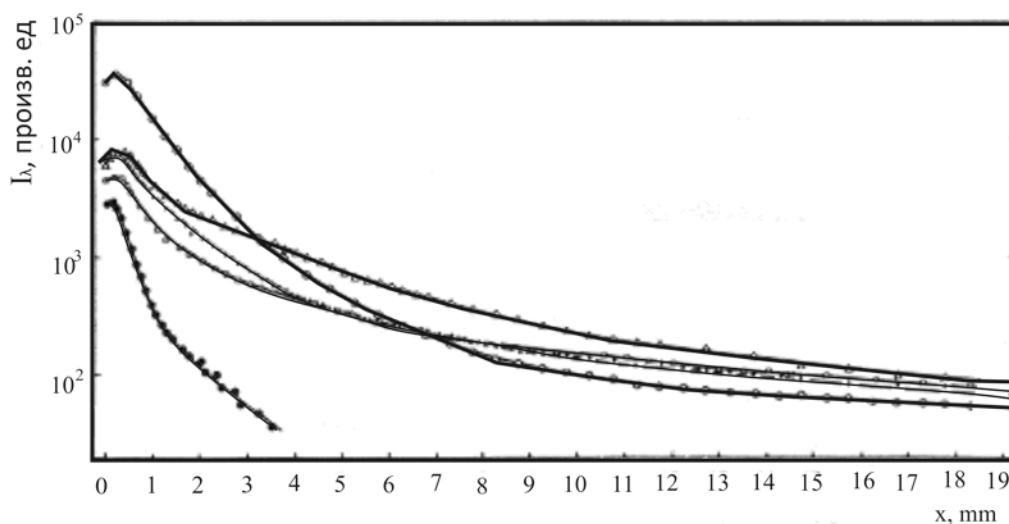


Рис. 3.13. Затухание интенсивности дискретного светового излучения  $I_\lambda$  перед бериллиевой мишенью, бомбардированной  $Ag^+$ : 234,8 нм (+); 265,1 нм (●); 313 нм (o); 3321 нм (Δ); 249,5 нм (□)

Пример исследования многослойного контакта, нанесенного на кремниевую подложку, приведен на рис. 3.15. При отжиге наблюдалось разрушение контактов. Барьерный слой из хрома толщиной 10 нм не допускал прямого контакта золото/кремний и тем самым препятствовал разрушению контакта.

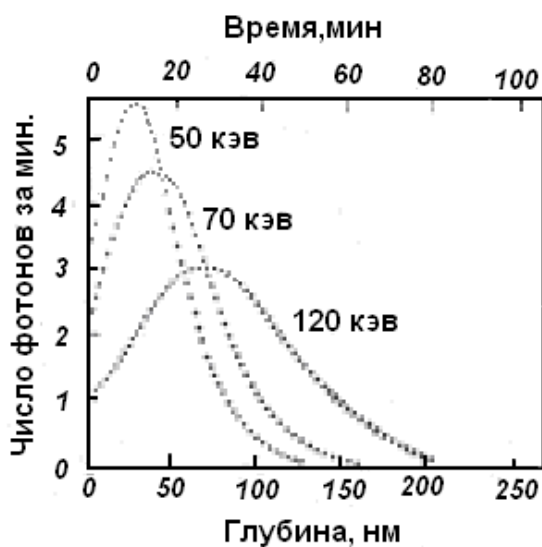


Рис. 3.14. Профили имплантированных Al частиц в мишени из Ag при энергии ионов 50, 70 и 120 кэВ

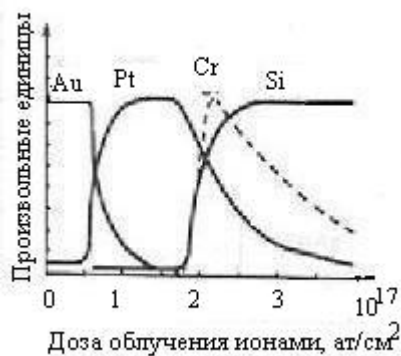


Рис. 3.15. Профили многослойной структуры из тонких пленок Au/Pt/Cr, нанесенных на Si подложке

На рис. 3.16 показано нарастание светового дискретного излучения при распылении бериллиевой пластины, покрытой полимерным резистом ПММА возврата на уровень с низшей энергией [3.9]. Наблюдается линия атомов подложки из Be, если образец бомбардируют ионами аргона с энергией 30 и 60 кэВ. В отличие от ситуации при распылении металлов с похожими энергиями коэффициент распыления полимерного электронного резиста ПММА с ускоренными ионами (до энергии десятков или сотен кэВ) больше и растет с энергией, так как в полимере электронные, а не ядерные потери энергии падающих частиц являются причиной распыления из-за образования силицида. Причиной наблюдавшегося брака оказалась все же миграция кремниевых атомов при отжиге при 350-400 °С [3.8], которая показана на рис. 3.17. Это потребовало утолщения барьера из хрома до 40 нм, но возникают вопросы, касающиеся механизма движения кремниевых атомов при низкотемпературном образовании силицидов.

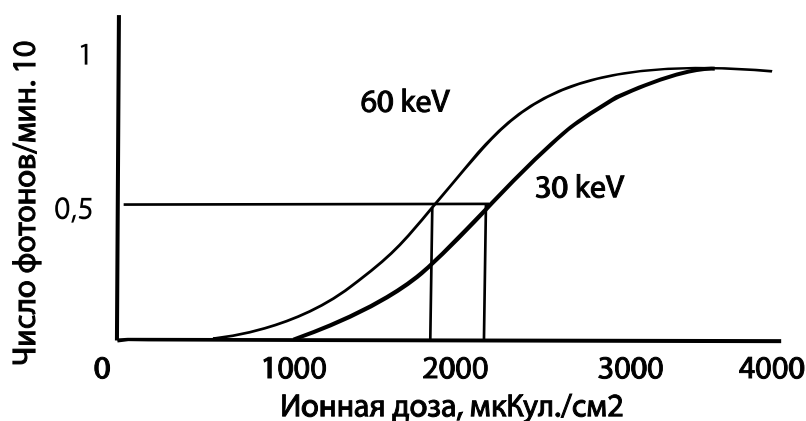


Рис. 3.16. Изменения интенсивности фотонов с длиной волны 265 нм при распылении Be с нанесенным сверху ПММА. Коэффициенты распыления равны 0,186 и 0,22 (нм · см²)/мкКл

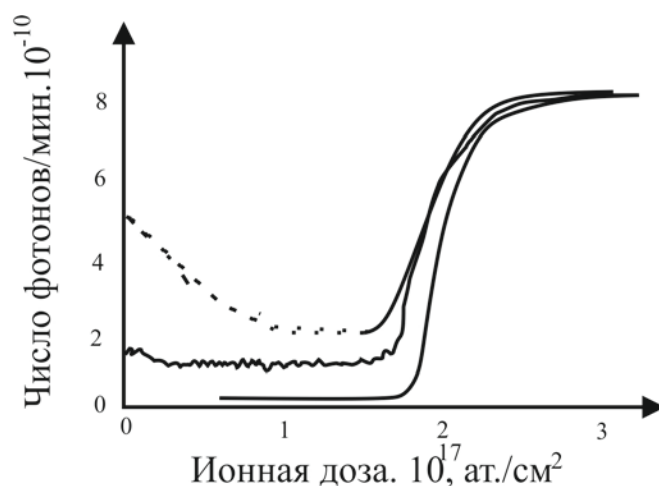


Рис. 3.17. Интенсивность линии Si атомов до отжига (внизу), после отжига при 350 °C, 10 мин (середина) и при 400 °C, 10 мин (верх), структуры, исследуемой на рис. 3.15

### 3.3. Глубинный анализ быстрыми ионами и электронами

#### *Ионный микрозонд.*

Для анализа поверхностей с успехом используют остро сфокусированный ионный пучок (размер пятна на исследованном образце около 1 мкм) с возможностью сканирования области поверхности образца с площадью до 10 мм<sup>2</sup>, ионный ток в пучке с регулируемой в широких границах плотностью тока 10<sup>-3</sup>–50 А/см<sup>2</sup> и энергия электронов 1–25 кэВ. При этом возможны скорости распыления мишени 0,5–3000 нм/мин. Поперечная разрешающая способность этого метода анализа составляет до 1 мкм, а чувствительность для различных элементов 10<sup>-4</sup>–10<sup>-7</sup> от монослоя. Глубина эмиссии вторичных ионов составляет до 5 нм, что и является разрешающей способностью метода по глубине. Из-за высоких плотностей тока, которые могут быть использованы, вакуум не может быть сверхвысоким. Допустимо проводить анализ при вакууме 10<sup>-3</sup> Па. Принципиальная схема установки для профильного анализа материалов с ионным микрозондом дана на рис. 3.18. Для генерирования первичного ионного пучка используют ионный источник 1 типа дуоплазмотрон. Ионный пучок анализируется по массам, а затем пучок формируется с помощью конденсорной ионной линзы 3, отклоняющих систем по *x* и по *y* 4 и объектива 5, причем сфокусированный ионный пучок с диаметром пятна 2–300 мкм может сканировать участки поверхности образца. Вторичные ионы, эмитированные с бомбардированной поверхности образца, формируют пучок вторичных частиц с помощью электростатической линзы 7 и сепарируются по энергиям в электростатическом сепараторе 8 и по массам в электромагнитном сепараторе 9. Полученные на выходе массового сепаратора вторичные ионы с определенным соотношением массы/заряд (*m/q*) детектируются ион-

ным детектором 10. Исходный сигнал, содержащий последовательность во времени групп ионов, записывается как массовый спектр регистрирующим устройством 11. Аналогичные современные установки этого типа имеют рекордную разрешающую способность по массам  $m/\Delta m = 10^4$ . Возможно изучать образцы с примесями до  $10^{-5}$  от основных атомов.

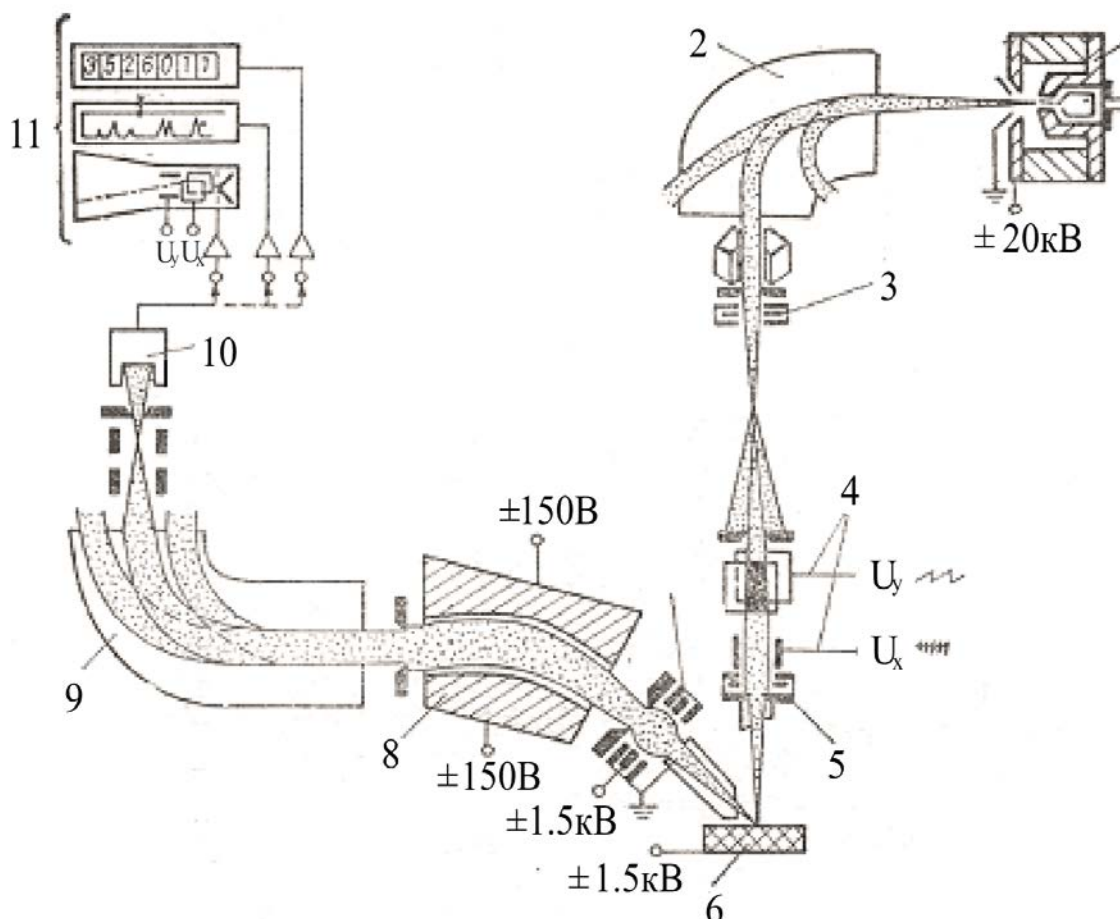


Рис. 3.18. Схема установки профильного анализа тонких пленок с ионным микрозондом

***Резерфордское обратное рассеяние ионов и анализ с использованием ядерных реакций.***

Методы RBS и NRA [3.6] реализуются на ускорителях для легких ионов, в которых получают пучки из протонов (водородных ядер) и гелиевых ядер. Ионы ускоряются обычно до энергии -2 МэВ, причем для этого используют электростатический ускоритель Ван де Граафа. Фокусированный и коллимированный пучок направляется в камеру с образцом, падая нормально к его поверхности. Типичные величины ионного тока такого ускорителя – до 20 нА, а поперечный размер пучка – до 1 мм. При взаимодействии с атомами мишени небольшая часть падающих частиц отражается (некоторые упруго, а большинство ионов – неупруго), улетая в обрат-

ном падению пучка направлении. Высокая энергия этих отраженных частиц позволяет детектировать их твердотельным детектором для быстрых частиц, соединенным с многоканальным энергетическим анализатором, после усиления сигнала соответствующими усилителями. Детектор барьерного типа детектирует число и энергию частиц независимо от их зарядового состояния и имеет высокую разрешающую способность по энергиям 2–5 кэВ на 1 канале.

Одна из иллюстраций метода RBS показана на рис. 3.19. Анализ состоит в рассеянии пучка гелиевых ионов с энергией  $E_0$  от тонкой пленки из двух компонентов  $A$  и  $B$  с различными массами  $M_a$  и  $M_b$ . Энергия отраженных от поверхности мишени ионов  $E_s$  соотносится с энергией бомбардирующего ионного пучка  $E_0$  посредством коэффициента  $K_r$  из уравнения (3.8) и (3.9). Коэффициент  $K_r$  – монотонно нарастающая функция массы рассеивающего атома, которая стремится к 1 для больших массовых чисел. Это дает возможность по энергетическому спектру отраженных ионов (рис. 3.20) однозначно определить массу рассеивающих атомов. Более тяжелые элементы появляются в более высокоэнергетической части спектра. На рис. 3.19, 3.20 схематично представлено изменение энергии иона при отражении от компонентов  $A$  и  $B$  на поверхности образца и в глубине слоя, при его движении вглубь слоя и обратно. На рис. 3.20 можно определить ширину  $E$  и высоту  $H$  энергетического спектра соответствующих компонентов слоя.

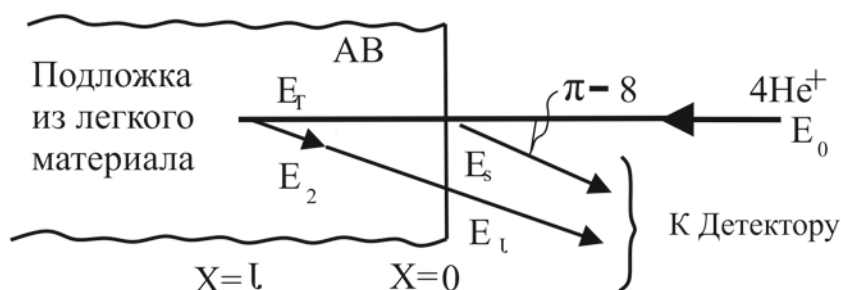


Рис. 3.19. Схема рассеяния  $\text{He}^+$  с энергией  $E_0$  от слоя с компонентами  $A$  и  $B$

Потери энергии для единицы пути в мишени при взаимодействии падающей или отраженной частицы с электронами вещества –  $dE/dx$ . Для ширины энергетического спектра компонента  $A$  имеем  $\Delta E^A = E_s^A - E_t^A$  и можем записать:

$$\Delta E^A = \left( K_r^A \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}}^{AB} + \frac{1}{(\cos \theta)} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}}^{AB} \right) l, \quad (3.11)$$

или

$$\Delta E^A = [S]_A^{AB} l, \quad (3.12)$$

где  $[S]_A^{AB}$  — коэффициент потери энергии для иона в смеси  $AB$  при рассеивании атомом  $A$ , т. е. это сокращение выражения в скобках левой части уравнения 3.11.

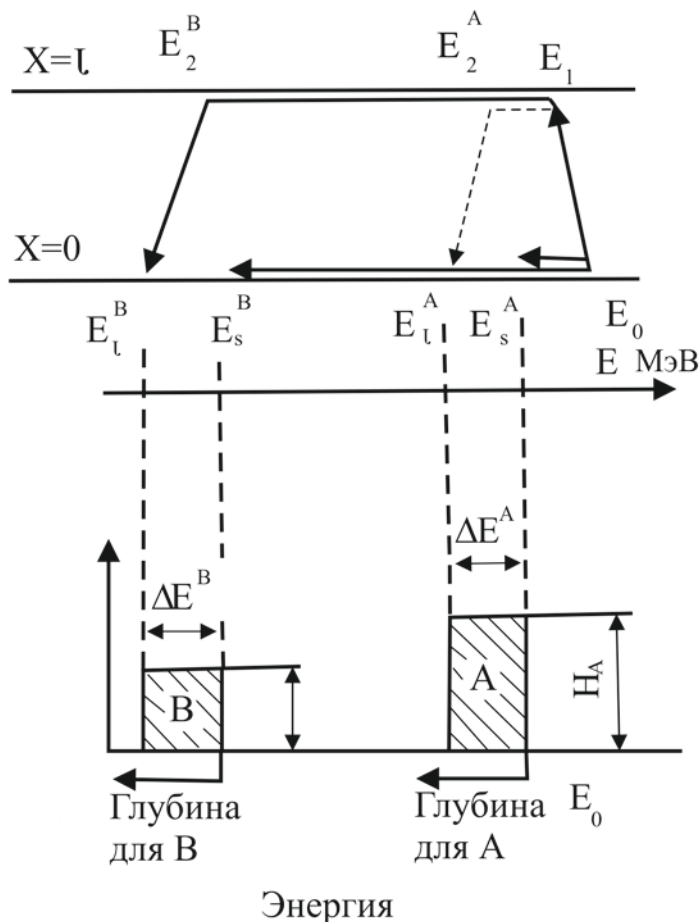


Рис. 3.20. Схема энергетического спектра (импульсы на канале) при рассеивании  $He^+$  с энергией  $E_0$  и компонентами A и B с различными массами  $M_A > M_B$

При расчете потери энергии  $dE/dx$  из-за слабого изменения этих потерь энергии и сравнительно тонкого анализируемого слоя толщиной  $l$  используют усредненные величины энергетических потерь, причем для входящих ионов они рассчитаны для энергии  $E_0$ , а для вылетающих в обратном направлении ионов — для  $E_s$ .

При рассеивании атомом  $B$  получается аналогичное выражение для коэффициента  $[S]_B^{AB}$  потери энергии иона. По этому способу коэффициент потери энергии дает масштаб преобразования энергетической шкалы спектра данного элемента в шкале глубины образца.

Другая возможность, которая применима к методу обратного отражения высокоэнергетических ионов, — это количественное определение концентрации элементов, включая ее зависимость от глубины образца, без

эталонов. Общее число зарегистрированных отраженных ионов  $N_s$  (заштрихованная поверхность спектральных пиков на рис. 3.20), выраженное в импульсах, представляется выражением:

$$N_s = Q\Omega\sigma N, \quad (3.13)$$

где  $Q$  – интегрированный электрический заряд первичного ионного тока;  $\Omega$  – пространственный угол захвата детектора;  $\sigma$  – дифференциальное сечение рассеивания;  $N$  – атомная концентрация данного элемента.

Согласно формуле Резерфорда  $\sigma$  равно:

$$\sigma = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{E_0} \right) \left( \sin^4 \frac{\theta}{2} \right)^{-1}, \quad (3.14)$$

где  $Z_1, Z_2$  соответственно атомные номера бомбардирующего и рассеивающего атомов.

Количественную оценку концентрации элементов можно провести и по высоте спектра  $H$  (рис. 3.20), выраженную в импульсах на канал. Эта высота определяется числом рассеивающих атомов в одном элементе мишени с толщиной  $\Delta x$ , которая связана с шириной канала регистрирующей системы  $\delta E$  соотношением  $\delta E = |S|\Delta x$ , т. е.

$$H = Q\Omega\sigma N\Delta x = Q\Omega\sigma N \frac{\delta E}{|S|}. \quad (3.15)$$

По этой формуле при неравномерном распределении элементов по глубине можно определить профиль этого распределения для величин  $l$  до 0,5 мкм. При больших глубинах следует учитывать также зависимость  $|S|$  и  $\sigma$  от энергии  $E$  ионов.

Рассматриваемый метод RBS дает дополнительные возможности для анализа в случае исследования монокристаллических образцов при использовании эффекта каналирования. Например, если первичный ионный пучок направлен по кристаллографическим направлениям с низким индексом (т. е. по каналам решетки), можно определить профиль распределения радиационных дефектов в нем, а также часть примесей путем сравнения спектров при случайной ориентации мишени.

Метод обратного отражения высокоэнергетических ионов RBS – это самый распространенный метод анализа, основанный на рассеянии ионов. Основным его преимуществом является количественный элементный анализ по глубине без разрушения образцов. Не требуются эталоны, а вакуум может быть не сверхвысоким. Разрешающая способность RBS по массам



определяется зависимостью коэффициента  $K_r$  от массы отражающего атома. Лучшее разрешение получается для масс до 40 атомных единиц (различают не только элемент, но и их изотопы). Из (3.14) видно, что чувствительность метода зависит от  $Z_2^2$ , а для элементов со средним и большим атомным номером она находится в интервале  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  %. Для легких элементов, таких как С, N, O анализ практически невозможен (как и Н и He, они являются ненаблюдаемыми, потому что равные по массам или более легкие ионы не отражаются этими атомами).

На рис. 3.21 показаны [3.8] энергетические спектры (наложенные один на другой) для многослойной контактной структуры, приведенной на рис. 3.15, до и после термической обработки. В общем случае золотая и платиновая компоненты неразличимы, но в результате загрязненного интерфейса между двумя слоями их можно различить (как небольшое уменьшение амплитуды сигнала в области канала 400). После отжига при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в течение от 10–120 мин Au/Pt плато (пик) имеет меньшую высоту и становится немного шире. Сигнал от кремниевой пластины расширяется к поверхности. Пик от слоя хрома сместился к меньшим энергиям. Это является результатом движения Si атомов к поверхности структуры. Количественная оценка толщин пленок следующая: 90 нм для Au, 119 нм для Pt и 11 нм для Cr.

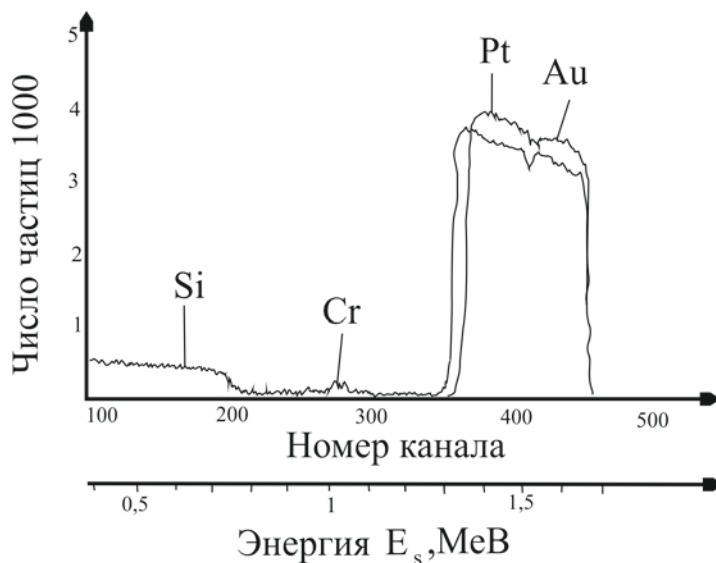


Рис. 3.21. RBS энергетический спектр с  $1,8\text{ МэВ He}^+$  структуры на рис. 3.15 до и после отжига при  $350\text{ }^\circ\text{C}$

На рис. 3.22 и рис. 3.24 показаны RBS спектры полимерных резистов ПММА и AZ1450. Изменения в спектре ПММА заметны даже при облучении протонами, в то время как AZ1450 оказывается более устойчивым к высокоэнергетическому ионному облучению. Скорость распыления ПММА в начале облучения анализирующими ионами – очень высокая

(достигает до 20 000 атомов на 1 ион, а после этого уменьшается (до 300 атомов/ион) при дозах, превышающих 300 мкКл/см<sup>2</sup>).

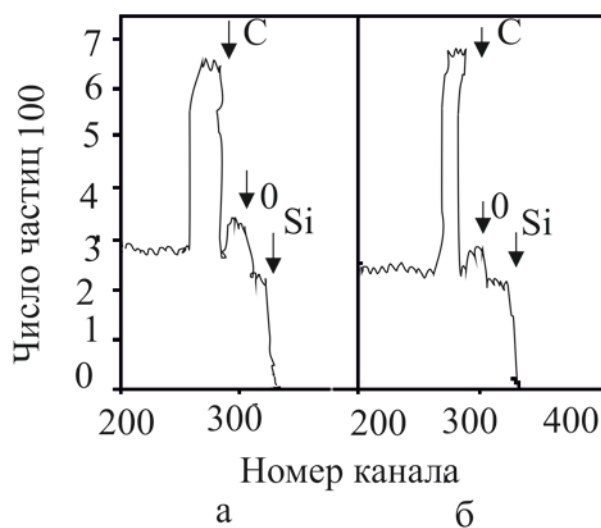


Рис. 3.22. RBS спектр с 1,5 МэВ Н<sup>+</sup> от ПММА, с толщиной 2 мкм в начале – а и после дозы 1020 мкКл/см<sup>2</sup> – б

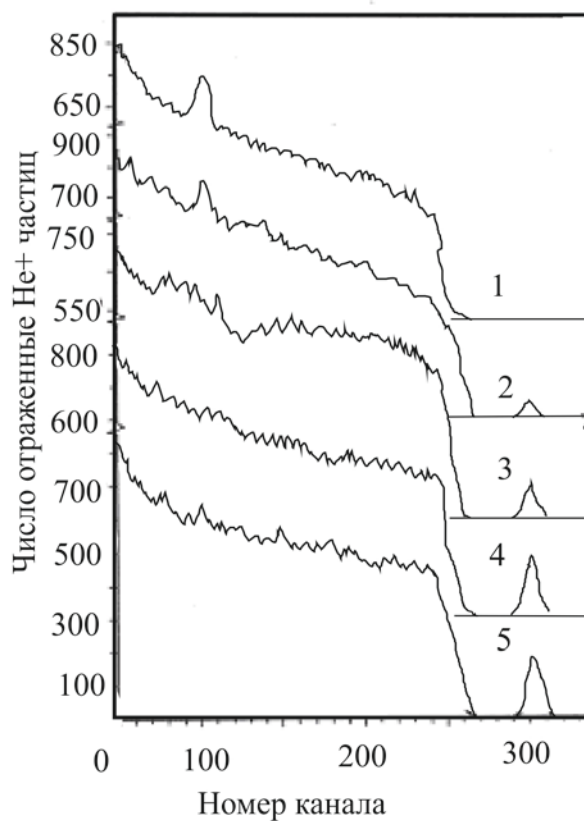


Рис. 3.23. RBS спектры с 1,8 МэВ He<sup>+</sup> ПММА, бомбардированном Ag<sup>+</sup> при дозах (Ag<sup>+</sup>): 0 мкКл/см<sup>2</sup> (I); 450 мкКл/см<sup>2</sup> (II); 800 мкКл/см<sup>2</sup> (III); 2000 мкКл/см<sup>2</sup> (IV); 4000 мкКл/см<sup>2</sup> (V)

Резист AZ1450 распыляется первоначально со скоростью 1800 атомов на 1 ион, т. е. на один порядок ниже, независимо от распыления более тяжелыми или более быстрыми ионами. Поэтому не случайно, что AZ1450 успешно используют в качестве ионной маски.

Спектры обратноотраженных 1,8 МэВ  $\text{He}^+$  ионов под углом  $170^\circ$  от слоя из ПММА, предварительно бомбардированным ионами  $\text{Ar}^+$ , показаны на рис. 3.23. Сигнал от кремниевых атомов начинается от канала 250, а при канале 100 видно дополнительный маленький пик от углеродных атомов в молекулах ПММА. После облучения дозой 800 мкКл/см<sup>2</sup> (кривая III) этот пик становится пренебрежимо малым. При более высоких дозах облучения ПММА аргоновыми ионами имплантируются аргоновые частицы, что видно из спектров II-V в области каналов многоканального анализатора 240-260 (изменение в конце кремниевого сигнала – аргон имплантировался неглубоко в кремний) и канал 305 (наблюдается обратное отражение анализирующих гелиевых ионов от Ar и вопреки маленькой дозе имплантированного аргона, пик хорошо различим).

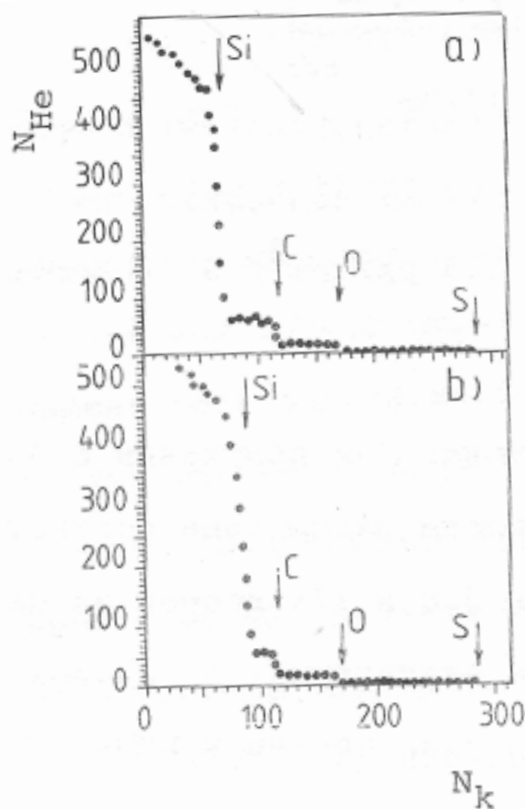


Рис. 3.24. RBS спектры с 1,8 МэВ  $\text{He}^+$  AZ1450 с толщиной 2 мкм в начале анализа – а и после дозы облучения анализирующим пучком 360 мкКл/см<sup>2</sup> – б

Наконец в [3.14] угловое распределение ионно-распыленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$

анализируется количественно методом RBS. Энергетический спектр распыленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показан на рис. 3.25, энергетический спектр мишени из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — на рис. 3.26. Стехиометрия, определенная из отношения пиков, подтверждает, что мишень является стехиометрической.

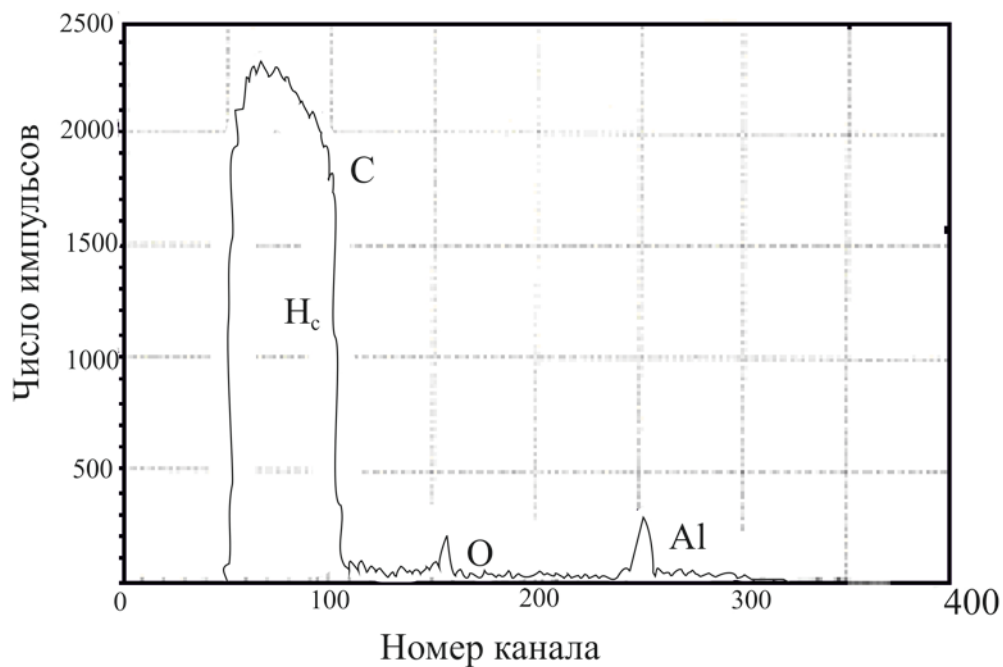


Рис. 3.25. Энергетический спектр углеродного коллектора с нанесенным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$

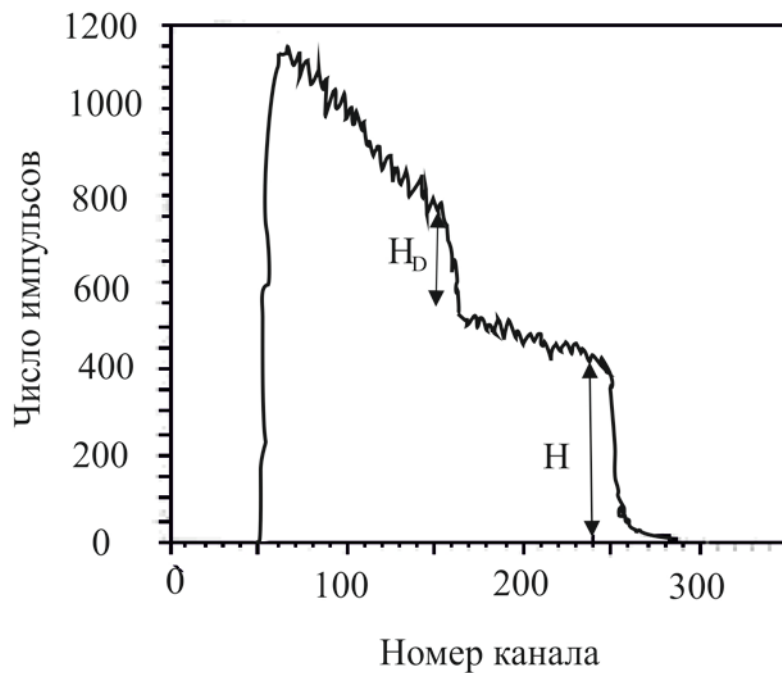


Рис. 3.26. Энергетический спектр распыленной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мишени

На базе этого же или аналогичного оборудования осуществляется и некоторые разновидности метода RBS. Они используют бомбардирующие ионные пучки с другими энергиями, массами и типами взаимодействия. Например, в некоторых случаях при анализе тонких пленок используют первичные пучки из более тяжелых ионов ( $C^+$ ,  $Ne^+$ ,  $N^+$ ) с энергией до 5 МэВ. Для больших масс разрешающая способность по массам повышается.

Другая разновидность RBS – это использование легких ионов ( $H^+$  и  $He^+$ ), но с энергией порядка 100-400 кэВ, типичной для ускорителей, применяемых для ионной имплантации. При этих условиях уменьшается глубина анализируемого слоя. Дифференциальное сечение рассеивания  $\sigma$  в этом случае определяется не по формуле Резерфорда (3.14), а по экспоненциально экранированному потенциалу кулоновского взаимодействия (потенциал Бора). Кроме того для достижения хорошего разрешения в этом диапазоне энергий ионов используются электростатические анализаторы энергии отраженных ионов. При этом удлиняется время измерения из-за необходимости сканирования энергетического спектра и затрудняется количественный анализ в связи с проблемами расчета вероятности нейтрализации отраженных ионов.

Установки для метода анализа с использованием ядерных реакций NRA не отличаются от применяемых для RBS. При использовании ядерных реакций (или аномалии в сечении рассеивания быстрого иона) детектор регистрирует продукты протекающего процесса в бомбардированном ядре. Например, при бомбардировании мишени, содержащей изотоп кислорода  $O^{18}$  ионами  $H^+$  при энергиях бомбардирующих протонов 730 кэВ протекает ядерная реакция  $O^{18}(p,\alpha)N^{15}$ . Эмитированные  $\alpha$  частицы ( $He^{+4}$ ) имеют характеристическую энергию 3,38 МэВ, позволяющую идентифицировать реакцию, т. е. присутствие  $O^{18}$  в мишени. В результате того, что вторичные частицы, получаемые в результате ядерных реакций, имеют обычно значительно более высокие энергии, можно путем расположения подходящего поглотителя между мишенью и детектором полностью отфильтровывать полезный сигнал. Меньшее поперечное сечение этих реакций по сравнению с сечением Резерфордового обратного рассеяния требует использования больших токов первичного ионного пучка (около нескольких мкА).

Несколько ядерных реакций, которые обычно используются для микроанализа по методу NRA, приведены в табл. 3.2, причем указаны энергии бомбардирующих и эмитируемых частиц.

В столбце ядерных реакций бомбардированное ядро записано в начале, а первый член в скобках – бомбардирующая частица; второй член — это продукт, который будет регистрироваться детектором, и наконец, после скобок записано ядро, получаемое в результате реакции. Для получения профиля распределения элементов по глубине методом NRA возмож-

НЫ ДВА ПОДХОДА.

Таблица 3.2. Ядерные реакции, используемые для анализа по методу NRA

Ядро	Ядерная реакция	$E_0$ падающего иона, кэВ	$E$ продукта ядерной реакции, МэВ
$O^{16}$	$O^{16}(d,p)O^{17}$	830	1,52
$O^{18}$	$O^{18}(p,\alpha)N^{15}$	730	3,38
$N^{14}$	$N^{14}(d,\alpha)C^{12}$	1300	6,76
$F^{19}$	$F^{19}(p,\alpha)O^{16}$	1260	6,93
$C^{12}$	$C^{12}(d,p)C^{13}$	1000	3,01
$H^2$	$D(d,p)T$	550	2,45
$Li^6$	$Li^6(d,\alpha)He^4$	1560	9,25
$Li^7$	$Li^7(p,\alpha)He^4$	1000	7,84
$Al^27$	$Al^{27}(p,\gamma)Si^{28}$	992	–
$B^{11}$	$B^{11}(p,\alpha)Be^8$	700	4,07
$B^{10}$	$B^{10}(n,\alpha)Li^7$	тепловой нейтрон	1,47 и 1,78
$Na^{23}$	$Na^{23}(p,\gamma)Mg^{24}$	1412	–

Первый из них – увеличить ступеньками энергию первичного пучка и таким образом исследовать различные глубины образца. Однако разрешающая способность метода по глубине быстро уменьшается, так как из-за статистического характера энергетических потерь появится значительная неопределенность в энергии проникающих первичных ионов на определенной глубине образца.

При втором подходе используют послойное химическое или ионное травление исследуемого образца.

#### *Дифракция электронов с высокой энергией.*

Метод ДНЭЕ использует дифракцию быстрых электронов и по своей физической природе не отличается от основанного на дифракции низкоэнергетических электронов аналитического метода. Длина волны де Бройля при использовании энергий 10–100 кэВ вычисляется из уравнения:

$$\lambda \approx (150/E)^{1/2}(1 + 0,978 \cdot 10^{-6}E)^{-1/2}, \quad (3.16)$$

где  $\lambda$  – в  $10^{-10}$  м;  $E$  – в эВ.

Диапазон энергий 10-100 кэВ соответствует длинам волны де Бройля 0,12-0,037 ·  $10^{-10}$  м, что меньше расстояния между атомами в кристаллической решетке исследуемого образца. Это обуславливает различия между методами низко- и высокоэнергетической дифракции. При низких энерги-

ях электронов (200–500 эВ) дифракционная картина состоит только из нескольких дифрагировавших лучей, удовлетворяющих условию Вульфа-Брегга (3.7), и полученный спектр характеризует только первые несколько монослоев (0,3–1 нм). При дифракции высокоэнергетических электронов условие Вульфа-Брегга выполняется для больших величин целых чисел коэффициента  $n$ . Следовательно, это условие выполняется приблизительно и для большого числа близких длин волн  $\lambda$ , что создает значительно более сложную дифракционную картину.

Метод используется в двух разновидностях: дифракция прошедших электронов и дифракция отраженных (быстрых) электронов. В обоих случаях из-за большей глубины проникновения метод характеризует не только поверхностный слой, но и слои образца с толщиной 0,3–5 мкм. При исследовании дифракцией прошедших электронов образец следует делать тоньше до этих толщин.

При изучении дифракции отраженных от поверхности быстрых электронов образец 4 (рис. 3.27) бомбардируется первичным пучком 3, сформированным электронной пушкой 1 и фокусирующей магнитной системой 2. Электронный пучок падает под углом  $1-6^\circ$  относительно поверхности образца. Дифракционная картина наблюдается на флуоресцентном экране 6 в результате интерференции отраженных от образца электронов 5. Из-за большого числа дифрагировавших волн и уменьшенных неупругих потерь рассеянных электронов нельзя использовать электростатический анализатор по энергиям.

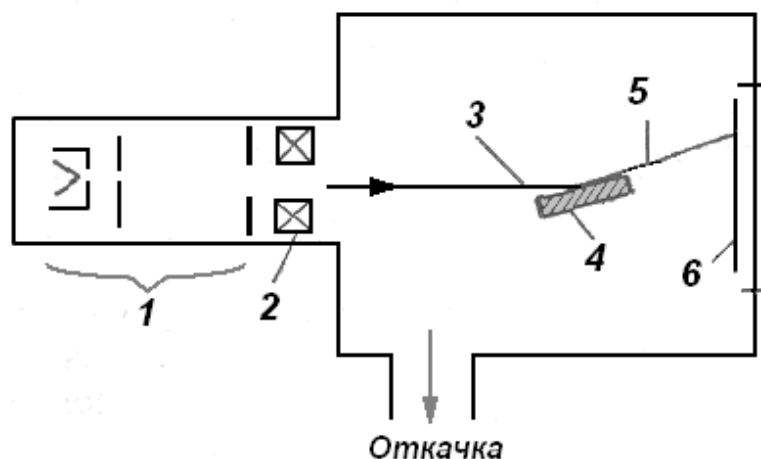


Рис. 3.27. Принципиальная схема метода для анализа, использующего дифракцию быстрых электронов, падающих под малым углом к поверхности образца

При малых углах падения первичного пучка, например  $3^\circ$  (угол между пучком и поверхностью образца, называемый *ползущим углом*), анализ становится поверхностным, поскольку проникновение падающего пучка мало (например, при электронах с энергией 50 кэВ вертикальная компо-



нента энергии равна 150 эВ). Поперечная разрешающая способность обычно для двух разновидностей составляет около 1 мм. В отличие от низкочастотной дифракции нет особых требований к экранированию от низкочастотных магнитных или электромагнитных полей. Метод сочетается с TEM, SEM и другими разновидностями электронных микроскопов.

### 3.4. Методы и устройства для визуализации и характеристики нанообъектов

#### *Просвечивающий электронный микроскоп.*

Просвечивающий электронный микроскоп с неподвижным пучком служит для получения информации о геометрических характеристиках объекта, его кристаллической структуре и недостатках конструкции. Он позволяет изучать непосредственно тонкие объекты – с толщиной порядка 10 нм и косвенно (методом реплик с поверхности объекта) – поверхность массивных образцов.

Электронный микроскоп может визуализировать объекты в 1000 раз меньшие, чем оптические микроскопы, так как разрешающая способность этих микроскопов лимитируется длиной волны электрона  $\lambda$ , которую можно определить из соотношения:

$$\lambda \approx \sqrt{\frac{150}{U}}, \quad (3.17)$$

где  $U$  — ускоряющее напряжение.

Если  $U$  измерено в эВ, то  $\lambda$  получается в Å. Таким образом, для электронов с энергиями 15–150 кэВ  $\lambda \sim 0,3\text{--}0,1$  нм, что в тысячи раз меньше длины волны света. А это означает, что электронный микроскоп может визуализировать в 1000 раз меньшие объекты, чем оптические микроскопы.

Основными узлами просвечивающего электронного микроскопа являются осветительная система, держатель образцов (с их позиционированием), проекционная система и блок регистрации изображения.

На рис. 3.28 и 3.29 показаны соответственно типичная конструкция и примерная электронно-оптическая схема современных электронных микроскопов. Осветительная система, служащая для формирования и фокусировки на объекте электронного пучка (зонда) необходимой интенсивности, апертуры (угол расходимости) и диаметра, состоит из электронной пушки и системы конденсорных линз. Электронные пушки должны создавать пучки большой интенсивности  $B$ . По определению:

$$B = \frac{I}{\pi^2 r^2 \alpha^2}, \quad (3.18)$$

где  $\alpha$  – угол расходимости (сходимости) пучка;  $r$  – радиус меньшего сечения пучка. Они зависят от геометрической формы источника, ускоряющего напряжения, разброса электронов пучка по энергиям и связаны с фокусным расстоянием  $f$ :

$$r = \alpha f. \quad (3.19)$$

Обычно используют термоэмиссионные катоды. В последние годы применяют остроконечные катоды с малой площадью эмиссии. Повышение плотности тока с катода обеспечивается выбором материала катода (например, острие из гексаборида лантана) и увеличением его температуры (но это сокращает срок службы).

Перспективным представляется повышение интенсивности источника, а тем самым и разрешение микроскопа при использовании полевого катода.

Изображение источника электронов проецируется на объект конденсорными линзами. С изменением фокусировки пучка изменяются интенсивность и область освещения объекта. Современные электронные микроскопы с большим увеличением для получения изображения достаточной яркости нуждаются в плотности тока на объекте в несколько  $\text{A}/\text{cm}^2$ . Первая конденсорная линза уменьшает изображение источника максимально, а вторая увеличивает его в 2 раза. Это позволяет увеличить расстояние от конденсорной системы до объекта, ограничить облучение только на исследуемом участке объекта и предотвратить его термическую перегрузку, а с помощью апертурной диафрагмы и второй линзы плавно менять интенсивность облучения.

Объективная линза — короткофокусная. Она имеет полюсные накопечники, максимально приближенные к объекту, чтобы увеличение изображения освещенного участка объекта, зависящее от отношения расстояния плоскости линзы до объекта и изображения, было большим. Для хорошего изображения необходимо, чтобы диаметр пучка, направленного на объект был мал по сравнению с диаметром апертурной диафрагмы объективной линзы.

Проекционная система включает объективную линзу и от одной до трех проекционных линз. Объективная линза создает действительное промежуточное изображение объекта, которое с помощью проекционных линз переносится на люминесцентный экран. Вблизи задней фокальной плоскости объектива установлена диафрагма для удаления сильно рассеянных электронов.

Для получения большего увеличения нужно применять короткофокусные (короткие) магнитные линзы и располагать их на сравнительно большом расстоянии друг от друга. Практически трудно изготовить линзу с достаточным отверстием для самой широкой части пучка с фокусным

расстоянием меньше 1,5 мм, а это означает, что для получения в двухлин-  
зовой системе увеличения больше 30 000, длина колонны микроскопа  
должна быть 1-2 м. С промежуточными линзами более короткие колонны  
микроскопа достигают увеличения до нескольких сотен тысяч раз.

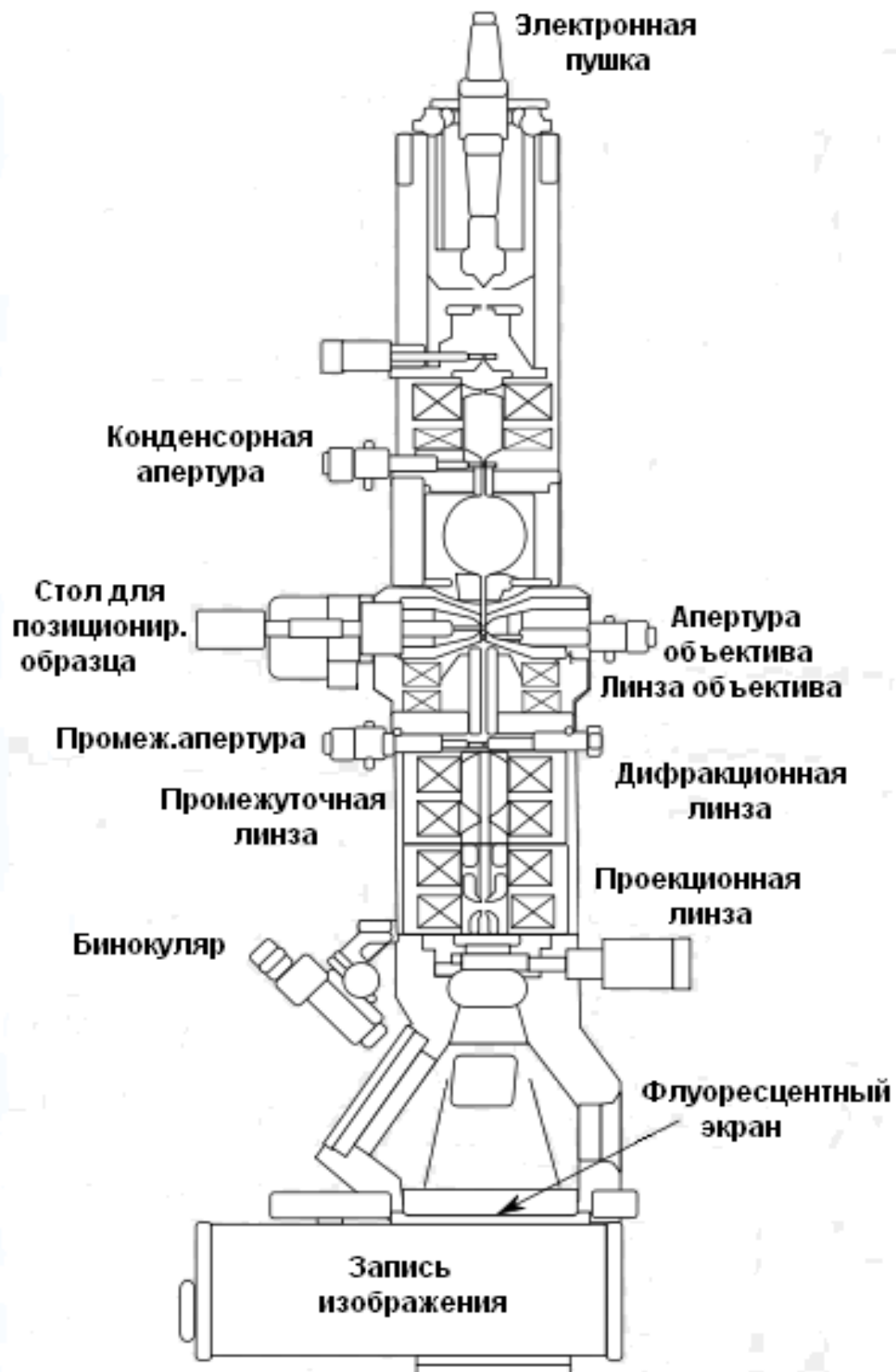


Рис. 3.28. Конструкция просвечивающего электронного микроскопа

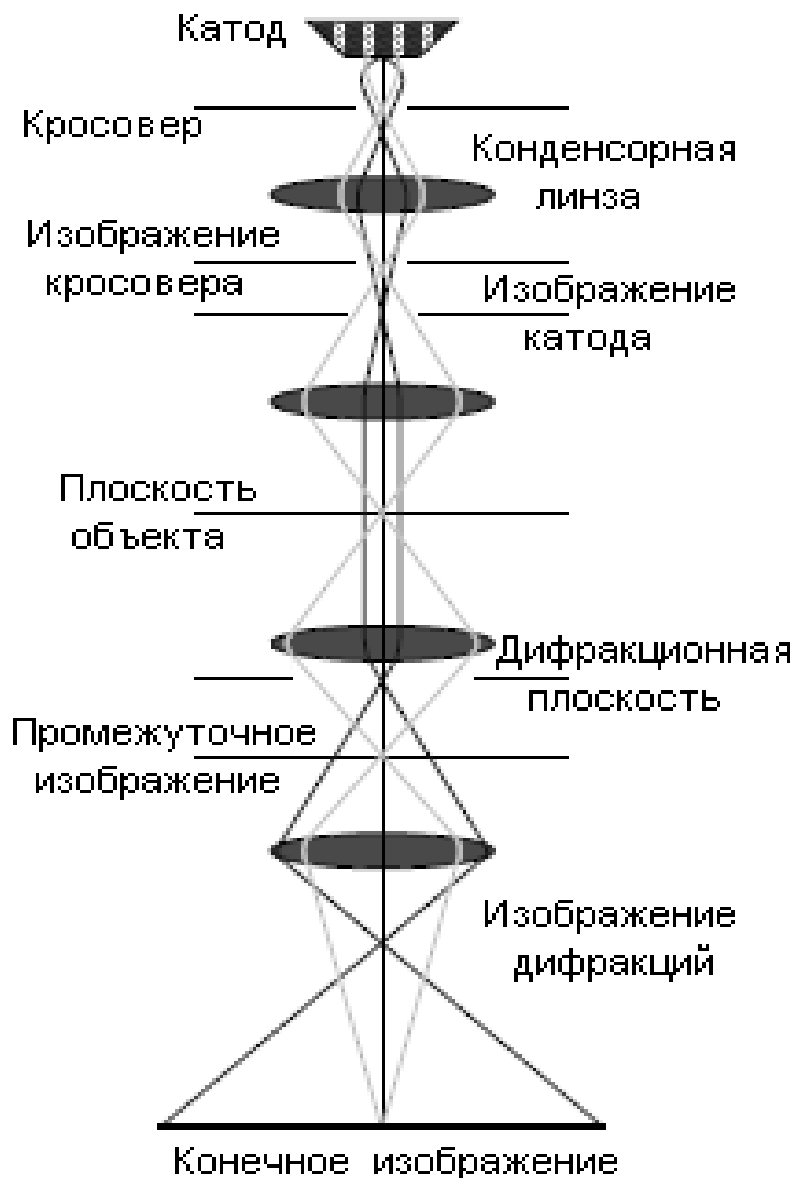


Рис. 3.29. Оптическая схема просвечивающего электронного микроскопа

Чтобы наблюдать разные объекты, надо менять увеличение в широких пределах. Минимальное увеличение должно соответствовать увеличению оптического микроскопа. Конструкция современных микроскопов позволяет получать дифракционную картину того участка образца, который визуализирован.

Современные просвечивающие электронные микроскопы имеют разрешение до 0,1- 0,2 нм, что позволяет визуализировать только периодически плотные атомные структуры, но является недостаточным для визуализации атомной структуры неперiodического типа. Можно исследовать практически все материалы. Разработаны высоковольтные просвечиваю-

щие электронные микроскопы, которые коммерчески доступны, с ускоряющим напряжением 400-1500 кэВ, а в научных центрах Франции и США работают электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 3 МэВ. Разработан класс сканирующих просвечивающих электронных микроскопов. Созданы микроскопы с приспособлениями для исследования образцов при воздействии или обработке «*in situ*», с узлами для изучения отраженных электронов, характеристического рентгеновского излучения, Оже-электронов и других методов анализа.

### ***Растровый электронный микроскоп.***

Главное достоинство устройства со сканирующим электронным пучком – это возможность применения массивных образцов для непосредственного изучения или исследования протекающих в них процессов. Эти микроскопы являются необходимым видом оборудования для научных исследований или для контроля производства современной нанотехнологии. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) несколько уступает по максимальному разрешению просвечивающим микроскопам. Разрешение является функцией материала образца и ускоряющего напряжения. Для тонких объектов (например, из пленки Al толщиной 1 мкм) разрешение РЭМ достигает 0,3 нм [3.12].

Устройство растрового электронного микроскопа показано на рис. 3.30. Электронная пушка и конденсорные линзы формируют электронный пучок. Особенностью электронно-оптической системы РЭМ является то, что создаваемый пушкой пучок с сечением порядка 100 мкм фокусируется линзами в тонкий луч диаметром 5-10 нм на поверхности образца. Поэтому здесь используются три или четыре конденсорные линзы. Для отклонения луча в двух взаимно перпендикулярных направлениях обычно применяют пару магнитных катушек, питаемых пилообразным напряжением. Для выбора нужной точки объекта наряду с перемещением координатного столика подается постоянное смещение на отклоняющие катушки. Поскольку трудно создать длиннофокусные линзы с хорошими оптическими характеристиками, объект располагается близко к конечной конденсорной линзе. Поэтому отклоняющая система размещается в корпусе этой линзы или перед ней.

Сигнал, идущий с образца, детектируется. Для создания изображения используют вторичные электроны с энергией до 50 эВ, отраженные электроны, поглощенные электроны, наведенное напряжение, катодоллюминесценцию или рентгеновское излучение.

Увеличением изображения является отношение линейных размеров растров на дисплее и на образце, которое регулируется соотношением токов в отклоняющих катушках. Маленькие увеличения получить труднее, так как в этом случае отклонение пучка в колонне микроскопа становится очень большим. Путем коррекции аберрации и искажений все же достига-

ют увеличения порядка 30.

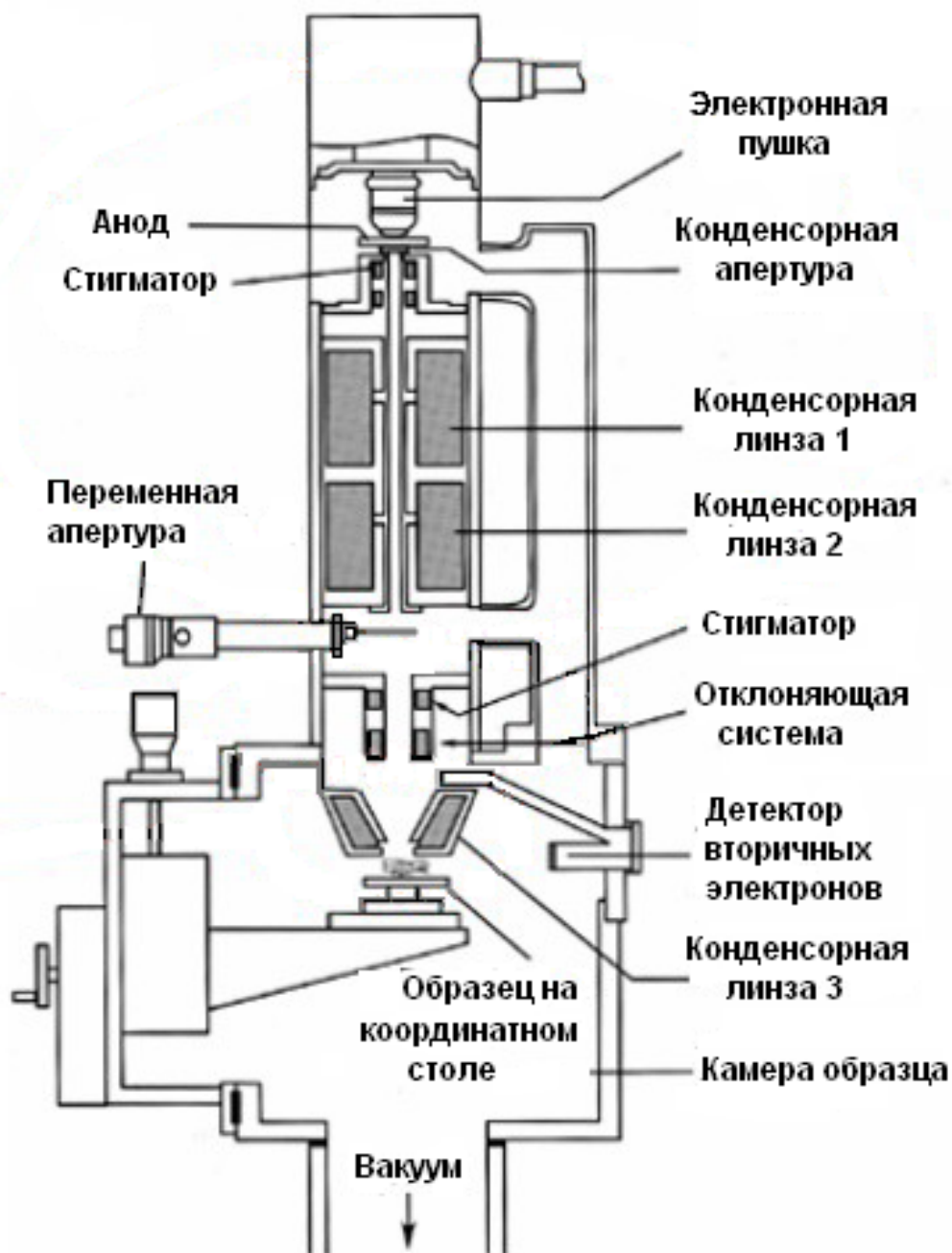


Рис. 3.30. Конструкция растрового электронного микроскопа

### ***Сканирующий туннельный микроскоп.***

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) представляет собой прибор для изучения поверхности твердых электропроводящих тел, основанный на сканировании механическим острием (зондом). Острие находится на расстоянии до поверхности порядка нескольких нм. На него подается электрический потенциал и измеряется туннельный ток, проходя-

щий через вакуумный промежуток между острием и образцом. Создатели этой мощной техники для визуализации поверхности Г. Биннинг и Г. Рорер (G. Binnig, H. Rohrer) получили Нобелевскую премию по физике в 1986 г. (разделив ее с создателем электронного микроскопа Э. Руска). Лучшие образцы СТМов обладают поперечным разрешением 0,1 нм и 0,01 нм по глубине.

Сканирующий туннельный микроскоп используют не только в сверхвысоком вакууме, но и при атмосферном давлении в комнатных условиях, в газовых и жидких средах и при температурах от криогенной до нескольких сот градусов. Действие прибора основано на квантовом эффекте туннелирования электронов. Проводящее острие находится на малом расстоянии от металлической или полупроводниковой поверхности. При подаче напряжения между зондом и поверхностью протекает туннельный ток. При низких напряжениях туннельный ток зависит от локальной плотности зарядов вблизи уровня Ферми образца [3.13]. Изменение тока (или расстояния до поверхности при постоянном токе) при сканировании зондом различных точек поверхности образца преобразуют в изображение топологии поверхности. Для микроскопа требует чистая поверхность и острый зонд.

Сначала острие приближается на 0,4-0,7 нм к поверхности. На расстоянии 0,3–1 нм сила, которая действует на зонд, притягивающая. Если расстояние от зонда до поверхности меньше 0,3 нм, действующая сила становится отталкивающей. Как только туннельный ток появится, начинают действовать три пьезоэлектрические актуатора, изменяющие свою длину и тем самым позиционирующие зонд в трех ортогональных направлениях (на рис. 3.31 показана только пьезотрубка, которая позиционирует зонд по отношению к поверхности образца). Острие сканирует поверхность по осям  $x$  и  $y$ ; туннельный ток изменяется в соответствии с локальной плотностью состояний. Этот ток или высоту  $z$ , при которой туннельный ток постоянен, измеряют и посредством компьютерной обработки преобразуют в топологическую высоту на дисплее. Эти два метода называют: а) метод постоянного туннельного тока и б) метод постоянной высоты.

По методу постоянного туннельного тока электроника обратной связи настраивает высоту зонда управлением длиной пьезоэлектрической трубки. Неизменность туннельного тока приведет к варьированию высоты зонда, которую преобразуют в изображение поверхности. Топографическая поверхность на дисплее соответствует поверхности с неизменной плотностью состояний (или зарядов) на образце.

По методу постоянной высоты зонда к поверхности (возможно удержать среднее расстояние зонд — поверхность электроникой обратной связи с точностью до  $10^{-3}$  нм) изменение туннельного тока трансформируется в изображение поверхности. Здесь топографической поверхности со-

ответствует зависимость плотности состояний в каждой точке с координатами  $x, y$ . Преимущество этого метода в более высокой скорости, так как пьезоэлектрическое движение в каждой точке поверхности требует большее время до регистрации. Метод применим при достаточно гладких поверхностях.



Рис. 3.31. Принципиальная схема сканирующего туннельного микроскопа

Существует разновидность видео-СТМ, если образ поверхности набирается с частотой 1 или более Гц (достигают до 50 Гц) – тогда можно наблюдать изменения топографии во времени при каких-то процессах.

Разрешающая способность лимитируется радиусом кривизны острия. Очень важно, чтобы верх острия имел один атом, потому что при наличии двух пиков разрешение падает. Техника получения острых  $W$  зондов использует электролиз, а Pt-Ir или Au острия – механическая заточка [3.13]. Прибор требует защиты от вибрации, для чего применяют магнитную или пружинную системы. Необходима защита и от наведения блуждающих токов.

Недостаток сканирующего туннельного микроскопа – невозможность исследовать непроводящие поверхности (неорганические и органические диэлектрики).

Большой интерес представляют эффекты спин-зависящего и неупругого туннелирования электронов. Первые связаны с туннельными переходами, вероятность которых зависит от ориентации электронного спина, а вторые — с процессами, в которых туннелирующие электроны обменива-



ются энергией с электронными и колебательными степенями свободы адсорбированных частиц. Эти процессы исследуются с помощью пороговых и резонансных вольтамперных характеристик.

Применение СТМ позволяет проводить исследования отдельных атомов и молекул, нанокластеров, наблюдать процессы перестройки поверхности, процессы адсорбции и десорбции на атомно-молекулярном уровне отдельных атомов. Кроме электронного распределения СТМ позволяет также измерять колебательные спектры молекул.

### *Атомно-силовой микроскоп.*

В атомно-силовом микроскопе (АСМ) также используется механический зонд, который сканирует на очень малом расстоянии исследуемую поверхность. Действие этого прибора базируется на измерении атомно-силового взаимодействия между острием и поверхностью образца. АСМ изобретен в 1986 г. в той же лаборатории ИВМ в Цюрихе (Швейцария), где немного раньше был создан СТМ. Создателями АСМ являются Г. Биннинг, К. Куэйт и К. Гербер (Binnig, Quate, Gerber). Этот инструмент позволяет визуализировать, измерять и манипулировать наноразмерными объектами. Схема АСМ показана на рис. 3.32.



Рис. 3.32. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа

Острие (зонд) находится на конце микроразмерного *кантилевера* (это консольная балка из кремния или нитрида кремния). Радиус острия, находящегося на конце кантилевера, равен порядка 1 нм. Если зонд находится близко от поверхности, сила взаимодействия между верхом острия и ближайшим участком поверхности ведет к отклонению кантилевера. В зависимости от ситуации (среды, материала поверхности образца и пр.) сила взаимодействия может быть силой Ван дер Ваальса, капиллярной силой, силой химических связей, электростатическими или магнитными силами, силой Казимира и пр. Обычно отклонение кантилевера измеряется с помощью лазерного луча, отраженного с его верхней поверхности и падающего на ряд фотодиодов. Можно применить и емкостное измерение отклонения кантилевера, или измерение механических напряжений встроенным в него пьезоэлектрическим датчиком, но эти методы не такие чувствительные, как применение лазерного отражения и/или интерферометрия. Если острие сканирует образец на неизменной высоте, возможно его соударение с некоторой неровностью поверхности образца. Поэтому расстояние образец – зонд поддерживается электроникой обратной связи. Образец смонтирован обычно на пьезоэлектрической трубке, которая передвигает образец по оси  $z$ , а другие пьезоэлектрические актуаторы выполняют сканирование образца иглой по  $x$  и  $y$ .

Разработаны различные методы работы АСМ.

При *статическом контактном методе* атомно-силовой микроскоп исследует поверхность образца следующим образом. Если кантилевер находится на расстоянии 3–5 нм, то действующая сила притяжения достаточно велика, и кантилевер придет в точку баланса между силами притяжения и отталкивания, находящуюся на расстоянии около 3 нм, а это значит, что зонд пришел *в контакт* с поверхностью.

Здесь имеется две возможности измерения отклонения верхней поверхности кантилевера:

а) *при постоянной силе* воздействия острия на поверхность (для этого приходится менять позиции зонда, следуя неровностям поверхности, и запись раstra этого движения представляет топографию исследуемой поверхности) и

б) *при постоянном расстоянии* между точкой закрепления кантилевера и поверхностью образца. Изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью образца.

Метод применим при исследовании поверхностей с малой механической жесткостью таких, как органические материалы и биологические объекты. Недостатки метода – это возможные поломки острия или разрушение деталей исследуемой поверхности, а также сложность воспроизведения результатов при смене острия.

При *динамическом методе* измерения кантилевер совершает вынужденные колебания с амплитудой порядка нескольких нм, обычно без контакта с поверхностью. По этому методу впервые с АСМ было достигнуто атомное разрешение при сверхвысоком вакууме [3.15].

Кантилеверы, используемые в данном методе, должны быть более эластичными, чем при статическом контактном методе. Осцилляции возбуждаются пьезовибратором на частоте, близкой к механическому резонансу или его гармонике. Амплитуда, фаза и частота колебания модифицируются силой взаимодействия острия с поверхностью. Сравнение измененного колебания кантилевера с внешним опорным колебанием содержит информацию об образце. Для получения сигналов рассогласования, необходимых для использования в цепи обратной связи или для записи топографии поверхности, можно использовать схемы амплитудной, частотной или фазовой модуляции сигнала, как это делают в радиотехнических схемах.

При поддержании частоты осцилляции неизменной амплитуду или фазу колебаний используют для построения изображения поверхности. Изменение фазы применяется для идентификации различных материалов на поверхности. Отметим, что при исследовании в комнатной атмосфере на поверхности образца имеется адсорбированная влага. Это затрудняет сохранение близкого расстояния кантилевера к поверхности из-за возникновения капиллярных сил притяжения и контакта зонда с поверхностью. Для преодоления этого разработан подход, при котором расстояние зонд – поверхность модулируется специальным пьезоэлементом,двигающим кантилевер вверх-вниз. При этом кантилевер только в отдельные моменты контактирует с поверхностью. По изменению среднего расстояния зонд – поверхность, которое приходится изменять системой сохранения частоты колебаний, визуализируется исследуемая поверхность.

При неконтактном методе исследования острие не доходит до контакта и сила Ван дер Ваальса уменьшает частоту колебаний. Чтобы сохранить амплитуду или частоты этого колебания неизменными, электроникой обратной связи приходится менять среднее расстояние зонд – поверхность. Данные измерения этого расстояния для каждой пары координат  $x, y$  визуализируют как топографию исследуемой поверхности. Кончик острия сохраняется. Если на поверхности имеется жидкий слой, полученные изображения будут различаться, так как неконтактная мода следует жидкой поверхности, а контактная мода – твердой.

Сравнивая возможности атомно-силовой микроскопии с растровой электронной микроскопией, можно заметить следующее. РЭМ требует вакуума, с АСМ можно работать и при комнатной температуре, в газах или жидкостях. Разрешение АСМ больше, чем разрешение РЭМ. АСМ изучает 3D профиль поверхности, а РЭМ дает 2D картину, усредненную по глубинам эмиссий вторичного сигнала. АСМ сканирует медленнее, чем РЭМ.

Эта меньшая скорость АСМ позволит температурным дрейфам исказить снятую картину, поэтому точное измерение расстояний АСМ требует специальных средств. Пьезоактуаторы могут иметь гистерезис. При многих исследованиях с АСМ важно корректно выбрать кантилевер. Картина АСМ ограничена максимумом – доли мкм, лимитированные пьезоактуаторами. РЭМ же начинает исследование поверхности с малыми увеличениями, и исследователь может сконцентрироваться на интересующих его деталях поверхности.

Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) кроме вандерваальсовских сил использует магнитные дипольные силы. При удалении на 10-50 нм на зонд оказывают влияние практически только магнитные силы. В этом случае отклонение зонда от прямолинейного движения связано с магнитным взаимодействием. В силу малых размеров иглу МСМ можно аппроксимировать магнитным диполем. Магнитный кластер на поверхности будет создавать вокруг себя магнитное поле. Например, для двух кластеров железа диаметром 10 нм, расположенных на расстоянии 10 нм, значение магнитной силы взаимодействия составляет  $4,9 \cdot 10^{-11}$  Н, а градиент силы –  $1,9 \cdot 10^{-2}$  Н/м. Такие величины и регистрирует МСМ, чувствительность которого по магнитному потоку составляет  $10^{-4}$  Тл.

МСМ применяется для исследования тонких пленок, нанокластеров, наноккомпозитов и наноструктур, магнитных носителей информации, используется при оптимизации магнитной записи. Метод позволяет исследовать отдельные магнитные области и домены с размерами от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров.

### ***Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия.***

Это техника наноструктурных исследований, которая преодолела предельное разрешение оптического микроскопа из-за дифракции света. Если детектор или источник света очень маленькие и расположены на близком расстоянии от поверхности (эти размеры гораздо меньше длины волны света), разрешение оказывается ограниченным апертурой устройства близкого поля, а не длиной волны используемого света. Практически было достигнуто поперечное разрешение 20 нм и вертикальное разрешение 2-5 нм [3.16].

Идея ближнепольного оптического микроскопа была предложена ирландским ученым Е. Сандж (Е. Н. Sunge) в 1926 г. Предложенный им метод предполагал движение детектора 100 нм, отстоящего на расстоянии 100 нм от поверхности, что представляло собой трудную за своего времени техническую задачу и предложение было полузабыто. После этого к этой идее приходили самостоятельно и другие ученые. Первые современные работы по ближнепольному оптическому полю [3.17, 3.18], выполненные в 1984 г., соотносятся по времени с работами по STM (Д. Пол работает также в ИВМ в Цюрихе, Швейцария). С 1993 г. в США выпускаются промыш-

ленные образцы микроскопов ближнего поля.

Устройство этого микроскопа использует механический зонд, металлизированный по боковой поверхности и с прозрачным острием, который выполняет роль маленькой диафрагмы (зонд может быть металлизированным по бокам оптическим волокном). Осуществляют работу в трех разных режимах: освещение через диафрагмы на вершине зонда (наблюдение и запись сигнала ведется через микрообъектив), сбор фотонов от этой диафрагмы (освещение осуществляется микрообъективом) или комбинация этих двух функций, осуществляемых через диафрагму.

Для осуществления, например, режима освещения через малую диафрагму луч лазера (обычно гелий-неонового или аргонового) через согласующий элемент попадает в заостренное металлизированное оптоволокно, которое на выходе сужается до размера диафрагмы. Взаимное перемещение острия и образца в трех измерениях осуществляется пьезоактуаторами. Прошедшие через образец или отраженные от его поверхности фотоны улавливаются одним из фотообъективов и регистрируются фотоумножителем. Для выбора участка исследования пользуются обыкновенным микроскопом. Чтобы установить острие на нужной высоте над образцом желательно использовать зависимость регистрируемого сигнала от  $z$ . К сожалению, в сканирующем ближнепольном оптическом микроскопе эта зависимость является неоднозначной, так как дополнительно имеется периодический сигнал интерференции падающего и отраженного света. Проблема решается комбинированием ближнепольного микроскопа и АСМ или СТМ с управлением по  $z$ . В таких комбинированных приборах запись изображения осуществляется одновременно по двум каналам – один из которых воспроизводит рельеф поверхности, а другой – локальное распределение показателя преломления света в ближайшей приповерхностной области.

### **3.5 Методы определения размеров наночастиц**

Большая роль в формировании всех физических свойств принадлежит размерам наночастиц (морфологических единиц наноструктуры). Основные методы их определения можно подразделить на прямые микроскопические (с помощью просвечивающей или растровой и всех разновидностей сканирующей зондовой микроскопии) и косвенные: дифракционные, магнитные, седиментационные (основанные на осаждении в жидкости), фотонно-корреляционные, газово-адсорбционные.

Современные методы электронной и зондовой микроскопии позволяют определить форму, размеры наночастиц, их атомарную структуру. К недостаткам можно отнести трудоемкость подготовки образцов и получения хорошей статистики, поскольку исследуются единичные частицы.

Косвенные методы лишены этих недостатков, так как имеют дело с большим массивом исследуемых объектов и сразу дают среднее значение

и распределение по размерам для всего объекта.

В дифракционных методах наряду с параметрами кристаллической решетки по уширению линий можно определить и размеры когерентного рассеяния. Для больших наночастиц (более 10 нм) эта величина практически совпадает с их размерами, а для малых она может быть значительно меньше, поскольку приповерхностные области могут быть сильно искажены или разупорядочены. Прежде чем определять размеры наночастиц с помощью дифракционных методов, необходимо установить ширину аппаратной функции дифрактометра и убедиться, что она меньше ширины линий исследуемых рефлексов. Для нахождения реальной функции разрешения дифрактометра обычно регистрируют дифрактограмму эталонного вещества, отражения в котором имеют более узкие пики, что позволяет разрешать прибор. Уширение линий является следствием многих причин (наличие структурных дефектов, внутренних напряжений, текстуры, фазовой и химической неоднородности), а не только уменьшения размеров структурных единиц. С учетом этого разработаны методики обработки экспериментальных результатов, которые позволяют оценивать размеры упорядоченных областей различных наноструктур в диапазоне 1-300 нм.

Магнитные методы оценки размеров наночастиц основаны на зависимости от них магнитных свойств и характеристик магнитных материалов. Измерение коэрцитивной силы, магнитной восприимчивости и других характеристик, а также их зависимости от температуры позволяет определить степень дисперсности материала.

Седиментационные методы базируются на измерении скорости осаждения наночастиц в жидкости с известной вязкостью или регистрации распределения концентрации взвешенных частиц по высоте сосуда. В качестве измеряемого параметра обычно принимают оптическую плотность взвеси и измеряют ее калиброванным фотометром. Обычно этими методами пользуются для анализа порошков с частицами крупнее 50-100 нм.

Анализ спектрального состава света, рассеянного суспензией или коллоидом, позволяет определять размеры частиц в диапазоне от единиц нанометров до нескольких микрометров. Этот метод называют также фотонной корреляционной спектроскопией.

Газово-адсорбционный метод основан на измерении количества инертного газа, адсорбированного известным количеством тестируемого материала. Сначала образец прогревают в вакууме для очистки его поверхности от ранее адсорбированных веществ, а затем измеряют количество адсорбированного газа по уменьшению его давления в камере или увеличению массы навески с последующим расчетом.

Перечисленный комплекс средств вполне достаточен для определения геометрических характеристик нанопорошков, наноструктурированных и нанопористых материалов.

## Список литературы

- 3.1. Венер Г., Лихтман Т. и др. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. – М., Мир, 1979.
- 3.2. Scott V. D., Love G., Reed S. J. B. Quantitative Electron-Probe Microanalysis, Ellis Horwood, 1995.
- 3.3. Младенов Г. М. Электронни и ионни технологии. – София, Акад. изд. Проф. Марин Дринов, 2009.
- 3.4. Morabito J. M. Selected Area and in Depth Auger Analysis of Thin Films, Thin Solid Films, 1973, 19.
- 3.5. Braun M., Emmoth B., Buchta R. Radiation Effects, 1976, p. 28.
- 3.6. Chu W. K., Mayer J. K., Nicolet M. A. Back-Scattering Spectrometry, N. Y., Academic Press, 1978.
- 3.7. Mladenov G. M., Braun M. Phys. Stat. Sol. (a), 53, 1979, p. 631.
- 3.8. Mladenov G. M., Emmoth B. Appl. Phys. Letters, 33, 1978, p. 754.
- 3.9. Emmoth B., Mladenov G. M. J. Appl. Phys., 54, 1983, № 12, p. 7119.
- 3.10. Mladenov G., Vutova K., Tanaka T., Kawabata K. Journ. Surf. Analysis, 5, 1999, № 1, p. 82.
- 3.11. Vutova K., Mladenov G. Proc. of Indo-Bulg. Workshop on EB Technologies and Applications, Bombai, 19–21 November 2003, Publ. Ebenezer Print. House, Mumbai, 2004, p. 179.
- 3.12. Деркач В. П., Кияшко Г. Ф., Кухарчук М. С. Электронно-зондовые устройства. — К.: Наукова думка, 1974.
- 3.13. Bai C. Scanning tunneling microscopy, IBM Journal of Res. And Dev. 30,4, 1986 (reprinted 44, Jan/March 2000).
- 3.14. Giessibl F. Advances in atomic force microscopy, Rev. of Modern Physics, 75,949, 2003.
- 3.15. Zhong Q. Fractured polymer. silica fiber surface studied by tapping mode AFM, Surf. Sci. Letters, 290, L688, 1993.
- 3.16. Oshicane Y. Observation of nanostructure by scanning near field optical microscope with small sphere probe. Sci. Technol. Adv. Mater. 8, 181, 2007.
- 3.17. Pohl D., Denk W., Lanz M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution № 20, Appl. Phys. Lett. 44,651, 1984.
- 3.18. Levis A., Isaacson M., Harcotunian A., Murray A. Development of a 500Å spatial resolution light microscope. 1. Light is efficiently transmitted through N16 diameter aperture, Ultramicroscopy, 13, 227, 1984.
- 3.19. Суздалев И. П. Нанотехнология. – М.: КомКнига, 2005. – 589 с.
- 3.20. Головин Ю. И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 493 с.





## ЧАСТЬ III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### Раздел 4. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Среди разнообразных способов нанесения покрытий и получения тонких пленок рассмотрим наиболее распространенные. Прежде всего можно выделить две группы осаждения материалов из паровой фазы: физическое осаждение пленок из газовой фазы [4.1-4.4] (*physical vapor deposition* – PVD) и химическое осаждение пленок из газовой фазы (*chemical vapor deposition* – CVD) [4.5, 4.6]. Будут рассмотрены и разнообразные методы, основанные на ионном распылении (катодное распыление в аномальном тлеющем разряде, магнетронное или высокочастотное распыление), иногда сопровождаемые бомбардировкой растущего слоя электронами или ионами, извлекаемыми создаваемой для этого плазмой. Будет уделено внимание эпитаксиальному росту монокристаллических пленок.

Методы различаются по качеству пленок (структуре, плотности и другим физическим параметрам), их адгезии к подложке, по примесям, вносимым в получаемые пленки, температуре, времени нанесения, типам и свойствам материала источника и по ряду других особенностей, таких как цена оборудования, совместимость процесса с другими технологическими операциями создания наноструктуры.

В CVD-методах твердые продукты на подложке растут в результате химической реакции с участием атомов окружающей среды. Для этого процесс осуществляется в первоначально вакуумированной камере, в которой создается небольшое давление (0,1-10 Па) технологического газа (аргон, азот, кислород, метан). В качестве нагревателей для испарения и необходимой для химических реакции энергии используют лазерное излучение, плазму, ультрафиолетовое облучение и пр. Достоинствами этого метода являются регулируемость и контролируемость структуры, большой выбор химических реакций и веществ, пригодных для использования, автоматизации процессов, использования разнообразных подложек. Недостаток – это высокая рабочая температура подложки. Как важнейший представитель (или разновидность этой группы методов) далее будет кратко рассмотрена технология послойного атомного отложения пленок (*atomic layer deposition* – ALD).

#### **4.1. Общая характеристика методов нанесения тонких пленок термическим испарением в вакууме**

Традиционный метод для нанесения тонких слоев в вакууме – это испарение материала из тиглей, которые нагреваются резистивным методом

(иногда индукционным путем). Резистивное и электронно-лучевое нанесение пленок являются основными технологическими подходами в отличие от более сложного и более дорогостоящего высокотемпературного метода. Тонкие пленки широко используются в электронной промышленности для металлизации, изоляционных и пассивирующих покрытий, в оптике – в качестве просветляющих покрытий и фильтров, в фотонике, других отраслях, таких как машиностроение и авиокосмическая промышленность, в производстве инструментов и приборов, в декоративных целях и пр.

При резистивном нагреве тигли часто отсутствуют, а нагреватель используется также для поддержки испаряемого материала (рис. 4.1). Проволочные нагреватели иногда оформляются в виде цилиндрической спирали (рис. 4.1, *a*), а иногда – конической спирали (рис. 4.1, *б*; 4.1, *в*). Если нагреватель ленточный, то он оформляется как ладья (рис. 4.1, *д*; 4.1, *е*). Покрытие, показанное на рис. 4.1, *д*, служит для предотвращения высокотемпературного контакта испаряемого металла с материалом нагревателя и сделано из тугоплавкого окисла ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и пр.).

Резистивное испарение имеет ограничение – по этой технологии испаряются только легкоиспаряющиеся металлы и сплавы с низкой точкой плавления. Такими материалами являются: Ag, Au, Al, Cr, Sn, Sb, Ge, In, Mg, Ca, Bi, CdS, PbS, NaCl, KCl, AgCl,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ . Скорость нанесения при этой разновидности PVD – от 0,1 до 2 нм/с. Давление во время процесса обычно равно  $10^{-5}$  Па, но может быть и сверхвысокий вакуум, например  $10^{-2}$  Па в случае получения несоответствующих по чистоте покрытий. Тигли изготавливают из вольфрама, молибдена, тантала и графита (углерода), а также из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN и  $\text{ZrO}_2$ . Ток нагрева — сотни ампер при напряжении несколько вольт. Слой обычно содержит определенное количество атомов, испаренных нагревателем. Нагреватель имеет ограниченную долговечность – обычно это определенное число испарений. По времени испарения потока массу нанесенного материала (а значит, косвенно и толщину получаемого слоя) измеряют генератором с открытым кварцевым резонатором, который меняет частоту колебаний при осаждении на нем материала. При испарении сплавов или компаундов всегда существует потенциальная опасность, что стехиометрия наносимого слоя будет отличаться от стехиометрии испаряемого вещества. Подложка, на которую наносят слой, должна быть чистой – для этого ее чистят предварительно химическими способами, ультразвуком в деионизированной воде или с добавлением растворителей, а также аномальным тлеющим разрядом (подложка является катодом) в камере до нанесения слоя. Во время процесса роста она нагревается обычно до температуры 300–600 °С. При испарении значительная мощность выделяется в виде ИК излучения, которое нагревает подложку и наносимый слой, а нагретые части камеры выделяют газы и этим загрязняют наносимый слой. Для защиты от этого внутри камеры размещают экраны (говорят о квазизамкнутом объеме испарения). Другая часть мощности передается по массивным

токовым вводам (нагревательный элемент имеет маленькое сопротивление так как он короткий и нуждается в больших токах). В результате флуктуации на поверхности жидкого испаряемого металла и в поверхностном контакте этого материала с тиглем скорость испарения нельзя контролировать точно. Из-за невозможности быстро начать испарение и резко его остановить, при резистивном нанесении слоев используют механический экран (заслонку) на пути потока пара, который делает управляемыми начало и конец нанесения испаряемого материала на подложку.

При электронно-лучевом испарении (рис. 4.2) нет необходимости нагревать всю толщу испаряемого материала и тигель. Уменьшаются и потери тепла через массивные токовые вводы. Однако чтобы достичь высокой чистоты слоя, вводится испарение из водоохлаждаемого тигля, которое невыгодно с энергетической точки зрения. Отсутствие испаренного материала тигля и исключение взаимодействия тигля с жидким испаряемым металлом являются преимуществами несмотря на дополнительный расход энергии.

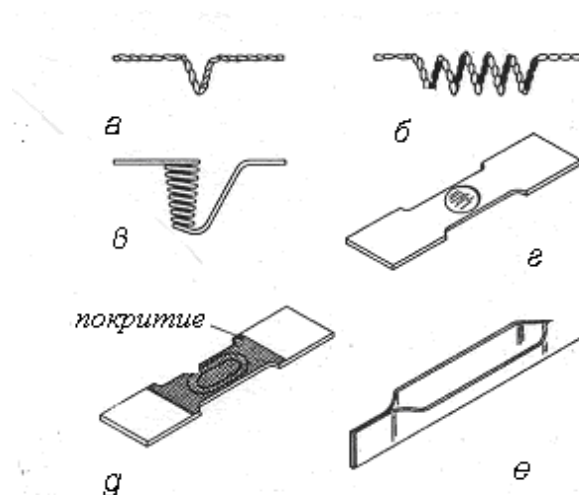


Рис. 4.1. Нагреватели для испарения при нанесении тонких пленок. Для их нагрева используется непосредственно протекающий ток

Непосредственный нагрев поверхности жидкого испаряемого металла с энергетической точки зрения выгоднее, так как при неподвижном луче или при регулярном движении луча по прямой линии или по окружности можно значительно перегреть жидкий металл в месте падения пучка. При этом температура поверхности влияет на давление паров экспоненциально, а следовательно и на скорость испарения. При нагреве электронным пучком значительная часть кинетической энергии электронов превращается в тепло. К потерям энергии приводят быстрое отражение электронов, потери на ИК излучение от жидкой ванны (и очень небольшая доля энергии расходуется на рентгеновское излучение). Потерями является и тепло, отводимое из зоны взаимодействия луча с материалом.

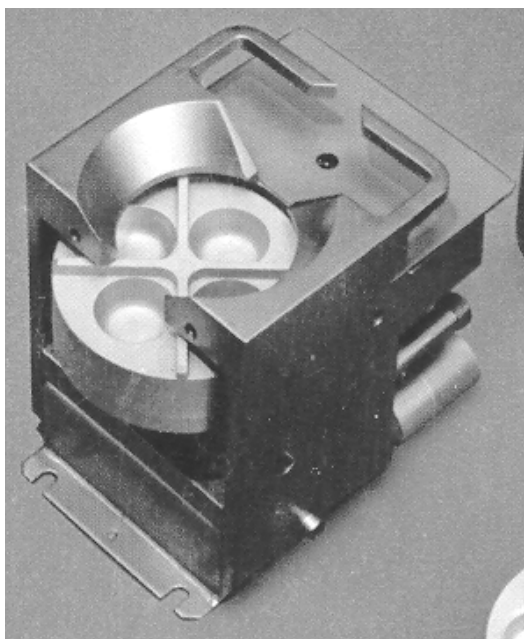


Рис. 4.2. Электронно-лучевой испаритель с изгибом электронного пучка и с четырьмя тиглями

Электронно-лучевые испарители мощностью в несколько сотен Вт обычно имеют простейшую конструкцию: необходим только горячий катод, от которого эмитируются электроны, а испаряемый материал служит в качестве анода. Массовое распространение получили и испарители с изгибом пучка электронов на  $180^\circ$  или  $200\text{--}270^\circ$  поперечным магнитным полем. Они имеют мощность 1-10 кВт (рис. 4.2 и рис. 4.3). Изгиб луча на более, чем  $180^\circ$  при большинстве электроннолучевых испарителей с ленточным пучком электронов надежно выводит горячий катод из зоны потока пара. Непосредственный нагрев материала электронным пучком дает возможность управлять скоростью испарения, а значит, и скоростью нанесения тонкой пленки. Электромагнитные системы служат для фокусировки пучка, для отклонения и позиционирования, причем его движение (и колебания) служат для более равномерного нагрева и испарения материала в водоохлаждаемом тигле. Можно испарять тугоплавкие металлы и практически все материалы, испаряемые резистивным методом.

Типичные испаряемые материалы это: Ni, Pt, Ir, Rh, Ti, V, Zr, W, Ta, Mo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Типичная скорость нанесения – от 1 до 10 нм/сек. При нанесении пленок с PVD в высоком вакууме движение потока пара хорошо направленно, и поэтому слой может конфигурироваться во время его нанесения с использованием «теневого» маски, через сквозные отверстия которой проходят молекулы пара. Адгезия слоев по сравнению с методами ионного напыления хуже из-за сравнительно малой энергии доходящих до поверхности испаренных атомов (молекул) – порядка 0,1 эВ. Использование многопозиционных водоохлаждаемых тиглей позволяет наносить многослойные покрытия или различные слои в одном вакуумном

цикле. Во время нанесения пленок подложка обычно нагревается до 600–800 °С. В результате более высокой скорости нанесения по этому методу можно получать качественные пленки при более низких температурах подложки и за более короткое время.

Важным шагом к промышленному использованию нанесения покрытий на больших поверхностях стала разработка установок и технологии для электронно-лучевого испарения с большими мощностями (и скоростью нанесения). В них используют как пушки с ленточными пучками, так и аксиальные электронные пушки с цилиндрическим пучком, который изгибают в камере магнитным полем на угол 90° для защиты катода пушки от ионной бомбардировки и термического влияния излучения от жидкого металла. Установки для электронно-лучевого нанесения тонких пленок на некоторые типы солнечных преобразователей, на большие экраны для дисплеев, оконные стекла, в том числе с регулируемой прозрачностью, а также металлургических покрытий имеют мощность, достигающую 250 кВт, а скорость испарения равна 100 кг/ч [4.1]. Схемы испарителя с малой мощностью и изгибом пучка на 220° и установка для нанесения покрытия с большой мощностью и скоростью показаны на рис. 4.3 и рис. 4.4.

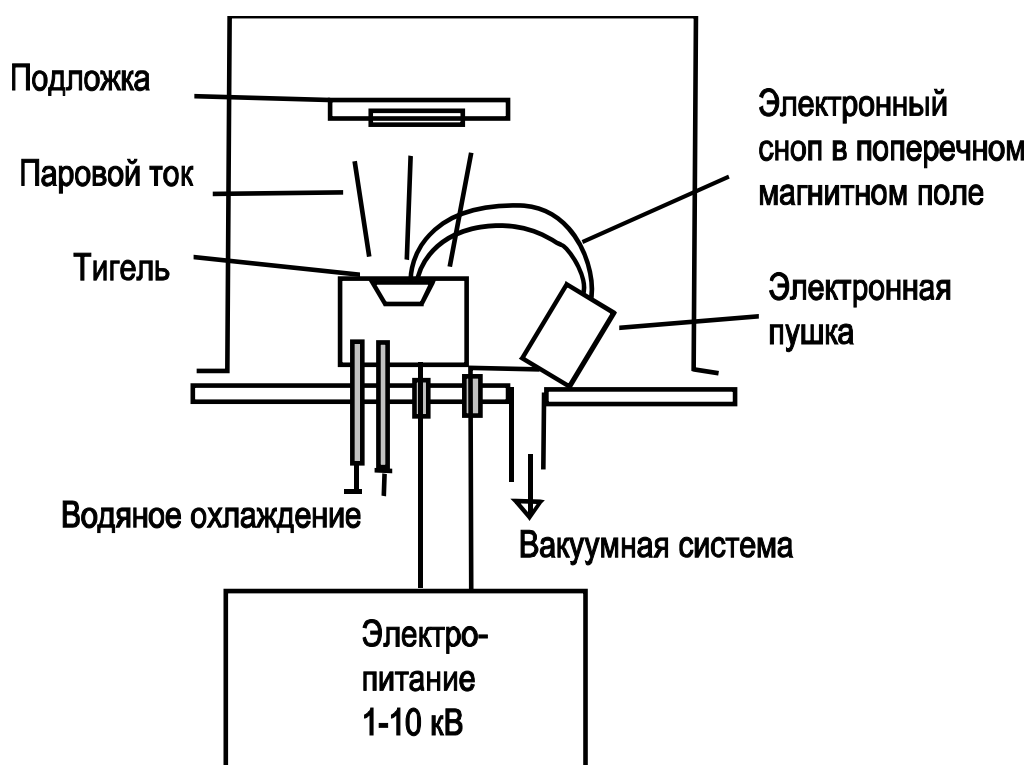


Рис. 4.3. Схема нанесения тонких пленок с изогнутым электронным лучом

Ускоряющее напряжение испарителей с малой мощностью, используемых для микроэлектронных и оптических слоев составляет 8-10 кВ, а на установках для получения антикоррозионных, твердых, износостойчивых

и служащих в качестве термического барьера покрытия – до 25 кВ. Причина этого отличия состоит в необходимости минимизации дефектов, порождаемых рентгеновским излучением и быстрыми частицами в пленках и подложках для электроники.

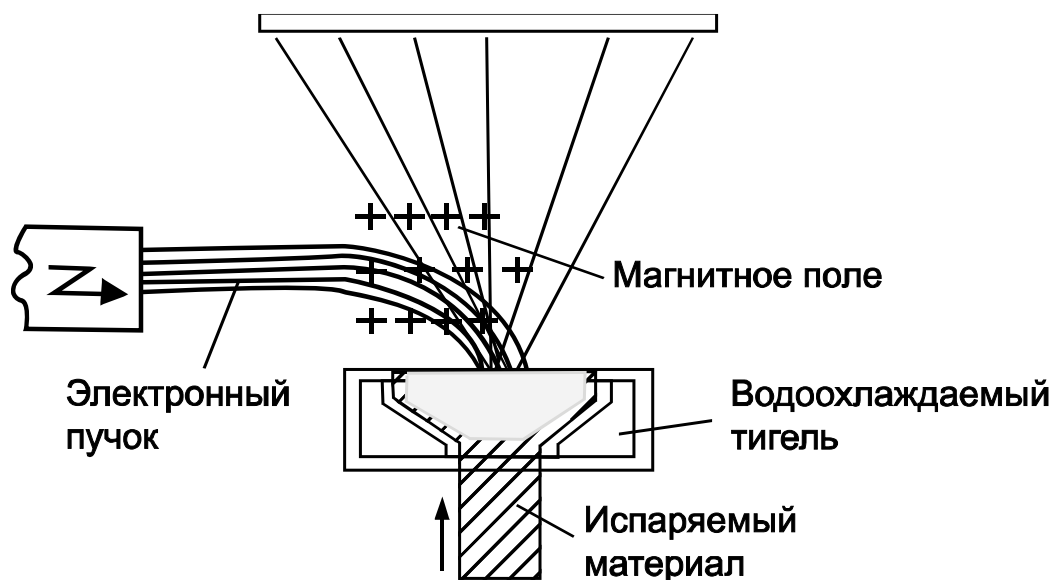


Рис. 4.4. Схема установки для испарения с мощной электронной пушкой

Давление в вакуумной технологической камере определяет возможность испарения материала из испарителя (давление насыщенных паров материала должно быть на два порядка выше, чем остаточных газов в объеме камеры, и беспрепятственно транспортироваться до образца). Средний свободный пробег  $\lambda$  (см) испаренных атомов (одноатомных молекул) при комнатной температуре и при условии, что остаточным газом является воздух, получают из произведения средней скорости молекул на среднее время между двумя соударениями. После подстановки констант получают:

$$\lambda = \frac{0,53}{p}, \quad (4.1)$$

где  $p$  – давление в камере, измеренное в Па.

Очевидно, что при давлении  $5,3 \cdot 10^{-3}$  Па средний свободный пробег испаренных частиц достаточен для их беспрепятственного полета до подложки. Парциальное давление активных остаточных газов (кислород, водород, азот) влияет на чистоту покрытия. Прежде всего следует отметить, что адсорбированные активные газы на поверхности подложки нежелательны. Чтобы уменьшить их влияние, система вакуумируется до очень низкого давления остаточных газов либо увеличивают интенсивность потока пара.

Время для покрытия чистой поверхности одноатомным слоем ( $c$ ) определяется как:

$$\tau = \frac{2,6 \cdot 10^{-4}}{p}. \quad (4.2)$$

Так, при  $p = 10^{-4}$  Па монослой адсорбированных газов образуется в течение 2,6 с, а при  $p = 10^{-1}$  Па – за 2,6 м/сек.

Для уменьшения наличия определенных компонентов в остаточных газах существенными являются тип вакуумных насосов и даже выбор вакуумного масла (жидкости) в них. Использование турбомолекулярных или криогенных насосов предохраняет вакуумный объем от паров углеводородов и соответственно от загрязнения пленок. Присущие электронно-лучевому испарению высокие скорости позволяют реализовать вакуумное нанесение тонких пленок без нежелательных воздействий остаточных газов при использовании более простых и недорогих средств откачки.

В современных установках электронно-лучевого нанесения покрытий реализуют дополнительно «помогающее» ионное облучение (ion-assistant), или «помогающую» плазму (plasma-assistant) для роста пленок. Ионная бомбардировка во время нанесения слоя увеличивает энергию. Таким образом структура слоя изменяется к более равновесной (и к слоям подобной структуры, полученным при более высоких температурах подложки): увеличивается плотность пленки, уменьшается величина механических напряжений, покрытия из пленок с аморфной структурой становятся кристаллическими.

#### 4.2. Испарение материалов. Рост пленки при термическом вакуумном осаждении

При испарении различных веществ, нагретых в высоком вакууме, скорость испарения  $R_i$  г/(см<sup>2</sup> · с), т. е. массы вещества, которое испаряется с единицы поверхности за единицу времени, дается уравнением Ленгмюра [4.2]

$$R_i = \alpha \cdot 4,432 \cdot 10^{-4} \cdot p_s \sqrt{\frac{M_D}{T_v}}, \quad (4.3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент испарения, при однородном веществе с чистой поверхностью  $\alpha = 1$ ;  $p_s$  — давление насыщенных паров при температуре  $T_v$  (К);  $M_D$  — масса испаряемого вещества.

Если наблюдается возвращение испаренных молекул, скорость испарения понижается соотношением: испаренные молекулы минус возвратившиеся молекулы ко всем испаренным молекулам. Так, для  $p = 10^{-2}$  Па этот коэффициент равен 1, при  $p = 10^{-1}$  Па – 0,86; при  $p = 1$  Па – 0,63; при 40 Па только четыре из каждых 10 испаренных молекул (т. е.  $\alpha = 0,4$ ) не возвра-

щаются в источник паров.

Давление насыщенных паров зависит от температуры:

$$p_s = K_1 \cdot \exp(-K_2 / T_v). \quad (4.4)$$

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  зависят от материала (рис. 4.5). Так типичные скорости испарения  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  г/(см<sup>2</sup>·с) характерны для испарения жидкого металла. При этом давление насыщенных паров превышает 1–10 Па. Верхняя граница скорости испарения при давлении насыщенных паров, при котором происходит испарение материала, определяется в связи с возникновением брызг (капельки металла выбрасываются из зоны взаимодействия пучка с материалом), что зависит и от условий нагрева жидкого металла и от его чистоты. При этом обычно давление равно  $10^2$ – $10^3$  Па.

Оксиды и карбиды, растворенные в испаряемом материале, плотность которых меньше плотности жидкого металла, выходят на поверхность и снижают скорость испарения. Вместе с тем они диссоциируют под действием нагрева или электронной бомбардировки.

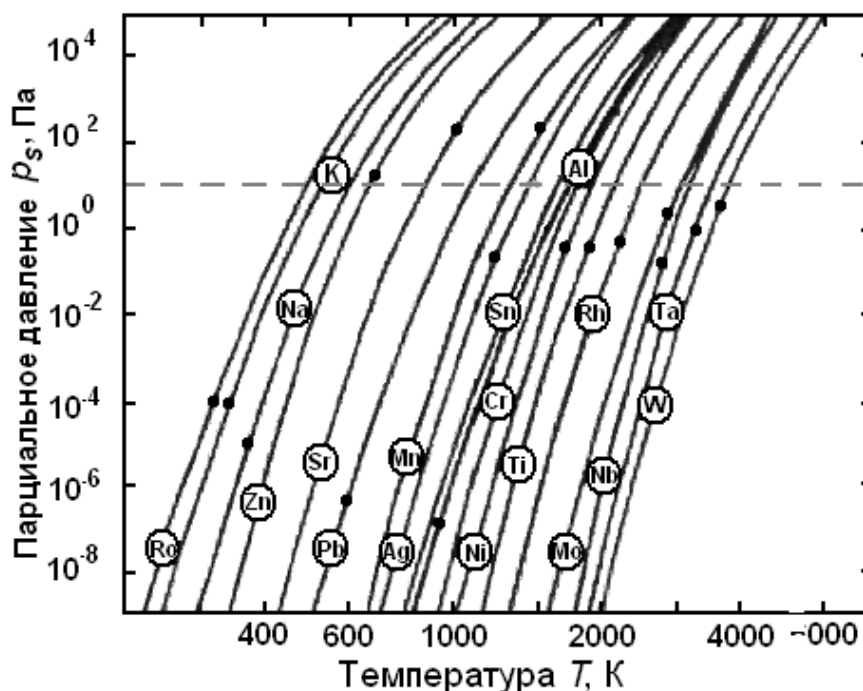


Рис. 4.5. Давление насыщенных паров  $p_s$  некоторых металлов. Точками обозначено плавление

При использовании чистого исходного материала из-за водяного охлаждения тигля влияние загрязнения сводится до практически пренебрежимого уровня. При инсталляции большой мощности рафинирование исходного материала плавкой может быть выполнено в этой электронно-лучевой установке.



При нанесении сплавов основное требование к полученному слою – обеспечение одинаковой стехиометрии по всему слою. Испарение выполняется одним источником или одновременно из двух испарителей (рис. 4.6 и рис. 4.7). При испарении из двух испарителей одновременно оба компонента сплава испаряются самостоятельно, но нанесение происходит совместно. Для электронно-лучевого испарения обычно используют однотигельное испарение с предварительно подготовленным сплавом. Многотигельное испарение выполняется одним пучком с круглым поперечным сечением, который направляется последовательно к тиглям с различными компонентами. При такой технологической схеме очень важно точно регулировать температуру каждого тигля с точностью до 2-3 °С, чтобы получить заданную композицию состава пленки. Если количество испаряемого материала недостаточно, то во время испарения добавляют материал в виде порошка или проволоки через соответствующее дозирующее устройство.

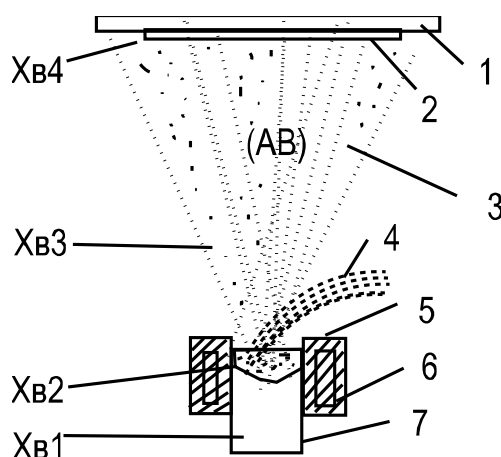


Рис. 4.6. Испарение бинарного слоя  $AB$  от одного источника;  $X_{B_i}$  – доля компонента  $B$ :  
 1 – подложка, 2 – слой, 3 – поток пара, 4 – пучок электронов, 5 – жидкий металл,  
 6 – тигель, 7 – испаряемый материал (слиток)

При увеличении мощности пучка возрастает и температура металла в зоне взаимодействия. Можно предположить возможность такого экспоненциального нарастания до значительных мощностей, но это не так. На рис. 4.8 показано теоретическое ожидание скорости испарения (кривая 1) и экспериментально наблюдаемое насыщение при увеличении мощности (кривая 2). При экспериментах плотность мощности пучка достигает  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. При этом следует отметить, что в области насыщения скорость испарения колеблется. Вероятно, это связано с неустойчивостью конвекционных потоков в жидком металле, что и приводит к возникновению брызг.

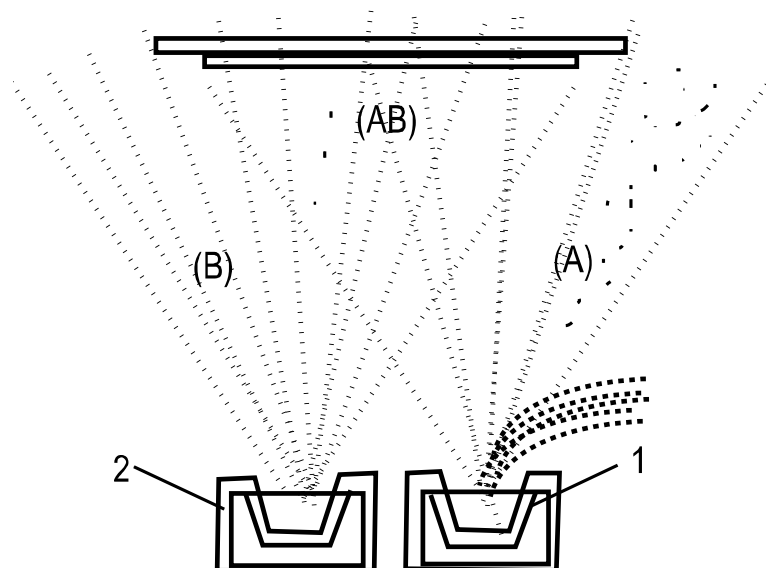


Рис. 4.7. Испарение бинарного слоя  $AB$  из двух источников (1 и 2)

Отметим также, что с изменением размеров тигля мощность, при которой наступает насыщение, изменяется, но характер зависимости остается такой же.

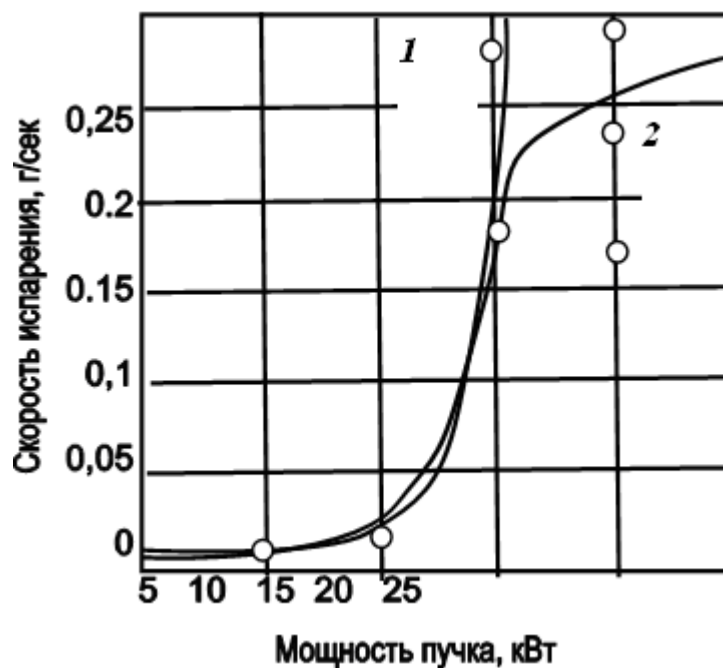


Рис. 4.8. Зависимость скорости испарения от нарастания мощности пучка:  
1 – теория, 2 – эксперимент

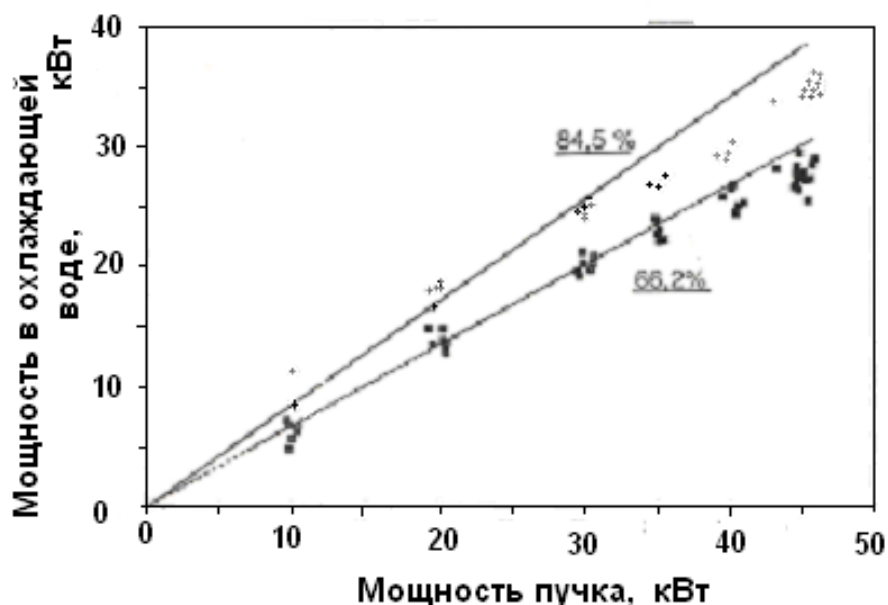


Рис. 4.9. Мощность, отданная воде, в водоохлаждаемом тигле во время испарения: при испарении Al – 84,5 %; при испарении Fe – 66,2 %

Одновременно экспериментальные значения отданной мощности охлаждающей воде в тигле становятся значительными (рис. 4.9), но они не возрастают значительно при мощностях, при которых наблюдается насыщение.

В последние годы был предложен новый метод – направленное нанесение из паровой фазы с помощью создаваемого плазмой плотного паро-плазменного потока. Принцип работы соответствующего устройства приведен на рис. 4.10. Направленное плазменное нанесение – процесс, ускоряющий отложение толстых покрытий или тонких пленок на поверхностях порядка  $10 \text{ см}^2$  и более. Специфические возможности процесса: очень высокая скорость нанесения; высокий уровень использования испаренного материала (минимум, в три раза и выше); управление структурой и состав полученного слоя. В качестве направляющего газа используется He, а при нанесении оксидов в него добавляется кислород. Электроны (из пучка, вместе с отраженным испаряемым материалом), как и рентгеновские кванты, частично ионизируют паро-плазменный поток, и поэтому подложки находятся под потенциалом  $-10 \text{ В}$  относительно заземленной технологической камеры.

Актуальной задачей, которую решают электронно-лучевым испарением, является применение обычного PVD процесса с высокой мощностью для получения композита с волокнами. Это необходимо для устойчивой работы материала при повышенных температурах. Схема процесса получения армированного волокнами композита показана на рис. 4.11. Чтобы покрыть волокна и нанесенный на них слой образовал массивный материал (например, титан, армированный волокнами углерода), необходимо создать боль-

шое количество металлического пара при малой поверхности волокон. Серьезные проблемы возникают, если объем композита не маленький (необходимо много рядов волокон, но на разных рядах по расположению наносится разное количество материала). Однако мотивация реализации новых свойств материала настолько высокая, что заставляет производителей системно преодолевать возникающие проблемы, и такие материалы уже применяются в аэрокосмической технике.

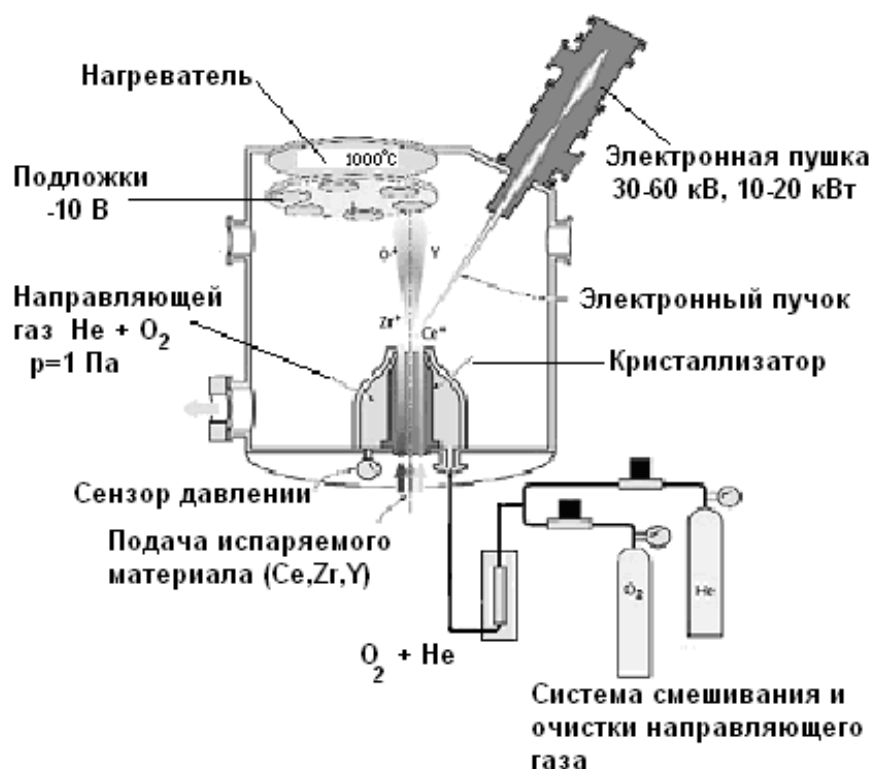


Рис. 4.10. Принципиальная схема ассистированного плазмой направленного нанесения пленок из паровой фазы

### **Технология роста пленки.**

Скорость отложения материала  $R_d$  на маленькую подложку, если испарение производится от единицы поверхности источника пара, можно определить по формуле:

$$R_d = R_i \cdot \cos \theta \cdot \cos \varphi \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{(p_s - p)}{p_s}, \quad (4.5)$$

где  $R_i$  – скорость испарения с  $1 \text{ см}^2$  поверхности нагреваемого пятна;  $r$  – расстояние от испарителя до подложки, см;  $p_s$  – давление насыщенных паров, Па;  $p$  – давление остаточных газов в камере (Па), причем при  $p \ll p_s$  последний множитель в (4.5) равен 1. Угол  $\theta$  – угол между нормалью к источнику паров и радиус-вектором от источника до подложки (средние их

точки);  $\varphi$  – угол между нормалью к подложке и радиус-вектором, соединяющим источник пара и подложку (средние точки). Распределение испаренных молекул принимается косинусоидальным (рис. 4.12), хотя имеются случаи с распределением  $(\cos)^n\theta$ , где  $n \approx 1,2$  в результате искривления поверхности жидкого металла в зоне нагрева. Расстояние от источника паров до подложки –  $r$  показано на рис. 4.13.

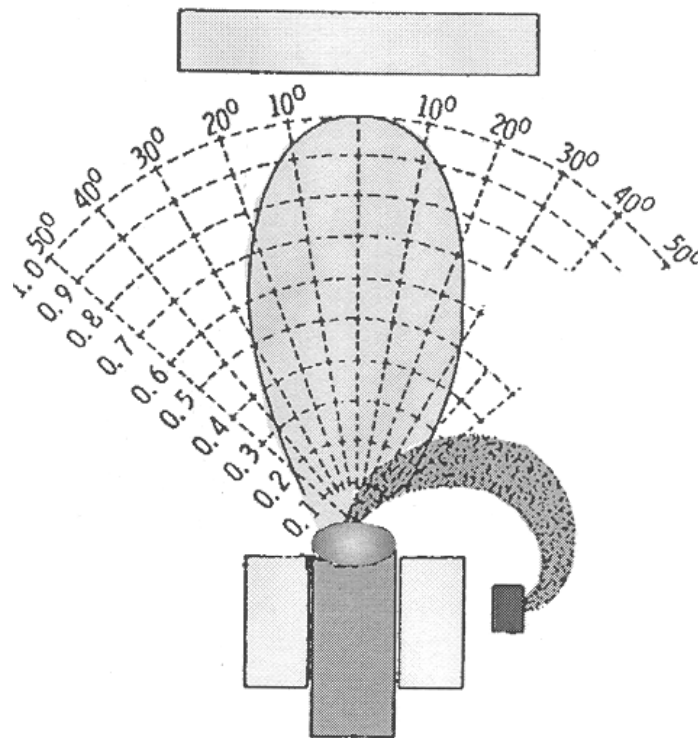


Рис. 4.11. Схема отложения металлических слоев на тонких волокнах

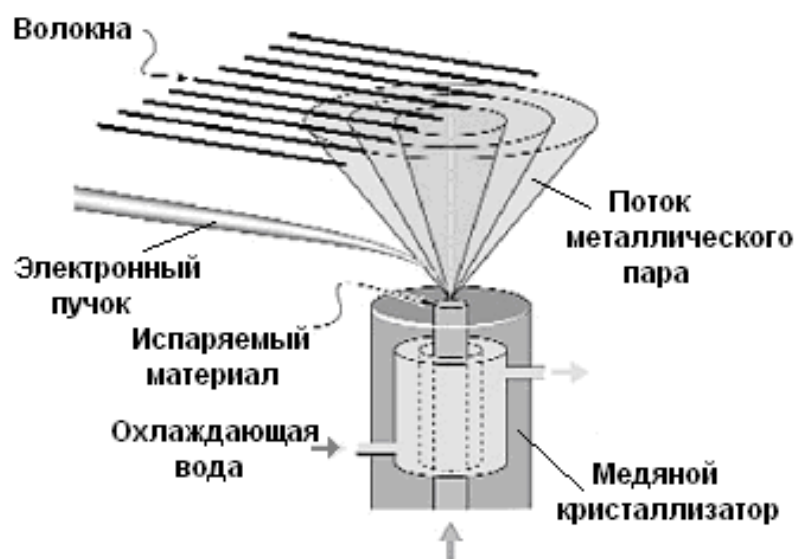


Рис. 4.12. Распределение испаренных атомов при электронно-лучевом испарении (приблизительно  $N(\theta) \approx \cos\theta$ )

Если слой наносится на сферическую поверхность с радиусом  $r_0$ , которая доходит непосредственно до источника паров (рис. 4.14), можно учесть, что

$$\cos\theta = \cos\varphi = r/2r_0. \quad (4.6)$$

Тогда скорость нанесения

$$R_d = R_i(1/(4r_0^2)) \quad (4.7)$$

для всех точек сферы. Следовательно, если расположить образцы на сферической поверхности (или на одной части такой сферы), они будут покрываться пленкой одной толщины.

Образцы-подложки обычно бывают плоские. Пусть одна пластина с диаметром  $W$  расположена на расстоянии  $r_1$  от источника испарения (рис. 4.15). Тогда  $R_{d1} \approx 1/r_1^2$ . Конец пластины находится на расстоянии  $r_2$ , при этом угол между  $r_2$  и нормалью к источнику  $r_1$  обозначим  $\theta$ . В этом случае скорость нанесения пленки представляется уравнениями:

$$R_{d1} \approx 1/r_1^2 \text{ и } R_{d2} \approx (1/r_2^2)\cos^2\theta = r_1^2/r_2^4. \quad (4.8)$$

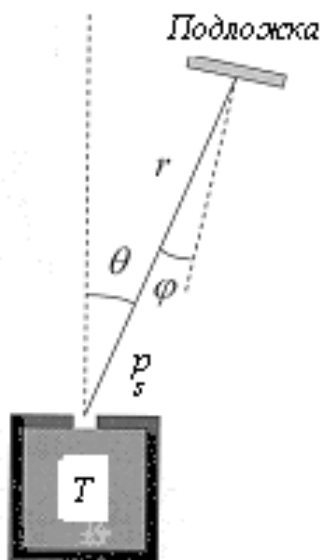


Рис. 4.13. Параметры процесса при определении расстояния от источника паров до подложки

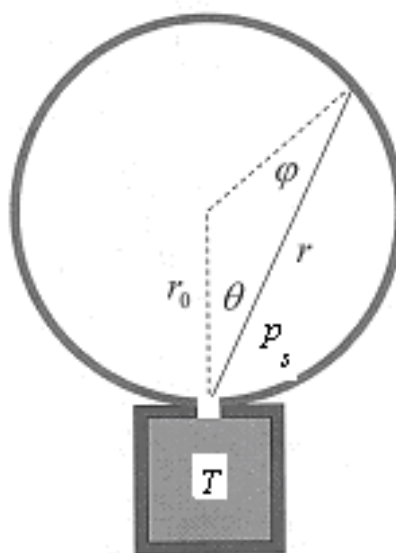


Рис. 4.14. Параметры процесса при нанесении слоя пленок на внутреннюю поверхность сферы

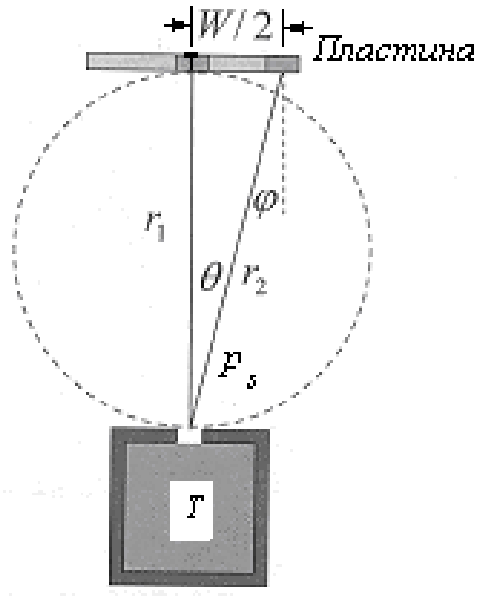


Рис. 4.15. Параметры процесса при нанесении равномерного слоя на плоской подложке

Обозначим относительную равномерность  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{R_{d1} - R_{d2}}{R_{d1}}. \quad (4.9)$$

Тогда

$$\sigma = 1 - \left( 1 + \left( \frac{W}{2r_1} \right)^2 \right)^{-2} \approx \frac{W^2}{2r_1^2}, \text{ или } \frac{W}{r_1} = \sqrt{2\sigma}. \quad (4.10)$$

Таким образом, требование для равномерного покрытия записывается:

$$r_1 > \frac{W}{\sqrt{2\sigma}},$$

а практически расстояние удваивается:

$$r_1 > W \sqrt{\frac{2}{\sigma}}. \quad (4.11)$$

Это является окончательным соотношением между размером пластины  $W$ , расстоянием  $r_1$  и заданной относительной равномерностью покрытия  $\sigma$ , т. е. уравнение (4.11) является *условием для получения равномерного покрытия*.

Анализ роста пленки конденсацией парового потока на подложке может быть произведен на термодинамической основе, а также атомистическим или кинетическим путем. При атомистическом рассмотрении процессов следует учесть адсорбцию паровых молекул, их миграцию по поверхности, создание зародышей и рост пленки.

На одной поверхности молекулы будут адсорбированными, если они не могут уйти с нее. Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция возникает тогда, когда падающая частица теряет свою кинетическую энергию и не может преодолеть энергетический порог для ухода с поверхности. Химическая адсорбция наблюдается в том случае, когда падающая частица теряет энергию в химической реакции, которая формирует связь с определенным атомом подложки.

При термодинамическом подходе конденсация на твердом или жидком материале протекает, если парциальное давление паров превышает равновесное давление конденсирующейся фазы при температуре рассматриваемого интерфейса. При этих условиях пары «перенасыщенные». Такой подход применяется легче, если материал, на котором реализуется конденсация, такой же, как материал, который испаряется.

При атомистическом подходе вначале, при нанесении первых атомов на материал с другим составом, имеет значение адсорбированная фаза молекул из парового потока. Первые частицы пара, попадая на поверхность, или адсорбируются физическим либо химическим способом, или уходят с поверхности (сразу или по истечении определенного времени). Очень мала вероятность, что ударяющаяся молекула попадет на постоянное место. Более вероятно, что падающие паровые молекулы адсорбируются и мигрируют по поверхности или отражаются. Следующие молекулы парового потока входят в динамическое равновесие с мигрирующими по поверхности адсорбированными молекулами. Одна часть из них десорбируется. Плотность покрытия из адсорбированных молекул испаренного вещества пропорциональна скорости отложения и среднему времени простоя в адсорбированном состоянии. Если паровой поток остановится, большая часть этого покрытия будет десорбироваться. Даже при низких температурах на подложке не будет существовать долговечное покрытие, если из поверхностных атомов не создаются отдельные связи.

При продолжающемся паровой потоке на поверхности подложки по истечении среднего времени простоя в адсорбированном состоянии образуются кластеры. Они имеют меньшее отношение поверхности к объему и десорбируются труднее. При соприкосновении кластеров образуются зародыши, размер которых возрастает и образуются островки наносимого вещества. Таким образом мономерный адсорбированный слой концентрируется в этих островках и освобождает часть поверхности образца для образования нового покрытия из адсорбированных паровых молекул. Большие островки нарастают, заполняя каналы и отверстия в покрытии до его преобразования



в непрерывный слой.

Управление этими процессами выполняется контролированием парового потока и температуры подложки. Более высокая температура увеличивает тепловую энергию адсорбированных молекул, т. е. укорачивает среднее время простоя и увеличивает миграцию адсорбированных молекул по поверхности подложки. Одновременно с этим нанесенный слой отжигается (уменьшая число дефектов своей кристаллической структуры). Очень высокая температура подложки десорбирует частицы слоя, что происходит и при очистке ее поверхности.

В качестве существенной характеристики при анализе процессов испарение – конденсация следует принять состояние частиц при их транспортировании между испарителем и подложкой. Например, тугоплавкие карбиды (TiC) и бориды (TiB, ZrB) испаряются без расщепления в вакуумной фазе и конденсируются на подложке. Некоторые тугоплавкие оксиды и карбиды претерпевают фрагментацию при испарении, и их конденсат имеет различную стехиометрию. Например  $Al_2O_3$  диссоциирует в Al,  $AlO_3$  и  $Al_2O$ . Некоторые карбиды, такие как SiC, WC, ращепляются во время нагрева, и оба компонента имеют различные скорости испарения. Последние компоненты могут наноситься путем реактивного испарения или со-испарением.

При реактивном испарении испаряется металл, и при нанесении окисла в вакуумном объеме добавляют кислород, а при осаждении карбидов – ацетилен. При наличии необходимых термодинамических условий, металл вступает в реакцию с газом недалеко от подложки или на ней, формируя заданный слой.

При отдельном испарении металла и углерода также могут получаться карбиды металлов. Каждый испаряемый металл нагревается с разной энергией, чтобы управлять скоростью испарения соответствующего компонента. При достижении поверхности подложки испаренные атомы образуют карбидное покрытие.

Структура и свойства конденсата могут регулироваться в широких границах через выбор исходного вещества и параметров осаждения. Можно получить как качественную адгезию с подложкой, так и легкое отслаивание пленки от подложки. В [4.7] предложена трехзонная температурная модель для структур, которые получают в процессе роста пленки. Если температура подложки меньше  $1/3$  температуры плавления наносимого вещества, конденсат является неравновесной системой, представленной беспорядочно ориентированными сверхмелкими зернами (островками) размером около 10 нм и с рассеянной пористостью. Макроструктура здесь имеет характер трапезиевидных образований. Во второй зоне, когда температура подложки находится в диапазоне между  $1/3$  и  $1/2$  температуры плавления наносимого вещества, конденсированный слой имеет колонную (столбчатую) структуру с кристаллографической ориентацией. Ширина столбчатых кристаллов, направленных в сторону поступления парового потока, нарастает с увеличе-

нием температуры подложки. Например для толстых покрытий из никеля столбчатые кристаллы имеют ширину 1-25 мкм. В кристаллах наблюдается субструктура. Микропоры практически исчезают. В третьей – высокотемпературной зоне, в которой температура подложки составляет более 1/2 температуры плавления наносимого вещества, формируется равновесная структура, подобная структуре рекристаллизованного металла. Если подложка нагрета близко к температуре плавления испаряемого вещества, например до 0,8 этой температуры, конденсирование паров приостанавливается.

***Получение сверхпроводящих пленок электроннолучевым испарением.*** Получение эпитаксиальных слоев повышает требования к подложке: прежде всего к согласованию кристаллической структуры и расстояний в решетке с этими параметрами слоя, к ее состоянию – минимизации дефектов, чистоте, теплофизическим и химическим свойствам. Сужается и диапазоны параметров процесса, при которых выполняются требования относительно послойного роста заданной кристаллической структуры.

В качестве примера достижения более высоких требований можно привести случай нанесения и характеристики высокотемпературных сверхпроводящих слоев из  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO), отложенных на монокристаллических подложках от MgO (MO),  $SrTiO_3$  (STO) и  $LaAlO_3$  (LAO), которые отвечают требованию согласования констант кристаллических решеток и термических коэффициентов расширения, но различаются по диэлектрической проницаемости и потерям на высоких частотах и соответственно являются подходящими для разных приложений.

Для того чтобы получить большую поверхность (размер слоя) и точную стехиометрию наносимых пленок, использован [4.8; 4.9] вращающийся многотигельный испарительный узел, содержащий несколько тиглей с испаряемыми компонентами (рис. 4.16). Они расположены на одной окружности в медной вращающейся плите испарителя. Тигли и плита не охлаждаются водой, а нагреваются во время испарения. Это дает возможность при малых мощностях пучка получать достаточно высокие и стабильные скорости испарения отдельных компонентов.

Для получения заданной стехиометрии опытным путем подбирают скорости испарения, время пребывания пучка в каждом тигле, количество и последовательность использования тиглей, содержащих определенный компонент.

С целью получения высокотемпературных сверхпроводящих пленок из YBCO были использованы четыре тигля, расположенные за массивным медным диском, в котором имеется четыре отверстия для испарения соответственно Y, Ba и Cu. Испаряемые Y и Cu, подготовленные как таблетки (16 × 8 мм) расположены в двух графитовых тиглях, размещенных соответственно в двух медных тиглях. Для испарения Ba таблетки (16 × 16 мм) из

$\text{BaCO}_3$ , смешанные с поливиниловым спиртом в соотношении 1 : 1, размещаются в двух других медных тиглях, накрытых медной крышкой с двумя отверстиями диаметром 3 мм, расположенных на пути движения луча (окружность на медном диске). Вращение плиты с тиглями с испаряемыми компонентами осуществляется теплоизолированным от испарителя водоохлаждаемым приводом вращения (скорость – 20 оборотов за 1 мин). Отклоненный электронный пучок (28 кВ, 80 мА, с «фокусным пятном» диаметром 3 мм) попадает в находящийся в данный момент на позиции «испарение» тигель. Оптический волновод транспортирует эмитированное с возбужденных испаренных атомов излучение до спектрометра для контроля повторяемости процесса. Подложки расположены на нагреваемом держателе. Скорость и общее количество нанесенного материала измеряется генератором с открытым кварцевым резонатором. Подложки нагреваются до температуры 250–450 °С и находятся на расстоянии 55 мм от зоны взаимодействия пучка с испаряемым материалом (что обеспечило рост слоя с необходимой стехиометрией на подложках (30 × 30 мм), а измеренная средняя скорость нанесения – 200 нм/мин). Во время испарения в вакуумную технологическую камеру дополнительно вводится кислород (рис. 4.17). Оптический спектр, записанный при нанесении пленки, показан на рис. 4.18. Экспериментальная калибровка оптической интенсивности соответствующих линий Y, Ba и Cu с концентрацией этих компонентов в нанесенной пленке использована в качестве контрольной номограммы.



Рис. 4.16. Установка для получения тонких сверхпроводящих пленок из YBCO

С помощью рентгеновской дифракции (рис. 4.19 и 4.20) анализируется кристаллическая структура и ориентация эпислоя. Несмотря на интенсивный пик  $\text{CuO}$  на дифрактограмме, показанной на рис. 4.19, критический ток слоя  $j_c = 4,5 \text{ MA/cm}^2$ . При расчете числа Нельсона-Релея из рентгенодифракционных данных и с использованием связи между параметром  $c$  и содержанием кислорода в слое [4.10; 4.11], оценивается соответствие содержания кислорода требуемому (6,8–6,9).

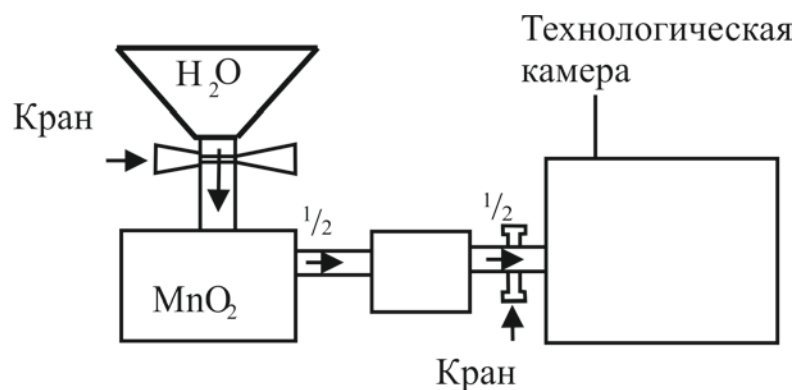


Рис. 4.17. Схема добавления  $O_2$  в технологической камере

Чтобы выполнить следующий высокотемпературный отжиг в кислородной среде (2 Па) при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , время повышения температуры должно составлять 20 мин, отжиг в течение 240 мин и охлаждение – 180 мин. Поверхностное сопротивление слоя при комнатной температуре нанесенных сверхпроводящих пленок было порядка от 10 до  $100\ \Omega/\square$ . На рис. 4.21 приведен пример зависимости поверхностного сопротивления слоя от температуры.

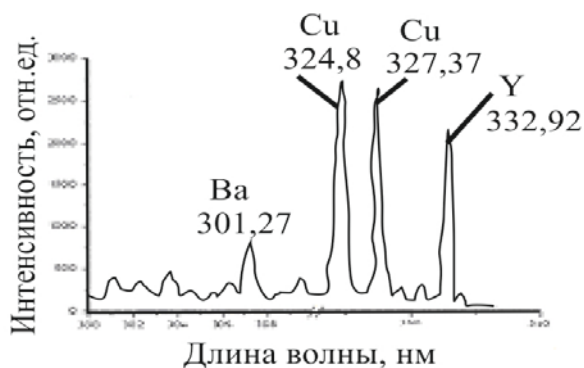


Рис. 4.18. Оптический спектр, записанный во время PVD пленки из YBCO

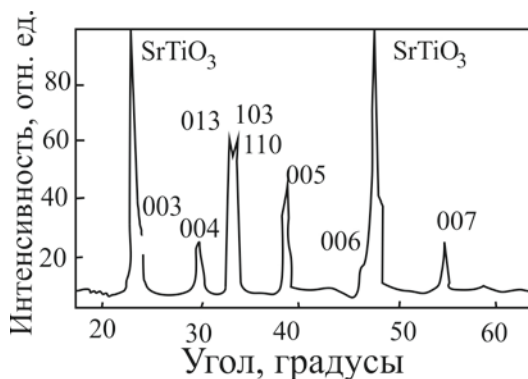


Рис. 4.19. Рентгеновская дифракция от пленки YBCO, нанесенной на подложки из титаната стронция

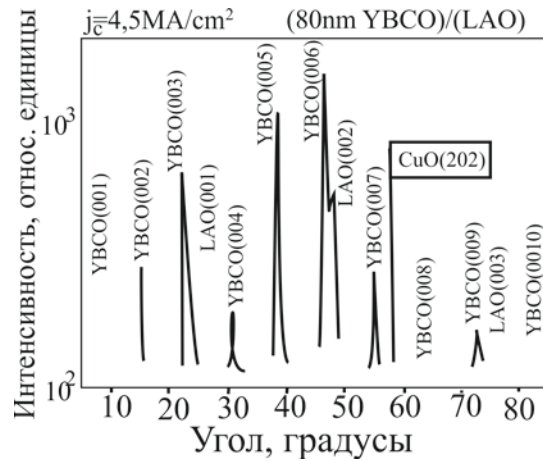


Рис. 4.20. Рентгеновская дифракция от YBCOЮ, нанесенного на подложке  $\text{LaAlO}_3$

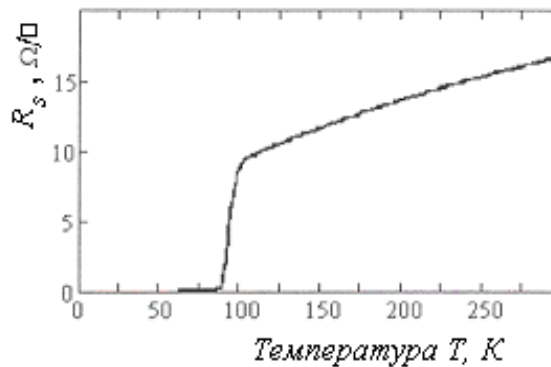


Рис. 4.21. Зависимость поверхностного сопротивления слоя пленки из YBCO от температуры

Толщина исследуемого высокотемпературного сверхпроводящего слоя равна 100 нм. Специфическое сопротивление пленки  $\rho \approx 1$  мкОм.м при поверхностном сопротивлении 10 Ом/□, измеренном бесконтактным путем (в свч-резонаторе), в области перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние.

В случае высокотемпературного сверхпроводящего слоя для микроволновых приложений толщина пленок составляет 0,6 мкм, а сопротивление, измеренное бесконтактным резонатором при частоте 5 ГГц –  $5 \cdot 10^{-4}$  Ом.

### ***Применения электронно-лучевого PVD процесса.***

Гибкость, высокая скорость и высокий уровень контроля, характерные для электронно-лучевого нанесения покрытий, являются значительными преимуществами по сравнению с остальными обычными методами нанесения тонких пленок. Разрабатываются и новые варианты тонких слоев, защитных покрытий и новых материалов, полученных электронно-лучевым испарением. Кратко рассмотрим только часть успешных применений PVD процесса.

Типичные применения в микроэлектронике – это высококачественные бездефектные эпитаксиальные или текстурированные тонкие пленки, в том числе из тугоплавких металлов или диэлектрические и поликремниевые покрытия для металлизации, структур затворов в МДП транзисторах или для пассивации интегральных схем. Различные многослойные керамические и металлические покрытия используются как промежуточные слои из-за возможности использования в качестве диффузионных барьеров при эпитаксии тонких пленок. Для формирования эпитаксиальных тонких пленок из высокотемпературных сверхпроводящих слоев из медных оксидов, например итриево-бариево-медной оксид на нержавеющей стали, наносят разные многослойные буферные покрытия из  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$  или  $Y_2O_3$ .

Тонкие пленки из  $Ag$ ,  $Cu$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  используются в оптических приборах, в солнечных панелях или в оптоэлектронных сенсорах в качестве оптических фильтров и зеркал, просветляющих покрытий и пр. В дисплеях для вывода информации с компьютерных информационных и коммуникационных систем широко применяются различные пленки, полученные электронно-лучевым испарением. Оптические пленки отличаются высоким качеством, равномерностью, управляемыми оптическими параметрами. Широко применяются электронно-лучевые покрытия и в других областях, например в машиностроении, приборостроении и пр.

### 4.3. Молекулярно-лучевая эпитаксия

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) является развитием технологии вакуумного напыления тонких пленок. От описанной ранее технологии вакуумного напыления МЛЭ отличается прежде всего такими параметрами:

а) низкой скоростью нанесения пленки (обычно 1 монослой/с и приблизительно до 1000 нм/ч), что приводит к ее эпитаксиальному росту; температура слоя (подложки) в процессе осаждения пленки является относительно низкой;

б) процесс проводится в условиях сверхвысокого вакуума — около  $10^{-8}$  Па (этого требует медленный рост пленки, чтобы сохранить чистоту и бездефектность получаемой структуры);

в) высокий уровень контроля технологического процесса.

Метод создан в конце 60-х годов прошлого столетия Дж. Артуром и Алфредом Чо (J. R. Arthur, Alfred Cho). Хотя идея метода проста, при ее осуществлении возникает много технических проблем.

В методе МЛЭ ультрачистые исходные вещества, такие как галлий и арсен нагреваются в отдельных эффузионных ячейках (называемых также кнудсеновыми), где они сублимируют. Тонкие монокристаллические пленки формируются на нагретой монокристаллической подложке за счет реакций между молекулярными или атомарными пучками, создаваемыми этими ячейками, и поверхностью подложки. Нагрев подложки способствует ми-

грации атомов по поверхности, в результате чего пришедшие атомы занимают строго определенное положение в узлах решетки. Таким образом реализуется ориентированный рост формируемой кристаллической пленки на монокристаллической подложке. В примере с молекулярными пучками галлия и арсена формируется эпитаксиальная пленка из арсенида галлия. Термин «пучок» означает, что испаренные атомы не соударяются с молекулами остаточной среды во время прохождения до подложки. Для резкого прерывания и последующего такого же резкого возобновления молекулярных пучков из различных материалов, а следовательно, и для четкого поступления на поверхность подложки испаряемого материала, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями, каждая ячейка имеет управляемую компьютером механическую заслонку.

Для успешного эпитаксиального роста пленки необходимы согласование между параметрами решетки пленки и подложки, правильно выбранные соотношения между интенсивностью падающих пучков и температурой подложки. Получению высококачественных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (RHEED), эллипсометрии, а иногда и электронной Оже-спектроскопии (AES). Дифракцией быстрых электронов в процессе роста пленки контролируют чистоту поверхности, температуру образца, ориентацию подложки и скорость роста. Обычно без вывода в атмосферу, в соединенные с транспортным механизмом камеры (камера роста и камера контроля пленок) можно выполнить и другие анализы, например SIMS и XPS.

Различают несколько типов эпитаксиального роста. Когда монокристаллическая пленка растет на подложке, отличающейся от материала пленки, и не вступает с ней в химическое взаимодействие, то такой процесс называется *гетероэпитаксией*. Если подложка и пленка по химическому составу не отличаются или незначительно отличаются друг от друга, то процесс называется *гомоэпитаксией*, или *автоэпитаксией*. Ориентированное наращивание слоев пленки, которая вступает в химическое взаимодействие с веществом подложки, называют *хемоэпитаксией*. Граница раздела между пленкой и подложкой в этом случае имеет такую же кристаллическую структуру, как и подложка, но отличается по составу как от материала пленки, так и от материала подложки.

Современные установки для МЛЭ обычно содержат несколько камер (как минимум, три – загрузочная, ростовая и исследовательская), соединенных единой транспортной системой. Камеры изготовлены из нержавеющей стали высокой чистоты. Уплотнения сделаны из мягкой меди. Перед началом работы камеры прогревают до температуры выше 100 °С при одновременной откачке, для устранения влаги и, возможно (в случае прогрева при более высокой температуре), как начало дегазации.

В загрузочной камере, выполняющей роль шлюза, производится также очистка образцов (снятие ионным травлением верхнего слоя, обычно с нежелательным тонким слоем оксида, возникшем при хранении образцов и содержащем загрязнения). Отжиг возможных дефектов производится ионной бомбардировкой и Оже-спектроскопией поверхности образца. В загрузочной и исследовательской камерах (в большинстве случаев) размещены дополнительные приборы для анализа поверхности и профильного анализа нанесенных покрытий и структур.

Вакуумные насосы – форвакуумный и абсорбционные (цеолитовые), для низкого вакуума и магнито-разрядный насос (с распылением Ti) – обеспечивают требуемый сверхвысокий вакуум. Его дополнительно стабилизируют криогенно-охлаждаемые плоскости (внутренняя камера).

Упрощенная схема ростовой камеры МЛЭ показана на рис. 4.22.

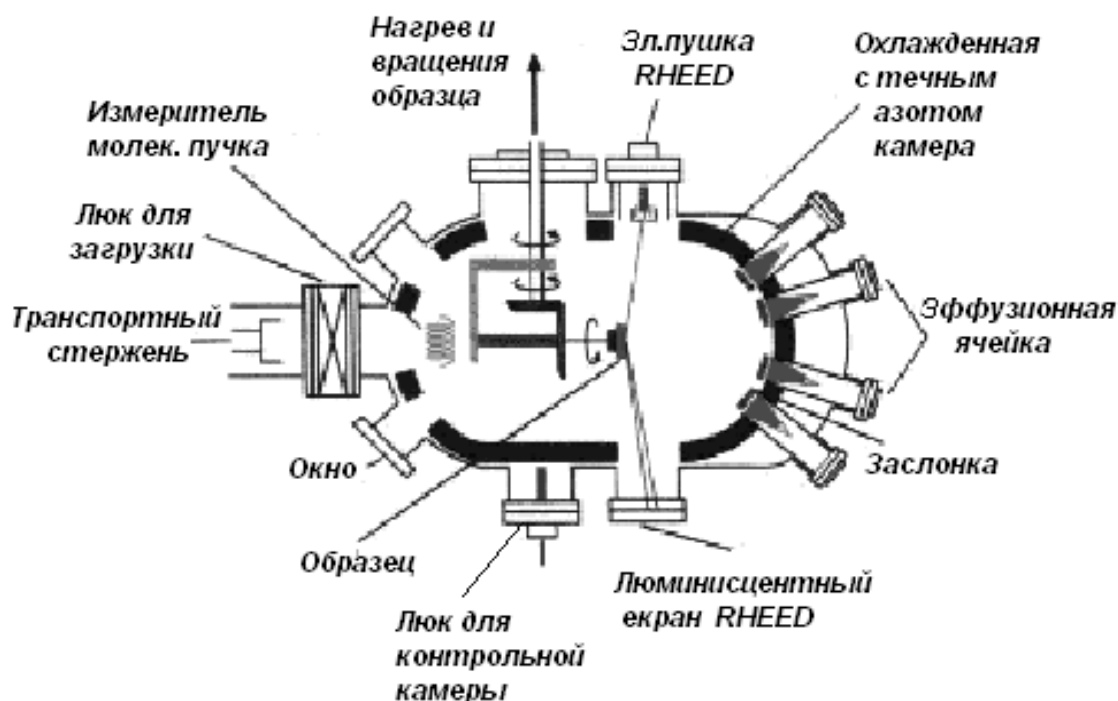


Рис. 4.22. Ростовая камера установки молекулярно-лучевой эпитаксии

Образец вводится из загрузочной шлюзовой камеры в ростовую камеру через люк для загрузки. Он закреплен на держателе механически или жидким слоем из индия или галлия (поверхностным натяжением). Во время роста пленки образец нагревается и вращается со скоростью несколько оборотов в минуту, что обеспечивает получение равномерной по толщине пленки. На рис. 4.22 показаны электронная пушка и люминесцентный экран для RHEED анализа (здесь может применяться и энергоанализатор дифрагировавших электронов). Ростовые камеры современных технологических комплексов для МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-



спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Эффузионные ячейки, являющиеся источником молекулярных пучков разных элементов, имеют также заслонки для резкого начала и прекращения напыления и тем самым обеспечения четких границ и гетеропереходов структур.

Схема эффузионной ячейки (эффузия – медленное истечение газов через малые отверстия) показана на рис. 4.23. Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический тигель, изготовленный из пиролитического нитрида бора или высокочистого графита. Материал тигля выбирают с учетом того, чтобы он не взаимодействовал с испаряемым материалом. Для нагревательной спирали используют танталовую проволоку, для теплового экрана – танталовую фольгу. Испаряемый материал должен иметь высокую чистоту для Ga и As – более 99,99999 %.

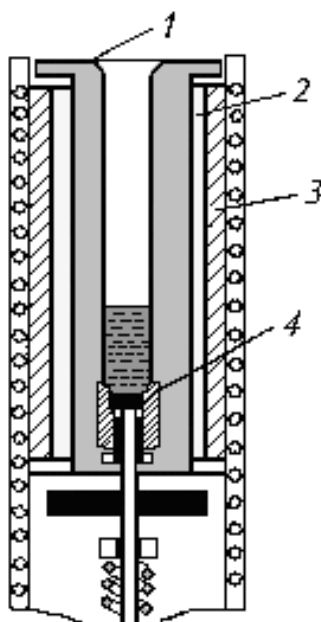


Рис. 4.23. Схема эффузионной ячейки для МЛЭ:  
1 – тигель; 2 – нагреватель; 3 – тепловой экран; 4 – термопара

Эффузионные ячейки могут работать в области температур до 1400 °С и выдерживать кратковременный нагрев до 1600 °С. Температура должна соответствовать давлению испаряемого материала в ячейке  $1 \cdot 10^{-1}$  Па. Температура испаряемого вещества контролируется вольфрам-рениевой термопарой, прижатой к тиглю. Испаритель крепится на отдельном фланце, на котором имеются электрические выводы для питания нагревателя и термопары. Как правило, в одной ростовой камере располагается несколько испарителей, в каждом из которых размещены один из основных компонентов пленок или материал, применяемый в качестве легирующей примеси. Возможно применение нескольких модулей (камер) для различных технологических задач, например для эпитаксии полупроводниковых пленок, для

осаждения металлов и диэлектриков и пр. Форма и величина выходного отверстия эффузионной ячейки оптимизированы таким образом, чтобы обеспечить максимальную равномерность воздействия пучка на образец.

Для испарения кремния, который имеет низкое парциальное давление при температурах до 1400 °С, а также тугоплавких материалов, используемых, например, в технологии магнитных тонких пленок и в ряде многослойных структур, нагревание испаряемого материала осуществляется электронной бомбардировкой или лазерным нагревом. В случае применения электроннолучевого испарения пучок должен быть искривлен для обеспечения отсутствия загрязнения от нагретых деталей электронной пушки. Материал испаряется в гарнисаже (т. е. жидкий металл находится в куске твердого, без касания тигля). В этом случае не применяют заслонку. Управляя пучком и модулируя им электронным управлением, получают очень резкие переходы.

Имеются элементы, для которых эффузионные ячейки неприменимы, так как они имеют очень большое парциальное давление при комнатной температуре. Такие элементы (например, ртуть) следует хранить в охлажденном сосуде (и даже при откачке он должен быть закрыт герметически, чтобы добиться сверхвысокого вакуума).

Испаренные частицы могут быть кластерами (из двух до нескольких атомов) или молекулами вместо одноатомных частиц. Для эпитаксиального роста желательно, чтобы к подложке доходили одноатомные частицы, иначе необходимы время и энергия для диссоциации кластеров на поверхность подложки или слоя. Для устранения этого и увеличения содержания мономера в пучке на выходе эффузионной ячейки приходится размещать дополнительную ячейку, через которую проходит пучок. В этой ячейке температура и давление пара более высокие по сравнению с эффузионной, а если необходим катализатор, то его следует подбирать внимательно.

Во всех случаях скорость нанесения должна быть маленькой, тогда атомы успевают занять, благодаря поверхностной диффузии и последующей адсорбции, подходящие места на поверхности кристаллической решетки (рис. 4.24), и пленки получаются гладкими. При больших скоростях роста пленки становятся аморфными или поликристаллическими. На рис. 4.24 схематически показаны некоторые процессы при эпитаксиальном росте пленок. Поверхность кристалла можно разделить на участки с разной химической активностью. Энергетически наиболее выгодными являются места в уголках, на границе двух ступенек (не показанных на рисунке). Затем по химической активности идут места в углу ступеньки и подложки, т. е. встраивание диффундирующего по поверхности адсорбированного атома в углу какой-то ступеньки решетки, а наконец, присоединение (агломерация) диффундирующего атома к другим, уже образовавшим островок около созданного до этого зародыша (зародышеобразование). На рис. 4.24 показана и возможность десорбции диффундирующего атома. Имеется также возмож-

ность взаимодиффузии, когда поверхностно-диффундирующий и уже встроенный в решетку атом меняются местами.

Количество нового материала, привносимого молекулярным пучком для роста пленки, определяется числом частиц, поступающих за единицу времени на единицу площади, т. е. плотностью потока атомов и их скоростью. Частица, попавшая на поверхность образца, может сразу же покинуть ее или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхность подложки либо растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации, сопровождающемуся образованием на поверхности зародышей новой кристаллической фазы конденсируемого материала. Адсорбция отдельных атомов, как правило, происходит на ступеньках роста или на других дефектах. Процесс атомной взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки меняются местами, играет важную роль в процессе эпитаксиального роста. В результате этого процесса граница между подложкой и растущей пленкой становится более гладкой.

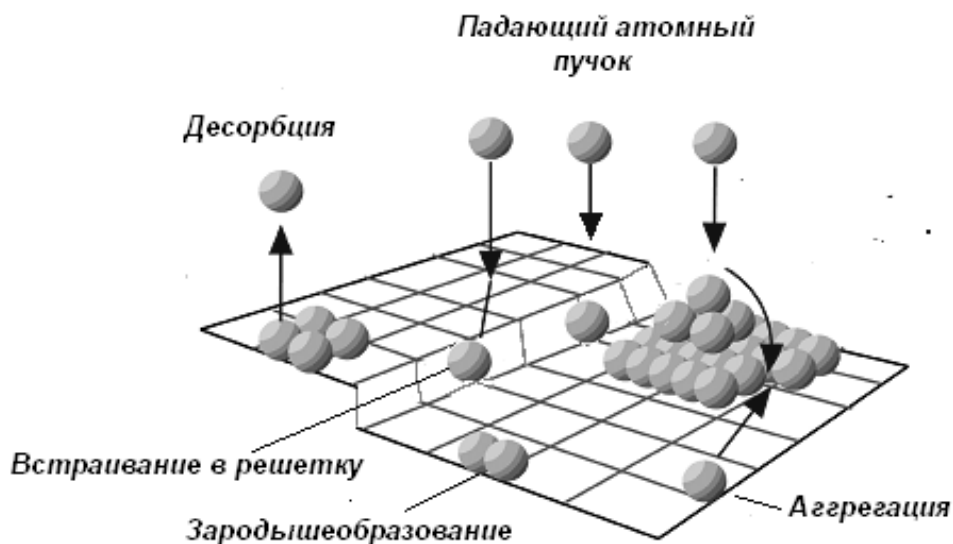


Рис. 4.24. Схематическое изображение некоторых процессов, происходящих в процессе роста пленок при молекулярно-лучевой эпитаксии

Из твердых Ga и As элемент Ga и молекулы  $As_4$  испаряются. Поток Ga имеет коэффициент прилипания близкий к 1 (т. е. почти наверняка адсорбирует).  $As_4$  труднее прилипает, и приходится добавлять дополнительную эффузионную ячейку, в которой из  $As_4$  получается  $As_2$ , что способствует более быстрому росту и эффективному использованию пучка и установки. Как загрязнение можно рассматривать углерод из подложки и остаточных газов. Часто встречающийся поверхностный дефект – это так называемый овальный дефект, возникающий из-за образования металлических капель Ga во время роста пленки. Улучшая чистоту подложки и контроль Ga пучка можно повысить качество пленки.

При легировании примесями можно добавить необходимый элемент во время роста пленки из отдельной эффузионной ячейки или из газового источника. Концентрация примесей зависит от коэффициента прилипания и от поведения примесей атомов на поверхности образца. Примеси с низким парциальным давлением стремятся десорбироваться, и их поведение очень изменяется в зависимости от температуры подложки. Концентрация в слое легирующего вещества с медленной диффузией сильно зависит от его парциального давления в камере. Это относится к примесям *n*-типа в GaAs и для большинства примесей в Si. Большинство примесей *p*-типа в GaAs диффундируют в кристалл под ним, и легирование является более эффективным, а концентрация примеси зависит как корень квадратный от парциального давления. Из-за нарастающих напряжений в решетке все легирующие вещества достигают насыщения при очень высоких концентрациях.

Рост GaAs на подложке из Si возможен, но так как GaAs является полярным элементом, а кремний – нет, существует тенденция GaAs формировать островки.

На феноменологическом уровне, как приближение, различают три основных типа роста тонких эпитаксиальных пленок.

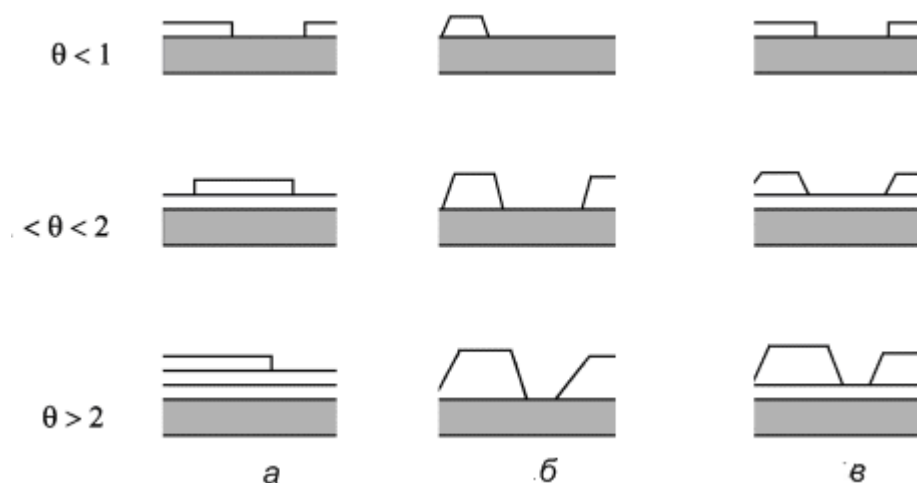


Рис. 4.25. Схема трех важнейших типов эпитаксиального роста:  
*a* – послойный; *б* – островковый; *в* – смешанный (островки и слои)

1. *Послойный рост пленки.* Рост каждого последующего слоя пленки начинает формироваться только после полного завершения роста предыдущего слоя. Этот механизм роста называют также ростом Франка-ван дер Мерве (*Frank-van der Merve, FM*). Послойный рост имеет место, когда взаимодействие между подложкой и слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое. Схематическое представление послойного роста пленки для различной степени покрытия  $\theta$  (в долях монослоев) показано на рис. 4.25, *a*.

2. *Островковый рост пленки* или рост Вольмера-Вебера (*island growth, Vollmer-Weber, VW*). Этот механизм противоположен послойному росту. Условием его реализации является преобладание взаимодействия между ближайшими атомами по сравнению со взаимодействием этих атомов с подложкой. При островковом механизме роста вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов.

3. *Промежуточным* между этими двумя механизмами является рост Странского-Крастанова (*Stransky-Krastanov, SK*), при котором первый слой полностью покрывает поверхность подложки, а на нем происходит рост трехмерных островков пленки. Это связано со многими факторами, в частности с достаточно большим несоответствием между параметрами кристаллических решеток, пленки и подложки.

Схематическая иллюстрация островкового механизма роста и роста Странски-Крастанова приведены соответственно на рис. 4.25, б и 4.25, в.

Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом  $\sigma_S$ , между пленкой и вакуумом  $\sigma_F$  и между подложкой и пленкой  $\sigma_{S/F}$  (рис. 4.26). Коэффициент поверхностного натяжения равен свободной энергии единицы поверхности. Соответственно эти коэффициенты определяют силу поверхностного натяжения, действующей на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению сила  $dF$ , действующая на бесконечно малый элемент  $dl$  границы раздела двух сред

$$dF = \sigma dl. \quad (4.12)$$

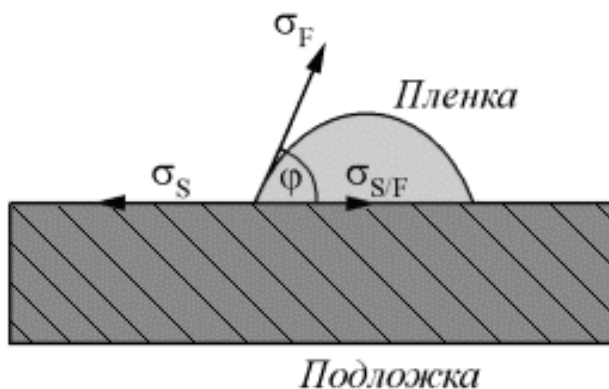


Рис. 4.26. Измерение коэффициента поверхностного натяжения

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума получим

$$\sigma_S = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos \varphi, \quad (4.13)$$

где  $\varphi$  – краевой угол, т. е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленкой и поверхностью подложки.

Если краевой угол равен нулю, то островок «растекается» тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения (для послойного роста):

$$\sigma_S \geq \sigma_F + \sigma_{S/F}; \quad (4.14)$$

если  $\varphi \geq 0$ , реализуется механизм роста островков

$$\sigma_S \leq \sigma_F + \sigma_{S/F}. \quad (4.15)$$

Для более полного определения условий, при которых реализуется тот или иной механизм роста, необходимо учесть влияние газовой фазы в области роста пленки на условия равновесия между формируемой пленкой и подложкой.

Часто в литературе рассматривается еще один механизм роста пленки – *статистическое осаждение*. При этом механизме атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона в случайном порядке.

Промышленное применение молекулярно-лучевой эпитаксии началось с производством приборов из GaAs. Это было связано с тем, что высокочастотные микроволновые приборы требовали превосходного качества электрических параметров эпитаксиального слоя. Поскольку температуры процесса ниже и условия роста лучше контролируются, то и качество МВЭ эпслоев выше по сравнению со слоями, полученными с использованием жидкофазной эпитаксии.

Тонкие пленки из различных материалов были получены с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии. Для получения Si слоев кремниевую МЛЭ-технология использовали реже. Однако появление наноустройств из Si-Ge, а также твердых растворов Si-Ge, изменило ситуацию. Полупроводники II–VI групп также изготавливались этим методом. Магнитные материалы, например пленки из сплавов Co-Pt и Fe-Pt, активно исследуются с целью улучшения магнитной памяти.

#### 4.4. Нанесения атомных слоев

Нанесение атомных слоев (atomic layer deposition ALD) – это разновидность методов химического осаждения тонких пленок, известная с 70-х годов прошлого века. С ростом уровня интеграции микроэлектронных схем и с развитием нанoeлектроники эта технология стала использоваться для

получения диэлектрических пленок для затворов МОП транзисторов, конденсаторов для динамической памяти с произвольным доступом (DRAM), металлических пленок с высокой и низкой работой выхода для затворов МОП транзисторов, металлических пленок из благородных металлов для ферроэлектрической памяти с произвольным доступом (FRAM) и для интегральных конденсаторов, проводящих Me пленок для ИС из Si для межсоединений, покрытия порошков, пористых материалов нанотрубок и пр.

При использовании данного метода применяют поверхностные реакции обычно двух реагентов (их называют также прекурсорами) в газообразном виде, взаимодействующих с поверхностью образца при последовательном экспонировании образца с каждым из них, с последующим промыванием благородным газом и его эвакуацией (вместе с остатками реагента и газообразных продуктов реакций). Каждое экспонирование и реакция самоограничиваются созданием монослоя. Первый реагент взаимодействует с определенными частями поверхности, второй реагент – с поверхностью монослоя, созданного первым реагентом.

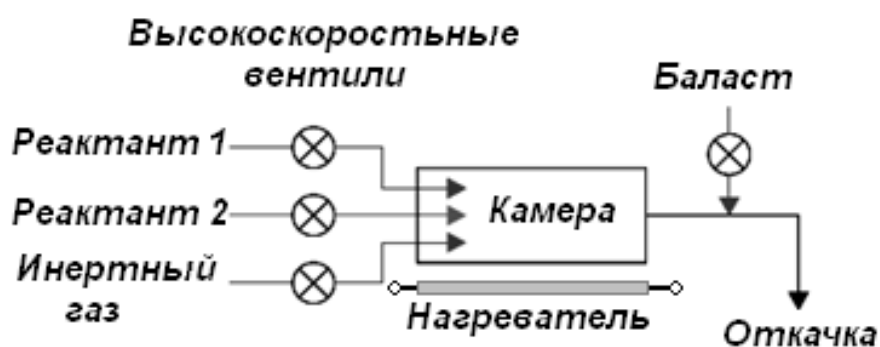


Рис. 4.27. Принципиальная схема установки

Это может привести к деструкции определенных радикалов и создавать или активизировать определенные связи этого монослоя для взаимодействия с первым реагентом. Один цикл, состоящий из двух экспозиций реагентами и двух из них эвакуации, имеет продолжительность от полсекунды до нескольких секунд и в нем наносится 0,01- 0,3 нм толщины растущего слоя. Например, слой из  $Al_2O_3$  получают из триметилалюминия  $Al(CH_3)_3$  (ТМА) и пара воды в качестве второго реагента.

На первом этапе цикла ТМА реагирует с гидроксильными группами, адсорбированными на поверхность кремния до образования монослоя с пассивацией поверхности и выделением метана (одна группа  $CH_3$  с водородом из  $OH$ , замещенного радикалом  $Al(CH_3)_2$ ). Затем инертный газ выталкивает остатки реагента и метан. Второй реагент взаимодействует с монослоем из  $Al(CH_3)_2$ , оставляя  $O-Al-O$ - связанный с поверхностью, т. е. свободные кислородные связи на поверхности и газообразный метан  $2CH_4$ . Затем снова следуют выталкивание и эвакуация реагента и метана из каме-

ры, после чего цикл повторяется. Принципиальная схема установки для нанесения пленок атомными слоями показана на рис. 4.27, а пример покрытия посредством ALD приведен на рис. 4.28.

Подложка расположена в реакторной камере, которая постоянно нагрета до рабочей температуры процесса. Ключевую роль выполняют реактанты.

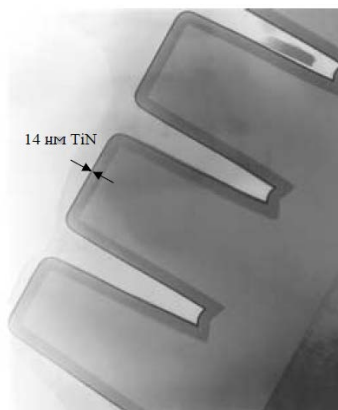


Рис. 4.28. Пример нанесения для нанесения пленок атомными слоями покрытия из ALD 14 нм

В качестве реактантов обычно используют газообразные или жидкие легко испаряющиеся вещества (они нагреваются и испаряются вне камеры). Могут применяться и твердые соединения, но в этом случае к ним предъявляются более жесткие требования. Во всех случаях используемые вещества должны быть термически стабильными: не должны самодеструктурироваться в рабочих условиях, чтобы не нарушить самоограничение протекающих реакций. Они также не должны травить слой или подложку либо диффундировать в материалы подложки или пленки. Парциальное давление должно быть достаточным для эффективного транспортирования и получения монослоя на подложке в течение оптимального времени. Типичное парциальное рабочее давление реактанта 10–200 Па. При этом давлении трубопровод и отверстия в высокоскоростных вентилях небольшие, а окно рабочих температур достаточно широкое. Некоторые примеры реактантов: Zn, Cd, Se, S, галогениды металлов ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ) и пр. Реактанты должны хемисорбировать или быстро взаимодействовать с материалом подложки и пленки, агрессивно взаимодействовать между собой, чтобы рабочий цикл был коротким.

Камеры бывают открытого типа (если не влияют на транспортирование реактанта к поверхности пластины, например большие камеры), закрытого типа (стенки камеры влияют на транспортирование реактанта) и полуоткрытого типа (если только одна сторона пластины и стенки камеры расположены близко, и на транспортирование реактанта влияет одна стенка



камеры).

До начала процесса поверхность подложки стабилизируется до определенного контролируемого состояния, обычно термической обработки. Процесс роста пленки атомными слоями (ALD) – это поверхностно-самоконтролируемый (и лимитированный до насыщения связей с монослоем) процесс, поэтому контроль толщины пленки является простым – только за количеством циклов. Пленки получаются равномерными, независимо от рельефа поверхностей. В литературе имеется много примеров ALD покрытия с отверстиями и каналами с большим соотношением глубины и ширины, с использованием нанопорошков для солнечных панелей и пр.

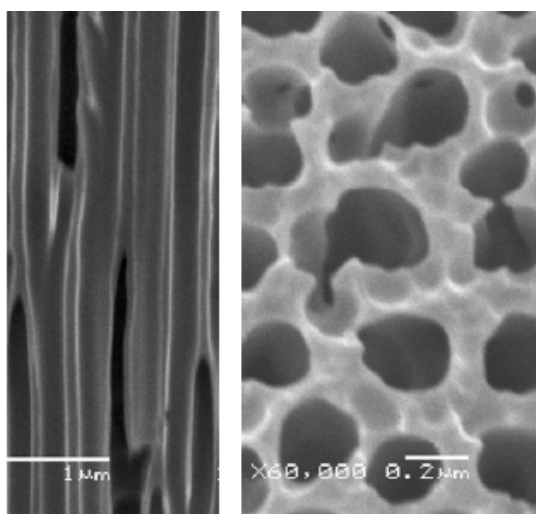


Рис. 4.29. Матрица с отверстиями в анодном оксиде алюминия:  
*a* – вид сбоку; *б* – вид сверху

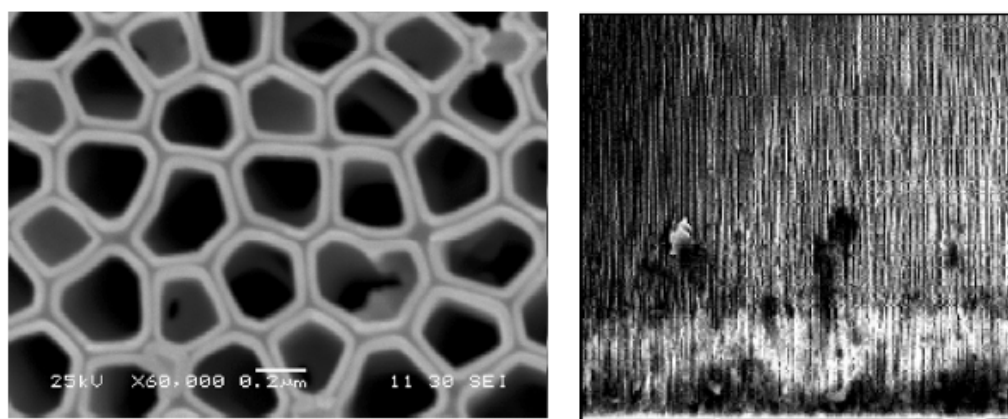


Рис. 4.30. Нанотрубки из  $\text{HfO}_2$ : *a* – после нанесения пленок ALD;  
*б* – вид сверху после травления шаблона

На рис. 4.29 приведена РЭМ микрофотография матрицы из анодированного пористого оксида алюминия с отверстиями порядка 200 нм. На рис. 4.30, *a* и рис. 4.30, *б* показаны нанотрубки из  $\text{HfO}_2$ , полученные методом

нанесения пленок атомными слоями в матрице из пористого оксида алюминия.

При ALD в отличие от CVD гомогенность потока реактанта не имеет значения (давление в реакционной камере одинаковое). Необходима только выдержка температуры. Это позволяет наносить равномерные и однородные покрытия на большие подложки при отличной воспроизводимости. Температура ALD ниже температуры CVD, что расширяет выбор подложек. Доступен широкий набор материалов для получаемых пленок, например проводящие нитриды: TiN, TaN, WN; оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ; металлы Ru, Ir, Pt; сульфиды металлов ZnS и пр. Можно получать и эпитаксиальные пленки, тогда процесс часто называют эпитаксией атомными слоями (ALE). Этим методом можно получать полупроводники II-VI и III-IV групп в виде наноразмерных пленок. Первые пленки, полученные методом ALD были из легированного поликристаллического ZnS для люминесцентных дисплеев. Изготавливают прозрачные проводящие пленки из  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , (иногда дотированные Sn, F, Zr для первого оксида и Sb – для второго), ZnO. Получают сверхпроводящие пленки из  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , диэлектрики с большой диэлектрической проницаемостью и пр. Легко формируются многослойные пленочные структуры. Метод в настоящее время применяется фирмой Intel для 45 нм технологии ИС. Пленки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  применяются также в качестве диффузионного барьера влажности в органических светодиодных (OLED) дисплеях и в политронных схемах.

Ограничения процесса: процесс протекает медленно (это менее важно в случае роста наноразмерных пленок); еще не наносятся (по экономическим причинам) пленки из Si, Ge,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , некоторые многокомпонентные оксиды, металлы; поскольку ALD является химической технологией все остатки реактантов и нежелательных продуктов реакции являются загрязнениями для пленки.

Еще одним направлением развития данной технологии является ALD с помогающей плазмой. Ведется поиск расширения используемых материалов для пленок и снижения рабочей температуры (вплоть до комнатной). В последнем случае плазма может не быть в контакте с подложкой, а воздействуют только реактанты.

Методы CVD и ALD рассматриваются как альтернатива PVD для высоких уровней интеграции, но цена установок, а часто и операционные расходы выше. Кроме того, возможны загрязнения пленки нежелательными продуктами реакций в результате неполного их протекания. Хотя ALD уже продемонстрировал преодоление многих ограничений химических процессов и становится основным процессом при освоении новых поколений нанoeлектронных приборов для получения наноразмерных пленок.

#### 4.5. Метод Ленгмюра — Блоджетт

Эффективным методом получения нанопленок является технология Ленгмюра - Блоджетт (Л-Б). На поверхности воды формируется монослой поверхностно активного вещества (ПАВ), в состав которого могут входить ионы металлов и их комплексы. В пленку могут добавляться также нанокластеры. Затем пленки с поверхности жидкой фазы переносят на твердую поверхность, в результате чего получают организованные нанопленки с регулируемым числом молекулярных слоев. Обычно на поверхность воды добавляется раствор амфифильного соединения в качестве ПАВ. Затем с помощью плавающего барьера задается поверхностное давление для перевода монослоя в жидкокристаллическое состояние, необходимое для его переноса на твердую подложку. Это давление регистрируется специальными весами. Затем с помощью микрометрической подачи подложка опускается и поднимается в жидкость сквозь монослой со скоростью от см/мин до см/с. Перед нанесением последующих монослоев барьер автоматически сдвигается для сохранения давления на пленку.

Процесс осаждения монослоев на подложку зависит от температуры и рН раствора, поверхностного давления, скорости подачи подложки. Возможно получение как мономерных, так и полимерных пленок Л-Б. В случае полимерных пленок возможно применение трех вариантов: формирование монослоев полимеров на поверхности жидкости и их перенесение на твердую подложку; формирование монослоев из мономеров с последующей полимеризацией, а затем перенесение на твердую подложку; формирование монослоев из мономеров, перенесение на твердую подложку с последующей полимеризацией в пленке Л-Б.

#### 4.6. Физические процессы при ионном распылении

Ионное распыление образцов при их ионной бомбардировке сопутствует работе газоразрядных приборов (этом случае говорят о катодном распылении) при ионной имплантации, но имеет значительно большее самостоятельное применение в процессах нанесения тонких пленок. Рассмотрим зависимость коэффициента распыления (количество распыленного материала образца от одного иона) от условий бомбардировки [4.17].

Коэффициент ионного распыления зависит от энергии, массы, атомного номера падающих ионов и мишени (образца, подверженного бомбардировке), угла падения ионов, давления газа и состояния бомбардируемой поверхности.

Зависимость коэффициента распыления  $K_s$  от энергии ионов приведена на рис. 4.31. Зависимость относится к конкретному случаю бомбардировки поликристаллов меди аргоновыми ионами, но типична и для множества пар ион/мишень (конечно, с разными значениями  $K_s$  и характерными

энергиями). В этой зависимости можно обособить пять отмеченных характерных областей. В области I энергия ионов является небольшой, и распыление не регистрируется. Очевидно, энергия иона недостаточна для отрыва атома от мишени. В области II распыление слабое. Начальную точку кривой называют *порогом распыления*, но о ней исследователи ведут дискуссию, связанную с выяснением физической сущности процесса.

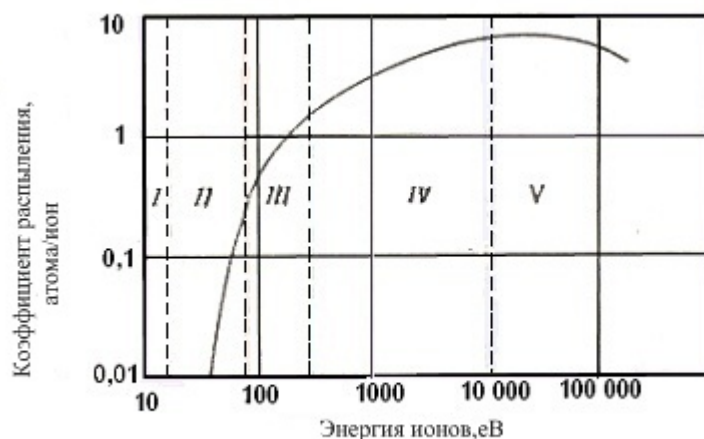


Рис. 4.31. Зависимость коэффициента распыления  $K_s$  от энергии ионов при бомбардировке поликристаллической меди ионами аргона

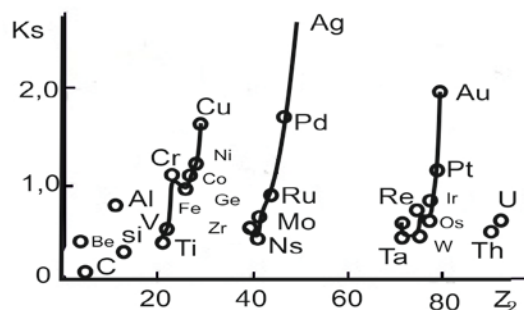


Рис. 4.32. Зависимость коэффициента распыления мишени из разных материалов ионами аргона,  $E = 5$  кэВ

Существует множество объяснений, но здесь остановимся на двух основных гипотезах относительно механизма ионного распыления. *Первая* из них предполагает, что при внедрении падающего иона от ударов между атомами решетки каскадно передается импульс движения поверхностному атому, который уходит с поверхности мишени. *Вторая* гипотеза допускает создание зоны около падающей частицы, которая в состоянии испарить поверхностный атом мишени. Эти гипотезы дают похожие зависимости, а в количественном отношении Зигмунд [4.15] получил удовлетворительное

совпадение с экспериментом на базе первого подхода. Зависимость коэффициента распыления после порога распыления принято аппроксимировать степенной зависимостью от энергии, причем степенной показатель имеет значение от 1,5 до 2.

В области III коэффициент распыления нарастает приблизительно линейно с увеличением энергии ионов, и его значения достаточны для некоторых приложений. Однако большинство применений находятся в области IV, где  $K_s$  растет с увеличением энергии слабее, чем по линейному закону. Здесь ионы проникают глубже в мишени и все меньше атомов, ушедших со своих мест в решетке, успевают уйти с мишени. Последняя область V – это область ионной имплантации. Здесь внедрение бомбардирующих частиц очень глубокое (по сравнению с зоной приповерхностного слоя, из которого частица может уйти с мишени).

Структура электронной оболочки атомов мишени влияет на их взаимодействие. Экспериментальная зависимость коэффициента распыления  $K_s$  от  $Z_2$  при бомбардировке разных мишеней аргоновыми ионами с энергией 5 кэВ показана на рис. 4.32. Многие авторы объясняют эту зависимость по аналогии с изменением тепла сублимации, однако в [4.16] указано, что эта зависимость аналогична периодическому изменению плотности материала мишени, что является более фундаментальным фактором.

Атомный номер падающего иона также аналогичным образом дает ломаную кривую  $K_s(Z_1)$  при распылении данного материала. Это, вероятно, отражает изменение соотношения взаимодействия ядер и электронов при движении падающей частицы вглубь образца.

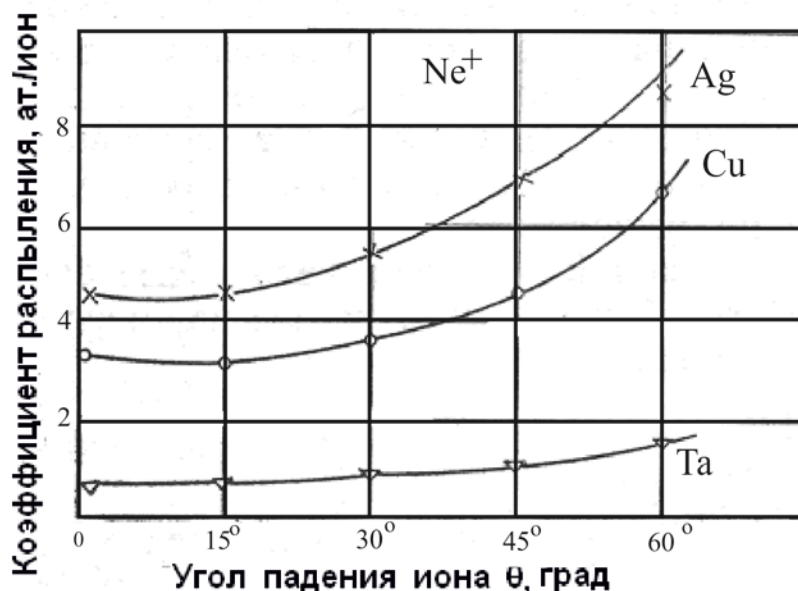


Рис. 4.33. Зависимость коэффициента распыления от угла падения при бомбардировке мишеней из Ag, Cu, Ta ионами  $Ne^+$

Угол падения бомбардирующих ионов (рис. 4.33 и 4.34) влияет на ко-

эффицент распыления, который увеличивается с ростом угла падения. При более тяжелых мишенях эта зависимость выражена слабее, в то время как при бомбардировке более тяжелыми ионами она заметно сильнее.

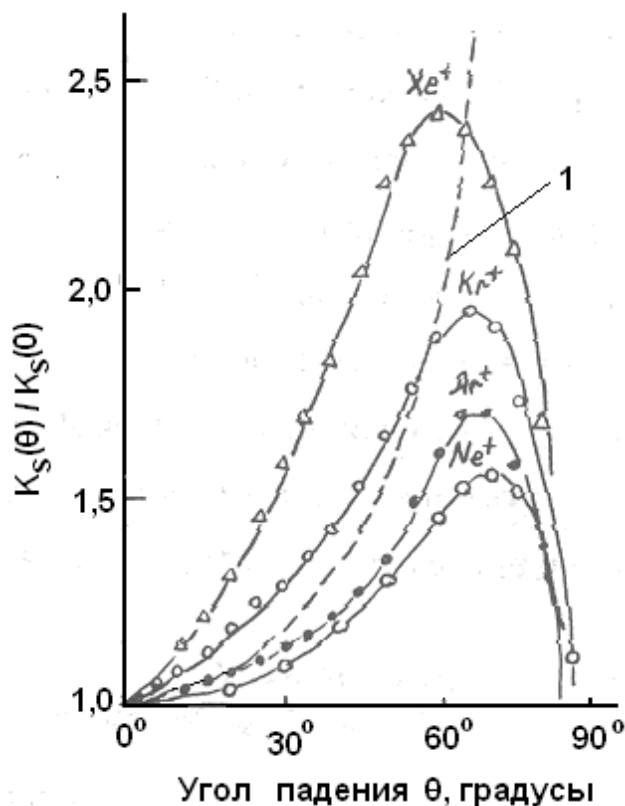


Рис.4.34. Зависимость коэффициента распыления разными ионами от угла падения  $\theta$ : мишень из Cu,  $E = 1,05$  кэВ; кривая 1 —  $K_S(\theta) / K_S(0) \sim (\cos \theta)^{-1}$

Давление остаточных газов может привести к возврату уже распыленных атомов из-за соударений с частицами газа (рис. 4.35). Поэтому в технологическом применении ионов для нанесения покрытий не используют давление  $p \geq 2$  Па.

Распыленные атомы с гладкой мишени имеют косинусоидальное распределение разлета. Их кинетическая энергия большая, что обеспечивает хорошую адгезию осаждаемой пленки к подложке и ее уплотнение. Энергетическое распределение этих атомов обратно пропорционально квадрату энергии (в диапазоне около 1 кэВ до энергии бомбардирующих ионов), а среднее и самое вероятное значение этого распределения — порядка от 0,1 до нескольких эВ, причем более тяжелые материалы обычно приобретают более высокие энергии [4.17].

Ионная бомбардировка мишени приводит к распылению не только атомов, но и молекул, кластеров из атомов и ионов.

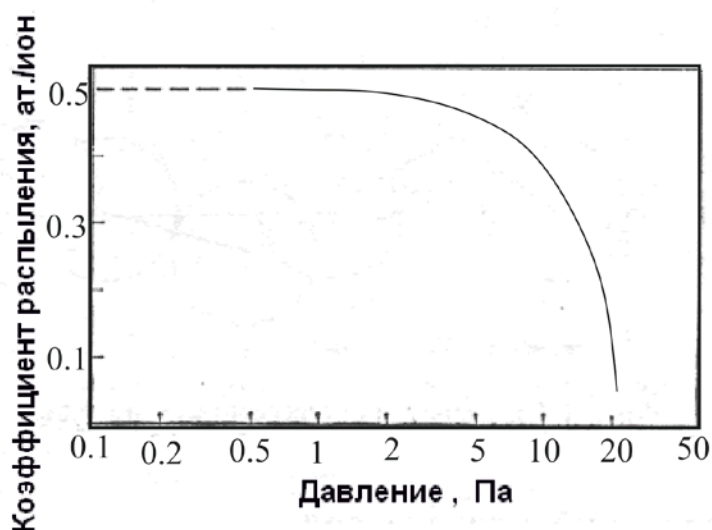


Рис. 4.35. Зависимость коэффициента распыления от давления  $p$  газа в камере при бомбардировке мишени из Ni ионами  $Ar^+$  при 150 эВ

#### 4.7. Триодные ионно-плазменные системы распыления на постоянном токе

В системе используют горячий катод и дуговой разряд (рис. 4.36). В камере установлены две разрядные системы – одна генерирует плазму, другая ускоряет ионы и осуществляет распыление. Рабочее давление равно  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Па, напряжение 100-200 В, а некоторые устройства работают с напряжениями порядка десятков вольт.

Мишень находится со стороны плазменного столба, причем на нее подается большой (несколько кВ) отрицательный потенциал. Вытягиваемые ионы бомбардируют мишень и интенсивно ее распыляют. Распыленные частицы наносятся на подложку. Подложка находится под плавающим потенциалом, что означает равенство электронного и ионного токов на ней. Этим обеспечивается большая чистота пленки.

При создании магнитного поля по длине разрядного промежутка электроны вынуждены двигаться по спиральным траекториям. При этом увеличивается плотность генерированной плазмы при низком рабочем давлении, и растет число бомбардирующих мишень ионов. Чтобы облегчить вытягивание ионов из плазмы в поперечном направлении, горячий катод размещается в отдельной камере (рис. 4.37).

В триодных системах ток дугового разряда составляет единицы-десятки А при напряжении в десятки В. Напряжение на мишени распыляемого материала – порядка нескольких сот В, причем ток на мишени достигает сотен мА при плотности до  $250 \text{ мА/см}^2$ .

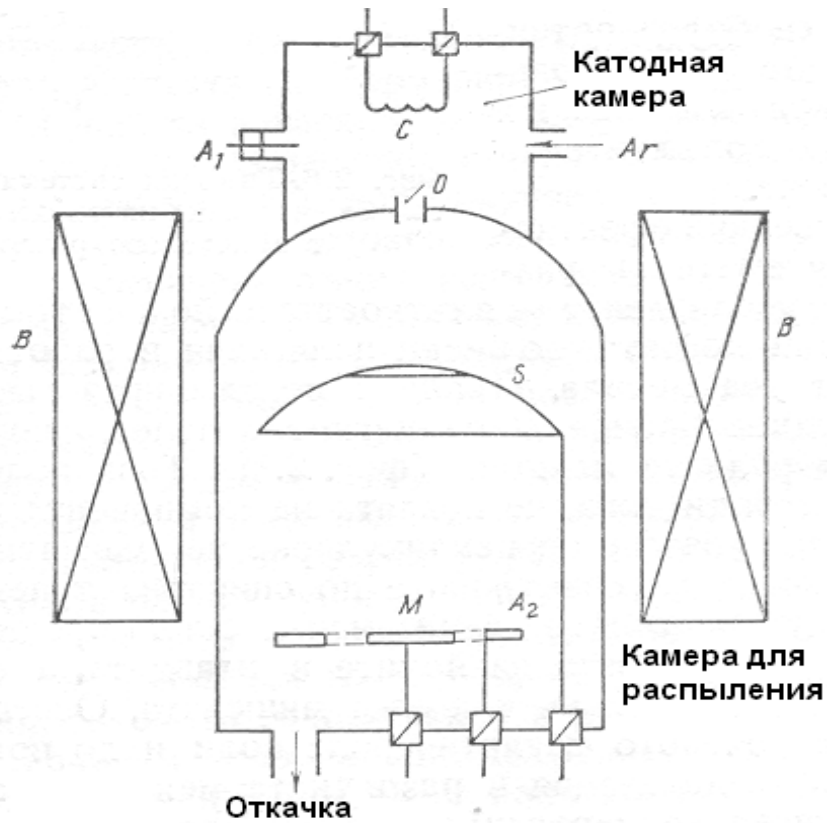


Рис. 4.36. Триодная система с горячим катодом

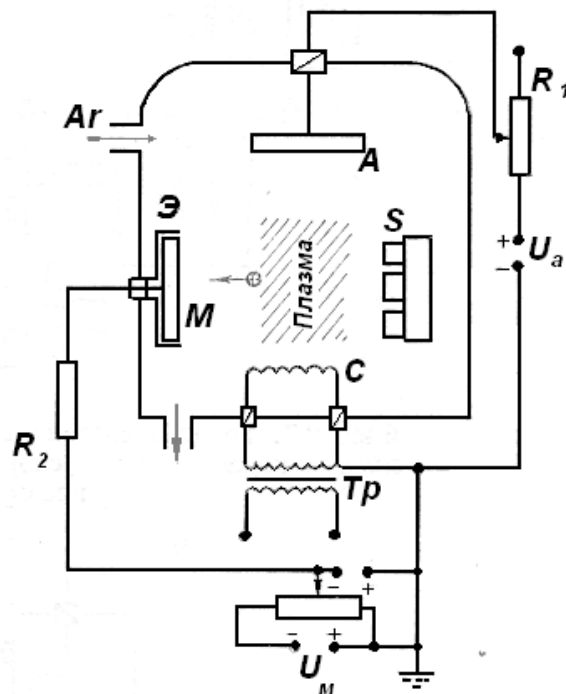


Рис. 4.37. Триодная система с отдельными камерами типа «Спутрон» для нанесения тонких пленок распылением на постоянном токе



Магнитные поля имеют магнитную индукцию до 0,03 Т. Скорость нанесения пленки изменяется от нескольких десятков до нескольких сотен нм/мин. Регулирование разряда возможно в широких границах, а расстояние мишень – подложка не ограничивается шириной катодного падения потенциала. При рабочем давлении  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Па свободный пробег распыленных частиц – порядка расстояния мишень – подложка и практически нет соударений с атомами рабочего газа.

Это обеспечивает высокую чистоту слоя. Недостаток этих систем – значительное тепло, которое вводится в технологическую камеру, что требует охлаждения мишени для стабилизации разряда. Невозможно осуществить реактивное распыление (из-за горячего катода) и распыление диэлектриков.

#### 4.8. Магнетронные системы для нанесения тонких пленок

Это наиболее распространенные системы ионного распыления для нанесения разных слоев [4.19–4.21]. В них параллельно холодному катоду создается магнитное поле. Эмитированные в результате ионной бомбардировки с поверхности катода вторичные электроны, ускоренные до энергии около нескольких эВ, испытывают силу Лоренца:

$$\vec{F} = -e\vec{E} - [\vec{v} \times \vec{B}], \quad (4.16)$$

где  $\vec{v}$  – моментальное значение скорости электрона. В начале  $\vec{v}$  – маленькая, и электроны ускоряются сильным электрическим полем, сконцентрированным перед катодом, двигаясь перпендикулярно магнитному полю. С нарастанием скорости вторая компонента растет, а электрическое поле уменьшается из-за пространственного заряда, и электроны начинают двигаться по кривым траекториям с радиусом:

$$r = \frac{mV}{eB}. \quad (4.17)$$

Причем  $r$  получается порядка нескольких мм. Если электрон не потеряет энергию при ударе с газовой молекулой, существует большая вероятность его возврата на катод, что понижает эффективный коэффициент ионно-электронной эмиссии. При ударах электрона с газовыми молекулами он начинает двигаться по кривой, близкой к циклоиде. Установлено, что в условиях магнетронного разряда электроны успевают пройти путь около 100 м до своего разогрева и последующего дрейфа к аноду или стенкам камеры. Ионы имеют большой свободный пробег в результате низких рабочих давлений и поэтому обладают энергией, близкой к соответствующей катодно-

му падению напряжения, при бомбардировке катода. Фактически вся энергия разряда расходуется на катоде для распыления.

Для ограничения движения электронов применяют формирование магнитного поля со специальной конфигурацией. Магниты расположены в катоде, причем одноименные полюса размещаются друг возле друга (рис. 4.38). Магнитные силовые линии выходят из северных полюсов и входят в местах, где расположены южные полюса, а посередине они параллельны катоду. На рис. 4.39 показаны схематично три типичные конструкции магнетронных систем: цилиндрическая, коническая и плоская (планарная). Очень широкое распространение имеют плоские магнетроны из-за более простой формы катода. Планарные магнетроны могут быть цилиндрическими или удлиненной прямоугольной формы.

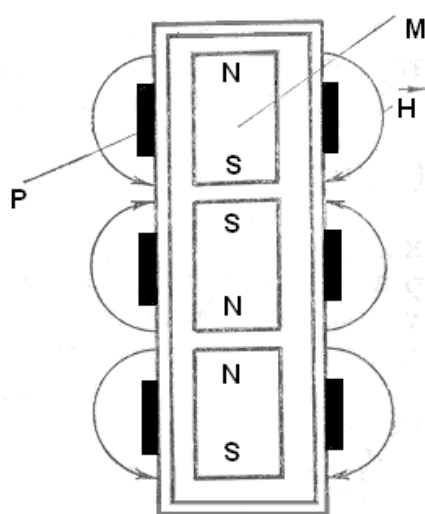


Рис. 4.38. Цилиндрическая катодная система с магнитами ( $M$ );  
 $P$  – область плазмы

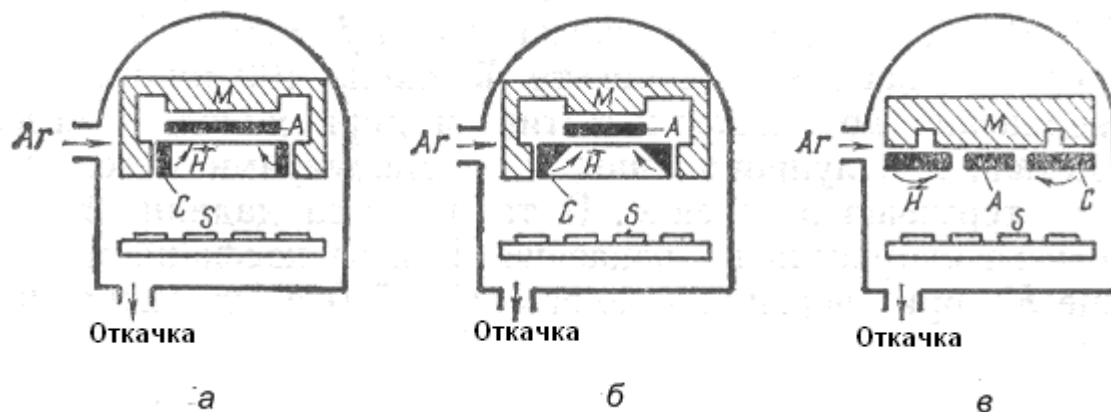


Рис. 4.39. Типичные конструкции магнетронов для распыления:  
 $a$  – цилиндрическая;  $б$  – коническая конструкции катодов;  $в$  – планарный катод;  $C$  – катод;  $S$  – подложка;  $A$  – анод

Для создания магнитных полей используют постоянные магниты или электромагниты, а иногда и их комбинацию.

Типичные параметры магнетронных систем: давление рабочего газа  $5 \cdot 10^{-2}$ -1 Па; напряжение разряда 400-800 В; магнитная индукция 0,02-0,1 Т; плотность тока на катоде 100-250 мА/см<sup>2</sup>; скорость нанесения пленок: для оксидов и соединений – 100 нм/мин, для чистых металлов и полупроводников – до нескольких сот и даже тысяч нм/мин, что соизмеримо с термическим испарением или превосходит его. Большая скорость распыления обеспечивает и большую производительность магнетронных систем. Практически скорость нанесения пленок ограничивается термической стойкостью магнетрона, который охлаждается водой, а распыляемый материал должен иметь максимальную теплопроводность с охлаждаемой водой медной основой. Разряд горит около катода в форме тороида, и электроны вне его имеют низкую энергию – около 1 эВ. При распылении мишени из тугоплавкого металла (Mo, Ta, W) наблюдается значительная бомбардировка подложки быстрыми нейтральными атомами, полученными после перезарядки и отраженными мишенью. Это ведет к дефектам, внедрению в пленку атомов инертного газа и созданию напряжений в слое. Увеличение давления аргона до 1 Па и выше устраняет эти нежелательные явления.

Слои получаются чистыми благодаря типичным для магнетронных систем более низким давлениям. Дополнительными факторами являются нахождение подложек в процессе роста пленки под плавающим потенциалом или подача маленького отрицательного потенциала, что приводит к дополнительной ионной очистке слоя из-за слабой ионной бомбардировки. Иногда для достижения большей ионной бомбардировки для очистки и улучшения структуры пленки зажигают дополнительный разряд. Но даже и без дополнительных мер сопротивление пленок, полученных магнетронным распылением, получается близким к этому показателю для мишени.

Основной недостаток магнетронных систем – невозможность осуществлять непосредственное распыление диэлектриков. Другими недостатками этих систем является тороидальная форма разряда и неравномерное удаление распыленных частиц с поверхности мишени. Долговечность мишени лимитируется допустимой глубиной углубления, образующегося при распылении. Имеются различные способы увеличения срока службы мишени: колеблющееся магнитное поле, механическое перемещение мишени относительно магнитной системы, удлинение полюсов магнитной системы таким образом, чтобы они оказались над поверхностью мишени и пр.

Неравномерное распыление мишени ведет и к неравномерному нанесению слоев, что устраняется вращением подложек.

Основное преимущество магнетронных систем, кроме высокой производительности, – воспроизводимость и низкий уровень загрязнения, что ведет к устойчивому стехиометрическому составу пленки. Можно осуществлять и реактивное магнетронное распыление (например, ZnO [4.19]), полу-

чать проводящие прозрачные покрытия, твердые и износоустойчивые покрытия из оксидов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$ ), нитридов ( $\text{AlN}, \text{TiN}, \text{Si}_3\text{N}_4$ ), карбидов и пр.

#### 4.9. Нанесение тонких пленок высокочастотным распылением

Получение диэлектрических пленок решается с применением высокочастотного и микроволнового распыления [4.19, 4.21]. Если приложить переменное напряжение с низкой частотой между двумя электродами, визуально наблюдается тлеющее свечение перед двумя электродами – разряд зажигается в каждом полупериоде и горит до его конца. При  $f \geq 50$  кГц (и если частота нарастает до нескольких десятков МГц) наблюдается уменьшение минимального рабочего давления, при котором может еще гореть разряд. Причиной этого является рост эффективности ионизационных процессов как в прикатодной области, так и в объеме. Экспериментально показано, что плазма высокочастотного разряда имеет значительный положительный потенциал по отношению к электродам. Другими словами, в приэлектродных областях имеется двойной слой со значительным падением потенциала в нем. Визуально наблюдаются темные области около электродов и рядом – яркое свечение плотной части плазмы.

С увеличением частоты приложенного высокочастотного напряжения растет и скорость распыления. Одновременно уменьшается и минимальное рабочее давление, при котором горит ВЧ-разряд. Но с увеличением частоты возникают проблемы с паразитными индуктивностями и емкостями в цепи ВЧ-питания и утечки в узле мишени. Оптимальными оказываются частоты 10–20 МГц, причем выбирается разрешенная для промышленных целей частота  $f = 13,56$  МГц или кратные ей более низкие и более высокие частоты.

Схема установки диодного типа для ВЧ-распыления показана на рис. 4.38. ВЧ-генератор подает ВЧ-напряжение по коаксиальному кабелю к Г-образному согласующему устройству. Подложки и металлическая камера заземлены. Мишень охлаждается водой. Расстояние мишень – подложка обычно равно 2–5 см. Расстояние мишень – экран порядка 5–6 мм. Если добавить магнитное поле, направленное нормально к поверхности мишени (с интенсивностью  $10^{-3}$  Т), это будет стабилизировать разряд и позволит добиться более высокой производительности при уменьшенном рабочем давлении. Магнитное поле понижает потери электронов вне разрядного пространства между электродами.

Напряжение генератора электропитания в этой установке высокое (несколько кВ при ВЧ-плотности мощности  $1-100$  Вт/см<sup>2</sup>), рабочее давление также высокое – около 5 Па, что не является благоприятным для чистоты получаемых слоев. Ионная бомбардировка всех заземленных частей установки ведет к дополнительному загрязнению пленки. Возможны и радиаци-

онные дефекты.

Лучшие результаты получают в ВЧ-установке с двумя наклоненными мишенями и источником с симметричным выходом (рис. 4.39). В этой установке равномерность пленок лучше, и заземленные части заметно не бомбардируются.

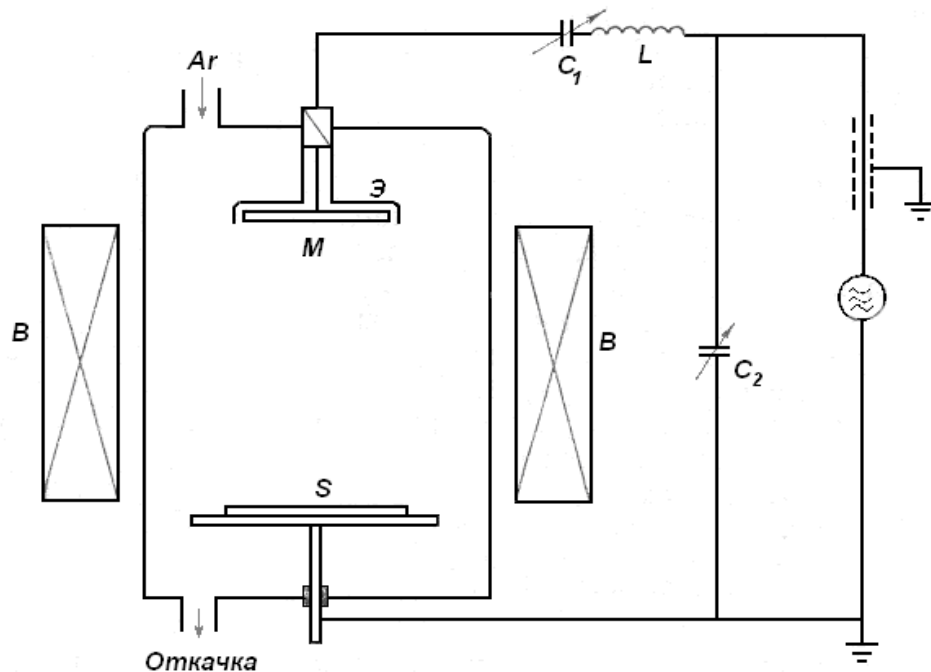


Рис. 4.38. Принципиальная схема установки диодного типа для ВЧ-распыления:  
*M* – мишень; *Э* – экранирующий электрод; *S* – подложка;  
*L* и *C<sub>1</sub>* – согласующее устройство

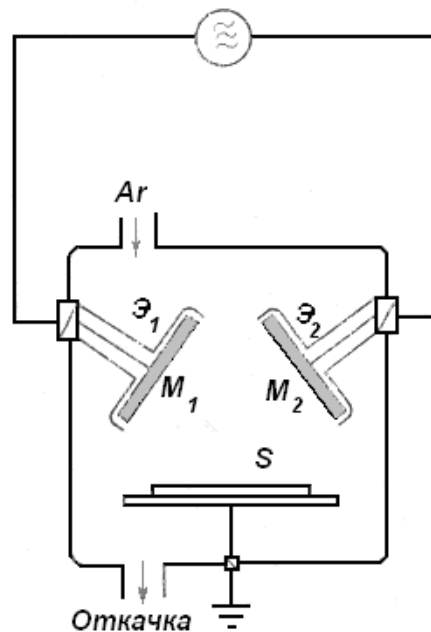


Рис. 4.39. ВЧ-система для распыления с двумя мишенями и генератор с симметричным выходом

Переход к триодной системе с горячим катодом и ВЧ-распылением позволяет уменьшить рабочее давление (до  $5 \cdot 10^{-2}$  Па) и повысить скорость нанесения пленок. Обычно эти системы являются универсальными, обеспечивающими как ВЧ-режим, так и режим распыления на постоянном токе.

В установках ВЧ-распыления возможно и реактивное распыление металлических или полупроводниковых мишеней. При распылении диэлектриков добавляется активная компонента для сохранения стехиометрии.

Производительность ВЧ-установки для нанесения пленок – от нескольких десятков нм/мин для разных соединений до нескольких сотен нм/мин для чистых металлов. В качестве примера в табл. 4.1 приведены скорости нанесения при плотности ВЧ-мощности  $10 \text{ Вт/см}^2$  и расстоянии мишень — подложка 2,3 см.

Таблица 4.1. Скорость осаждения для разных материалов, нм/мин

Материал	Au	Cu	Mo	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Скорость	250	170	98	36	25	17

Универсальность рассмотренного метода – основное преимущество систем ВЧ-распыления, однако они являются наиболее дорогостоящими.

### Список литературы

- 4.1. Bunshah R. P. Vacuum Evaporation – History, Recent Developments and Applications, Z. Fur Metallkunde, 75, 1984, № 11. – p. 840.
- 4.2. Шиллер З., Гайзиг У., Панцер З. Электронно-лучевая технология (перевод с нем.). – М., Энергия, 1980
- 4.3. Piot O., Malaurie A., Machet J. Thin Solid Films, 293, 1997. – p. 124.
- 4.4. Bonavichius U. R., Petnycyte E., Galdikas A. Vacuum 53, 1999. – p. 377.
- 4.5. Wagendristel A., Wang Y. An introduction to Physics and Technology of Thin Films, Singapore, World Scientific, 1994.
- 4.6. Hiratsuka R. S. (in memoriam), Santilli C. N., Pilcinelli S. H. Qimica Nova, 1995, № 18. — p. 171.
- 4.7. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Физика металлов и металловедения. – 28, 1969, № 4. — с. 23.
- 4.8. Младенов Г. и др. Метод для производства высокотемпературных пленок. – Авт. свидетельство СССР 478761, рег. № 25013189/30.01.1990 г.
- 4.9. Младенов Г. и др. Метод и устройство за нанасяне на тънки слоеве от високотемпературни свръхпроводящи материали. — Авт. свид. Р.Болгарии, 49914, рег. № 91033/ 26.01.1990.
- 4.10. Cava R.J., et al. Phus. Rev. B, 26,10,1987, № 10, p.5719.

- 4.11. Ono A. Jap. Appl. Phys. Lett., 26, 1987, № 7. – p. 1223.
- 4.12. Bachmann K. J. The Materials Science of Microelectronics, VCH (1995).
- 4.13. Ghandhi S. K. VLSI Fabrication Principles: Silicon and Gallium Arsenide, 2nd Edition, Wiley-Interscience, NY (1994).
- 4.14. Herman M. A. and Sitter H. Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status, Springer-Verlag (1989).
- 4.15. Sigmund P. Phys. Rev. v184, № 2, 1969. – p. 383.
- 4.16. Mladenov G., Yakimov T. Physica Status Solidy (a), № 1, 1977.
- 4.17. Плешивцев Н. В. Физические проблемы катодного распыления. — Инст. Атомной энергии им. Курчатова. – Москва, 1979.
- 4.18. Jonsson L. B., Nyberg T., Katardjiev I., Berg S. Frequency response in pulsed DC reactive sputtering processes, Thin Solid Films, 365, pp. 43–48, 2000.
- 4.19. Орлинов В., Младенов Г. Електронни и ионни методи и устройства за обработка и анализ на веществото. – Техника, София, 1982.
- 4.20. Кузьмичев А. Магнетронные распылительные системы. – Киев, Аверс, 2008.
- 4.21. Белевский В., Вакуленко Л., Кононенко Ю. Приборы и техника эксперимента. – № 4, 1975.

## Раздел 5. ИОННОЕ И ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

### 5.1. Реактивное ионное травление и реактивное плазменное травление

Ионное травление является альтернативой химическому травлению изображений микроструктур, полученных до этого в проявленном полимерном резисте. Преимуществами сухого метода травления с использованием ионной бомбардировки структуры, состоящей из подложки с тонкой пленкой, в которой переносится проявленное в резисте изображение, являются: возможность включения в единый производственный (вакуумный) цикл, чистота, высокая скорость и возможности осуществления анизотропного травления при создании интегральных схем с высокой степенью интеграции и микро- и наноразмерными элементами сенсоров, исполнительных устройств и электронных, фотонных и микромашинных элементов новой генерации. Поэтому наряду с новыми генерациями литографических методов ионному травлению принадлежит ключевая роль в освоении новых технологий.

Сущность процесса состоит в переносе профиля, полученного при проявлении литографического изображения, в полимерный резист (фото-, электронный, рентгеновский или ионный). В результате изотропного характера химического травления (рис. 5.1) получают подтравливание резиста, ограничивающее разрешающую способность процесса структурирования. При бомбардировке образца ионным пучком удаляемый материал проходит через отверстие в резисте, и таким образом осуществляется точный перенос изображения в резисте на расположенную снизу тонкую пленку.

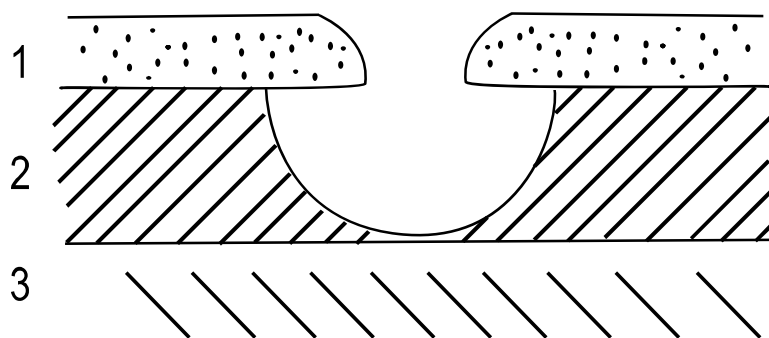


Рис. 5.1. Типичный профиль химического травления:  
1 – резист; 2 – вытравливаемый слой; 3 – подложка

*Анизотропия* зависит от отношения поперечной скорости травления к вертикальной (численно она равняется единице минус это отношение) и



определяет направленность удаления материала вытравливаемого слоя. Она определяет профиль линии или отверстия, получаемых в процессе ионно-плазменного травления. Высокоанизотропное травление означает достижение почти вертикальных стенок полученной линии. В современной микроэлектронике и микромеханике очень важный параметр – это достигнутое отношение глубины к ширине микрогравированных структур (*aspect ratio*). Стандартные мокрые и сухие процессы не отвечают требованиям по этому параметру для будущих структур в связи с низкой анизотропией.

*Селективность* – характеристика агрессивной атаки на слой, отличный от травленного (например, фоторезиста или подложки). Селективность травления к резисту имеет важное значение, поскольку эрозия резиста во время травления может привести к расширению профиля и даже к искажению образа, полученного литографией. В структурах из поликремния на оксиде кремния технологиями ионного травления, которые являются приоритетными в микроструктурировании, необходимо достичь селективности 50 : 1 или более. Иногда большая селективность может привести к большому подтравлению.

Другой параметр в ионном травлении – *равномерность* по поверхности пластины или от пластины к пластине и от цикла к циклу.

Травление может осуществляться в инертной или реактивной среде. При ионном травлении в инертном газе удаление поверхностных слоев осуществляется при ионном распылении, причем кинетическая энергия ускоренных ионов используется для снятия материала образца.

Возможно *реактивное ионное травление*, при котором кроме кинетической энергии ионов используется энергия химических реакций химически активных газов, т. е. кроме физического распыления как дополнительный процесс происходит также химическое распыление (превращение слоев образца в газообразные продукты после атаки атомами галогенов или радикалами).

При *реактивном плазменном травлении* для удаления материала используют преимущественно химические реакции между радикалами или свободными атомами активного газа, поступающими из газоразрядной плазмы, и атомами обрабатываемого материала. При этом образуются летучие соединения и в меньшей степени происходит ионная бомбардировка (уже она является дополнительным процессом в удалении материала вытравливаемого образца).

В целом все ионные методы для нанесения пленок могут использоваться и для ионного травления, если в месте мишени из распыляемого материала расположить обрабатываемый образец. Но так как диодные высокочастотные системы являются самыми распространенными системами для ионного травления благодаря своей универсальности (рис. 5.2).

Применяются и специально сконструированные ионно-лучевые сис-

темы, использующие ионный источник для создания ионного пучка, направленного к вытравливаемому образцу. Недостаток этих методов – сравнительно низкая скорость травления, обычно ограниченная температурой нагрева резистивных маскирующих покрытий. Селективность *ионного травления* слабая, резист распыляется легко. Это вызывает необходимость использовать толстый резист, что уменьшает разрешающую способность и увеличивает эффект обратного отложения распыляемого материала на стенках профиля в маске.

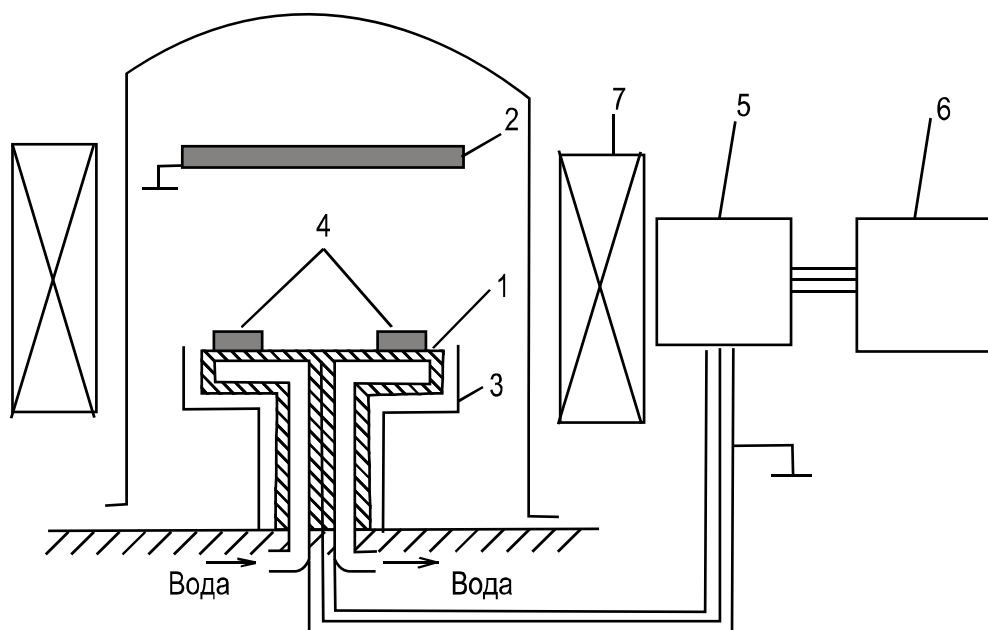


Рис. 5.2. Схема диодной высокочастотной установки для ионного травления:  
 1 – экранирующий электрод; 2 – мишеньный узел; 3 – обрабатываемые образцы;  
 4 – анод; 5 – электромагнит; 6 – согласующее устройство;  
 7 – высокочастотный генератор

Реактивное ионное или реактивное плазменное травление выполняют в вакуумных камерах, в которых генерирование плазмы может осуществляться разрядом на постоянном токе или ВЧ разрядом. Наиболее часто это ВЧ разряд, т. е. установка является такой, как показано на рис. 5.2. Только в этом случае в камеру вводится реактивный газ: обычно это газы галогенов, часто добавляют также углерод, кислород или галогеноводород. Плазма, которая создается в камере-реакторе, является источником ионов и активных частиц газа, причем заряженные частицы направляются контролируемым образом к образцу. В [5.1; 5.2] введена общая скорость травления, которую разделяют на три компонента.

Травление кремния нейтральными галогенами, получившее название *химического травления*, является изотропным процессом. Травление в результате распыления ионами называется *физическим травлением*. Этот процесс является неселективным и зависит от массы и энергии иона и мас-

сы элемента подложки. Он зависит от угла падения и поэтому дно отверстия образца распыляется, а стенки – нет (т. е. это анизотропный процесс).

Третий компонент скорости травления – *травление с помощью ионов*. Это химические реакции, индуцированные или усиленные бомбардировкой, вызванные, как и физические процессы, наличием химических агентов в зоне взаимодействия. Хотя эти процессы еще недостаточно изучены, здесь рассмотрены процессы ускорения и замедления травления.

Например, при наличии углерода в газе или от распыленного полимерного резиста на стенках кратера откладывается полимер, выполняющий роль замедляющего травление слоя (ингибитор). Этот процесс является конкурентным травлению. Он может преобладать на вертикальных стенках, а на дне вытравливаемого отверстия бомбардировка отстраняет его, и доминирует распыление или химическое травление. Таким способом получается или усиливается анизотропия травления (рис. 5.3).

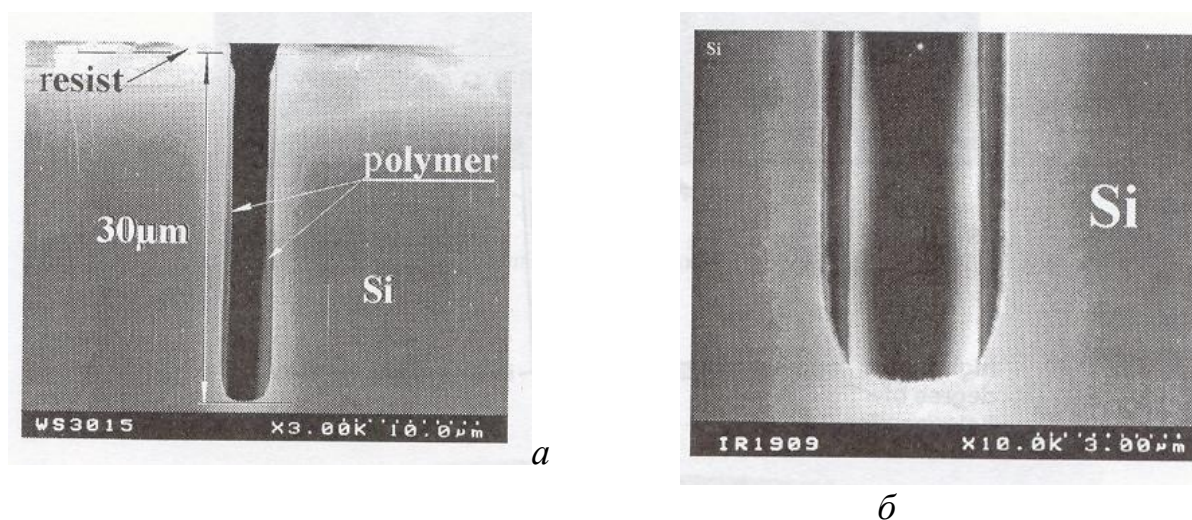


Рис. 5.3. Анизотропное травления Si:

*a* – на стенках отверстия имеется полимер; *б* – фрагмент анизотропного травления (дно свободное от полимера и стенки с покрытием)

Если должно преобладать химическое травление, обработанные образцы размещаются обычно в пространстве, отделенном газоразрядной химически-активной плазмой с помощью перфорированных металлических экранов. В результате этого в них не проникают заряженные ионы, а только долгоживущие радикалы, которые травят химическим способом образцы. Основное преимущество такого плазменного травления — это его селективность. Анизотропность такого травления очень плохая. Зависимость результатов от температуры и состава газовой среды усложняет использование технологии. Снятие с поверхности образцов фоторезистивных масок после ионного травления, как и очистка для следующих операций, например: эпитаксиального роста, нанесения покрытия, приварки выводов и пр. – почти полностью выполняются на таких установках.

- В [5.1] реактивные газы подразделяются на:
- насыщенные – SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, COF<sub>2</sub>, HBr и пр.;
  - ненасыщенные – CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>, CCl<sub>3</sub> и пр.; они взаимодействуют с кремнием и образуют слой (–CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>–CF<sub>2</sub>–), а с кремниевым оксидом – газообразные продукты (CO, CO<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>);
  - травящие – F, Cl, Br; они дают газообразные продукты (SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>);
  - оксиданты – O, O<sub>2</sub>, и пр.;
  - раскислители – H, H<sub>2</sub>.

Элементы, содержащие галогенные газы, используемые для травления кремния, оксидов, нитридов, алюминия и тугоплавких металлов, перечислены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Реактивные газы для травления различных слоев

Реактивный газ	Si	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Металлы	Металлические силициды	Полупроводники III-V	Органические материалы
CF <sub>4</sub>	●	●	●	●	●	●	●
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	●	●	●	●	●		●
CHF <sub>3</sub>	●	●	●				●
NF <sub>3</sub>	●			●	●		●
SF <sub>6</sub>	●	●	●	●	●	●	●
SiF <sub>4</sub>	●				●		
CFCl <sub>3</sub>	●			●	●	●	
CF <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	●		●	●	●	●	
CF <sub>3</sub> Cl	●			●	●		
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl	●				●		
CCl <sub>4</sub>	●			●	●	●	
CHCl <sub>3</sub>	●			●			
Cl <sub>2</sub>	●			●	●	●	
HCl	●			●	●	●	
BCl <sub>3</sub>	●			●	●	●	
SiCl <sub>4</sub>	●			●		●	
CF <sub>3</sub> Br	●		●	●	●		
HBr	●			●			
Br <sub>2</sub>	●			●		●	

Большая часть из них имеют в своем составе углерод. Часто исполь-

зуются их комбинации с добавлением активных газов, таких как кислород, водород, азот или гелий. Например, некоторые производители оборудования плазменного травления рекомендуют смесь из  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2$  для большинства случаев и смесь из  $\text{BCl}_3$  или  $\text{SiCl}_4$ , комбинированную с  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , и  $\text{N}_2$  для травления более сложных материалов. Разработка эффективного процесса плазменного травления не заканчивается выбором газовой композиции.

Следующая процедура – это подбор потока газа, давления и температуры в камере, температуры пластины (подложки), необходимой ВЧ энергии, расстояния между электродами. Учитываются также характеристики материала, который будет травиться, например толщина пленок, вид и концентрация легирующих примесей, вид резиста и пр.

Для получения или контроля анизотропии используют газ, содержащий углерод (или сам резист) как источник, который формирует полимерное покрытие на стенках линии травления. Химия процессов на стенках травленной структуры влияет также на селективность, потому что полимерное покрытие защищает вытравливаемый слой от поперечных атак и увеличивает селективность процесса. Очень важно, чтобы это полимерное образование было управляемым, иначе могут возникнуть нежелательные эффекты.

Другой способ управления анизотропией и селективностью травления – ионная бомбардировка. Она изменяет скорость травления по двум направлениям – создавая дефекты на поверхности и катализируя десорбционные процессы ухода продуктов химических реакций от травленной поверхности. Направление травления совпадает с направленностью падающего потока ионов, и стенки не бомбардируются. Это и является естественной анизотропией ионного травления. Однако при более высоких энергиях ионов селективность травления уменьшается. Для того чтобы преодолеть потери селективности, при достаточной анизотропии, процесс делают многоступенчатым. Параметрами процесса управляют таким образом, чтобы он был изотропным в начале травления и более селективный в конце.

Для получения процесса с приемлемой анизотропией и селективностью, производительностью, равномерностью и недопущения генерирования дефектов, коррозии и других нежелательных эффектов необходимы предварительные исследования и опыт. Главные тенденции можно проследить на примере использования  $\text{CF}_4$  – распространенного рабочего газа для плазменного травления. Соударения электронов разряда и газовых молекул в плазме разрывают связи углерод – фтор, генерируя нейтральные  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}$  и  $\text{F}$  через диссоциацию или фрагменты в ионизированном состоянии. Нейтральных фрагментов обычно больше, чем ионизированных. Поскольку  $\text{F}$  является преобладающей частицей в процессе травления для большинства пленок, то желательно иметь достаточное количество ато-

марного фтора, чтобы обеспечить приемлемую скорость травления, но в то же время не вызвать подтравливания. Количество полученных атомов F можно контролировать через отношение углерод/фтор. Этого добиваются выбором газа  $CF_4$  или  $C_2F_6$ , а также добавлением активного газа – кислорода или водорода. Кислород реагирует с углеродом и формирует CO или  $CO_2$ , увеличивая количество F, доступного для травления.

Следующей задачей является выбор конфигурации реактора. Одно направление решения этой задачи – сделать травление очень селективным. Поэтому свободные радикалы генерируются в плазме и только они воздействуют на пластину, которую травят. Таким образом пластина не входит в контакт с плазмой и в ней не возникают радиационные дефекты. К сожалению, процесс становится максимально изотропным, а травление происходит как в глубину, так и в ширину. Другое направление – это физическое ионное травление с аргоном. Однако этот процесс является практически неселективным, вследствие чего возможно генерирование дефектов.

Современные технологии ионно-плазменного травления являются комбинациями указанных направлений. В начале было отмечено, что в зависимости от доминирующего механизма различаются реактивное ионное травление и реактивное плазменное травление. В одном реакторе иногда можно реализовать обе разновидности, но обычно реакторы при травлении большого количества пластин настроены на более низкое давление и работают с реактивным ионным травлением, а машины для травления одной пластины работают при более высоких давлениях и обычно находятся в режиме плазменного реактивного травления.

Безопасность технологии является важным аспектом. Использование некоторых газов, например  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ , оказывает негативное влияние на здоровье персонала, и применение их должно быть обдуманно и даже сводиться к минимуму. На выбор рабочих газов также может повлиять возможность оборудования участка соответствующими газоанализаторами (датчиками газа).

## 5.2. Установки для ионного травления

Наиболее широко для ионного травления используются диодные ВЧ установки (см. рис. 5.2). На мишень 2 подают ВЧ мощность от генератора 7 через согласующее устройство 6. На мишени 2 размещают образцы 3. Экран 1 и другой электрод 4 – заземленные. Электромагнит 5 повышает эффективность ионизации и позволяет уменьшить рабочее давление. С регулированием введенной мощности регулируется скорость физического травления. Для резистов имеется предельная мощность, которую они могут выдержать без перегрева. Давление инертного газа (аргона) выбирается с учетом наличия узкой области существования ВЧ разряда.

В табл. 5.2 приведены плотности ВЧ мощности, необходимые для

травления ионами аргона различных материалов с определенными скоростями травления

Таблица 5.2. Скорость физического травления ВЧ распылением

Материал	Скорость травления, нм/мин	Мощность, Вт/см <sup>2</sup>	Материал	Скорость травления, нм/мин	Мощность, Вт/см <sup>2</sup>
Al	12–16	1,6	Ti	5	2,0
Au	20–90	1,6	SiO <sub>2</sub>	12	1,6
Cu	20–90	1,6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	6	1,6
W	7	1,6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2–5	1,6
Pt	90	2,0	KTFR	7–30	1,6
Ni	50	2,0	AZ340	7–30	1,6

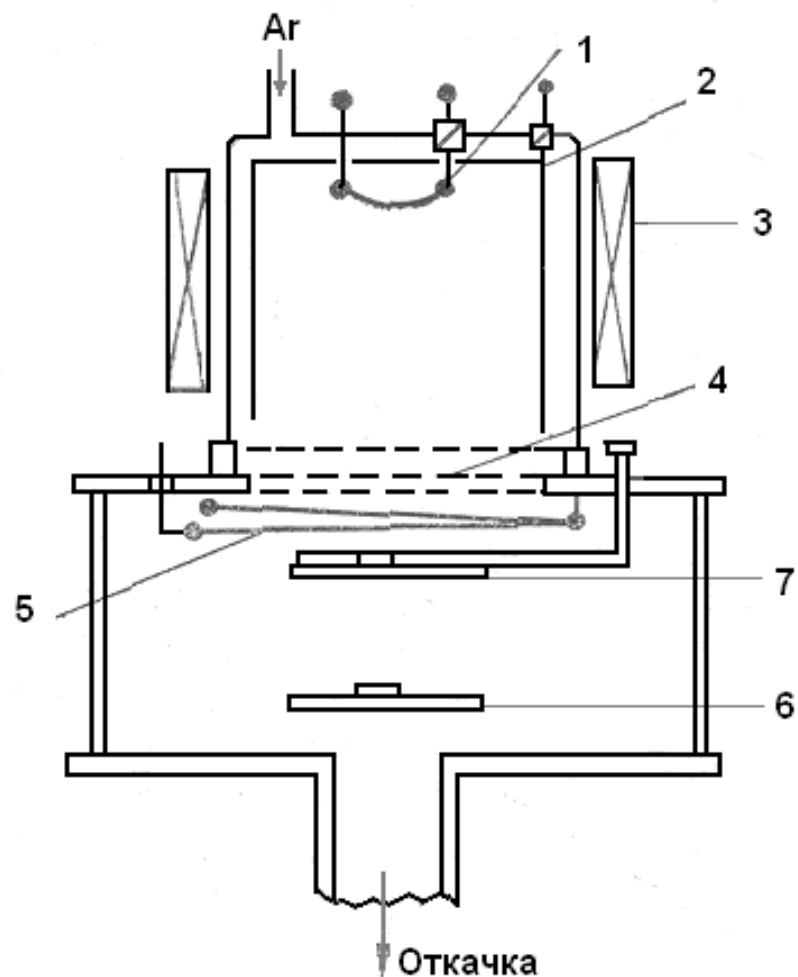


Рис. 5.4. Схема установки для ионно-лучевого травления с ионным источником Кауфмана

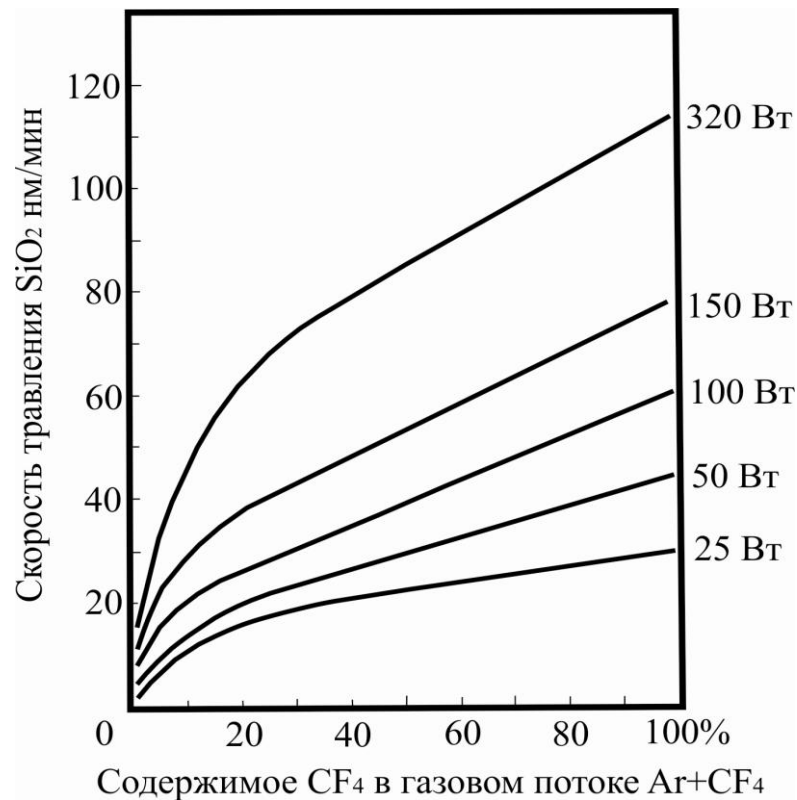


Рис. 5.5. Скорость реактивного ионного травления SiO<sub>2</sub> в газовом потоке Ar+CF<sub>4</sub> разной мощности

Схема установки ионно-лучевого травления показана на рис. 5.4. Ионный источник Кауфмана [5.2] имеет горячий катод 1 из вольфрама, расположенный в цилиндрическом аноде 2. Магнитное поле создается соленоидом 3. В источнике зажигается дуговой разряд при давлении газа  $p$  0,1-1 Па. Вытягивание ионов осуществляется системой с тремя молибденовыми сетками 4, обеспечивающими достаточную равномерность ионного пучка. Компенсирование положительного пространственного заряда пучка осуществляется горячей вольфрамовой проволокой 5. Подложка 6 обрабатываемой пластины и защитный экран (заслонка) 7 расположены в рабочей камере, где давление составляет  $10 \cdot 10^{-3}$  Па. Диаметр ионного пучка 30-50 см. Плотность ионного тока достигает  $2,5-5 \text{ мА/см}^2$ , причем еще при  $1 \text{ мА/см}^2$  скорость травления в 3-5 раз выше, чем скорость травления при ВЧ распылении.

Основное преимущество ионно-лучевого травления – это возможность независимого регулирования угла падения частиц, энергии и количества ионов.

Установки для реактивного ионного травления такие же, как для ионного травления. Повышенные требования выдвигаются к вакуумным насосам (выбор масла или применение сублимационных либо крионасосов) и к горячему катоду (если такой имеется) из-за химической ак-



тивности рабочего газа. При реактивном ВЧ ионном травлении скорость травления изменяется в широких границах и при изменении реактивного газа или газовой смеси. Пример зависимости этой скорости от мощности для  $\text{SiO}_2$  в газовой смеси  $\text{Ar} + \text{CF}_4$  [5.4] дан на рис. 5.5.

При реактивном ионном и плазменном травлении селективность (отношение между скоростями травления для двух материалов микросхемы, например, слой и подложка) достигает 30/50.

### 5.3. Особенности переноса изображения микроструктуры при ионном травлении

При травлении через закругленный профиль стенок маски из проявленного резиста вследствие зависимости скорости физического распыления от угла падения ионов может нарушиться топография переносимого изображения. Обратное осаждение распыленного материала со дна одного отверстия или линии на боковых стенках защитной маски и подложке также может нарушить топографию и образовать нежелательные остатки отложенного распыленного ранее материала на поверхности обрабатываемой структуры после снятия остатков полимерной рельефной защитной маски.

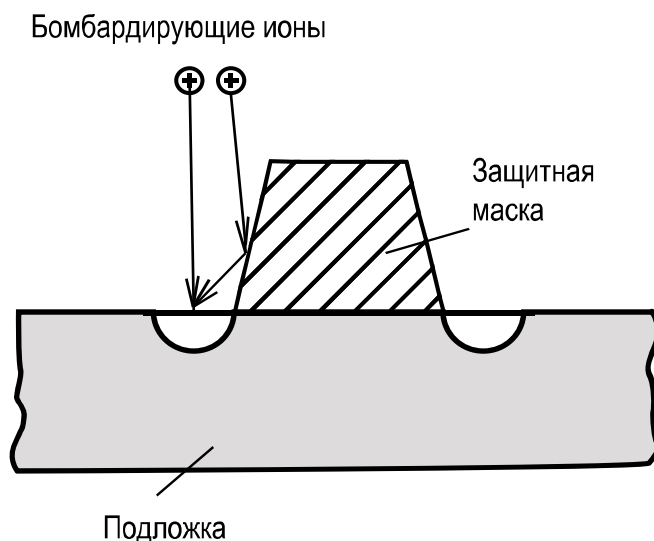


Рис. 5.6. Ускоренное травление подложки около боковых стенок отверстия в маске

Возможно образование и нежелательной канавки около вертикальной стенки профиля маски либо вытравливаемой структуры в результате

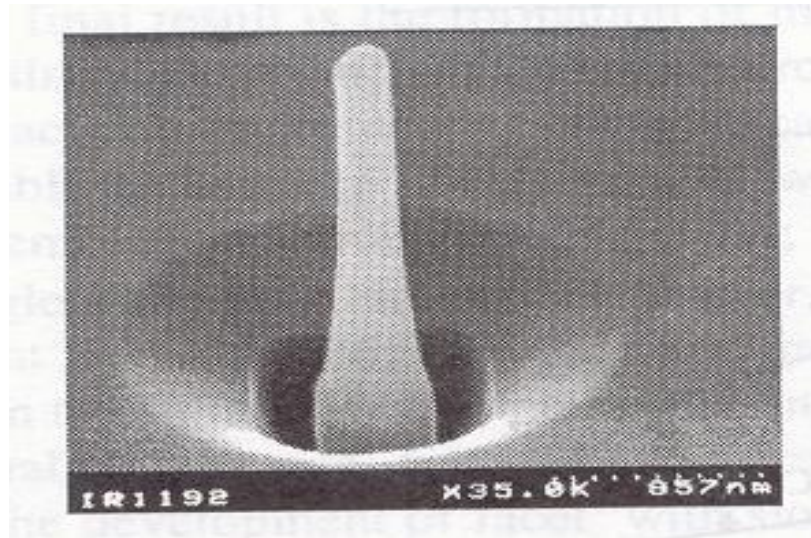


Рис. 5.7. Травление острия (видна канавка, образовавшаяся около его стенок при травлении)

отражения ионов от боковых стенок рельефа маски или протравленной структуры (рис. 5.6 и 5.7). Ускоренное травление глубокой канавки около стенок вытравливаемых структурных элементов может привести к браку при травлении многослойных микроэлектронных структур.

При использовании полимерных масок плотность мощности является ограниченной из-за высокой температуры. Концентрация кислорода должна поддерживаться минимальной, так как он резко увеличивает скорость травления. Именно из-за перегрева пластины при травлении в результате бомбардировки ионами иногда трудно снять остатки резиста, так как полимер модифицирован. В таких ситуациях положительный эффект дает добавление кислорода. Для металлических масок используют Al, TiCr, Mo, Ta, скорость травления которых резко уменьшается при добавлении в рабочий газ небольшого количества  $O_2$ . Такие маски используют для травления Si,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ , Cu, Pt, Au, Ag, I, GaAs, скорость травления которых не зависит от добавления в рабочий газ небольшого количества  $O_2$ . Максимальная температура при использовании металлической маски составляет 650-670 °C.

Маски из неорганических материалов изготавливают из углерода и реже из  $SiO_2$  или  $Si_3N_4$ . Углеродная пленка имеет очень низкий коэффициент распыления с аргоном. Поэтому углеродные маски используют при травлении  $LiNbO_3$ , который имеет низкую скорость ионного травления при наличии следов кислорода.

Контроль глубины травления и момента окончания процесса травления представляет особую проблему. Перспективно использовать эффекты, проявляющиеся при возбуждении поверхности подложки или материала следующего слоя, находящегося под вытравливаемой пленкой.

## Список литературы

5.1. Rangelow I. Deep Etching of Silicon, Publ. Politechnika Wroclawskiej, Wroslaw, 1996.

5.2. Harper J., Cuomo J., Leary P., Summa G., Kaufman H., Brensok F. Electrochem. Soc., 128, 1981, 1077–1083.

5.3. D.L.Flamm in Manos D and Flamm D. ed, Academic. – New York, 1989.

5.4. Орлинов В., Младенов Г. Електронни и йонни методи и устройства за обработка и анализ на веществото. – София, Техника, 1982.

## **Раздел 6. ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ БЫСТРЫХ ИОНОВ**

### **6.1. Основные физические процессы проникновения ускоренных ионов**

Обычно ионная бомбардировка осуществляется положительными ионами (ионами, несущими положительный заряд) из-за большей простоты их получения по сравнению с отрицательными ионами. Положительные ионы также легко ускоряются и направляются бомбардировать определенную мишень, причем контроль за их количеством (т. е. дозой облучения) эффективен. Результаты взаимодействия ускоренных ионов с материалом зависят как от их энергии и массы, так и от массы атомов материала облучаемого образца (соответственно следует учитывать также атомные номера бомбардирующего иона и атомов мишени). Для получения управляемой модификации образца используют как проникшие в образцы частицы, так и переданную локально энергию и вызванные этим эффекты.

На пути движения от ионной пушки к облучаемому образцу, при энергиях от единиц до десятков кэВ и длине пути ионов порядка 1 м, вакуум в установке должен быть выше  $10^{-2}$  Па (полное сечение рассеяния ионов этих энергий составляет  $10^{-16}$ - $10^{-17}$  см<sup>-2</sup>). Кроме заметного рассеяния пучка в условиях плохого вакуума, при электростатическом или магнитном отклонении пучка для облучения определенной площади поверхности образца, некоторые ионы могут захватить электроны и нейтрализоваться. Поскольку сечение перезарядки ионов указанных энергий на два-три порядка ниже, чем сечение рассеяния, то при вакууме  $10^{-3}$  Па и длине ионного пучка более 1 м около 1 % нейтральных атомов будут присутствовать в неотклоненном пучке, в то время как в отклоненном пучке они отсутствуют из-за их нечувствительности к отклоняющему полю.

При приближении ускоренного иона к поверхности твердого тела для очень короткого времени, около  $10^{-16}$  с, зарядное состояние падающей частицы (однозарядный, двухзарядный или многозарядный ион) может существенно измениться (частица может превратиться в нейтральный атом или в ядро без электронов, т. е. в многозарядный ион). За указанное время соотношение незаряженных и заряженных проникающих частиц достигает одного равновесного значения, которое определяется плотностью электронов мишени и главным образом скоростью и видом бомбардирующей частицы. Поэтому состояние, в котором частица бомбардирует поверхность мишени – нейтральное, однозарядное или даже многозарядное, как атом или молекула, практически не влияет на процессы проникания. Скорость, при которой равновесное соотношение в состоянии заряда проникающей частицы с атомным номером  $Z_1$  изменяется значительно, равна средней орбитальной скорости электрона в статистической модели атома Томаса - Ферми:

$$V_{cr} = Z_1^{2/3} V_0 = Z_1^{2/3} \frac{c}{137}. \quad (6.1)$$

Ионы, проникающие в твердое тело со скоростью, меньшей  $V_{cr}$ , еще в начале своего пробега превращаются в нейтральные атомы, захватив электроны мишени. При значительно более высоких энергиях бомбардирующей частицы более вероятным становится обратный процесс – «обнажение» электронов проникающего иона. Так, при  $V \gg V_{cr}$  падающая частица проникает в образец уже как «обнаженное» ядро. Значения критической скорости, измеренной в кэВ для единицы атомной массы, равны  $25Z_1^{4/3}$ , или 25 кэВ за  $H^+$ , 250 кэВ за  $He^+$ , 2,5 МэВ за  $B^+$ , 200 МэВ за  $Kr^+$ .

Проникая в твердое тело и двигаясь в нем, ионы (так для удобства условно будем называть проникающие частицы) теряют энергию и рассеиваются. Следует отметить, что в отличие от проникновения электронов здесь наблюдается передача энергии образцу (т. е. потери энергии проникающей частицы) как при соударениях с ядрами в узлах атомной решетки образца (дискретные *ядерные потери*), так и при взаимодействии проникающей частицы с электронами мишени (по длине траектории непрерывно – *электронные потери* энергии).

В общем случае торможение проникающей частицы определяется как сумма этих двух принимаемых как независимые друг от друга компонентов (обозначены соответственно индексами:  $n$  – ядерные;  $e$  – электронные;  $\Sigma$  – общие потери энергии).

$$\left( \frac{dE}{dx} \right)_{\Sigma} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_n + \left( \frac{dE}{dx} \right)_e. \quad (6.2)$$

Рассеяние падающего иона определяется дифференциальным сечением рассеяния на заданном угле, которое зависит от параметров соударяющихся частиц ( $Z_1, Z_2, M_1, M_2, E_1$ ). Здесь индексом 1 обозначены параметры падающей частицы, а индексом 2 – параметры рассеивающего атома.

Важно отметить, что из-за соизмеримости масс двух взаимодействующих частиц удар между падающей и рассеивающей частицами рассматривается в координатной системы с началом центра масс двух взаимодействующих частиц, где угол рассеяния  $\theta$  является общим для двух частиц. В лабораторной системе координат (системы наблюдателя) углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – различны. С учетом законов сохранения энергии и импульсов получают следующие соотношения.

Максимальная часть энергии падающей частицы, которую она может передать при ударе неподвижному атому,

$$\Delta E_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (6.3)$$

а переданной при ударе с рассеянием на угол  $\theta$  (с.ц.м.) энергия  $T_n$

$$T_n = \Delta E_{\max} E_1 \sin^2(\theta/2), \quad (6.4)$$

причем соотношения между углами рассеяния в двух координатных системах:

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = M_2 \sin \theta (M_1 + M_2 \cos \theta)^{-1}; \quad \varphi_2 = (\pi - \theta)/2. \quad (6.5)$$

Для того чтобы найти дифференциальное сечение рассеяния  $d\sigma_n$ , необходимо знать потенциал взаимодействия, а точнее – функцию экранирования в нем  $F(r/a)$ :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} F(r/a). \quad (6.6)$$

При больших энергиях и рассеянии на больших углах, когда сталкивающиеся частицы сближаются на расстояния, меньшие радиусов электронных орбит, взаимодействие происходит в соответствии с законом Кулона, т. е.  $F(r/a) = 1$ .

Функцию экранирования следует выбирать таким образом, чтобы максимальная точность аппроксимации получалась в диапазоне энергии (т. е. для диапазона расстояний между частицами  $r$ ), который отвечает условию приближения частиц. Создатели универсальной теории распыления И. Линдхард, М. Шарф и Х. Шиотт (ЛШШ) [6.1; 6.2], как и О. Фирсов принимают распределение плотности электронов по радиусу, описанному статистическими моделями Томаса - Ферми. Функция экранирования соответственно является табулированной, и различия имеются только в выражении для  $a$ . По Фирсову

$$A = 0,8853 \cdot a_0 \cdot (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}, \quad (6.7)$$

а по ЛШШ:

$$a = 0,8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}, \quad (6.8)$$

где  $a_0 = 0,0529$  нм – радиус первой орбиты в атоме водорода по Бору. Функция экранирования, предложенная Ж. Мольером:

$$F(r/a) = \sum_1^3 C_i \exp(-b_i r / a), \quad (6.9)$$

где  $C_1 = 0,35$ ;  $C_2 = 0,55$ ;  $C_3 = 0,1$ ;  $b_1 = 0,3$ ;  $b_2 = 1,2$ ;  $b_3 = 6,0$ .

У. Уилсон, Л. Хагмарк и И. Бирсак в алгоритме программ ТРИМ (СРИМ) для моделирования *ионной имплантации (ионные пробеги* в образце) используют потенциал (6.9) Мольера, но с другими коэффициентами:  $C_1 = 0,069$ ;  $C_2 = 0,1669$ ;  $C_3 = 0,8262$ ;  $b_1 = 0,1318$ ;  $b_2 = 0,3079$ ;  $b_3 = 0,9168$ . Они используют параметр  $a$  по Фирсову (6.7).

Все функции экранирования с уменьшением  $r$  стремятся к 1. До  $r/a = 1$  потенциалы совпадают, и только при  $r > a$  наблюдается заметное отличие между ними.

Угол рассеивания  $\theta$  получают расчетом интеграла рассеяния для всех расстояний – от минимального расстояния сближения до бесконечности, по принятому потенциалу взаимодействия. При компьютерном моделировании, когда необходимо считать множество углов рассеяния каждой траектории при расчете десятков тысяч траекторий проникающих ионов, в программы ТРИМ введен упрощенный расчет углов рассеяния, в котором используются расчет расстояния максимального сближения частиц и незначительные поправки, табулированные на базе точных расчетов интеграла рассеяния.

При рассмотрении пробегов и потерь энергии проникающих частиц удобно ввести два безразмерных параметра – безразмерный пробег  $\rho$  и безразмерная энергия  $\varepsilon$ .

Эти безразмерные параметры связаны с реальными ионными пробегами  $R$  и энергией  $E$  уравнениями:

$$\rho = 4\pi N a^2 \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot R, \quad (6.10)$$

$$\varepsilon = \frac{a \cdot M_2}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 (M_1 + M_2)} \cdot E, \quad (6.11)$$

где  $M_1, M_2$  – массы;  $Z_1, Z_2$  – атомные номера, т. е. заряды ядер бомбардирующей частицы и атома мишени;  $N$  – число рассеивающих атомов,  $a$  – экранирующий размер атомного потенциала взаимодействия.

Пробеги по траекториям при внедрении ионов определяются из уравнения

$$R = \int_0^E \frac{dE}{(dE/d\xi)_\Sigma}. \quad (6.12)$$

Здесь потери энергии  $(dE/d\xi)_\Sigma$  равняются сумме электронных и ядер-

ных потерь, а пробег по траектории  $R$  определяется по формуле (6.10) по числовым значениям, приведенным в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Числовые значения для определения  $\varepsilon$ ,  $\rho$  и  $k$  из (6.10), (6.11) и (6.13) для разных бомбардирующих ионов

Мишень	Параметр	$^1\text{H}^1$	$^2\text{He}^4$	$^5\text{B}^{11}$	$^{10}\text{Ne}^{20}$	$^{15}\text{P}^{31}$	$^{18}\text{Ar}^{41}$	$^{31}\text{Ga}^{70}$	$^{33}\text{As}^{75}$	$^{47}\text{Ag}^{109}$
$^3\text{Li}^7$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	5,4068	1,802	0,370	0,108	0,0466	0,0294	0,0092	0,0080	0,0036
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,8426	1,497	1,127	0,678	0,4369	0,3303	0,1641	0,1498	0,0891
	$k$	0,5052	0,142	2,095	0,090	0,0887	0,0873	0,0920	0,0916	0,0969
$^6\text{C}^{12}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	2,4132	0,920	0,227	0,072	0,0329	0,0214	0,0071	0,0061	0,0028
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,2285	0,531	0,555	0,408	0,2968	0,2384	0,1313	0,1211	0,0757
	$k$	0,8799	0,210	0,126	0,111	0,1039	0,0994	0,1015	0,1018	0,1052
$^{13}\text{Al}^{27}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	0,0445	0,409	0,122	0,045	0,0228	0,0157	0,0057	0,0050	0,0024
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,0325	0,097	0,150	0,148	0,1318	0,1188	0,0802	0,0757	0,0528
	$k$	1,9961	0,433	0,208	0,162	0,1362	0,1222	0,1140	0,1132	0,1117
$^{14}\text{Si}^{28}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	0,8598	0,374	0,113	0,042	0,0213	0,0147	0,0054	0,0048	0,0023
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,0290	0,088	0,138	0,138	0,1244	0,1128	0,0772	0,0729	0,0512
	$k$	2,077	0,449	0,215	0,166	0,1398	0,1251	0,1163	0,1155	0,1138
$^{32}\text{Ge}^{73}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	0,3013	0,141	0,049	0,021	0,0118	0,0088	0,0037	0,0034	0,0018
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,0027	0,010	0,020	0,026	0,0294	0,0309	0,0285	0,0279	0,0237
	$k$	5,5036	1,115	0,473	0,325	0,2434	0,2001	0,1603	0,1562	0,1400
$^{41}\text{Nb}^{93}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	0,2187	0,104	0,037	0,016	0,0093	0,0071	0,0031	0,0028	0,0015
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,0014	0,005	0,011	0,016	0,0186	0,0202	0,0201	0,0199	0,0178
	$k$	7,0537	1,419	0,593	0,400	0,2935	0,2370	0,1832	0,1777	0,1551
$^{79}\text{Au}^{197}$	$\varepsilon/E$ , кэВ $^{-1}$	0,0930	0,045	0,017	0,008	0,0048	0,0038	0,0018	0,0017	0,0010
	$\rho/R$ , см $^2 \cdot$ мкг $^{-1}$	0,0002	0,001	0,002	0,003	0,0040	0,0047	0,0058	0,0059	0,0061
	$k$	15,129	3,003	1,216	0,792	0,5533	0,4279	0,3010	0,2878	0,2317

Зависимость потерь энергии проникающей частицы при соударениях с ядрами (ядерные потери), определенная численным интегрированием, представлена (в безразмерном виде) на рис. 6.1. Для сравнения показаны и электронные потери при  $k = 0,1$ . Электронные взаимодействия являются основным типом потерь при высоких энергиях проникающей частицы, в то



время как при малых начальных энергиях и в конце пробега потери энергии в результате соударений с ядрами становятся значительными. Эти виды потерь являются равными при энергиях имплантации для  $B^+$ , равной 17 кэВ и при 140 кэВ, если имплантируют  $P^+$  в Si.

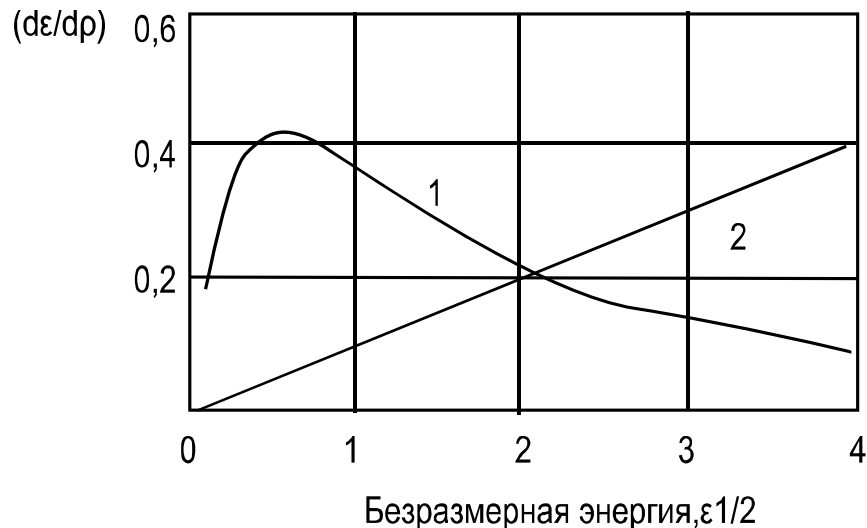


Рис. 6.1. Теоретические кривые безразмерных потерь энергии от корня квадратного из безразмерной энергии: 1 – ядерные потери; 2 – электронные потери при  $k = 0,1$

Электронные потери при низких энергиях рассчитываются в ЛШШ-теории:

$$(d\epsilon/d\rho)_{el} = k\epsilon^{1/2}, \quad (6.13)$$

где  $k$  – константа от порядка 0,1-1,5 (табл. 6.1), определяемая по формуле:

$$k = \frac{\zeta_e \cdot 0,0793 \cdot Z_1^{1/2} \cdot Z_2^{1/2} \cdot (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} \cdot M_1^{3/2} \cdot M_2^{1/2}}, \quad (6.14)$$

где  $\zeta_e$  – константа порядка  $Z^{1/6}$ .

Электронные потери при высоких энергиях рассчитывают по уравнению Бете - Блоха, полученному для проникновения электронов, но вместо  $Z^2$  подставляют  $Z_1 Z_2$ . В случае любой энергии проникающего иона используют интерполяционную формулу

$$\frac{1}{(dE/d\xi)} = \frac{1}{(dE/d\xi)_{ЛШШ}} - \frac{1}{(dE/d\xi)_{ВВ}}. \quad (6.15)$$

При больших значениях безразмерной энергии  $\epsilon$  ( $\epsilon > 29$ ) зависимость

ядерных потерь от энергии может аппроксимироваться как

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = \frac{1}{2\varepsilon} \ln 2\varepsilon. \quad (6.16)$$

При малых  $\varepsilon$  можно использовать аппроксимацию:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n = \frac{3,44 \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot \lg(\varepsilon + 2,72)}{1 + 6,36 \cdot \varepsilon^{1/2} + \varepsilon(6,9\varepsilon^{1/2} - 1,7)}. \quad (6.17)$$

Максимум ядерных потерь энергии находится при значениях безразмерной энергии  $\varepsilon \approx 0,36$ . Если использовать данных для  $\varepsilon/E$  из табл. 6.1 [6.12], можно увидеть, что в случае бомбардировки мишени из Li или C  $H^+$  ионами этот максимум соответствует энергиям 0,068 кэВ или 0,15 кэВ, а при бомбардировании Au ионами  $Ag^+$  максимум ядерных потерь расположен при 350 кэВ.

Из приведенных соотношений Линхард и его соавторы [6.1; 6.2] вычислили и представили в графическом виде безразмерные траекторные пробеги в зависимости от безразмерной энергии, которые даны на рис. 6.2 и 6.3.

Известно, что на практике представляет интерес (и измеряется) проецированный пробег  $R_p$ , который не совпадает с траекторным пробегом  $R$ . В случаях, в которых  $M_1 \geq M_2$ , сохраняет силу соотношение:

$$\frac{R}{R_p} = 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{M_2}{M_1}. \quad (6.18)$$

Поскольку процесс потери энергии является результатом серии независимых случайных соударений, при которых передается энергия в диапазоне между минимальным и максимальным ее значениями, то оцененные пробеги являются средними значениями. При этом существенной характеристикой является ширина распределения пробегов различных частиц  $\Delta R$  (т. е. разброс пробегов около среднего значения).

По теории ЛШШ рассчитан момент второго порядка относительной ширины распределения пробегов  $(\Delta R)^2/R^2$ . Зависимость этого соотношения (умноженного на  $\frac{(M_1 + M_2)}{4M_1 M_2}$ ) от  $\varepsilon$  и  $k$  показана на рис. 6.4. Моменты третьего и четвертого порядка распределения пробегов, которые характеризуют симметрию и «хвосты» (иногда их называют «крыльями») этого распределения, табулированы (или получаются вместе со средними значениями и

моментом второго порядка при численном моделировании процесса). Они являются важными характеристиками при использовании ионной имплантации для создания полупроводниковых переходов, потому что  $p-n$  переход находится далеко от максимума распределения имплантированных атомов.

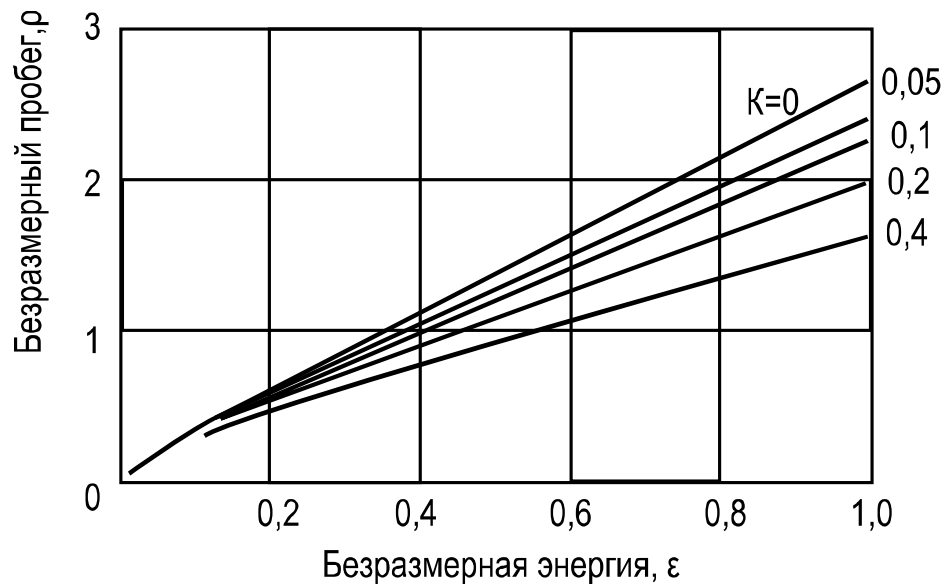


Рис. 6.2. Универсальные зависимости безразмерного траекторного пробега  $\rho$  от безразмерной начальной энергии  $\epsilon$  при  $\epsilon < 1$  и различных  $k$

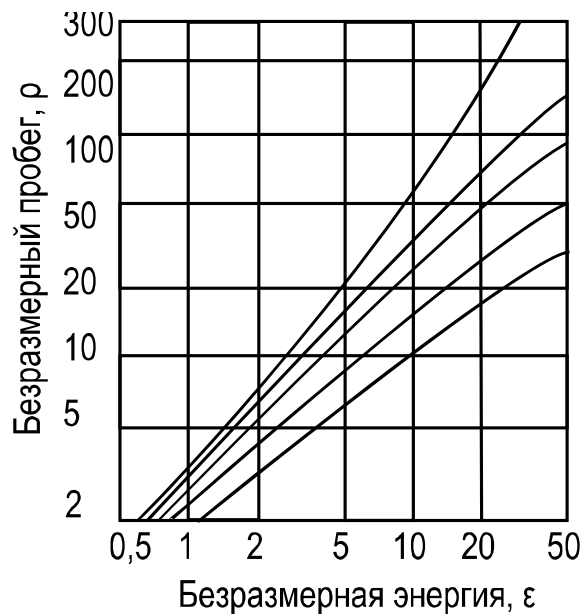


Рис. 6.3. Универсальные зависимости безразмерного траекторного пробега  $\rho$  от безразмерной начальной энергии  $\epsilon$  (при больших  $\epsilon$ ) и различных  $k$

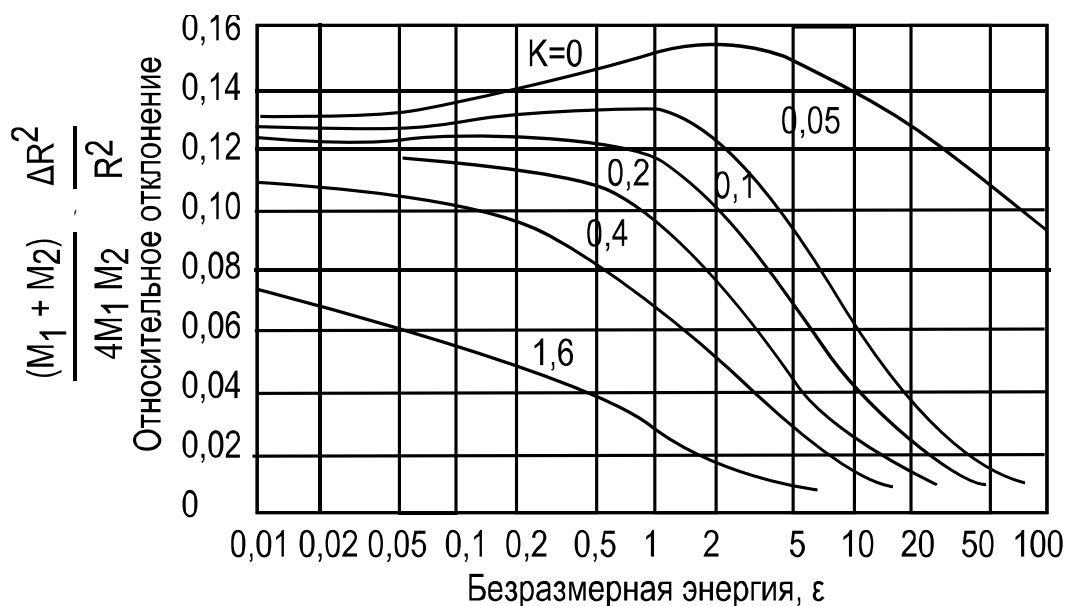


Рис. 6.4. Зависимость относительного отклонения  $\frac{(M_1 + M_2)}{4M_1 M_2} \cdot (\Delta R^2 / R^2)$  от  $\epsilon$  при различных  $k$

## 6.2. Каналирование, радиационные дефекты и их отжиг

Влияние порядка расположения атомов в монокристаллической решетке и соответственно анизотропные свойства проявляются в аномально глубоком внедрении ионов, если они двигаются по длине кристаллографических направлений с малым индексом (например,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в решетке углеродных или кремниевых кристаллов). В этих каналах практически не происходят ядерные потери (нет соударений с узлами решетки), а торможение падающей частицы является результатом электронных потерь, и пробег пропорционален скорости ионов. При этом теория ЛШШ дает завышенные значения и для электронных потерь, так как они получены при усреднении плотности атомных электронов, что больше подходит для аморфной среды. Здесь наблюдаются колебания экспериментальных значений  $\langle dE/dx \rangle_e$ , зависящих от  $Z_1$ , и длины пробега возрастают в 1,5-2 раза по сравнению с оцененными по аморфным значениям  $\langle dE/dx \rangle_e$ . Пробег каналированных ионов зависит также от направления падения бомбардирующих ионов (рис. 6.5), дозы облучения (из-за возникновения дефектов), температуры (тепловое устранение дефектов и поверхностных загрязнений в бомбардированном образце).

Если сравнить поперечную компоненту момента движения падающей частицы под углом к направлению каналирования с потенциальной энергией его взаимодействия с кристаллической решеткой, можно понять, будет ли падающий ион каналироваться или нет. Часть каналированных ионов является незначительной при прохождении через одно критическое

значение этого угла, который увеличивается с уменьшением энергии и ростом атомного номера имплантированных частиц и зависит от кристаллографического направления материала.

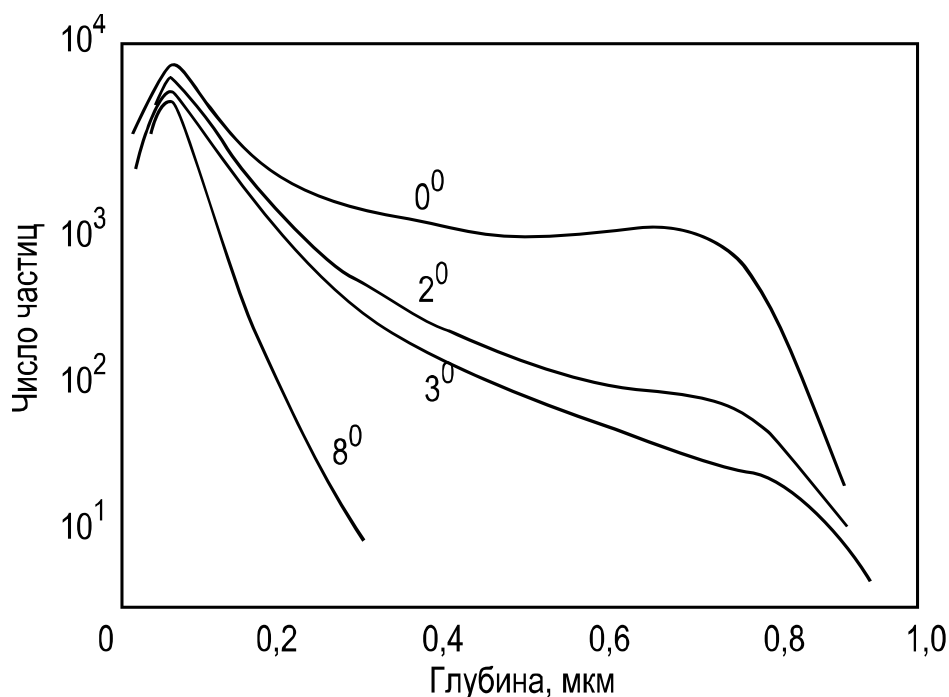


Рис. 6.5. Профили концентрации имплантированных P<sup>+</sup> в Si <110> при различных углах ионов (энергия 40 кэВ, доза 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>, комнатная температура)

Принято считать, что при углах 7-10° относительно кристаллографических направлений проникновение ионов «аморфное», а точные значения критического угла каналирования являются предметом выяснения во множестве исследований.

Точная воспроизводимость профилей каналированных ионов в различных образцах является практически трудно выполнимой задачей. Поэтому в большинстве применений целевых изменений свойств монокристаллов, например в производстве полупроводниковых структур и интегральных схем, этот эффект устраняется имплантацией монокристалла под углом к поверхности, превышающим критический угол каналирования. Другой способ – имплантирование производится через аморфный диэлектрический слой, например SiO<sub>2</sub>, покрывающий поверхность монокристаллической пластины.

Радиационные дефекты являются результатом передачи решеточным атомам энергии, больше связывающей их с соседними атомами. При более высоких дозах кроме простых дефектов в виде вакансий и внедренных атомов между решеточными узлами появляются и сложные дефекты – линейные и равнинные (из-за агломерации простых дефектов или под действием созданных механических напряжений) и локальные аморфные зоны,

которые при достаточном нарастании дозы имплантированных частиц превращаются в аморфные слои. Скорость наступления этих изменений зависит от температуры образца во время имплантации, замедляясь с повышением этой температуры. Предотвращение набора точечных дефектов, например в кремнии и при нормально достижимой плотности ионного тока, становится возможным при температуре пластины во время имплантации более 300 °С. При остановке частиц, т. е. в последней части пробега создается значительное число свободных узлов (вакансий), один из которых может быть замещен имплантированным атомом.

Уже при первых опытах улучшения свойств или получения полупроводниковых приборов с ионной имплантацией применялась термическая обработка (*отжиг* возникающих во время внедрения дефектов). Восстановление порядка расположения атомов в монокристаллической структуре – это одна сторона процесса отжига. Для электрических свойств имплантированной структуры важное значение имеет и положение имплантированных примесей. Последние являются электрически активными только в том случае, если занимают места в узлах решетки или точно определенные позиции между этими узлами.

Поведение имплантированных атомов при отжиге зависит от характеристик кристаллической решетки и от ее свойств. Например, в кремнии атомы элементов V группы периодической системы остаются на местах между узлами в одном широком диапазоне температур отжига даже при концентрации примесей более высоких, чем границы растворимости. При отжиге при температурах 900 – 1000 °С и высоких концентрациях примесей последние успевают диффундировать вне пластины и внутри нее.

Поведение элементов III группы, имплантированных в кремний, значительно сложнее и разное для различных элементов. Оно зависит и от температуры образцов во время имплантации. Для этих элементов число остающихся после отжига между узлами кристаллической решетки имплантированных ионов большое и зависит от всех других примесных атомов в монокристалле.

Типичный пример – поведение примеси бора, имплантированного в кремний после отжига (рис. 6.6). На соответствующих кривых показано процентное содержание атомов бора, замещающих кремниевые атомы в узлах кристаллической решетки. Видно, что характер изменения электрической активности атомов не зависит от дозы. При температурах, типичных для отжига имплантированного фосфором кремния, активность имплантированного бора уменьшается. При более высоких температурах (около 900 °С) отжиг бора является оптимальным. Но это не так для остальных элементов III группы, имплантированных в кремний. Больше информации относительно режимов отжига приведено в [6.4–6.6].

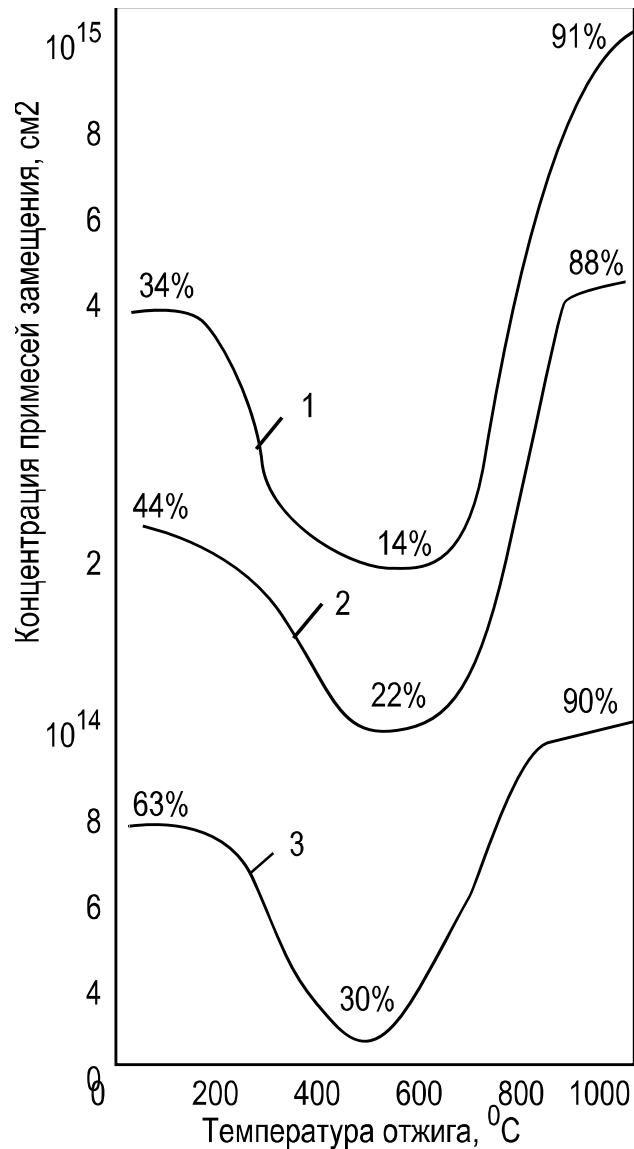


Рис. 6.6. Процентное содержание бора в узлах решетки: 1 – доза  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $4,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ; имплантация при 50 кэВ, комнатная температура

### 6.3. Оценка поверхностного сопротивления имплантированных слоев

Наиболее часто в качестве тестовой структуры при ионной имплантации используют резисторы, полученные через внедрение ионов сквозь маски из фоторезиста или электронного резиста, а также из некоторых металлических или диэлектрических слоев. Резисторы, полученные ионной имплантацией, используются непосредственно в интегральных схемах, резистивных мостах или в качестве дискретного элемента. Это обуславливает необходимость определения поверхностного сопротивления – в процессе конструирования и при верификации результатов имплантации.

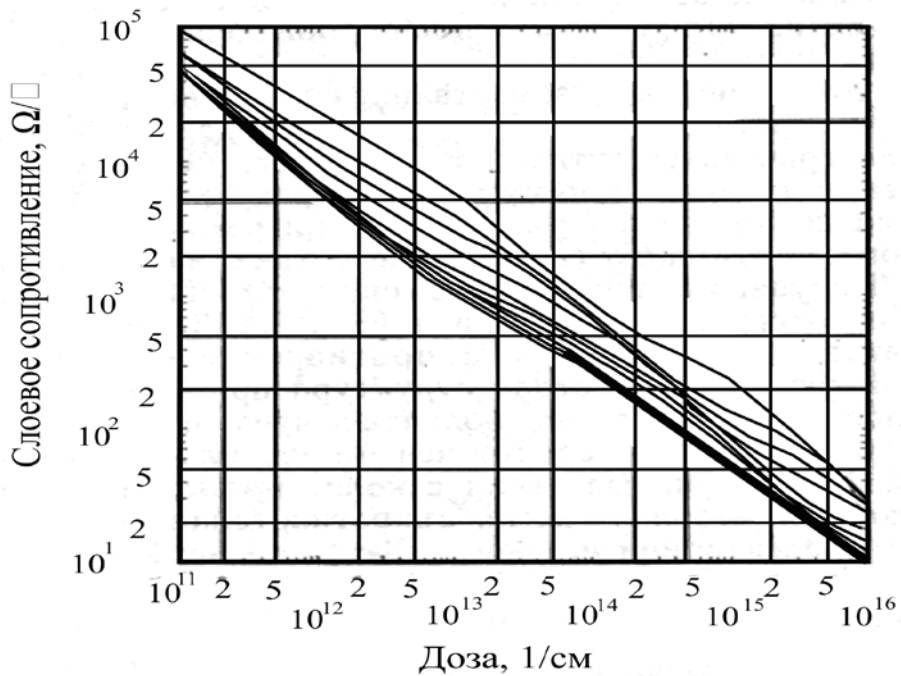
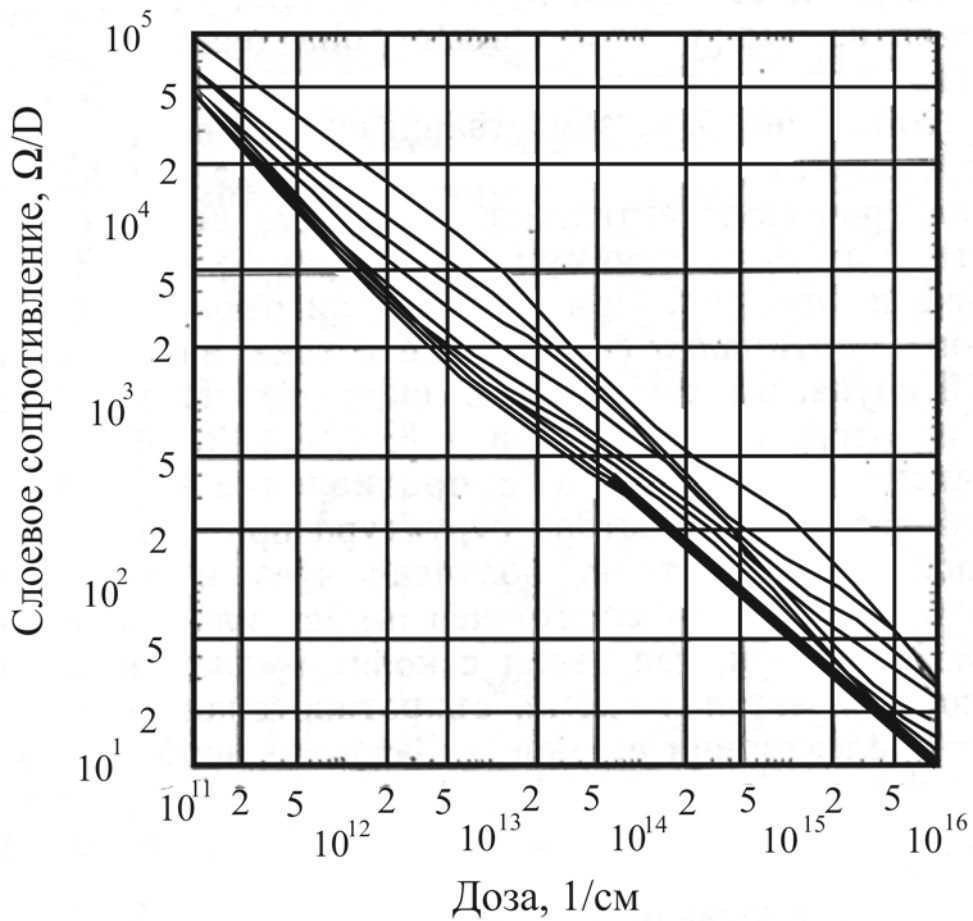


Рис. 6.7. Поверхностное сопротивление Si, с имплантированными примесями  $n$ -типа. Кривые сверху вниз рассчитаны при условии нормального распределения, для стандартного отклонения  $\Delta R_n$ , мкм:  
 $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $12,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $25 \cdot 10^{-3}$ ;  $75 \cdot 10^{-3}$ ; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175



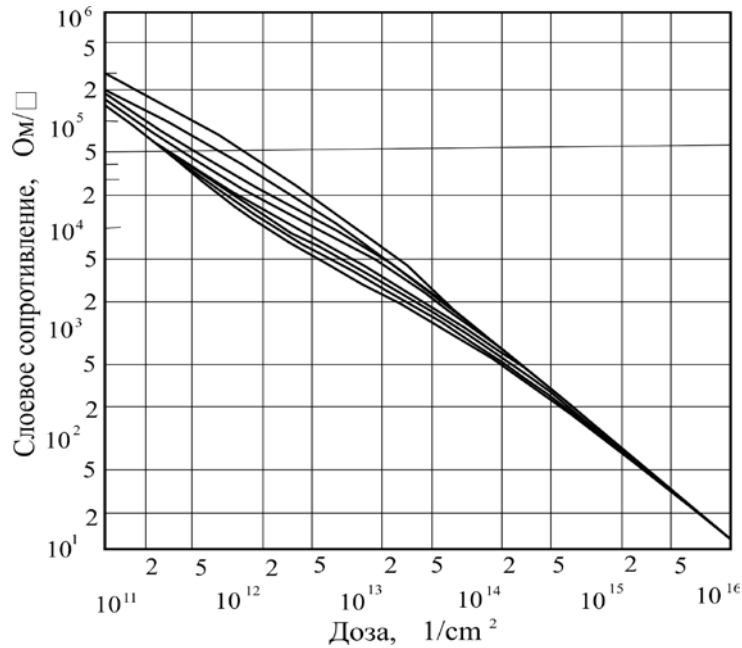


Рис. 6.8. Слоевое сопротивление Si, имплантированным с *p*-типом примесей.

Кривые сверху вниз рассчитаны при допущении нормального распределения, для стандартного отклонения  $\Delta R_p$ , мкм:  
 $2,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $12,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $25 \cdot 10^{-3}$ ;  $75 \cdot 10^{-3}$ ; 0,1; 0,125; 0,15; 0,175

Поверхностное сопротивление  $R_s$  имплантированных слоев вычисляют из выражения:

$$\frac{1}{R_s} = \int_0^{\infty} N(x) \cdot \mu [N(x)] e \cdot dx, \quad (6.19)$$

где

$$N(x) = \frac{2D}{\sqrt{2\pi} \cdot (\Delta R_p)_{cp}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x - \overline{R_p}}{\sqrt{2} \cdot (\Delta R_p)_{cp}} \right)^2 \right], \quad (6.20)$$

а  $\overline{R_p}$  и  $(\Delta R_p)_{cp}$  – проектированный пробег и стандартное отклонение;  $D$  – доза имплантированных частиц (ионов на единице поверхности);  $N(x)$  – профиль распределения ионов по глубине;  $\mu$  – подвижность носителей.

В [6.7] приведены кривые, полученные числовым интегрированием выражения (6.20), которые используются для оценки поверхностного сопротивления (рис. 6.7 и 6.8). Основным предположением здесь является 100 % активации имплантированных примесей. В [6.8] была отмечена максимальная растворимость атомов в кремниевом монокристалле, что имеет важное значение при легировании с высокими концентрациями. Показан также диапазон изменения поверхностного сопротивления из-за пониженной подвижности токовых носителей в высоколегированных имплантиро-

ванных слоях. На рис. 6.9 пунктирной линией показаны рассчитанные в [6.7] зависимости, а сплошными линиями – изменения поверхностного сопротивления [6.8], максимальной растворимости и пониженной подвижности при высоких дозах имплантации бора в кремний.

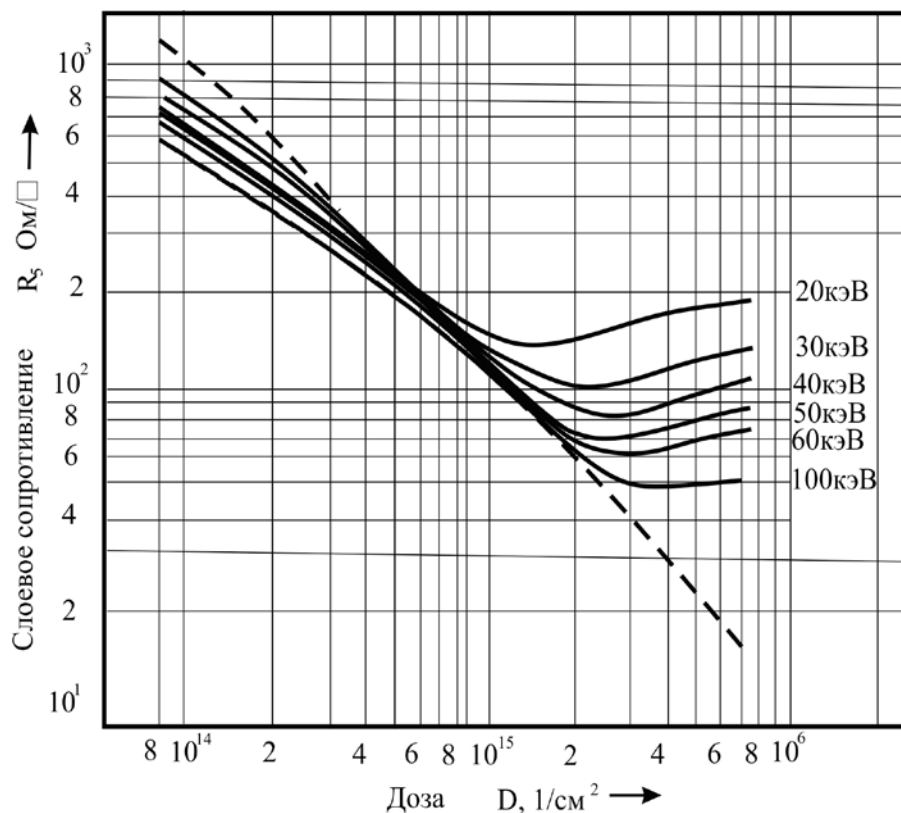


Рис. 6.9. Поверхностное сопротивление слоя Si, с имплантированным бором

Кривые рассчитаны с учетом экспериментальных значений подвижности носителей тока, измеренной в имплантированных слоях, как и максимально возможной активации при больших дозах внедренного бора.

#### 6.4. Оборудование для ионной имплантации

Существуют различные типы ионных ускорителей. Они работают в диапазоне энергии от 10 кэВ до нескольких мегаэлектронвольт, но обычно энергия имплантированных ионов находится в интервале 20-300 кэВ, а ионный ток – от нескольких микроампер до многих миллиампер. Причины для ограничения энергии до нескольких сотен кэВ – цена оборудования и тип ионов. Только протоны и ионы гелия с энергией до 2 МэВ, предназначенные преимущественно для анализа получают в распространенных ускорителях типа Ван де Граафа.

Принцип работы всех установок ионной имплантации одинаковый (рис. 6.10). В ионном источнике ионизируют газообразные, жидкие или

твердые исходные вещества. Эмитированные ионы ускоряются в электрическом поле. Полученные ионные пучки разделяются по массам, причем выгодно в случае высоковольтных ускорителей после сепарации иметь последующее ускорение. Сепарированный ионный пучок направляется к образцу, в который имплантируются ионы. Однородность распределения заряда по поверхности образцов достигается их сканированием. Доза имплантации определяется интегратором тока. Образец может нагреваться.

Важное значение имеют средства, которые сокращают время манипулирования большим количеством образцов и обеспечивают однородность распределения имплантированных ионов. Современные производители интегральных схем обрабатывают около 50 000 пластин в месяц (с диаметром 150-300 мм), причем каждая пластина требует 7-35 имплантаций. Таким образом, современные устройства имплантации должны достигать производительности 200-270 пластин в час. Для этого желательно, чтобы и ток ионного пучка был большим.

Принципиальная схема высокотокковой установки имплантации показана на рис. 6.11.

Установки имплантации с большим током (до 25 мА) работают обычно с ускоряющим напряжением до 200 кэВ и в них располагаются несколько пластин (13 или 17) на вращающемся диске. Среднетокковые установки имплантации (с ионным током до 5 мА) имеют более высокие максимальные энергии (до 600 кэВ) с приемником обычно для одной пластины и с возможностью наклона пластин до  $60^\circ$  (с точностью до  $1^\circ$ ).

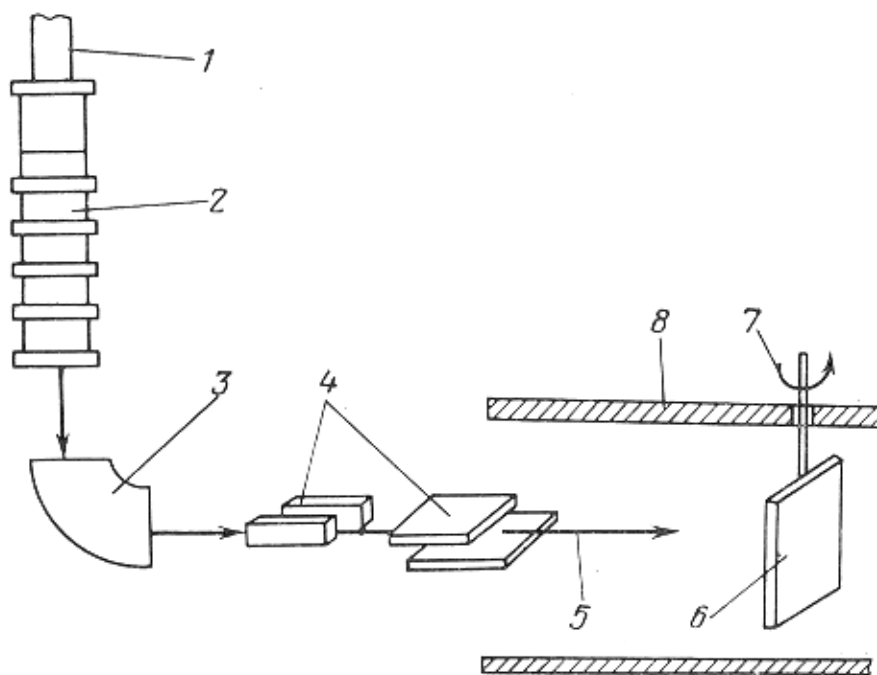


Рис. 6.10. Ионный ускоритель: 1 – вход для ионизируемого вещества; 2 – источник ионов; 3 – магнит для сепарации по Z/M; 4 – отклоняющая система; 5 – ионный пучок;

6 – образец; 7 – движение приемной кассеты; 8 – приемная камера

Самые большие дозы (допустимые с экономической точки зрения) — это дозы около  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Важным преимуществом является увеличение производительности установок имплантации при энергии ниже 10 кэВ.

Схема ионного источника из показанной на рис. 6.11 установки имплантации с высоким током показана на рис. 6.12.

Требование равномерности (с точностью до 1-1,5 % для пластины с радиусом 300 мм) выдвигается одновременно с требованием чистоты (загрязнения генерируются распылением электродов и самой пластины, а также бомбардированием правильными частицами, но с ошибочной энергией).

Функциональная схема установки ионной имплантации (для среднего тока ионов) [6.9] показана на рис. 6.13. Ионный пучок 47 генерируется источником ионов, работа которого основана на экстракции ионов из плазмы газового разряда между горячим катодом 1 и анодом 2. Эмитированные катодом 1 электроны колеблются в магнитном поле, создаваемом соленоидом 3 под действием электрического поля между двумя плоскими электродами 4 и цилиндрическим анодом 2, причем магнитное поле задерживает генерированные ионы в приосевой части источника ионов. Газ или пары ионизируемого вещества 5 поступают из камеры 6 с нагревателем 7 по трубопроводу 8 или из баллона 9 с вентилем 10 и задвижками 11. Конструкция источника ионов такая, что концентрация плазмы максимальна возле экстрагирующего отверстия в одном из плоских электродов 4 ионного источника. Этот электрод находится под высоким положительным потенциалом, создаваемом источником ускоряющего напряжения ионов 26. Ионы, эмитированные из плазменной границы в экстрагирующем отверстии электрода 4, извлекаются электрическим полем между этим электродом и заземленным электродом 12. Электрод 13 служит для остановки тока вторичных электронов, которые двигаются в обратном направлении ионов. Электростатическая линза 14 формирует пучок с определенным углом расходимости, что необходимо для оптимизации рабочего режима источника и реализации максимальной плотности ионного тока установки имплантации. Полученные ионы разделяются по массам магнитным полем электромагнита 15. Ионы проходят через область магнитного поля и разделяются в зависимости от отношения заряда  $Z_1$  к массе  $M_1$ . В отверстие диафрагмы попадают ионы с определенным отношением  $Z_1/M_1$ . После этого они попадают в зону двух взаимноперпендикулярных отклоняющих электрических полей сканирующих систем 16 и 17. Для обеспечения дополнительного ускорения ионного пучка используют систему, состоящую из секционированных электродов 18 и высоковольтного источника питания 27. Таким образом, ионы, ускоренные суммарной энергией двух высоковольтных источников 26 и 27, бомбардируют образец 19, рас-

положенный на подвижном держателе 21, который предназначен для крепления образцов и для их равномерного механического движения с помощью электропривода 22.

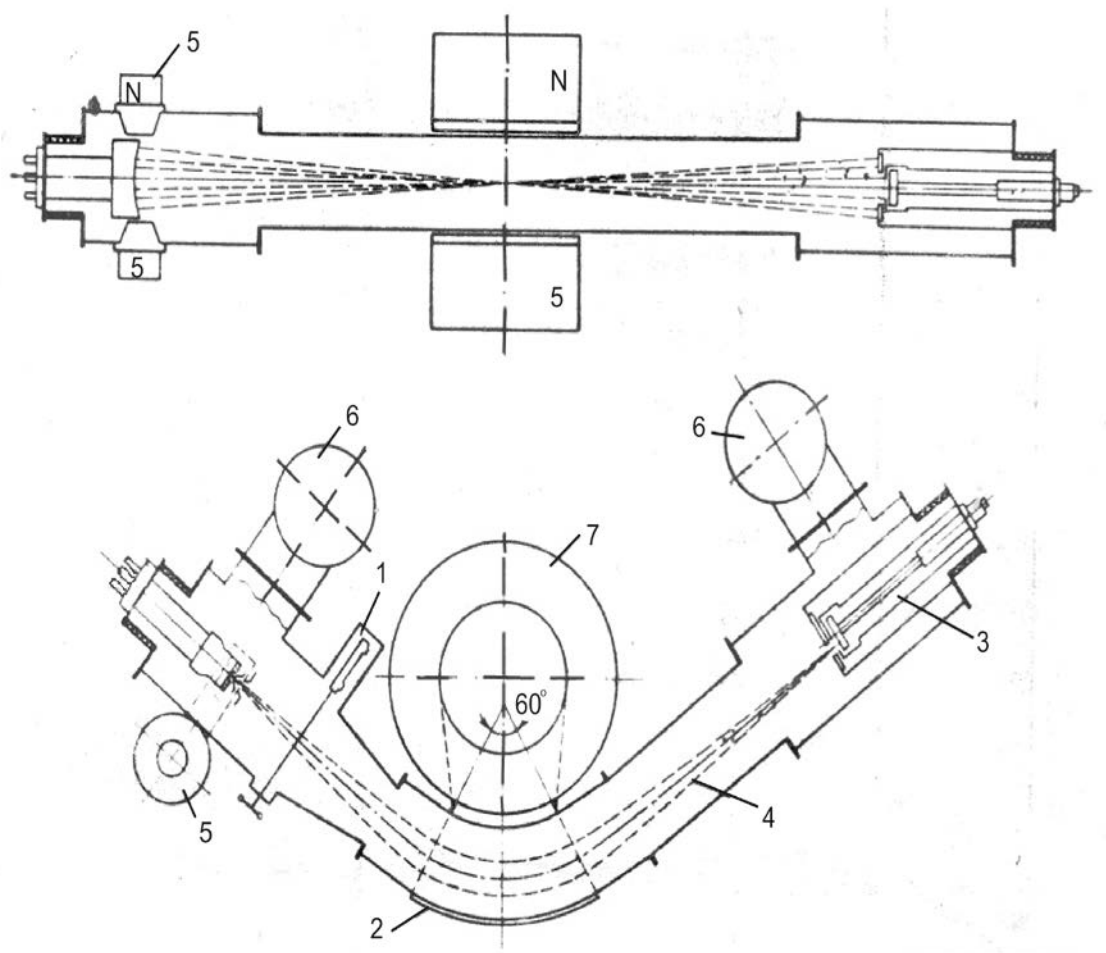


Рис. 6.11. Принципиальная схема ионно-лучевой установки ИЛУс лентоподобным ионным пучком: 1 – заслон между источником ионов и массесепаратором; 2 – магнитный анализатор; 3 – приемник ионов; 4 – ионный пучок; 5 – электромагнит источника; 6 – диффузионные насосы; 7 – соленоид массесепаратора

Цилиндр Фарадея 23 с магнитным возвратом вторичных электронов присоединен через интегратор тока 24 с измерительным прибором 25. Электрод 20 и источник питания 41 служат для поджата вторичной электронной эмиссии. Источник ускоряющего напряжения 26 и источник дополнительного ускорения 27 представляют собой стабилизированные высоковольтные выпрямители мощностью 1-2 кВт. Распределитель напряжения 29 распределяет потенциалы на электродах 18 системы для дополнительного ускорения. Важная часть установки – высоковольтные вакуумплотные изоляторы 28. В схеме следует различать землю 30, условную землю 31 и 32 (они вместе с соответствующими узлами, отделенными штриховой линией, находятся под высоким потенциалом по

отношению к земле 30). Поэтому приходится использовать гальванически изолированные цепи 44 для передачи и приема измерительных и управляющих сигналов из соответствующих датчиков и для питания.

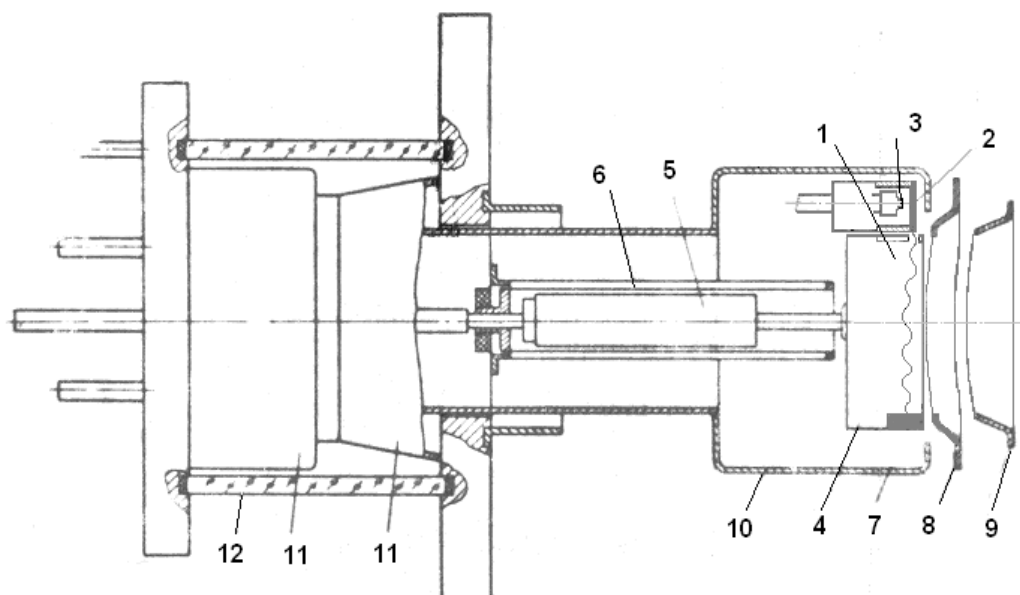


Рис. 6.12. Ионный источник: 1 – дуговой разряд; 2 – катод; 3 – нагреватель; 4 – газоразрядная камера; 5 – тигель; 6 – печь; 7 – фокусирующий электрод; 8 – промежуточный электрод; 9 – ускоряющий электрод; 10 – кожух; 11 – охраняющий цилиндр; 12 – изолятор

Высоковольтный источник 33 предназначен для остановки вторичных электронов электродом 13. Источник электропитания 34 – стабилизированный источник постоянного тока для питания электромагнита, к которому выдвигаются следующие требования: управление программным образом большими токами (до нескольких сотен ампер), наличие токовой защиты параллельно работающих транзисторов в выходном блоке, защиты управляющими цепями источника от перенапряжений, возникающих при резком уменьшении тока электромагнита и при разрядах в вакууме. Аналогичные требования и к источникам питания меньшей мощности для соленоида ионного источника. Электропитание 36 на вентиле 10 находится под высоким потенциалом и содержит низковольтную исполнительную часть 36'. Таким образом числами, отмеченными «прим», обозначены и другие низковольтные части установки, изолированные оптронными, электромагнитными или другими цепями от соответствующих частей с высоким потенциалом.

Источники электропитания 37, 38, 39, 40, 42 и 43 предназначены для нагрева испаряемого и ионизируемого вещества, катода, для дугового разряда через балластное сопротивление 45, электростатического отклонения

(сканирования) ионного пучка, электропривода держателя, электростатической линзы. Контроль и управление установкой ионной имплантации осуществляется микропроцессорной управляющей системой 46. Она принимает и посылает множество данных и поэтому должна быть высокопроизводительной и быстродействующей.

Автоматизация установки имплантации необходима для управления процессом и для повышения производительности этого дорогостоящего аппарата. Почти во всех установках имплантации кассеты с образцами вводятся в приемную камеру автоматически. Пуск установки имплантации (газовый разряд, экстракция и ускорение пучка, достижение необходимой плотности тока в приемнике) реализуется также при минимальном участии оператора. Трудность состоит в одновременном управлении несколькими параметрами, а различные типы ионных источников нуждаются в разных алгоритмах управления ими.

Управляющая система контролирует также работу вакуумной системы, транспортные и заряжающие операции, при необходимости выполняет программы для выхода из аварийных ситуаций. Кроме того она обеспечивает защиту от неквалифицированных действий оператора.

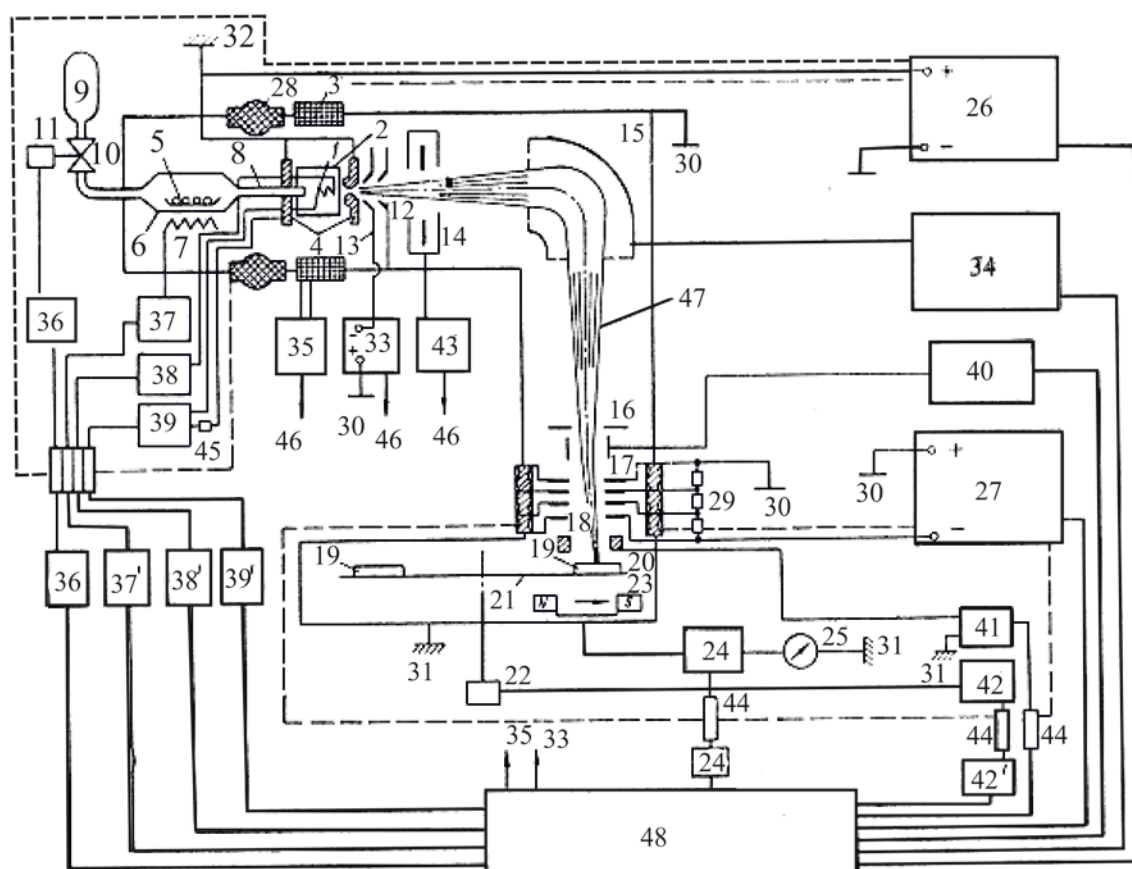


Рис. 6.13. Функциональная схема установки ионной имплантации

## 6.5. Применение ионной имплантации

Использование внедрения ионов в полупроводниках – первая технология, с использованием которой получен полупроводниковый прибор в 50-х годах прошлого века [6.3]. После легирования монокристаллов с примесями были получены результаты и установлена возможность модифицировать этим способом металлы и диэлектрики. Большой практический интерес мотивировал множество экспериментальных и теоретических работ по разработке и внедрению технологии и оборудования ионной имплантации.

Прежде всего следует отметить универсальность метода. При использовании пучков ускоренных ионов могут вводиться атомы любого элемента в любом кристаллическом или аморфном материале. Важным преимуществом является низкая рабочая температура. Когда необходимо устранение дефектов, генерированных бомбардирующими ионами, после облучения выполняют термическую обработку при более низкой температуре по сравнению с необходимой для диффузии примесных элементов. Для кремния это 600-700 °С (хотя в ряде случаев оптимальной отжиг получается при более высоких температурах – до 1100 °С). Эта обработка сохраняет исходные характеристики структуры вне имплантированных областей. Локальное воздействие в маленьких областях – важная позитивная особенность технологии. Ионная имплантация наряду с современными методами микролитографии и травления микро- и наноструктур является существенным фактором технического прогресса микро- и наноэлектроники, фотоники, сенсорики и микроэлектромеханики. Имплантацию ионов выполняют в чистых условиях, при управлении энергией бомбардирующих ионов (т. е. глубиной их внедрения), их движением и числом. Сокращается время операции для ввода примесей, улучшаются однородность распределения в различных частях обрабатываемой пластины и воспроизводимость параметров электронных приборов на ней. Уменьшаются требования к чистоте легирующих материалов из-за их сепарирования по массам в ускорителе.

Методы создания масок для ионной имплантации просты и разнообразны. Это создание и микроструктурирование оксидных, нитридных, металлических или полимерных (резистивных) слоев. Малая глубина и неанізотропність вводимых примесных атомов позволяет легировать тонкие приповерхностные слои с высоким уровнем концентрации примесей, например для МОП транзисторов с самосовмещающимся затвором, для микроволновых транзисторов, лавинных диодов и пр. Профиль имплантированных частиц управляется путем ступенчатого управления ускоряющим напряжением.

Модификация химических, механических и оптических свойств ионной имплантацией имеет большой потенциал для использования как в на-



стоящее время, так и в перспективе. Пассивация поверхностей, увеличение поверхностной твердости металлов, получение световодов в кварце и в арсениде галлия, модификация сверхпроводимости – это неполный перечень использования ионной имплантации кроме легирования полупроводников.

Внедрение определенного количества примесей в кристаллическую решетку полупроводникового монокристалла ведет к созданию областей (после термического отжига образца) с различными электрическими свойствами. Ионная имплантация обеспечивает получение интегральных высокоомных точных резисторов, использующих высокоомные имплантированные слои с сопротивлением 10-20  $k\Omega/\square$ . Они характеризуются низким температурным коэффициентом изменения сопротивления и занимают малую часть поверхности пластины. Для сравнения – диффузионные резисторы имеют сопротивление до 1  $k\Omega/\square$ , а полученные имплантацией, если нет высоких требований относительно точности – до 500  $k\Omega/\square$ . Часто имплантация выполняется сквозь тонкий слой оксида. Температура отжига зависит от остальных элементов структуры на пластине, но процесс будет оптимальным, если сопротивление в имплантированном слое при отжиге изменяется незначительно.

Важно поддерживать одинаковые температуры и в процессе имплантации. Особенно важное значение это имеет при имплантации с большими плотностями тока пучка. При имплантации маленьких доз заряды в оксиде и колебания концентрации примесей в исходных пластинах влияют на точность резисторов. Для улучшения линейности вольтамперной характеристики точных резисторов (1 %) для АЦП приходится дополнительно выполнять бомбардирование аргоном и проводить отжиг при температуре до 500 °С. При этом возникают дефекты и снижается подвижность носителей.

Ионная имплантация широко используется в производстве МОП интегральных схем. Одна из причин этого – более низкие дозы имплантации. В биполярных приборах необходимы высокие дозы имплантации, а это требует более дорогостоящих ускорителей, с более высокими ионными токами. Перспективность процесса определяется прежде всего технологией, получившей название *самосовмещенный затвор*. Она состоит в использовании в качестве имплантационной маски металлизации затвора. Это обеспечивает создание приборов с максимальным быстродействием из-за уменьшенного перекрытия *истока* и *стока* затворным электродом. Когда маска изготовлена из алюминия, фотолитография которого является хорошо освоенной, отжиг следует проводить при температуре 500-550 °С. В последних генерациях МОП транзисторов затвор изготавливают из поликремния или молибдена.

Более высокая температура отжига в этом случае понижает значение поверхностного сопротивления и уменьшает шумы, пропорциональные  $1/f$ . В электроде затвора при ионной имплантации нет боковой диффузии примесей, которая типична для диффузионных истока и стока, что позволяет

уменьшить до минимума паразитные емкости. Тонкий оксид под затвором не подвергается высокотемпературной обработке. Иногда для получения низких сопротивлений истока и стока они изготавливаются по диффузионной технологии, а только в канале со стороны стока (или с двух сторон затвора) создается ионно-имплантированный канал как одна из последних операций.

В усовершенствованной технологии имплантация выполняется через тонкий затворный оксидный слой (с толщиной до 100 нм). Таким способом пассивация полупроводника осуществляется еще до ввода примесей.

Уменьшение порогового напряжения МОП интегральных приборов, вероятно, является наиболее широким применением ионной имплантации. В пластинах из кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и  $p$ -канальными транзисторами в области канала имплантируется бор. Имплантированные частицы образуют квазиповерхностный заряд, который компенсирует заряды в затворном оксиде и понижает пороговое напряжение.

Решающее преимущество имплантации в этом случае – возможность точно дозировать внедренные примеси и таким образом получать определенное значение порогового напряжения. Возможно и повышение порогового напряжения. Тогда в канале имплантируются: бор в  $n$ -канальных и фосфор в  $p$ -канальных транзисторах.

Ионной имплантацией получают транзисторы, работающие в режиме объединения токовых носителей. Для этой цели в канале имплантируют большую дозу ионов, таким образом, что при отсутствии напряжения на затворе канал является проводящим. Такие транзисторы используются в качестве силовых в инверторах и имеют более короткое время переключения с более малыми потерями и обеспечивают повышенную плотность элементов. Эти транзисторы, вместе с транзисторами, работающими в режиме обогащения носителями тока, находящимися на одной пластине, позволяют реализовать быстродействующие схемы.

В комплементарных МОП схемах (с дополняющими типами проводимости) ионную имплантацию с бором используют для получения областей с  $p$ -типом проводимости. В этом случае для создания «карманов» в результате точного дозирования имплантация служит только для предварительного ввода примесей (так называемой загонки).

Имплантация находит разнообразное использование и при создании приборов с зарядовыми связями. Это является развитием применения имплантации в МОП технологии. Например, на концах электродов выполняют имплантационные потенциальные барьеры и таким образом получают смещение заряда (двухфазное).

Известны примеры использования имплантации фосфора в производстве неглубоких  $n^+$  слоев в солнечных батареях. Неглубокий слой и управляемые параметры концентрации примесей позволяют достигать максимального КПД производимых с использованием ионной имплантации

солнечных элементов.

Ионной имплантацией создаются варакторные диоды, используемые в СВЧ смесителях и параметрических усилителях. Для них нужны резкие и повторяемые переходы. Имплантация фосфора используется также для загонки ускорителями 400 кэВ (в связи с точным дозированием, при отсутствии более высоковольтной установки имплантации, в которой фосфор может достичь заданной глубины в пластине непосредственно в процессе имплантации).

Если имплантируют легирующие примеси под барьеры Шотки или используют неглубокий  $p-n$  переход, получают диоды с максимальным изменением емкости при изменении приложенного напряжения и низкими шумами. Лавинные диоды, произведенные с использованием ионной имплантации, имеют преимущества на частотах более 10 ГГц. При производстве диодных матриц на базе кремния ионная имплантация повышает количество годных матриц из-за более простой технологии и более высокой равномерности распределения примесей. Например, при имплантировании мишени в передающих телевизионных трубках (видиконы, содержащие  $10^6$  диодов) уменьшается число дефектных диодов, а также белых пятен в генерированном изображении.

Для изоляции ИС через создание областей с обратным типом проводимости можно использовать глубоко имплантированные слои, но требуется оборудование, ускоряющее напряжение порядка 1 МэВ.

Для биполярных приборов особое значение имеет тот факт, что очередность создания базы и эмиттера посредством ионной имплантации не имеет значения. Эффект выталкивания перехода базы состоит в том, что коллектор во время диффузии примесей эмиттера создает трудности для создания биполярных приборов с узкой базой и высоким коэффициентом усиления. Комбинация из диффузионного эмиттера и имплантированной базы или если оба слоя выполнены с использованием ионной имплантации – это основные альтернативы для создания супер- $\beta$ -транзисторов.

Применение ионной имплантации с вариациями энергии ионов позволяет управлять граничной частотой. Настройка напряжения пробоя также является возможной. Уменьшается разброс параметров приборов. Получение контактов к неглубоким имплантированным слоям – трудность, которую преодолевают использованием предохранительных диффузионных колец или многослойных металлических электродов (с контактными слоями из тугоплавкого металла).

В отличие от диффузионных технологий, которые являются в значительной мере эмпирическими, имплантационная технология является более подходящей для автоматизированного цифрового конструирования новых поколений интегральных схем. Потенциал для улучшения ВЧ транзисторов – это использование имплантации для изготовления коллекторов или применение радиационно-ускоренной диффузии для этой цели.

Ионная имплантация имеет большие возможности при создании детекторов ядерного излучения из-за равномерных неглубоких  $p-n$  переходов или обогащенных слоев, получаемых с использованием низкотемпературных процессов.

При производстве люминесцентных диодов Гана, диодов, инфракрасных детекторов, оптоэлектронных элементов, СВЧ транзисторов на GaAs и других полупроводниках из элементов III и V групп ионная имплантация имеет большие перспективы. Уже выделились три важные направления использования имплантации в области люминесцентных и лазерных диодов. Это получение  $p-n$  переходов, фиксирование области рекомбинации с полуизолирующей областью (в гетеролазерах) и повышение выхода люминесцентного излучения.

Полевые транзисторы на GaAs, часто с затвором Шотки, используют имплантацию не только для истока, стока или канала, но и для создания изолирующих областей с помощью протонной бомбардировки. Исток и сток для этих приборов требуют высоких доз имплантированного элемента – порядка  $10^{19}$  см<sup>-2</sup> (например, селен и телур и дополнительно галлий) и поэтому имплантирование в области канала наиболее привлекает внимание технологов.

При имплантации ионов в металлах могут получаться поверхностные покрытия из известных сплавов, особенно если концентрация необходимых компонентов является невысокой. При этом качественные характеристики основного металла не изменяются. Максимальные получаемые концентрации обратно пропорциональны наблюдаемой скорости распыления. Поверхностные механические, электрохимические и химические свойства зависят от элементного состава металлических поверхностей.

При окислении или нитрировании поверхности из-за низкого коэффициента распыления достигают высоких доз имплантации. Интенсивно исследуется влияние различных ионов, имплантированных в поверхность для улучшения коррозионной устойчивости. Твердость, устойчивость на износ и другие нагрузки также зависят от химического состава и микроструктуры поверхностных слоев.

С одной стороны, ионная имплантация позволяет получать новый состав поверхностных слоев, которые после этого можно реализовать и другими методами.

С другой стороны, изучение неравновесных фаз, доступных только этим методам, ускоренная диффузия примесей и дефектов в условиях облучения или после него – это часть новых научных направлений.

Создание атомных комплексов с новыми свойствами, в том числе сверхпроводимостью, модификацией сплавов из никеля и железа, локальным модифицированием магнитных свойств, получение наноматериалов представляют собой перспективные направления использования рассмотренных технологий.

## Список литературы

- 6.1. Linhard J., Scharff M., Schiott H. E. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 27, 15, 1953.
- 6.2. Linhard J., Scharff M., Schiott H. E. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 33, 14, 1963.
- 6.3. Shockley W. US Patent №2787564, 1957.
- 6.4. Мейер Дж., Эриксон Л., Дейвис Дж. Ионное легирование полупроводников. – М., Мир, 1973.
- 6.5. Намба С. Технология ионного легирования. – М., Советское радио, 1974.
- 6.6. Риссел Х., Пуге И. Ионная имплантация. – М., Наука, 1983.
- 6.7. Smith B. J., Stephen J. Radiation effects, v. 14, 1972, pp. 181–184.
- 6.8. Spangenberg B., Mladenov G., Orlinov V. Thin Solid Films, 71, 1980.
- 6.9. Спивак В., Терещенко Т., Шелягин В., Младенов Г. Системы управления лучевых технологических установок – К., Техника, 1988.
- 6.10. Sigmund P. Phys. Rev., v. 184, № 2, 1969, p. 383.
- 6.11. Mladenov G., Yakimov T. Physica Status Solidi (a). – № 1. –1977.
- 6.12. Орлинов В., Младенов Г. Электронни и йонни методи и устройства за обработка и анализ на веществото. – София, Техника, 1982.
- 6.13. Mladenov G., Vutova K. Izvestia SPGETU, «Solid St. Physics» № 1, 2002, Publ. SPGETU «LETI», pp. 133–173.
- 6.14. Белевский В., Вакуленко Л., Кононенко Ю. Приборы и техника эксперимента. – № 4. – 1975.

## Раздел 7. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

### *Природа и значение микролитографии.*

Литография является основной технологией в микроструктурировании. При этом процессе в качестве первого шага микрогравировки выполняется «запись» микроструктурного латентного (скрытого) изображения в чувствительном к облучению тонком полимерном слое, получившем название резиста (так как в последующем этот слой будет предохранять части поверхности лежащего ниже слоя от травления). Вторым шагом литографического процесса – это проявление латентного образа растворением облученных или необлученных участков резиста (т. е. записанных микрообразцов структуры), что преобразует латентный образ в рельефную картину заданной микроструктуры в резисте.

Процесс литографии схематически приведен на рис. 7.1. Кроме экспонирования и проявления микроизображения показан так же последующий перенос рисунка с проявленного полимера к тонкой пленке методом травления.

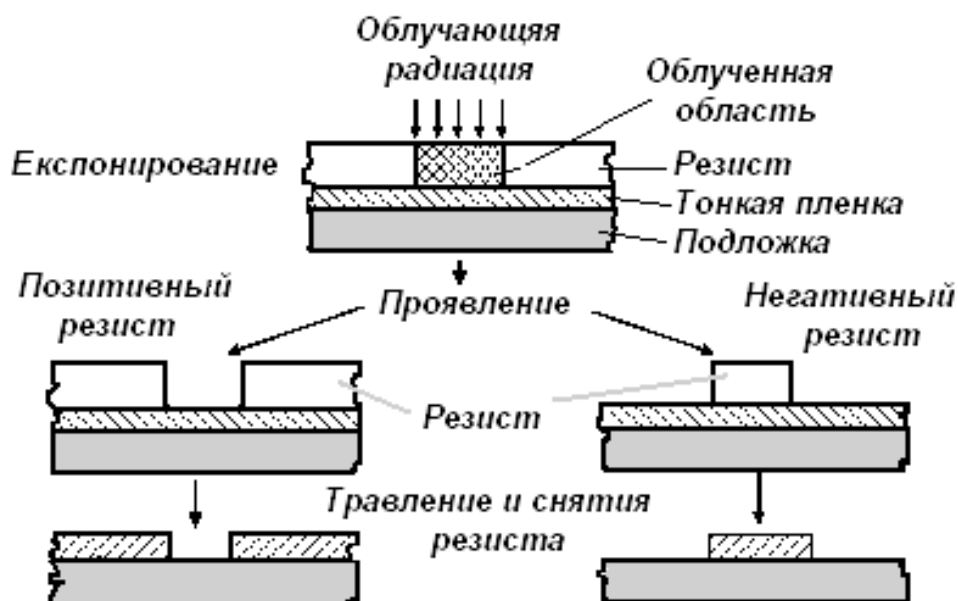


Рис. 7.1. Схематическое представление литографического процесса

Во время экспонирования (облучения) покрытой резистом пластины растворимость экспонированного участка резиста изменяется. В случае более легкого растворения и снятия облученного участка резиста он определяется как позитивный. В противном случае, при более трудном раство-

рени и снятии экспонированного участка, резист определяется как негативный. Рельефный образ, который остается на поверхности образца, выполняет роль защитной маски. Таким образом, сформированный во время микролитографии рельефный рисунок в слое резиста селективно защищает лежащий внизу материал от химических или физических воздействий. В результате записанная и проявленная при литографии структура преобразуется в следующем слое при воздействии проводимой после проявления технологической операции (травление, металлизация, ионная имплантация и пр.).

До последнего времени в микроэлектронной литографии обычно использовалось оптическое излучение (свет). В обычной фотолитографии применяется свет видимой или ультрафиолетовой части электромагнитного спектра. В последнее время осваиваются глубокие ультрафиолетовые области с использованием эксимерных лазеров, рентгеновское и синхротронное излучение (ниже кратко сформулированы тенденции в литографии, базирующиеся на электромагнитном излучении).

Согласно теории дифракции максимальная теоретически достижимая разрешающая способность ограничивается длиной волны использованного излучения. Также как волны ускоренных электронов, ионов и рентгеновских лучей более короткой длины были использованы в микроскопии для наблюдения очень маленьких объектов, в микролитографии эти виды излучения используются для микрогравирования с недостижимой оптическими методами разрешающей способностью.

Опубликованные дорожные карты Ассоциации полупроводниковой индустрии (SIA, США) показывают сроки внедрения новых поколений микро- и нанoeлектронных схем. Известно, что степень интеграции находится в соответствии с давнишним предвидением Гордона Мура, что число транзисторов на одном чипе кремниевых ИС удваивается каждые 18 месяцев. Фактически это связано с заменой одной оптической технологии другой, базирующейся на более коротковолновом излучении. Генератор изображения (степер), использующий G-линии (436 нм) был заменен степером на i-линии ртутной лампы (365 нм). Затем в производстве ИС был введен глубокий ультрафиолетовый (ГУФ) процесс ( $\lambda = 248$  нм, генерированного KrF эксимерным лазером) для создания поколения 180-250 нм приборов.

Альтернатива литографии с излучением 248 – это базирующиеся на свете с длиной волны 193 нм системы для литографии были инсталлированы с целью производства ИС с критическими размерами компонентов до 130 нм (рис. 7.2) с помощью специальной техники: «маски с фазовым контрастом (PSM)», «неосевого облучения (OAI)», «оптической коррекции близости (OPC)» и немного далее. Затем следует реализация вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ) 157 нм литографии с F<sub>2</sub> лазером с достигнутой разрешающей способностью 70 нм, но требующей проведения всего процесса в вакууме, из-за непрозрачности воздуха для излучения с этой дли-

ной волны.

В настоящее время предпринимаются усилия для использования электромагнитной радиации с длиной волны 11-14 нм (называемой экстремальным ультрафиолетом или мягким рентгеновским излучением). Здесь основной проблемой является оптика, т.к. фотошаблоны должны рабтать не на просвет, а на отражение (и при других переходах к более короткой длине волны оптика изменялась, но здесь она должна быть уникальной). Уникальным должен быть и источник излучения, полученный в лазерно-плазменном разряде (импульсным Nd:YAG лазером в ксеноновом плазменном источнике).

Следующая альтернатива для производства наноразмерных структур – рентгеновская литография с двумя типами источников: синхротронное излучение и излучение точечного источника. Разрешение 100 нм является также предельным для рентгеновской литографии с обычными теневыми масками.

Память одного чипа	64 М	256 М	1 Г	4 Г	16 Г	32 Г
Критический размер, [нм]	250	180	100	70	45	22
KrF ( $\lambda = 248$ нм)	→					
ArF ( $\lambda = 193$ нм)		→				
ВУФ, ЭВУФ, рентгеновское и синхротронное излучение			→		→	
Год	1995	1998	2001	2004	2007	2012

Рис. 7.2. Выборка из дорожных карт полупроводниковой индустрии ведущих стран мира для использования электромагнитных излучений в литографии

Ниже будет кратко рассмотрено использование электронной и ионной литографии и в завершение – базирующейся на СТМ литографии с механическим зондом, как важнейшее альтернативное направление использованию электромагнитного излучения для микрогравировки с использованием микро- и нанолитографических процессов новых генераций.

### 7.1. Краткие сведения о проникновении и рассеянии быстрых электронов в тонких пленках и твердых образцах

В условиях технологического использования интенсивных электронных пучков обычно протекают одновременно нескольких разных процес-



сов. Проникновение ускоренных электронов сопровождается их рассеянием и обратным отражением части проникающих электронов при одновременном уменьшении кинетической энергии проникающих частиц. Создаются и вторичные быстрые электроны, фотоны или рентгеновские кванты, а также генерируются плазменные колебания валентных электронов бомбардируемого материала. Повышенная кинетическая энергия электронной подсистемы твердого образца уравнивается с атомной подсистемой очень быстро, за время порядка  $10^{-10}$ - $10^{-15}$  с, когда непоглощенная электронами рассеивающего атома энергия (при изменении их положения в атоме или модификации связей в твердом теле) преобразуется в тепло — получается локальное нагревание материала. Далее выделенное тепло распространяется в облученном материале. В зависимости от количества и роли этих частей энергии электронного пучка в изменении мишени электронно-лучевые технологические методы бывают нетермическими и термическими.

Методы анализа вещества, использующие ускоренные электроны, являются нетермическими методами. Другой типичный нетермический процесс — это электронная литография. Возможности радиационного модифицирования материалов, как и ряда радиационно-химических технологий (в которых используется модификация других свойств образца под действием облучения электронами) определяются знанием процессов и закономерностей взаимодействия быстрых электронов с твердым образцом.

Попадая на обрабатываемый материал, ускоренный электрон не останавливается на его поверхности, а продолжает свое движение вперед. При этом в результате соударений с атомами мишени энергия проникающего электрона уменьшается, и изменяется направление его движения. Процессы рассеяния и потери энергии являются взаимосвязанными и существенно зависят от энергии электрона.

Основные пространственное, угловое и энергетическое распределения проникающих в твердый образец электронов могут быть получены, если рассматривается мишень как комплекс из отдельных невзаимодействующих атомов и принято, что электрон в определенный момент взаимодействует только с одним из них (задача для соударения трех частиц трудная и практически еще нерешенная). При взаимодействии электрона с атомом в зависимости от суммарной кинетической энергии взаимодействующих частиц удары могут быть упругими и неупругими. После эластичного удара электрона с атомом изменяется направление движения бомбардирующего электрона, а отданная энергия незначительная из-за большой разницы в массах взаимодействующих частиц. При упругом ударе падающий электрон взаимодействует с ядром рассеивающего атома. После упругого удара изменяется не только импульс электрона, но и его энергия.

Обычно одновременно с этим бомбардированный нейтральный атом возбуждается или ионизируется. В этом случае неупругий удар является

взаимодействием I рода. При нейтрализации возбужденного атома и увеличении энергии бомбардирующего электрона, неупругое взаимодействие – II рода, но такие удары маловероятны и поэтому ими пренебрегают. В результате упругих ударов с атомами мишени траектория электрона приобретает форму зигзагоподобной линии – рис. 7.3. В углах этой линии отклонение направления движения падающего электрона определяется упругими соударениями с атомами мишени. Длина свободного пробега проникающего электрона между двумя соударениями зависит от плотности материала и вероятности рассеяния.

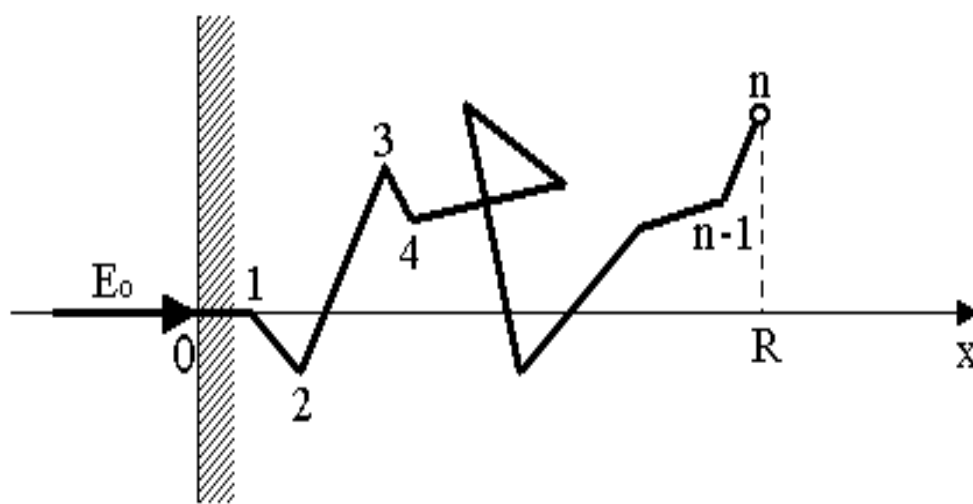


Рис. 7.3. Схема проникновения электрона в твердом теле. Дискретные соударения происходят в точках 1, 2, 3, ..., n. Отсечка OR – глубина проникновения (проектированный пробег), а линия 0, 1, 2, 3, ..., n – пробег по траектории

При проникновении ускоренных электронов в монокристаллические мишени, подобно ионам, наблюдается каналирование, если направление его движения совпадает с кристаллографическими каналами между атомными слоями. Эффект имеет прикладное значение только в трансмиссионной электронной микроскопии кристаллических образцов. Несущественным с энергетической точки зрения, но имеющим практическое применение является превращение малой части энергии проникающей частицы (1-2 % при более тяжелых атомах мишени) в рентгеновское излучение двух видов: рентгеновское излучение, связанное с торможением (непрерывный спектр) и характеристическое рентгеновское излучение (дискретный спектр).

Излучение, связанное с торможением, является результатом соударений электрона с полем ядра атома мишени, а дискретные рентгеновские спектры эмитируются при возвращении из возбужденного состояния электронов глубоких уровней атомов мишени, которые были возбуждены проникающим электроном.

Неупругое взаимодействие приводит к торможению падающего электрона коллективным действием или индивидуальными соударениями с электронами валентной зоны (или зоны свободных электронов, если мишень из металла). Таким образом, бомбардирующий электрон расходует непрерывно основную часть своей энергии.

Существенная характеристика процессов взаимодействия между падающим электроном и рассеивающим атомом являющейся мерой их вероятности – это сечения рассеяния атомов соответствующего вида. Величина дифференциального сечения рассеяния электрона  $d\sigma$  характеризует вероятность рассеянного электрона попасть после удара в границах пространственного угла  $d\Omega$  под углом  $\theta$  к направлению движения бомбардирующего электрона (рис. 7.4). При интегрировании дифференциальных сечений по всем углам получается интегральное (полное) сечение рассеяния.

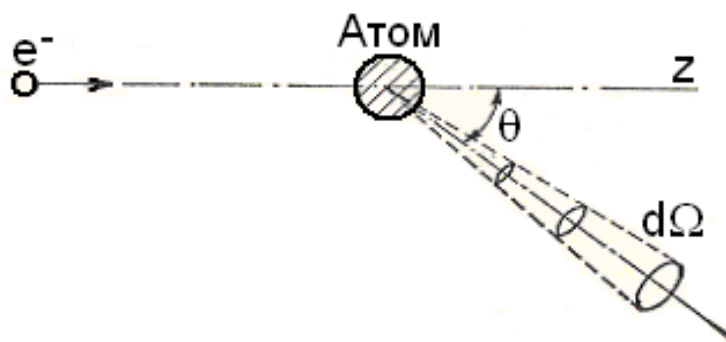


Рис. 7.4. Геометрические величины, поясняющие определения дифференциального сечения рассеяния  $d\sigma$  электрона атомом

Упругое рассеяние. В этом случае рассматривается рассеяние электрона в силовом поле с потенциальной энергией  $U(r)$ . Она вычисляется на основе нашего представления о рассеивающем атоме. Обычно это потенциал экранирования кулоновского типа:

$$U(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{R}\right), \quad (7.1)$$

где  $r$  – расстояние от центра силового поля атома;  $R$  – атомный радиус;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая константа в вакууме;  $Z$  – атомный номер рассеивающего атома; функция  $\exp(r/R)$  – экранирующее влияние атомных электронов.

В соответствии со статистической моделью Томаса - Ферми атомный радиус  $R$  – порядка  $a_0 Z^{-1/3}$ , где  $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10}$  м является радиусом атома водорода, рассчитанным Н. Бором.

Дифференциальное сечение упругого рассеяния электрона от потенциального поля (7.1) на угле  $\theta$  в границах пространственного угла  $d\Omega$  определяется выражением:

$$d\sigma = \frac{e^4}{(2mV^2 4\pi\epsilon_0)^2} \frac{[Z]^2}{[\sin^2(\theta/2) + \beta^2]^2} d\Omega = \frac{1,26 \cdot 10^{-19}}{U_a^2} \left( \frac{Z}{\sin^2(\theta/2) + \beta^2} \right)^2 d\Omega, \quad (7.2)$$

где  $\beta$  – параметр экранирующего влияния атомных электронов;  $V$  – скорость падающего электрона;  $e$  – заряд электрона;  $m$  – масса электрона;  $U_a$  – ускоряющее напряжение.

Если ускоряющее напряжение исчисляется в В, при подстановке числовых коэффициентов в (7.2)  $d\sigma/d\Omega$  получается в  $\text{м}^2 \cdot \text{стерад}^{-1}$ . Параметр  $\beta$  оценивается отношением скорости атомных электронов к скорости удаляющегося электрона (соответственно  $V_{at}$  и  $V$ ). Физический смысл этого коэффициента является динамическим экранированием атома:

$$\beta \approx \frac{V_{at}}{V} = \frac{\hbar Z^{1/3}}{mV a_0} = \frac{Z^{1/3}}{\sqrt{U_a}}, \text{ рад}, \quad (7.3)$$

или если  $\beta$  измеряется в угловых градусах

$$\beta = 216 \frac{Z^{1/3}}{\sqrt{U_a}}. \quad (7.3a)$$

Параметр  $\beta$  определяет минимальный угол рассеяния  $\theta$  (или аналогично максимальный прицельный параметр), наблюдаемый из-за экранирования поля ядра (при неэкранированном кулоновом потенциале поле рассеивают электроны, пролетающие на всех расстояниях – до бесконечности и  $d\sigma$  — также бесконечная величина). При малых углах рассеяния  $\theta$  рассеяние начинается с  $\theta \geq \beta$  и быстро уменьшается с возрастанием угла рассеяния до  $\theta = 45^\circ$ . Это самая большая величина  $\theta$ , не зависящая от энергии рассеиваемого электрона.

Полное сечение упругого рассеяния  $\sigma$  рассчитывается при интегрировании  $d\sigma/d\Omega$  из (7.2) по всем углам:

$$\sigma = \frac{0,126 \cdot 10^{-17} Z^2}{E^2 \beta^2 (\beta^2 + 1)}, \quad (7.4)$$

где  $\sigma$  – в  $\text{м}^2$ , если  $E$  измерено в эВ.

Приведенные результаты получены в рамках классического механического подхода, но их можно получить и при квантово-механическом подходе. Обычно говорят, что эти результаты получены в борновском приближении. Хотя модель твердого тела, рассматриваемого как комплекс невзаимодействующих атомов, очень грубая, но и в более точных моделях,

в которых появляются волновые функции валентных электронов (а атомная структура внутренних электронных слоев сохранена и в твердом теле), упругое рассеяние будет изменяться только при углах, сравнимых с экранирующим параметром  $\beta$ , а полное сечение упругого рассеяния практически сохранится.

Неупругое рассеяние. Различные переходы в атоме имеют разную вероятность. Она зависит от того, разрешенным или неразрешенным является конкретный переход между различными квантовыми состояниями. Сечение неупругого взаимодействия, подобно вероятности упругого рассеяния, уменьшается быстро при возрастании угла рассеяния [7.1]. Поэтому только взаимодействия, обуславливающие отклонение на малые углы, влияют на рассеяние бомбардирующего атомом электрона. И здесь имеется критический угол, физический смысл которого состоит в полуклассическом рассмотрении, связанном со временем взаимодействия при прицельном параметре (расстояние от линии движения электрона до центра атома), который равен радиусу определенного электронного слоя.

При малых углах рассеяния возбуждаются атомные уровни с минимальной энергией, и падающий электрон теряет малые дискретные порции энергии для разрешенных переходов. Еще более малыми являются потери от ионизации этих электронных слоев. При больших углах рассеяния возможен только случай, при котором после удара импульсы двух электронов являются сравнимыми, т. е. когда два электрона соударяются упруго как свободные частицы. При пренебрежении эффектами, возникающими из-за неразличимости рассеянного и выбитого при ударе атомного электрона, сечение неупругого рассеяния вычисляется по формуле:

$$d\sigma_n = \frac{\pi Z e^4}{U_a (4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{d(\Delta\epsilon)}{(\Delta\epsilon)^2}, \quad (7.5)$$

где  $\Delta\epsilon$  — энергия, переданная электрону атома при ударе.

При прохождении разных атомных слоев дифференциальное сечение является функцией с различными максимумами.

При суммировании дифференциальных сечений неупругого рассеяния (для данного угла  $\theta$ ) при всех разрешенных состояниях дискретного и непрерывного спектра получается  $d\sigma_{in}$  в определенном пространственном углу  $d\Omega$ . Аналитическое выражение для него получается только в определенных угловых обхватах. Сумма всех дифференциальных сечений неупругого рассеяния дает полное сечение неупругого рассеяния электрона на атом. Для оценки можно использовать аппроксимацию [7.2].

$$\sigma_{in} = \frac{2,8 \cdot 10^{-18}}{U_a} \ln \frac{73 \cdot Z \cdot U_a}{I^2}, \quad (7.6)$$

где  $U_a$  – ускоряющее напряжение, В;  $I$  – ионизационный потенциал.

Влияние более точной модели структуры твердого тела (учитывающее объединение самых внешних электронных слоев) незначительное и относится только к области рассеяния на малых углах. Полное сечение неупругого рассеяния остается практически неприменимым.

Траектории электронов, проникающих в кремниевый образец, покрытый слоем полимерного резиста (полиметилметакрилат – ПММА) толщиной 400 нм, показаны на рис. 7.5.

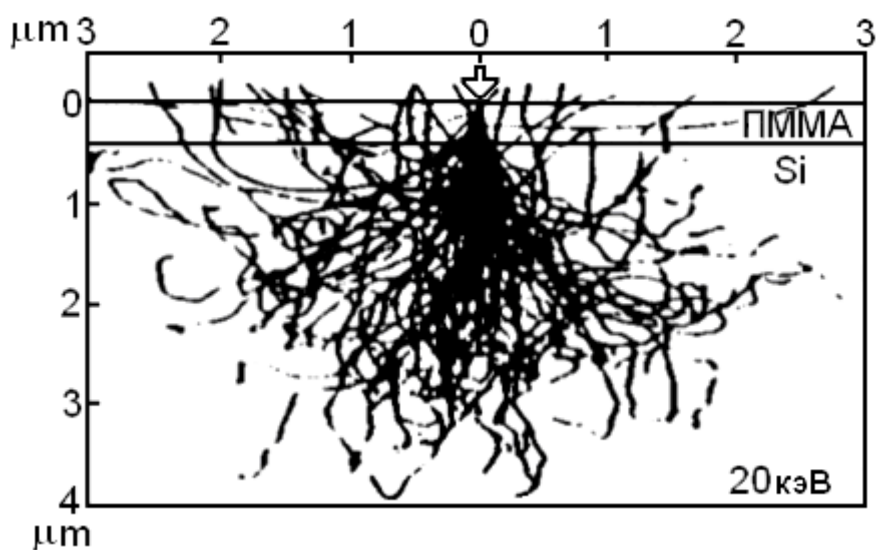


Рис. 7.5. Компьютерная симуляция 100 траекторий электронов в образце из кремния, покрытом полимерным резистом ПММА.

Пучок падает на поверхность образца в точке с координатой 0

Кроме расчета углов рассеяния при каждом ударе в компьютерной симуляции траектории проникающих электронов рассчитывается и пробег между двумя очередными ударами, который вычисляют, учитывая полное сечение для всех соударений (упругих и неупругих), выбора типа атома, с которым происходит соударение, и концентрацию атомов (из данных о плотности и молекулярной массе материала образца). Неупругие соударения слабо меняют траектории электронов из-за их доминирования только при очень малых углах рассеяния. Они учитываются в расчетах подстановкой вместо  $Z^2$  в (7.4) множителя  $Z(Z + 1)$ .

Коллективные эффекты. Хотя и несущественные с точки зрения траекторий проникающих частиц, неупругие рассеяния на малом угле в металлах и в плазме порождают плазменные колебания из-за коллективных свойств электронов среды, эффект которых наблюдается при изучении тонкой структуры распределения по энергиям отраженных или прошедших через тонкую пленку электронов. Они имеют порядок единиц или десятков электрон-вольт, причем их спектр не зависит от угла падения и от энергии

падающих электронов, а только от материала мишени (отсюда название характеристические потери). Группа металлов (типичные представители Al, Mg, Be) имеет спектр характеристических потерь с несколькими узкими максимумами (рис. 7.6). Другие металлы (Cu, Ni, Ag, Au) имеют спектр с одним широким максимумом. Характеристические потери наблюдаются и при проникновении электронов в химические соединения (оксиды, сульфиды), причем спектры подобны спектрам чистых металлов.

Д. Пайнс и Д. Бом показали, что при движении электрона со скоростью, превышающей тепловые скорости электронов мишени, возбуждаются колебания, отбирающие энергию у проникающей частицы. Точнее, быстрый электрон расходует часть своей энергии на отталкивание близко расположенных от него электронов, что дает начало плазменному колебанию. Так как плотность валентных электронов в твердых телах составляет  $10^{28}$ - $10^{30}$  м<sup>-3</sup>, плазменная частота соответственно  $6 \cdot 10^{15}$ - $6 \cdot 10^{16}$  с<sup>-1</sup>, а энергия плазмона – 3,7-37 эВ. Радиус Дебая, рассчитанный при предположении о максвелловском распределении электронов мишени получается порядка  $10^{-10}$  м (или 0,1 нм). Таким образом, плазменные колебания (плазмоны) возбуждаются только при движении быстрого электрона через среды с множеством свободных электронов, в то время как электроны среды не имеют достаточной энергии для их возбуждения.

Выражение для средних потерь энергии при возбуждении плазмонов совпадает с выражением для средних потерь энергии при взаимодействии падающих электронов с электронами атома. Это уменьшает количественные различия для этих двух видов потерь и снижает мотивацию исследователей.

Энергетические потери и пробег электрона в твердом теле. Средняя потеря энергии на единице пути траектории (по зигзагу действительно пройденного расстояния) [7.1]:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{cp}} = \frac{4\pi NZe^4}{mV^2(4\pi\epsilon_0)^2} \ln \frac{mV^2}{I_{\text{cp}}\sqrt{2}}. \quad (7.7)$$

Это выражение известно как формула Бора, Бете и Блоха. Она определяет математическое ожидание (или момент первого порядка) для потерь энергии при проникновении быстрого электрона в твердое тело. Если проследим больше электронов, падающих с одинаковой начальной энергией, после прохождения одинакового пробега по траектории потерянная энергия будет различаться.

Вопрос о виде распределения потерь энергии является существенным. Обычно принимают, что после множества случайных событий (в нашем случае это потери энергии) получается нормальное распределение. Здесь особенность состоит в том, что не все соударения являются незначи-

тельными и это более существенно при прохождении через тонкие образцы. Тогда распределение отличается от гауссовского и кроме средней потерь энергии появляется и энергия, соответствующая наибольшей вероятности потерь (рис. 7.7). При этом средняя величина потерь энергии  $E'_{\text{ср}}$  при прохождении пути  $x$  больше, чем энергия  $E'_{\text{вер}}$  наибольшей вероятности потерь.

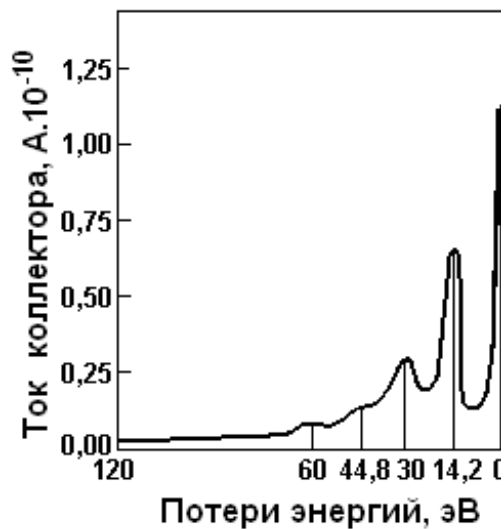


Рис. 7.6. Характеристические потери энергии электронов в Al образцах

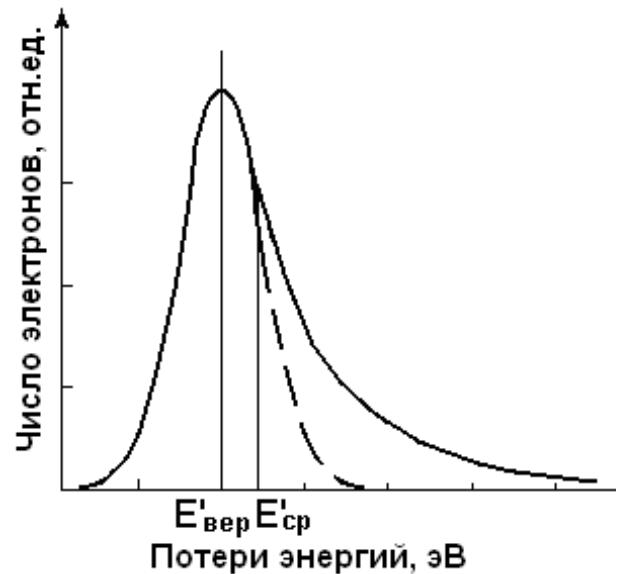


Рис. 7.7. Распределение потери энергии электронов, прошедших через слой  $x$ ,  $E'_{\text{ср}}$  – средняя потеря энергии,  $E'_{\text{вер}}$  – энергия вероятных потерь

Длина пути электронов с одинаковой начальной энергией  $E_0$ , проникающих в материал, будет отличаться из-за статистического характера потерь энергии. Средняя длина этого пути  $\overline{R(E_0)}$  будет удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\frac{d\overline{R(E_0)}}{dE} = \frac{1}{(dE/dx)_{\text{ср}}} \quad (7.8)$$

Таким образом, средний пробег по траектории электронов может определяться по формуле:

$$\overline{R(E_0)} = \int_0^{E_0} \frac{dE}{(dE/dx)_{\text{ср}}} \quad (7.9)$$

Распределение пробегов по траектории обуславливается случайными величинами потерь энергии при соударениях падающего электрона с ато-



мами образца, так и флуктуациями чисел ударов. Эти события являются независимыми, и можно ожидать, что распределение пробегов около этой средней величины является гаусовским с особенностями для тонких образцов, аналогичными распределению энергетических потерь.

Кроме пробега по траектории различают и поперечный (проецированный) пробег. Это средняя толщина поглощающего тонкого слоя, который могут проходить электроны, падающие нормально к его поверхности. Численно она равна проекции траекторного пробега в направлении движения первоначально падающих электронов. Из-за упругих соударений пробег по траектории и проецированный (поперечный) пробег различаются по своей длине. Разница больше для тяжелых веществ, так как вероятность упругого рассеяния пропорциональна  $Z^2$ , а для неупругого (и прежде всего для средних энергетических потерь) – пропорциональна  $Z$ . Так, падающие в пленке тяжелого элемента электроны значительно рассеиваются до потери большей части своей первоначальной энергии.

Не следует забывать, что формулы для  $(dE/dx)_{cp}$  в области низких энергий электронов (близких к его остановке, т. е.  $E = 0$ ) дают только грубое приближение, так как «борновское» приближение соответствует энергии нескольких кэВ.

## 7.2. Экспериментальные данные пробега электронов, проникающих в твердые образцы

Обычно в качестве числовой характеристики проникновения электрона в образец используют глубину его остановки. Это – проецированные (или поперечные) пробеги. Пробег по траектории оценивается с помощью теоретической формулы Бете - Блоха (7.7).

Эмпирическую оценку поперечного (проецированного) пробега можно сделать на основе экспериментального закона Видингтона - Томсона:

$$E^2(x) = E_0^2 - bx, \quad (7.10)$$

где  $E_0$  – начальная энергия;  $E(x)$  – наиболее вероятная энергия электрона, прошедшего через слои с толщины  $x$ ;  $b$  – коэффициент, зависящий от материала простреливаемого слоя и от начальной энергии электронов.

В табл. 7.1 даны величины  $b$  для энергии электронов 10-30 кэВ.

Таблица 7.1. Величина коэффициента в законе Видингтона - Томсона

Материал	Al	Ni	Cu	Ag	Sn	Au	Be	Pt	Воздух
$b, \text{эВ}^2 \cdot \text{м}^{-1} \cdot 10^{-14}$	0,60	1,50	1,25	1,35	1,20	2,00	0,75	2,30	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Часто как следствие закона Видингтона - Томсона принимается, что поперечный пробег связан с начальной энергией электронов квадратичной зависимостью. В действительности, в более широком диапазоне энергий, эту зависимость можно записать как

$$R = K E_0^n, \quad (7.11)$$

где  $n$  изменяется от 1,2 до 1,7 в зависимости от диапазона энергий и способа определения пробегов, а коэффициент  $K$  зависит от материала мишени.

Опытное определение  $R$  связано с простреливанием тонких мишеней электронами, причем измеряют ток прошедших электронов или люминесцентное свечение из люминесцирующей подложки, на которую нанесен исследуемый слой. Примеры характеристик проходящих электронов (относительно падающих на пленку электронов) даны на рис. 7.8 и 7.9.

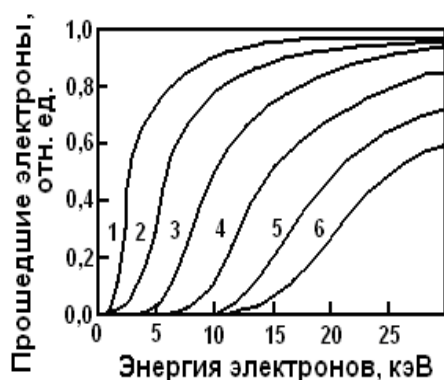


Рис. 7.8. Кривые проникновения электронов с различной энергией через тонкие слои меди с толщиной:  
 1 – 25 мкг/см<sup>2</sup> (24 нм); 2 – 50 мкг/см<sup>2</sup>;  
 3 – 120 мкг/см<sup>2</sup>; 4 – 250 мкг/см<sup>2</sup>;  
 5 – 400 мкг/см<sup>2</sup>; 6 – 525 мкг/см<sup>2</sup> (490 нм)

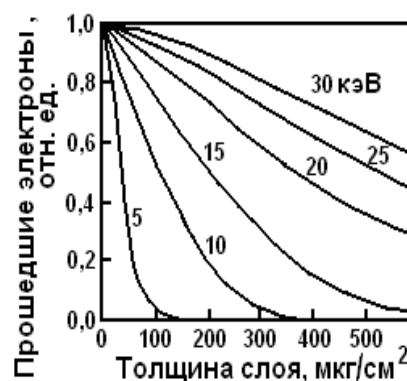


Рис. 7.9. Кривые ослабления электронного тока (5–30 кэВ) прошедших электронов, бомбардирующих тонкие пленки меди в зависимости от их толщины

Из этих экспериментов определяют физическую величину, названную также пробегом или глубиной проникновения. Каждой толщине пленки соответствует энергия, при которой появляется ток на коллекторе, размещенном на обратной стороне бомбардирующего пучка. Эта толщина называется максимальной глубиной проникновения и обозначается  $R_m$ . Очевидно, точные значения  $R_m$  зависят от чувствительности измерительного прибора для тока прошедших электронов. Поэтому вводят другую, более легкую для определения и сравнения величину – экстраполированный поперечный пробег  $R_e$  (практическая глубина проникновения), определенная линейной экстраполяцией наклонного участка кривых на рис. 7.9.

Пробег часто измеряется в количестве массы на единицу поверхности, т. е. определяется из произведения  $\rho R$ , где  $\rho$  – плотность мишени. Можно отметить, что  $R$  и  $\rho R$  – различные физические величины и их зависимость от атомного номера материала мишени различна, так как  $\rho$  имеет зависимость от периодов периодической системы. Так как плотность исследованных тонких пленок отличается от табличных значений плотности  $\rho$  для массивных образцов, то значения  $\rho R$  более точно определены.

Экспериментальные зависимости максимального и экстраполированного пробега от первоначальной энергии электронов показаны на рис. 7.10 и 7.11.

Обозначения на рис. 7.10 следующие: 1 – экстраполированный пробег в Al, Cu, Au; 2 – максимальный пробег в Al; 3 – максимальный пробег в Cu; 4 – максимальный пробег в Au.

Показанная одна кривая на рис. 7.11 отражает экспериментальный результат, подтверждающий слабую зависимость  $\rho R_e$  от материала. Эта близость значениям  $\rho R$  сохраняется в широком диапазоне энергий как при  $\rho R_e$ , так и при  $\rho R_m$ .

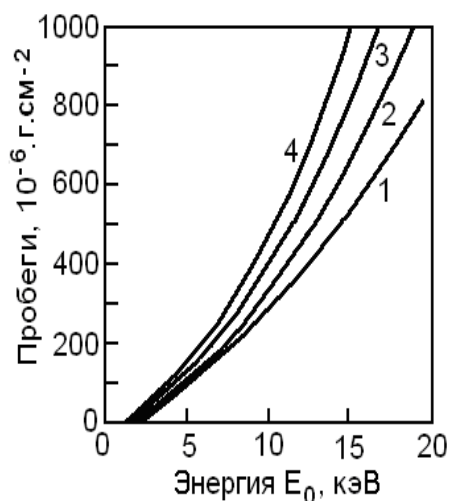


Рис. 7.10. Экспериментальные зависимости максимального и экстраполированного пробега электронов (кривые 1-4) с энергией 0-20 кэВ;

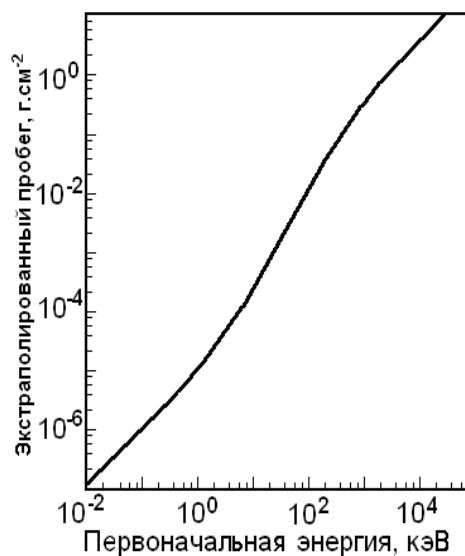


Рис. 7.11. Экспериментальная зависимость экстраполированного пробега электронов в широком диапазоне энергий от 10 эВ до  $10^5$  кэВ

При проникании пучка электронов с изначально одинаковой кинетической энергией спектр энергии прошедших электронов изменяется, как это показано на рис. 7.12. С утолщением пленки возрастает и разность между средними и наиболее вероятными потерями энергии из-за увеличения разности между пробегом по траектории и поперечным пробегом. Среднюю энергию прошедших электронов можно вычислить по формуле Бете - Блоха (7.7), а наиболее вероятную – по аналогичной формуле, полученной

для тонких мишеней и сравнительно высоких энергий Ландау [7.3].

Если в законе Видингтона - Томсона использовать в качестве более точно определенной среднюю энергию прошедших электронов  $E_{cp}(x)$  вместо наиболее вероятной  $E(x)$ , коэффициент  $b'$ , измеренный в  $10^{-11}$  эВ<sup>2</sup>см<sup>2</sup>г<sup>-1</sup>, будет иметь значения, приведенные в табл. 7.2.

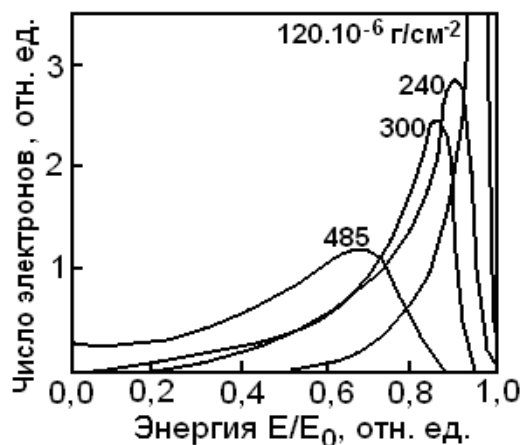


Рис. 7.12. Распределение энергии электронов, прошедших через пленки из Al разной толщины

Таблица 7.2. Значения коэффициента в законе Видингтона – Томсона (7.10);  $E(x)$  средняя энергия прошедших электронов

Материал мишени	Начальная энергия, кэВ		
	9	15	18
Алюминий	4,0	4,6	5,2
Медь	3,4	3,9	4,9
Серебро	3	3,8	4,6
Золото	2,7	3,1	3,8

### 7.3. Распределение поглощенной энергии в образце при его облучении электронами

Распределение пространственной плотности переданной образцу энергии является важной характеристикой при нетермических электронно-лучевых процессах. Прямое получение экспериментальных данных для него – трудная задача. Оценка этого распределения получается по данным для изменения плотности электронного тока по глубине мишени и для распределения энергии электронов, дошедших до определенной глубины.

Закон Бете - Блоха связывает потери энергии с пробегом по траекто-

рии электронов, который представляется сильно ломаной линией. Поэтому он не отражает распределения потерянной энергии по глубинам образца, кроме очень тонкого приповерхностного слоя, где угловое рассеяние электронов пренебрежимо мало. Чтобы характеризовать распределение поглощенной энергии, необходимо рассчитать угловое распределение пучка с учетом обратного рассеяния или используя экспериментальные данные, обобщенные законом Видингтона - Томсона.

Поглощение электронов в мишени из меди, полученное аналогично кривым, показанным на рис. 7.8 и 7.9, дано на рис. 7.13. При дифференцировании этой кривой получают так называемую дифференциальную характеристику поглощения электронов, описывающую поглощение электронов в каждом слое  $dx$  на глубине  $x$ . При этом допускаются ошибки из-за пренебрежения поглощением обратно отраженных от более глубоких слоев электронов.

Кослет и Томас [7.4] предложили полуэмпирический метод, позволяющий получить приблизительную оценку дифференциальных зависимостей поглощения электронов в массивных образцах с использованием опытных данных для их пропускания и отражения от свободных тонких пленок из меди и золота.

Дифференциальные характеристики поглощения электронов на определенной глубине определяются из рис. 7.13 или прямым наблюдением флюоресценции в однородной прозрачной среде, например воздухе. Проходящий через плотный тонкий слой толщиной  $x$  ток  $I$  дается выражением

$$I = I_0 \exp(-\alpha_I \rho x), \quad (7.12)$$

где  $I_0$  – начальный ток;  $\rho$  – плотность среды;  $\alpha_I$  – коэффициент поглощения.

Эмпирически получено:

$$\alpha_I = 2,3 \frac{C}{A} Z^a, \quad (7.13)$$

где  $Z$  – атомный номер рассеивающих атомов;  $A$  – атомная масса.

Показатель степенной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha_I$  от атомного номера среды ( $a$  изменяется от 1,1 до 1,9) зависит от апертурного угла (особенно при малых  $Z$ ) и от  $E_0$ . То же самое относится и к коэффициенту поглощения  $C$ , который составляет  $10^3$ - $10^4$   $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  для электронов с энергией 40 кэВ, проникающих в различные металлы, и обратно пропорциональный  $E_0$ .

Близкие результаты для проникновения через тонкие пленки получены А. Вятским и его соавторами [7.5], которые показали, что в экспериментальных кривых тока пропускания имеется достаточная информация для оценки этих процессов.

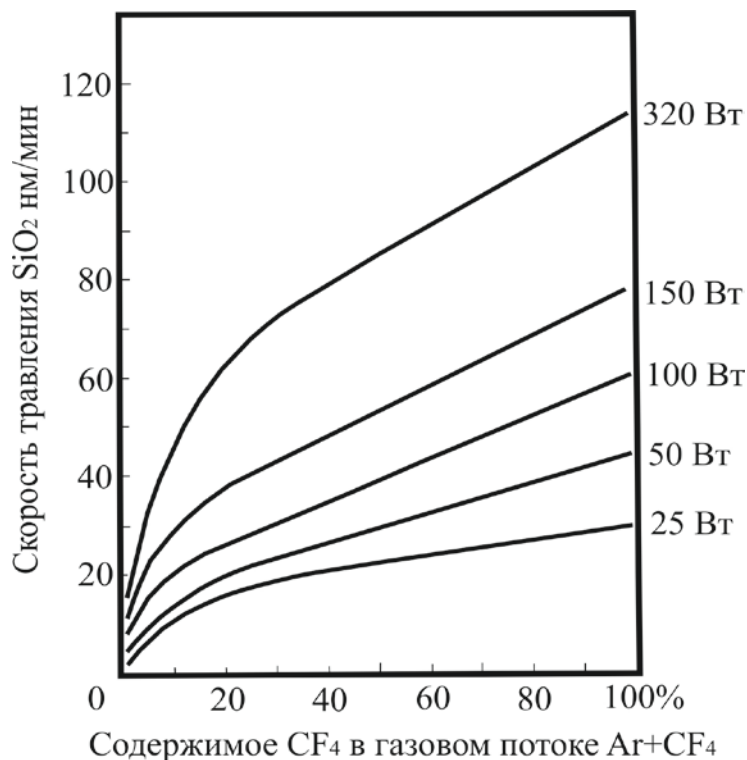


Рис. 7.13. Кривые поглощения электронов в мишени из меди при различных энергиях (5-30 кэВ)

При опытах с толстыми однородными поглотителями измерения связаны с определением изменения плотности тока  $j$  в направлении  $x$ . В этом случае зависимость записывают как

$$J = j_0 \exp(-\alpha_T \rho x). \quad (7.14)$$

При этом здесь коэффициент  $\alpha_T$  не совпадает с  $\alpha_1$  (7.12) и (7.13), но также является обратно пропорциональным  $E_0^{-2}$ . Для электронов с начальной энергией в диапазоне 20–200 кэВ используется формула

$$\alpha_T = 2,4 \cdot 10^6 E_0^{-2}, \quad (7.15)$$

где  $\alpha_T$  измеряется в  $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $E_0$  – в кэВ.

Дифференциальное распределение потерь энергии на единице толщины в зависимости от глубины при облучении электронами для массивных мишеней из меди показано на рис. 7.14. Аналогичные кривые для мишени из золота приведены на рис. 7.15. Очевидно, что если для мишени из меди с увеличением начальной энергии электронов максимум быстро перемещается вглубь образца (см. рис. 7.14), то для образцов из золота при возрастании энергии падающих электронов максимум практически остается близко к поверхности, а кривая деформируется (рис. 7.15). Близкие результаты получены Спенсером [7.6]. Он решал кинетическое уравнение

для бесконечной среды. По результатам Спенсера, максимум потерь энергии в значительном диапазоне энергии не изменяет своей глубины, измеренной в единицах пробега электрона по траектории, рассчитанного по формуле Бете.

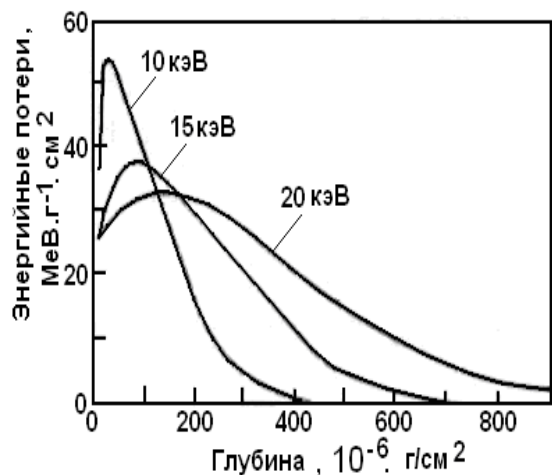


Рис. 7.14. Распределение потерь энергии на единице толщины в зависимости от глубины размещения мишени из меди при различных энергиях падающих электронов

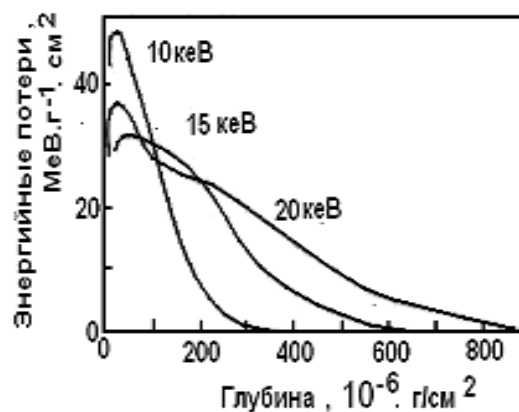


Рис. 7.15. Распределение потерь энергии на единице толщины в зависимости от глубины размещения мишени из золота при различных энергиях падающих электронов

Самые точные результаты получены компьютерным моделированием процесса проникновения электронов по методу Монте Карло [7.7-7.10]. Алгоритм симуляции бомбардировки аморфных материалов быстрыми электронами, разработанный и использованный одним из авторов с сотрудниками, описан в [7.10].

### Список литературы

- 7.1. Орлинов В., Младенов Г. Методы и устройства за электронна и йонна обработка и анализ на материалите. – София, Техника, 1982.
- 7.2. Lenz F. Zur Streuung mittelschneller Elektronen in kleinste Winkel. – Zeitschrift für Naturforschung. 9a. – № 3. – 1954.
- 7.3. Росси Б. Частицы больших энергий. – М., ГИТТЛ, 1955.
- 7.4. Cosslett V. E., Thomas R. N. Multiple Scattering of 5–30 keV Electrons in Evaporated Metal Films. III. Back-Scattering and Absorption. – Brit. Journ. of Appl. Physics, 16. – № 6. – 1965.
- 7.5. Вятский А. Я., Пилянкевич А. Н. Некоторые характеристики прохождения электронов через твердое тело. – Физика твердого тела, 5. – № 8. – 1963.
- 7.6. Spencer L. V. Theory of electron penetration. — Physical Review, 98. – № 6. – 1955.

7.7. Kyser D. F., Viswanathan N. S. Monte Carlo Simulation of Spatially Distributed Beams in Electron Beam Lithography. – Journal of Vacuum Science and Technology, 12. – № 6. – 1975.

7.8. Dimitrova R., Mladenov G., Vutova K. Bulg. Phys. Journal. – 14(6). – 1987. – p. 590.

7.9. Vutova K., Mladenov G. Journal of Information Recording Materials. 19. – № 4. – 1991. – p. 271.

7.10. Gueorguiev Y., Vutova K., Mladenov G. On some peculiarities of proximity effects in electron beam lithography on high-Tc superconducting thin films, Supercond. Sci. Technol., 9. – 1996. – p. 565.

7.11. Vutova K., Mladenov G. Methodology for determining the radiation efficiency and contrast characteristic values in the case of electron and ion lithography using positive polymer resists, Thin Solid Films, 200. – 1991. – p. 353.



## Раздел 8. ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ

### 8.1. Микролитографическое оборудование для электронной и ионной литографии

Прогресс исследования и прикладные разработки новых микро- и наноэлектронных приборов в значительной степени зависят от возможностей и гибкости инструментов для микролитографии, доступных для соответствующего проекта. Для микрогравирования заданная структура записывается (экспонируется) фотонами, электронами или ионами (рис. 8.1).

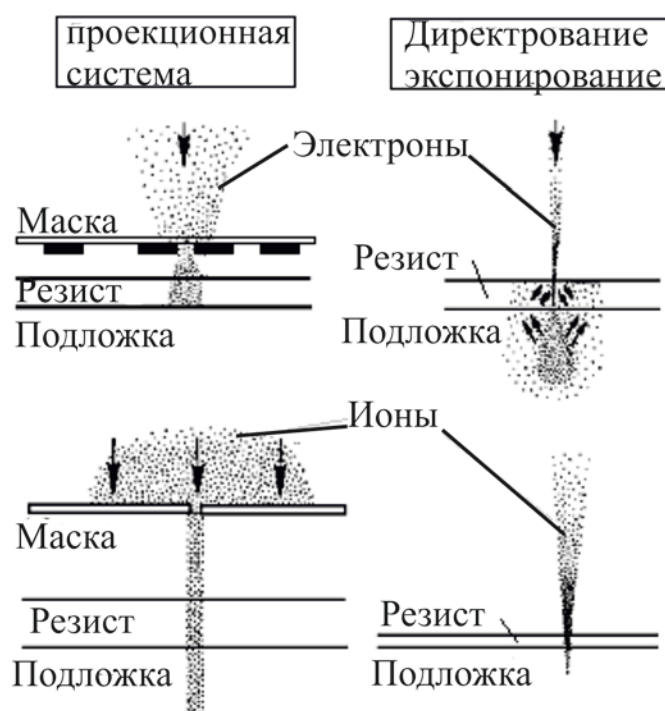


Рис. 8.1. Примеры литографии, осуществленной фотонами, электронами или ионами. В проекционных системах все точки облучаются одновременно, а в случаях прямого экспонирования – последовательно, точка за точкой

Различают два вида литографии, независимо от используемого типа излучения. *Первый вид*, например, электроннолучевая литография или ионно-лучевая литография (с острорасфокусированным ионным пучком) непосредственно записывает (экспонирует) сам рисунок. При этом пятна (точки рисунка) экспонируются одно за другим, и поэтому говорят о *последовательном экспонировании* микроструктуры. *Второй вид литографии*, как показано на рис. 8.1. – это фото или электронная либо ионная *проекционная система экспонирования*, которая копирует изображение, содержащееся в одной мастер-маске, на пластине или на изготавливаемой

рабочей маске. Инструмент для этого типа экспонирования называют также параллельной системой.

Проекционные системы являются более подходящими для массового производства, так как гораздо быстрее облучают пластину, что соответствует принципам интегральной технологии. Однако они нуждаются в маске, которая вероятнее всего будет изготовлена прямым экспонированием структуры.

В настоящее время в производстве ИС и особенно прототипов микросхем новых поколений широкое применение получила электронная литография – в виде *прямой, без маски, последовательной системы экспонирования*, которая записывает структуры последовательно (точка за точкой) в слое резиста, нанесенного на образец.

Эта технология является более медленной по сравнению с параллельной проекционной системой, но позволяет получить маску с высокими разрешением и воспроизводимостью (важно и то что маска получается быстрее, чем в современных оптических генераторах изображения (степерах), а это снижает очень высокие требования к термостабилизации чистого помещения для этих масок). Полученная мастер-маска используется как оригинал для размножения в параллельной (проекционной) системе, в том числе работающей на оптическом излучении.

Ионно-лучевые литографические системы с высоким разрешением находятся в состоянии лабораторного применения. Более развитыми являются ионно-лучевые сканирующие системы с остросфокусированным пучком, но промышленное применение эти системы получили для трехмерного травления микроструктур или для поправки дорогих субмикронных масок путем локального отложения газообразного продукта (прекурсора), находящегося в зоне взаимодействия пучка с образцом.

Для будущих промышленных производств более перспективными являются проекционные электронно- и ионнолитографические системы.

*Проекционные литографические системы* отличаются своей производительностью и в некотором отношении они более просты по сравнению со сканирующими последовательными системами для экспонирования. Информация о структуре, которая в параллельной системе содержится в маске, в *прямо экспонирующей системе* находится в компьютерной памяти и последовательной системе содержит несколько управляющих компьютерных систем со своими интерфейсами и протоколами взаимного обращения. Это требование исходит от сканирующей системы, которая должна экспонировать заданный образ при оптимизированных режимных параметрах, корректировать искажения геометрии элементов структуры, возникающих из-за их близости и высокой плотности, а также в результате нагрева или накопления в резисте электрических зарядов. Одновременно она регистрирует позицию пучка в реальной координатной системе и трансформирует данные о структуре в памяти сообразного реального по-

ложения пластины, а также контролирует функционирование подсистем: вакуумной системы, источника пучка, оптику, лазерные интерферометрические устройства для позиционирования координатного столика с пластиной, термостатирования, передачи данных и пр.

Такая система является гибкой в применении, однако поддержка ее в работоспособном состоянии требует определенных усилий. Компьютерное управление позволяет выполнять прецизионное позиционирование, изменение пятна, его ориентацию (если пятно имеет прямоугольную форму) и сканирование, регистрацию знаков на пластине, и, таким образом, совмещать структурные изображения с целью их соединения или для перекрытия при проведении последующих операций.

Экспонирование может осуществляться пятном в виде маленькой точки (в этом случае говорят о гауссовом луче) или пятном в виде прямоугольника либо другого профиля. При экспонировании с профилированным пятном может использоваться луч с фиксированным пятном или с переменным профилем пятна, причем размеры и ориентация пятна контролируются управляющим компьютером через систему блокирования, прерывания пучка, в которой осуществляется его отклонение от проходной диафрагмы (рис. 8.2).

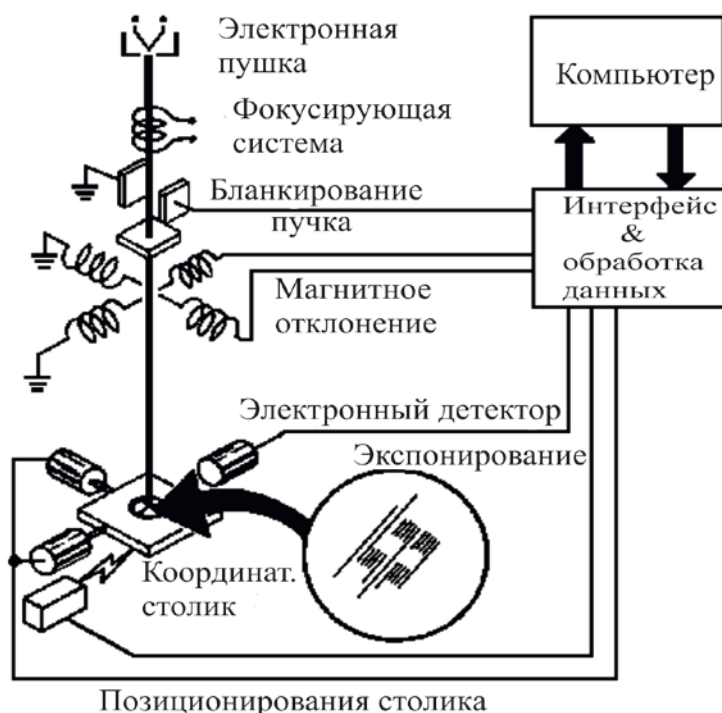


Рис. 8.2. Блок-схема литографической системы с директивным последовательным экспонированием гауссовым пучком

### ***Установки для электронной литографии с непосредственным экспонированием.***

Первые идеи использовать нежелательные загрязнения, отложенные

на образце в электронных микроскопах из-за вынужденной полимеризации паров масел в их остаточной атмосфере, в качестве маски для травления, появились в 1959 г.

Первые результаты для литографического использования электронных пучков связаны со следующими событиями: Мёленштед и сотрудники разрабатывают электронно-оптический микрограф [8.1]; Макинтош декларирует использование РЭМ в производстве ИС [8.2]; в фирме «IBM» изучают свойства модифицированных полимеров электронным облучением и находят полиметилметакрилат (ПММА) подходящим для применения в качестве электронного резиста [8.3]. В больших компаниях электронная литография исследуется и применяется с 1965 г. («Вестингхауз») и с 1967 г. («IBM»). Фирма «Карл Цайс» Йена в 1967–1968 гг. произвела свои первые установки ZRM12 (РЭМ с прецизионным координатным столиком) и литограф ZBA10, внедренные впервые на электронном предприятии в Зеленограде под Москвой.

Появились и первые электронные литографы с профилированным пятном. Первые исследования велись с использованием модифицированных РЭМ, на базе которых получили развитие лабораторные установки для исследования и получения прототипов с гауссовым пятном луча. Постоянное улучшение инструмента для производства (с изменяющимся профильным пятном) и его адаптация к требованиям потребителей привела к созданию новой генерации электронных литографов, которые принципиально не изменяются с 1991 г. до сих пор. Отличительными особенностями этих установок являются высокая точность; способность экспонировать большие пластины; использование увеличенных вычислительных ресурсов и высокая степень автоматизации; возможность интеграции в производственные линии и одновременно работа в чистых помещениях.

В простейшем случае одна электронная линза фокусирует увеличенный образ сечения луча электронной пушки на круглой апертурной диафрагме, и две конденсорные линзы уменьшают изображение апертурной диафрагмой в плоскости подложки или пластины с покрытием для изготовления мастер-маски. После фокусировки и профилирования сечения пучка (в случае гауссового луча) его следует отклонить, т. е. он должен сканировать поверхность, покрытую резистом. Отклоняющие системы для пучков литографических систем являются электромагнитными, а проблемой является величина сканируемого без искривления поля. Современные сканирующие литографические системы со специальной динамической фокусировкой при большом отклонении сконструированные совершенно по абберации и искажениям, имеют поле сканирования  $10^4 \times 10^4$  пятен.

Электроннолучевой генератор изображения (т. е. сканирующая литографическая система) имеет важное значение как при прямой записи и производстве прототипов ИС, так и при получении оригинальных мастер-масок для всех видов литографических проекционных систем (с увеличе-

нием  $\times 4$  или размером  $\times 1$  для ГУФ, для рентгеновских и для электронных проекционных систем – на мембране, так и для масок с отверстиями для ионной проекционной системы).

Систем для прямого экспонирования множество, но основные их типы бывают с лучом, сфокусированным до маленького пятна (гауссовый луч) или до маленького профилированного пятна, которое может быть с постоянными или переменными размерами, а новейшие литографы и с переменной ориентацией прямоугольника. Самого большого разрешения достигают при экспонировании с минимальным пятном (в том числе для исследования наноэлектронных схем), а для производственных целей используют профилированное пятно с переменными размерами как более производительное. Профилированное пятно литографов получают двойной селекцией проходящей части пучка двумя отклоняющими системами. Пучок проходит через несколько отверстий (вместо одного) в верхней апертурной диафрагме. Каждое отверстие в верхней диафрагме дополняется одним в нижней так, что из них комбинируются квадраты с разной ориентацией. Больше отверстий позволяет получить больше профилей пучка.

Например, комбинируя параллельные оси квадратов, получают такой же прямоугольник. Повернутые к осям на  $25^\circ$  отверстия в двух диафрагмах дают вращающийся прямоугольник. Треугольную форму можно получить, комбинируя параллельный осям квадрат и квадрат, повернутый на  $45^\circ$ . Получением профиля из параллельных частей линии ускоряют экспонирование дифракционных решеток и аналогичных периодических структур. Токки во всех электромагнитных системах (линзы и отклоняющие системы) должны быть точно стабилизированы.

В настоящее время установки с переменным профилем пятна эффективно используются для быстрого получения прототипов и производства ИС, а также матрицы для наноразмерной литографической печати (imprint lithography). Существующие лучшие литографы с прямым экспонированием имеют предельное разрешение около 32 нм. Это уровень ключевых схем примерно 2010 г. В настоящее время усилия сконцентрированы на кардинальном улучшении точности и разрешающей способности электроннолучевых литографических систем с профилированным пучком с целью обеспечения соответствия требованиям наноэлектронных структур – точности и производительности (при увеличенном объеме данных – для 1 нм шага пучка; при использовании больших пластин – диаметром 30 см и повышенной до 3,6 ГГц тактовой частоте).

Одним из направлений развития литографических систем с прямым сканированием пучком (а также с элементами проекционной системы) является *клеточная проекционная система*, в которой вместо профилированного пучка с основными, примитивными формами пятна экспонируется проекция мини-маски, представляющая собой профильные отверстия и их последовательные повторения, в связи с чем уменьшается число экспони-

рований (так называемых выстрелов). Неортогональные рисунки легко включаются в экспонированную структуру, как и повторяющиеся элементы ИС. Однако только ограниченное число изображений является подходящим для такого синтеза.

***Стратегия для экспонирования и перекрытия в литографических системах для непосредственного экспонирования.***

Способ синтеза одного элементарного изображения для трех видов пятен (точка, профилирование с постоянными или с переменными размерами) показан на рис. 8.3.

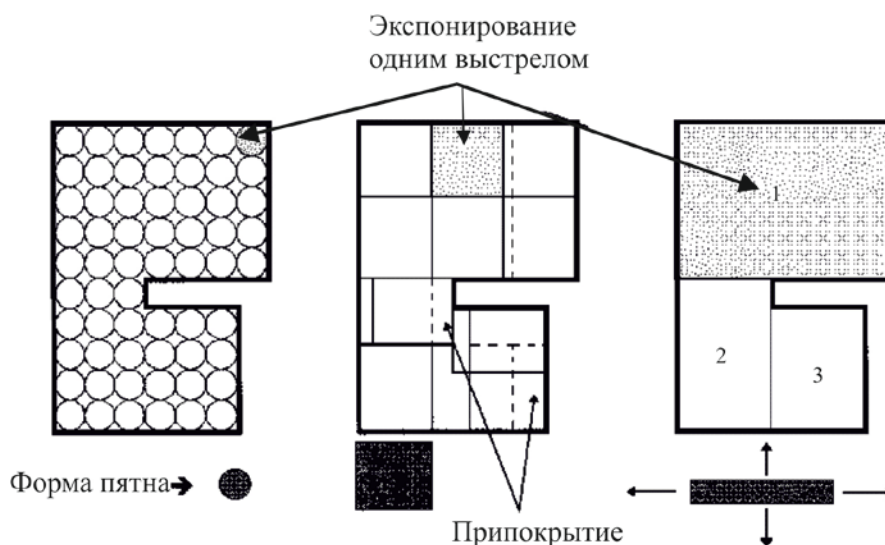


Рис. 8.3. Стратегии для экспонирования элемента структуры в различных типах литографических систем

На первой части рис. 8.3 элементарное изображение записывается как набор из лежащих вплитык друг к другу круглых пятен с минимально возможным при заданной плотности тока диаметром. Вторая возможность — это экспонирование с квадратным пятном с фиксированным размером. Показано, что придется перекрывать пятна (выстрелы). Последняя возможность — элементарное изображение экспонировать с профилированным пятном с переменными (компьютерно управляемыми) размерами. На рис. 8.4 показано расположение и примерные величины отдельных экспонирований (выстрелов) при самом сложном случае — экспонировании круга.

Самую высокую скорость экспонирования, но и самую сложную электронно-оптическую систему имеют установки с переменным сечением пучка. Профилированный луч имеет обычно прямоугольное сечение, так как интегральные схемы составлены из прямоугольников. Число использованных электромагнитных линз зависит от изменения размеров пятна.

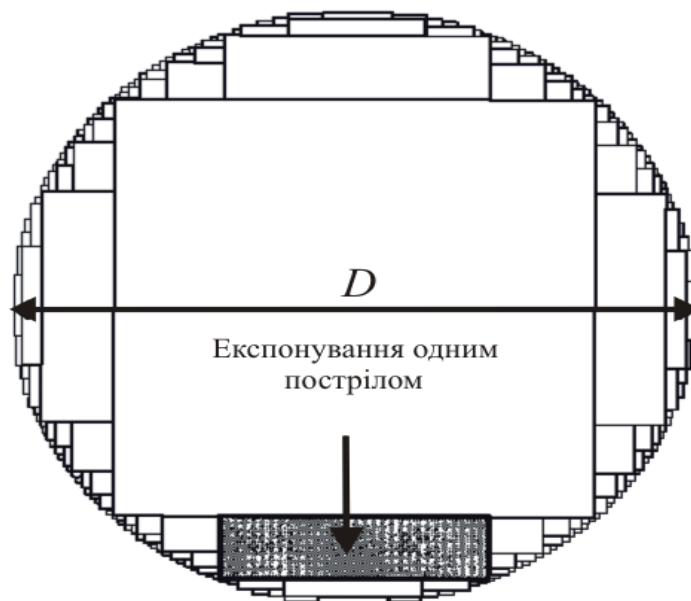


Рис. 8.4. Экспонирование круга пятном с переменным профилем

Профилированное пятно меньше зависит от работы источника электронов, но с трудом достигает высоких плотностей тока, в то время как система с гауссовым пучком – сильнее зависит от работы электронной пушки, так как в ней проектируется сечение пучка.

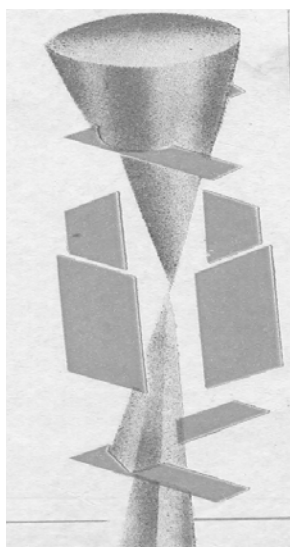


Рис. 8.5. Получение профилированного пучка с переменными размерами

Достижимые плотности тока в этом случае высокие (рис. 8.5).

Таким образом, полученное изображение уменьшается, отклоняется и попадает в нужное место образца, где экспонирует резист. Если система имеет высокие плотности тока, и используемые резисты чувствительны, ее производительность достигает одной 30 сантиметровой пластины в час. При использовании высоких плотностей тока следует предусмотреть воз-

возможные тепловые и зарядовые эффекты в процессе экспонирования резиста.

Размеры микроструктуры, которую можно получить только отклонением пучка, лимитируются искажением и абберациями, а также глубиной резкости. Для больших изображений структур приходится осуществлять экспонирование через комбинации из механического перемещения пластины и отклонения пучка.

Принцип перекрытия (соединения частей изображения, вместе с наложением одного изображения на предшествующее, экспонированное при прежней операции) пояснен на рис. 8.6, 8.7 и 8.8. Для этой цели используют золотые или рельефные реперы, которые в результате многократного сканирования (и устанавливая ширину, чтобы избежать фальшивых сигналов) позволяют после механического перемещения пластины определить, скорректировать и совместить действительные координаты объекта с координатами электронно-лучевого изображения. Реперы на двух концах структуры позволяют контролировать ее размеры, а в начале и в конце ряда – корректировать также ошибки механического расположения образца. Реперы обычно имеют форму крестиков или линий, расположенных под прямым углом.

Создание реперов – это дополнительная прецизионная операция и поэтому желательно оптимизировать их получение с учетом последующих технологических процессов.

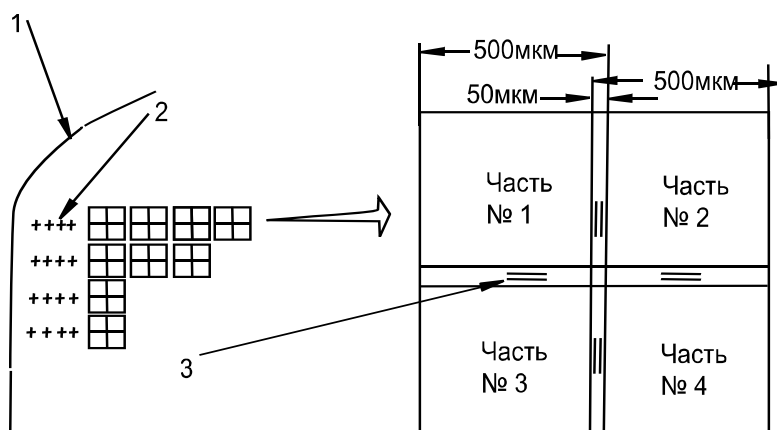


Рис. 8.6. Схема расположения на пластине 1 рядовых реперов 2, служащих для уточнения рядов ИС (чипов) и угловых ошибок, и реперов 3 для юстировки изображения при перекрытии частей структуры

Контраст при золотых реперах является более высоким, чем при рельефном оксидном репере, а покрытие реперов резистом уменьшает контраст их наблюдения (изображение получается сбором обратно отраженных электронов).



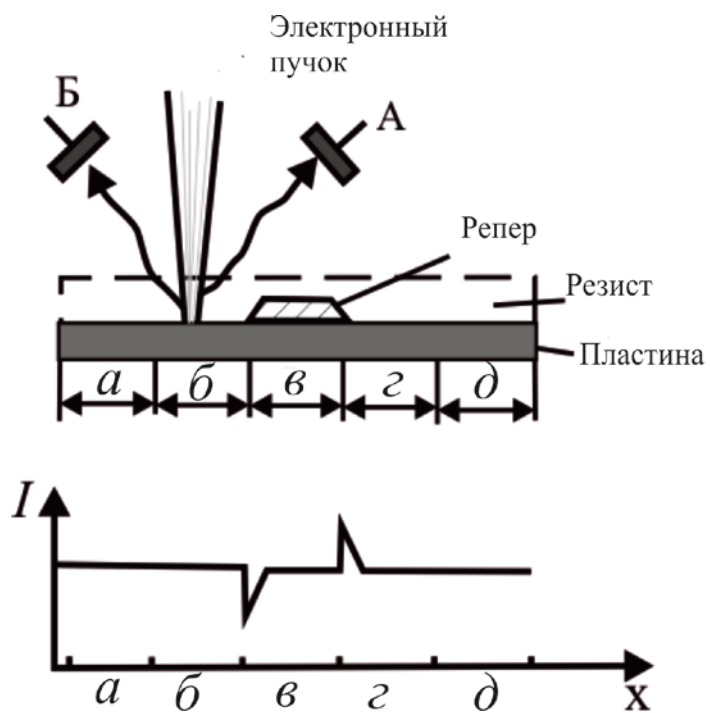


Рис. 8.7. Принципиальная схема регистрации репера:  
*a, б, в, г, д* – шаги сканирования

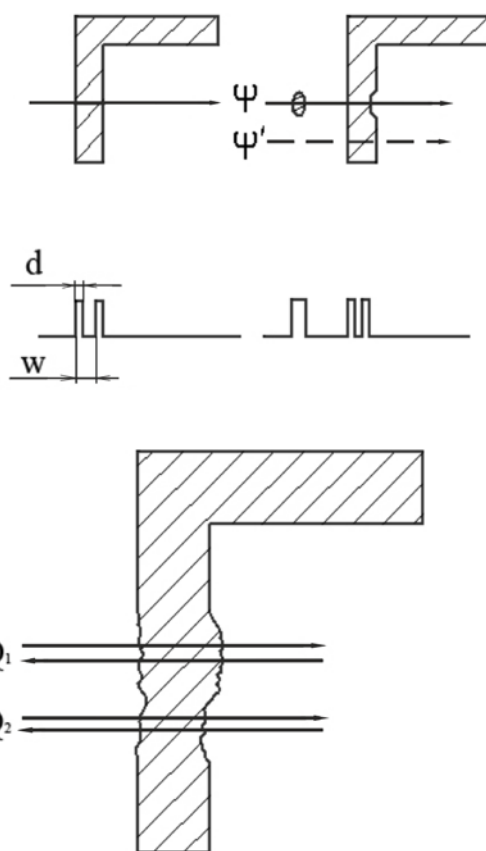


Рис. 8.8. Принципиальная схема распознавания сигналов с реперов

### **Проекционные системы для электронной литографии.**

Проекционная электронная литография предназначена для размножения изображений, полученных в маске со сканирующей литографической системой. Таким образом достигается максимальная разрешающая способность при высокой производительности.

Вопреки преимуществам первых проекционных систем, в которых коллимированный электронный пучок проходит через маску на мембране или маску с отверстиями, опыты для их эксплуатации оказались неудачными по двум главным причинам:

а) абсорбирующая маска чувствительна к нагреву и ограничивает ускоряющее напряжение (плотность энергии облучения, останавливаемого непрозрачными участками маски); маска с отверстиями не может иметь замкнутые контуры, без использования дополняющих пар масок;

б) имеются сильные оптические ограничения для системы с большой площадью и с минимальными критическими размерами изображения, при желательных допустимых плотностях тока с соответствующим пространственным зарядом, который снижает разрешающую способность.

В 1989 г. в «Лабораториях Белл» С. Бергер и М. Гибсон предложили проекционную литографическую систему СКАЛПЕЛ (*Scattering with Angular Limitation Projection Electron-Beam Lithography – SCALPEL*).

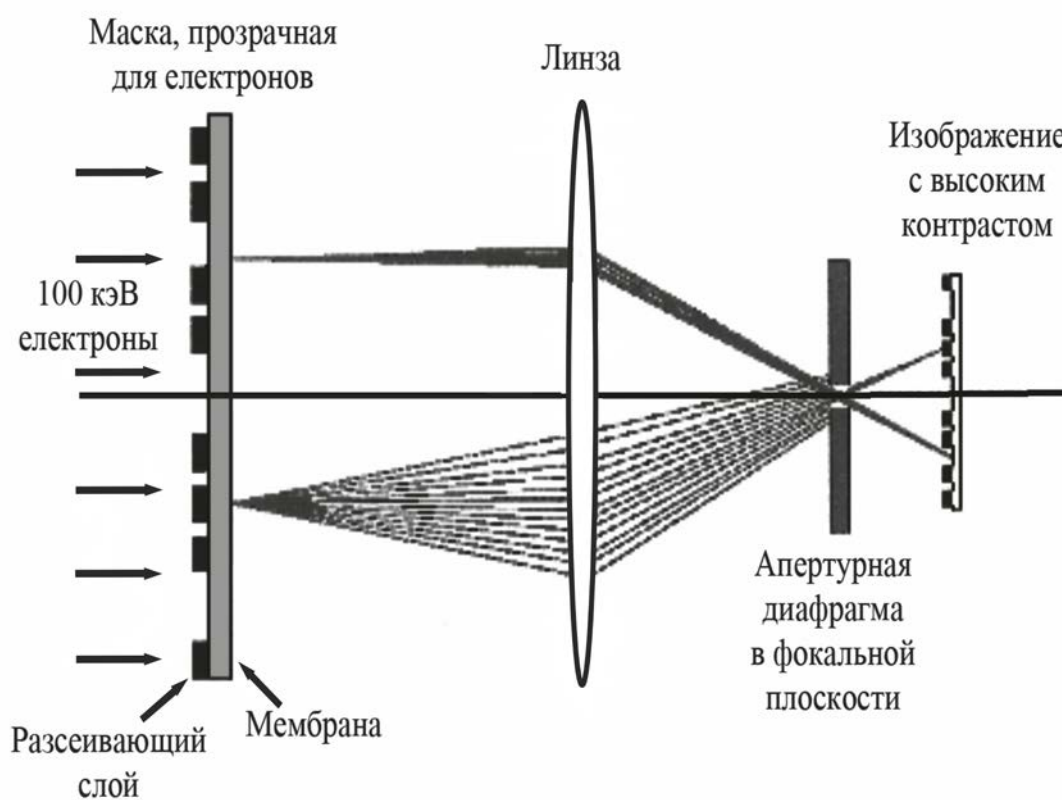


Рис. 8.9. Принцип действия электронной проекционной системы «СКАЛПЕЛ»

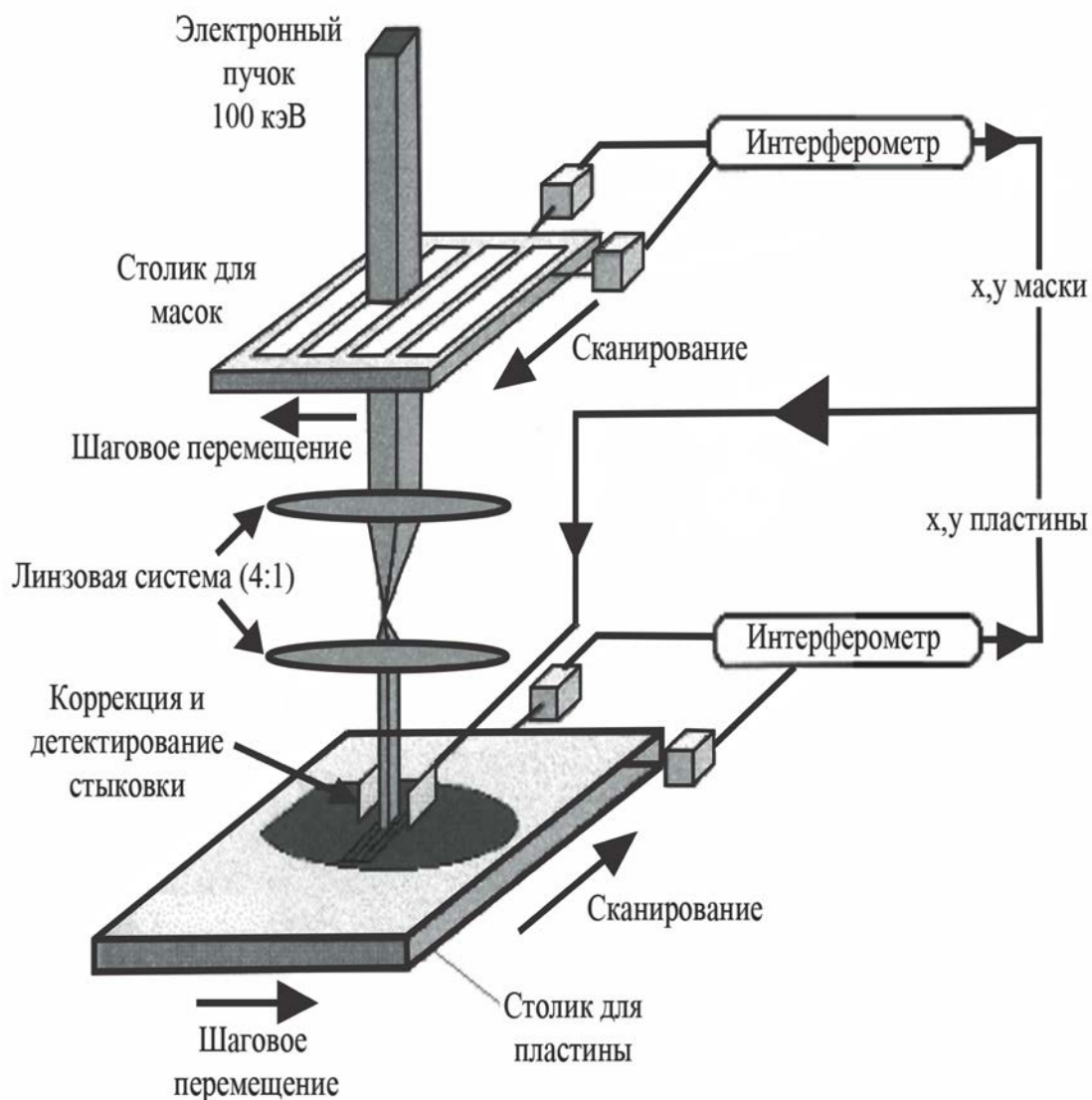


Рис. 8.10. Схема стратегии функционирования при экспонировании и механическом перемещении проекционной системы СКАЛПЕЛ

Электроны с высокой энергией (100 кэВ) рассеиваются при прохождении (только отклоняются вместо торможения, как и в других случаях) через маску, выполненную из структурированного слоя, изготовленного из материала с высоким атомным номером, нанесенного на мембрану из материала, свободного от механических напряжений, с низким атомным номером.

Изображение заданной структуры, находящееся на маске, уменьшается в 4 раза проецированием, причем в фокусе электронной линзы размещена диафрагма, которая формирует контрастное изображение (рис. 8.9). Маска и соответствующее изображение структуры разделены на полосы. Каждая полоса сканируется последовательно механическими шагами  $1 \times 1$  мм облученной площади электронным пучком с таким поперечным

сечением (рис. 8.10). Каждая полоса проектируется последовательными шагами механическим движением столиков маски и пластины, а отдельные части чипа – полосы следует состыковать при их проецировании. Маска и образец выполняют механические шаги в противоположном направлении, до записи содержащего части чипа в одной полосе, а потом выполняют шаги в поперечном направлении для изменения записываемой полосы.

Механические шаги контролируются с помощью лазерных интерферометров и компьютерной управляющей системой.

Маски являются почти полностью прозрачными для электронов с используемой величиной энергии, и различие в характеристиках рассеяния электронов между мембраной и рассеивающим слоем создает контраст.

Мембрана рассеивает электроны слабо и на малых углах, в то время как структурированный слой рассеивает их сильнее и на более больших углах. Апертура пропускает только электроны, прошедшие через отверстия в маскирующем слое, и они создают проекции изображения на резист. Отклонение вместо остановки электронов маскирующим слоем сильно уменьшает поглощенную энергию в нем и соответственно тепловые нагрузки маски.

#### ***Клеточная проекционная система и многолучевая система для электронной литографии.***

В качестве гибридного варианта между сканирующей и проекционной литографскими системами упомянута клеточная проекционная система (рис. 8.11). Она реализует принцип «шаг и его повторение» (Step end repeat). Разработана фирмой «Хитачи».

Один 20-50 кэВ электронный пучок проходит через маски с отверстиями и профилированием с изображением в единичной клетке (которая может быть не только примитивным элементом-прямоугольником или другой простой фигурой, но и реальной частью ИС) направляется к пластине и экспонирует соответствующий участок резиста, нанесенный на ней.

Производительность – промежуточная между проекционными и сканирующими литографскими системами.

Другой гибридный вариант между сканирующей и проекционной системами – это *многолучевая система для прямого экспонирования*. Она разрабатывается фирмой «IBM». Множество электростатических электронно-оптических колонн (электронных пушек), изготовленных из кремния методами, используемыми для получения микроэлектромеханических устройств с высоким отношением глубины к ширине, или вакуумных микроэлектронных приборов управляются компьютером, и каждый электронный луч экспонирует части на микроструктуры, расположенные в одной клетке (рис. 8.12).

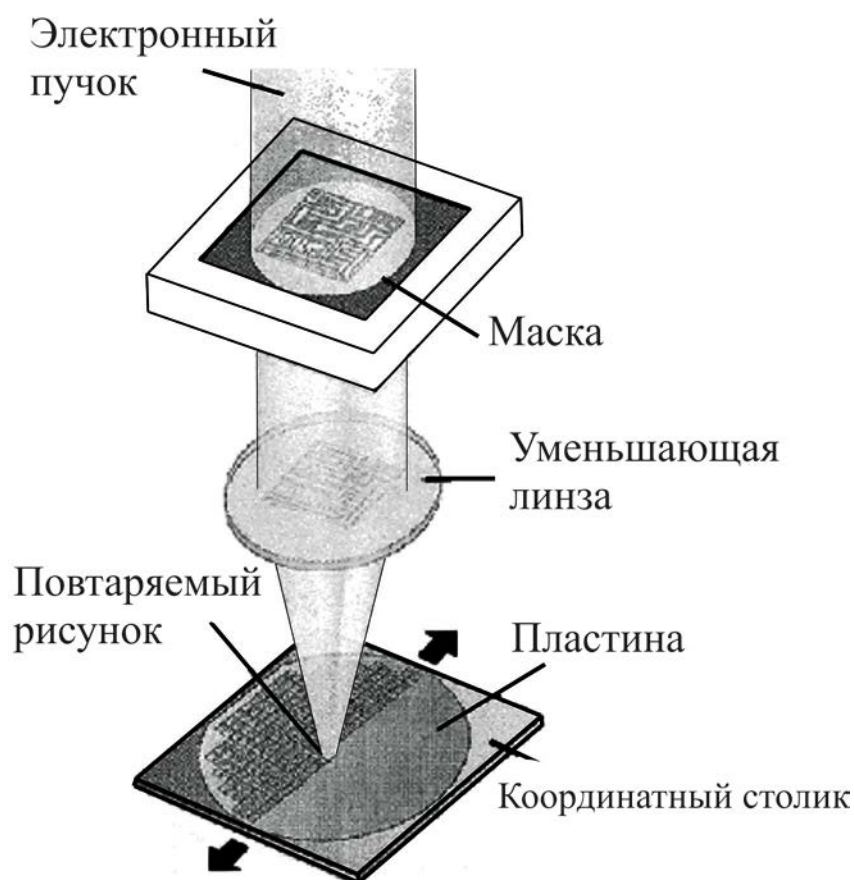


Рис. 8.11. Клеточная проекционная (Step end repeat) система

### ***Литография фокусированным ионным пучком.***

Ионный пучок можно использовать для прямого экспонирования кремниевых пластин и для проекционного экспонирования микро- и наноразмерных структур. Химические изменения в резисте при облучении ионами получаются более эффективными, чем при электронной бомбардировке. Количество выделенной энергии на единице длины пути больше в случае иона с такой же энергией, чем при проникающем электроне. Следовательно относительная чувствительность (измеряемая в зависимости от дозы, т. е. от количества падающего заряда на единице площади резиста) для одного и того же материала является более высокой для ионов, чем для электронов.

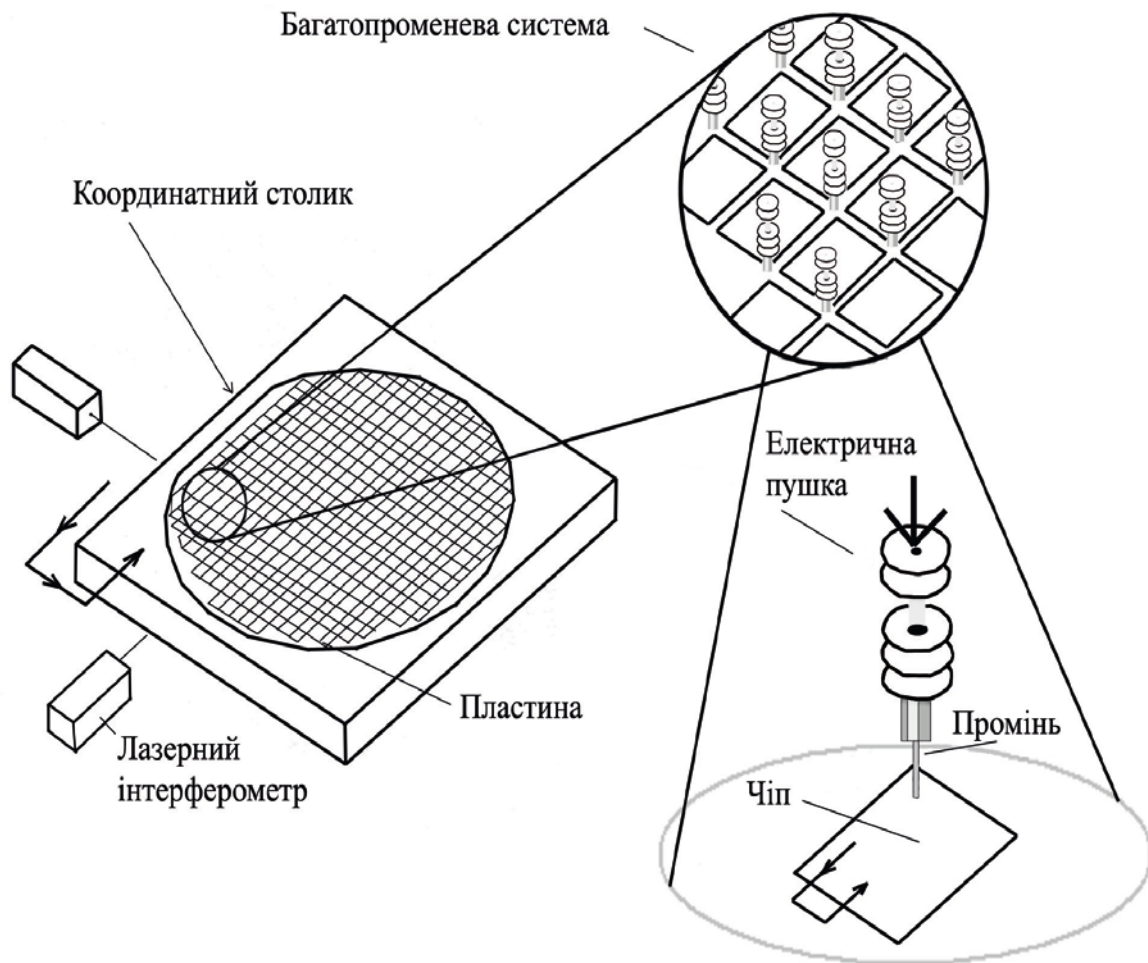


Рис. 8.12. Многолучевая система для прямого экспонирования при электронной литографии

Главные преимущества ионной литографии можно сформулировать так:

- малое поперечное рассеяние ионов, а следовательно, минимальные искажения структуры из-за взаимного влияния плотно расположенных элементов или в середине периферии значительных по площади участков по сравнению с их углами (т. е. отсутствие эффектов близости).

- разрешающая способность ионных пучков высокая, а из-за большой глубины резкости не нужна планаризация поверхности образца и возможно дистанцирование маски от пластины при проекционном экспонировании 1 : 1;

- необходимо более короткое время экспонирования;

- антиотражающее покрытие не является необходимым;

- контролируя вид ионов и их энергии, можно достичь точного управления пробегам в резисте (и образце).

Главные проблемы ионно-лучевой оптики связаны с пространствен-

ным зарядом пучка. Без соответствующего контроля эффектов пространственного заряда и абберации пучка точные изображения трудно экспонировать.

В 80-х годах прошлого века остросфокусированные ионные лучи (из ионов галлия, золота и других элементов с энергией до 100 кэВ) начали применяться в технологии микроструктурирования. Были созданы ионно-лучевые установки, функционирующие подобно сканирующей системе для электронной литографии. В то же время на базе расчетов глубины проникновения ионов с этой энергией – 100 кэВ (рис. 8.13) при учете используемой тогда толщины резистов (около 400 нм) стало понятно, что при этих условиях данные установки не могут применяться для ионной литографии. И оборудование с точнометаллическим ионным источником, создающим фокусированный ионный пучок, нашло применение для микроудаления (травления) нежелательного материала и для добавления недостающего материала (нанесения) на поверхности масок. Фокусированный ионный пучок выполняет это с необходимой точностью.

В микротехнологии сегодня фокусированный ионный пучок может использоваться и для ионной литографии через прямое экспонирование с рекордной разрешающей способностью (так как уже стали применяться резисты толщиной порядка 50 нм в связи с достижением разрешающей способности от этого порядка). Но усовершенствованные сканирующие системы для электронной литографии все еще не конкурируют с ионными сканирующими системами. Потенциально более перспективными остаются установки с остросфокусированным ионным пучком для локальной микроимплантации, 3-D травления, ремонта масок и пр.

Для некоторых приложений ускоряющих ионов напряжение является фактором, который нужно учитывать. Например, низкие энергии важны для снижения числа генерированных дефектов (литография, имплантация и пр.).

Отложение металлических частиц прямо на поверхности пластины может быть более простым решением получения реперов, а также при устранении субмикронных дефектов металлических слоев маски, которые могут сделать их непригодными. Возможна и микрофрезеровка (травление) участков тонких пленок. Для локальной микроимплантации необходим подходящий набор ионов. Использование сфокусированного ионного пучка может исключить литографию в некоторых операциях. Установлена возможность сухого проявления резиста имплантацией Ga и In ионов в нем и последующая обработка его поверхности с O<sub>2</sub> плазмой.

Главное преимущество использования легких ионов перед электронами в литографических применениях – это отсутствие обратного отражения от подложки, что является причиной значительно более высокой разрешающей способности и минимальным эффектом близости. Эксперименты показывают, что 40 нм -вые широкие линии можно получать в ПММА с

толщиной пучка 400 нм, используя 60 кэВ  $H^+$  ионный пучок при дозе  $1 \text{ мкК/см}^2$ .

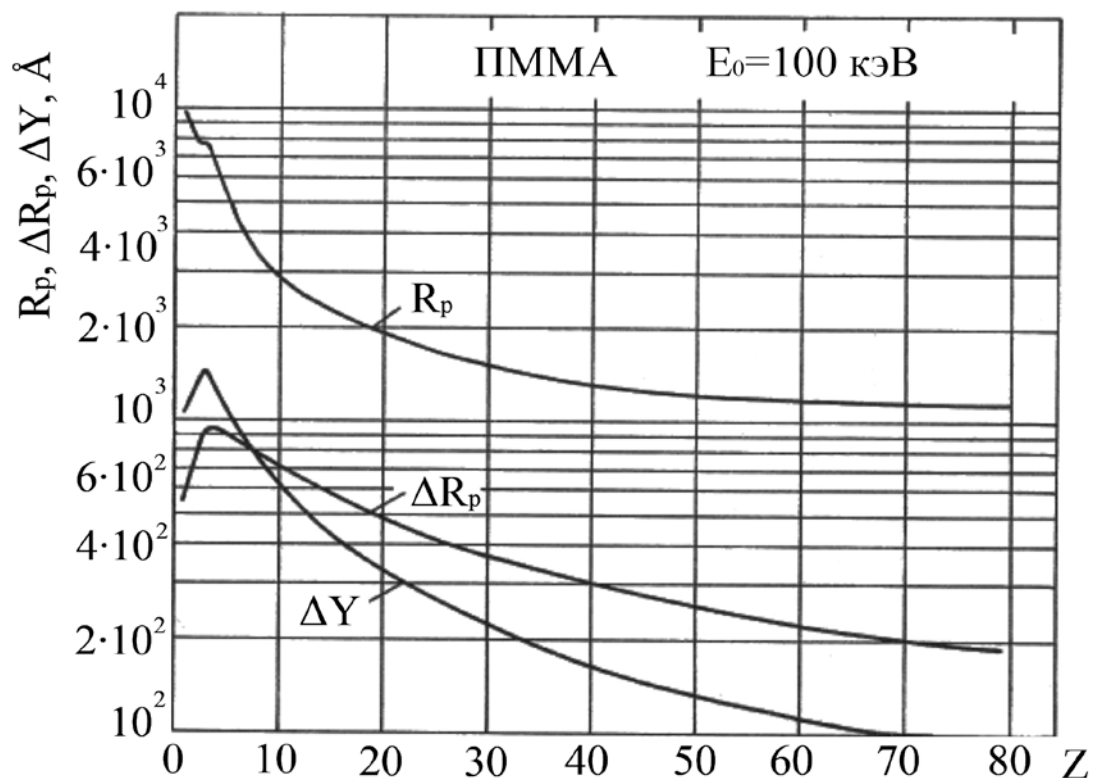


Рис. 8.13. Смоделированные пробеги и их дисперсии для ускоренных ионов в ПММА в зависимости от атомного номера  $Z$  бомбардирующего иона

Более тяжелые ионы, такие как  $Ga^+$ , рассеиваются меньше, но при этом имеются возвратные (срикошетировавшие) атомы, и ядерные потери энергии ограничивают допустимые дозы экспонирования из-за более быстрых изменений в составе резиста (перестает быть полимером из-за разрыва связей). Кроме того, пространственный заряд в этом случае влияет более сильно при равных энергиях ионов, из-за более низких скоростей для более тяжелых ионов, расширение пучка сильнее, а плотность тока ограничена.

**Проекционные системы для ионной литографии.** Проекционные системы для ионной литографии функционируют подобно электронным и оптическим проекционным системам. В Европе пионером является венская фирма «Ионные микропроизводственные системы» (IMS GmbH, Австрия). Ионно-проекционная система обычно имеет уменьшение 4:1, экспонирование с последовательными шагами и прецизионное управление механическим координатным столиком. Они конструируются для реализации



большого объема продукции с высоким разрешением – более 100 нм экспонированием резиста легкими ионами. Ионы с легкими массами ( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ , или He) извлекаются из плазмы в ионном источнике разрядом в водороде или гелии при низких энергиях (10 кэВ) и направляются к маске с отверстиями (из кремниевого нитрида или металлической фольги).

Многоэлектродная электростатическая оптика ускоряет ионы, проходящие через отверстия в литографированной структуре, до энергии 70-200 кэВ и, функционируя как электростатическая линза, проецирует структуру с уменьшением (10x, 5x, 4x) на резист (рис.8.14).

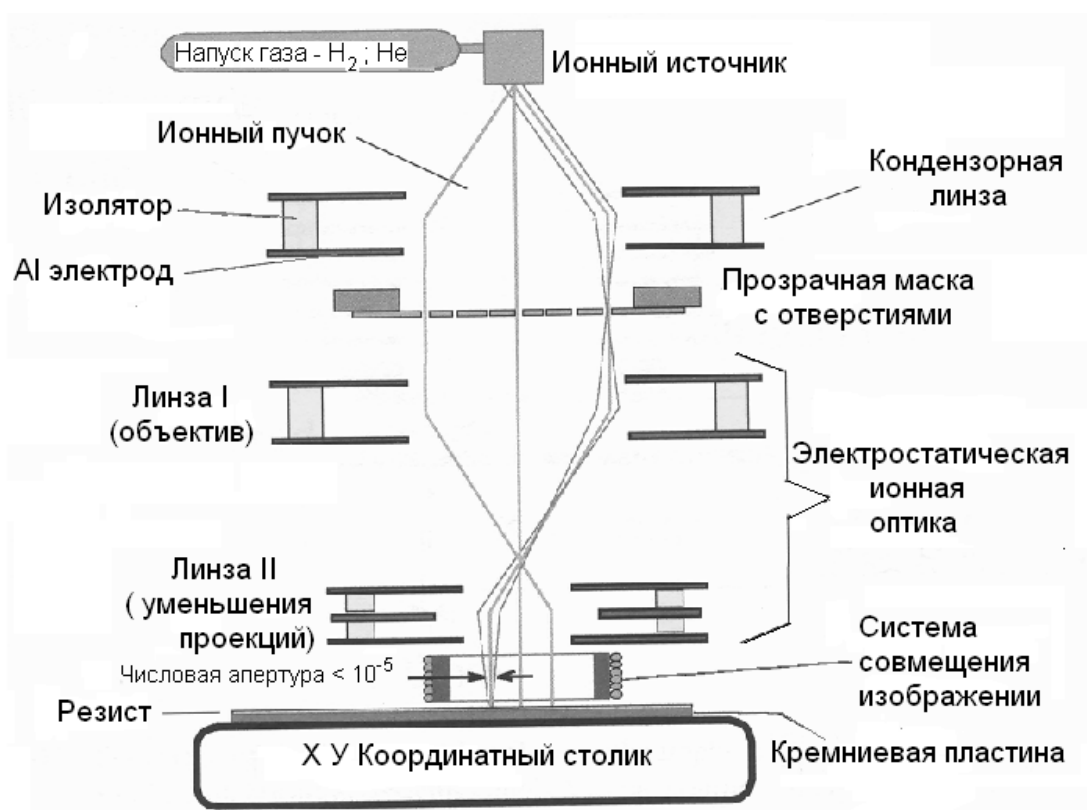


Рис. 8.14. Принципиальная схема проекционной системы для ионной литографии

Ожидается высокая производительность (около 70 пластин в час), большая глубина фокуса ( $\pm 500$  мкм), значительное рабочее поле (диаметром более 30 см). Трудности связаны с получением масок с отверстиями и с освоением процесса в целом. Подобная система разрабатывается и консорциумом Североамериканских университетов и фирм.

Другая проекционная система, получившая название масочной системы для ионной литографии (MIBL), разработана и используется той же австрийской фирмой (IMS) в последние годы. По сути она объединяет механику оптического генератора изображений (степера) с оригинальным ионным источником и ионной оптикой, в частности маски с отверстиями (рис. 8.15).

Стратегия перемещения – шагами и экспонирование, после чего цикл повторяется, также как и при оптических степерах. В результате получен ряд превосходных литографических характеристик.

Установлено, что структуры с критическим размером 200 нм могут переноситься даже при промежулке 1 мм между маской и подложкой. Расширение проявленной линии в резисте по отношению к экспонированной при 10-процентном увеличении дозы составляет 14 нм при промежулке между маской и пластиной в 2800 мкм и только 4 нм при промежулке 300 мкм. Привлекательными приложениями MIBL являются, например, плоский дисплей, приборы с поверхностными акустическими волнами, микрооптические приборы и микроэлектромеханические системы (MEMS). Система имеет потенциальную производительность 40–50 подложек в час, принимая площадь подложек  $0,5 \times 0,5 \text{ м}^2$ .

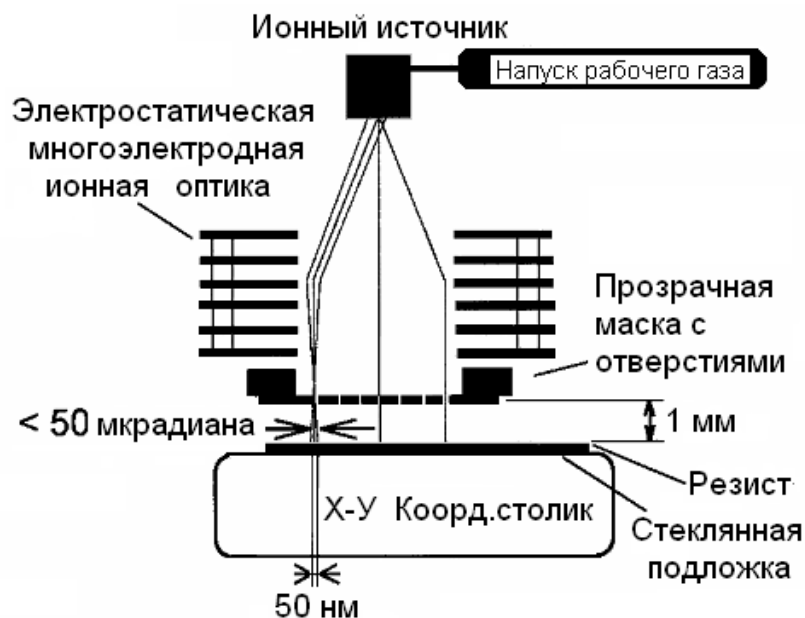


Рис. 8.15. Схема (1 : 1) масочной ионно-лучевой литографической проекционной (MIBL) системы фирмы IMS

### ***Маски с отверстиями для проекционной ионной литографии.***

Главная технологическая проблема при создании и эксплуатации проекционных систем для ионной литографии – это получение прозрачных для ионов масок с отверстиями (Open-Stencil Masks) с заданными качествами. Маска с отверстиями является мембраной, аналогично маскам в электронной проекционной системе SCALPEL или в рентгеновской литографии с проходящими через мембрану отверстиями, размещенными в местах, где будут экспонироваться детали заданного изображения структу-

ры – отдельные линии и элементарные прямоугольники (рис. 8.16).

Маски с отверстиями, которые имеют необходимое качество, содержат недеформированные заданные микроизображения структуры. Преимущества при получении масок с отверстиями связаны с отличием в технологии, если сравнивать их с традиционными масками на стеклянных подложках, используемыми в фотолитографии.

*Первая проблема* – это невозможность иметь части структуры внутри замкнутого контура (конструкторы масок называют это «эффект бублика»). Для решения данной проблемы структуру обычно разделяют на взаимно дополняющие части, сумма которых дает заданную структуру (но число технологических операций растет). Из-за возможных механических напряжений в маске возможно искажение литографированной структуры. Подобным является эффект неоднородностей в рисунке.

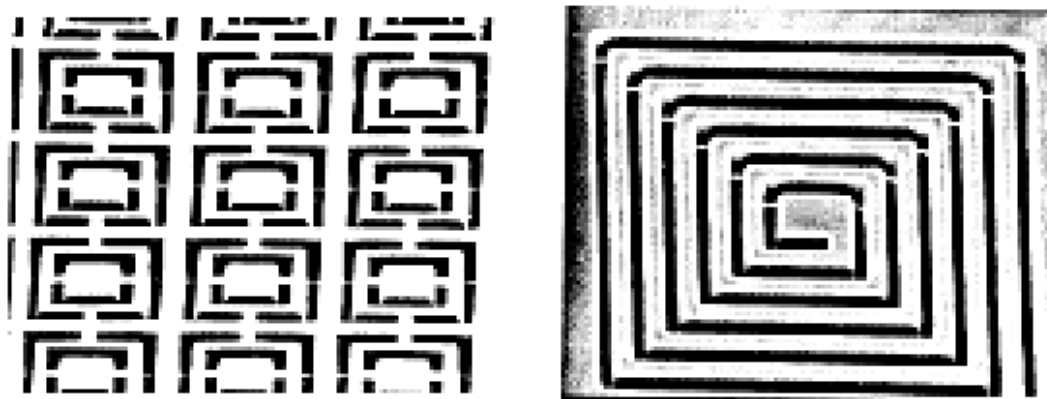


Рис. 8.16. Примеры проходных отверстий (линий с узкими поперечными крепежными мостиками) в мембранах из кремния или кремниевого нитрида

В то время, как проекционная система, показанная на рис. 8.14, проецирует уменьшенное изображение в масштабе 4:1, на маске оно занимает большую площадь, MIBL экспонирует 1:1 изображение с маски, расположенной близко к подложке. Оптимальная маска представляет собой кремниевую мембрану толщиной 2-3 мкм с отверстиями в виде тонких линий или прямоугольников. Маска покрыта абсорбирующим слоем ионов с той стороны, с которой маска облучается ионами. Для этого необходимо устойчивое получение равномерных мембран большой площади, причем микрогравирование структуры в ней выполняется сканирующей электронно-лучевой системой для прямого экспонирования, проявления образца и последующего травления с оптимальным аспектным соотношением (отношением глубины к ширине линии), нанесения покрытия из тяжелых атомов для адсорбции ионов, подходящую технологию монтажа маски в крепежном элементе (рамке), устранение дефектов и сохранение. В течение целого цикла выполняются подходящие контрольные процедуры.

Очень немного лабораторий в мире работают над освоением производства масок с отверстиями на мембранах в кремниевых пластинах диаметром 150-300 мм, причем критический размер элементов не менее 100 нм.

## 8.2. Резисты в электронной и ионной литографии

*Нанесение, тепловые обработки, общие сведения об экспонировании и проявлении различных полимерных резистов.*

Полимерные резисты – это записывающая среда и материал для маски при переносе проявленного в них изображения при использовании электронной, ионной и фотонной литографии. Главная цель литографического процесса состоит в создании рельефного изображения структуры в полимерном слое. Проявленный и высушенный рисунок выполняется для переноса на подложку посредством ионно-плазменного (сухого) травления, или химического (мокрого) травления. Создание изображения в резисте можно выполнить и ионной имплантацией или «обратной литографией» (lift off). При последней технологической операции на проявленный резист наносят сверху тонкую пленку (при этом только те части пленки, которые нанесены в отверстия рельефного изображения и остаются после обработки образца сильным органическим растворителем, например ацетоном или метилен хлоридом).

Для нанесения на образец пленки из материала резиста обычно используют разработанную для нужд фотолитографии технику центрифугирования. Образец размещается на центрифуге. Крепление обычно осуществляется вакуумным присосом. Растворенный резист в виде капель разливается на вращающемся образце. Полученная толщина покрытия зависит от количества твердого вещества, растворенного в быстро испаряющемся растворителе и от скорости вращения. При хорошо отфильтрованном растворе резиста и чистой поверхности гладкого образца получают достаточно равномерные покрытия. Для получения высокой разрешающей способности необходим тонкий резист (при не очень высоком аспектном соотношении), выбор толщины резиста является компромиссом между разрешающей способностью и дефектами в слое резиста. Пленки толщиной менее 100 нм из резистов наносятся с помощью распыления эмульсии растворенного резиста.

Затем следует сушка пластин, покрытых резистом. Цель этой операции – полностью устранить растворитель резиста и улучшить адгезию слоя. Время и температуру сушки резиста определяют исходя из характеристик использованного материала и растворителя. Температура должна быть выше перехода материала полимерного резиста «в стеклообразное состояние» и в границах его стабильности, чтобы не допустить термической диссоциации или полимеризации резиста.

Экспонирование связано (для *однокомпонентных* резистов) с раз-

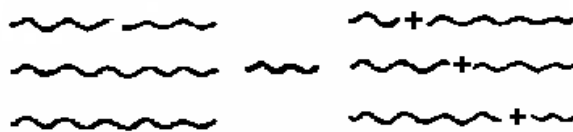
дроблением полимерных цепей при позитивных резистах или поперечным сшиванием при негативных резистах (рис. 8.17). При *многокомпонентных* и при *химически усиленных резистах* энергия облучения воспринимается радиационно-чувствительным компонентом резиста, который генерирует химический агент (кислоту), или взаимодействует с генератором этого агента, влияющим на растворимость базового компонента, непосредственно при облучении или во время тепловой обработки после экспонирования.

Для позитивных и негативных резистов проявление и последующая температурная обработка проявленного резиста отличаются. Они должны быть предметом особого внимания, чтобы достичь максимально возможной разрешающей способности. В случае позитивного резиста проявление заключается в растворении раздробленных молекул резиста в экспонированных участках. При негативных резистах использованный для проявления растворитель должен устранить необлученные участки полностью и минимально раздуть или исказить поперечно-сшитые участки резиста. Выбор подходящего растворителя является сложной задачей.

Последующая температурная обработка направлена на улучшение адгезии резиста к подложке (слой, который будет обрабатываться) и устранение растворителя. Оптимальная температура этой обработки выбирается чтобы не допустить искажение участков, оставшихся после проявления, и залечить подрывы, полученные при проявлении структуры. Она составляет около 120 °С.

При позитивных однокомпонентных резистах проявление структуры является более критичным процессом. Смешивая сильный и слабый растворители, подбирают подходящий проявитель. Он должен успеть растворить раздробленные молекулы и не должен растворять длинные исходные полимерные молекулы с более высокой молекулярной массой. Для ПММА сильный растворитель – часто метил изобутиловый кетон, а слабый – изопропиловый спирт. Поскольку при более высоких дозах различие молекулярных масс (см. рис. 8.17) больше, то для этого случая легче подбирается проявитель. Для обеспечения отсутствия дефектов после проявления важно, чтобы исходное распределение по молекулярной массе было с резким очертанием со стороны малых молекулярных масс. Фракцию низких молекулярных масс можно предварительно устранить из исходного материала слабым растворителем до подготовки раствора для нанесения резиста. Таким образом после подбора проявителя и условий проявления (температуры, времени) уже выбрана и доза экспонирования. Однако сама оптимизация процесса является более комплексной – для оптимизации следует учесть требования к профилю стенок рельефа изображения.

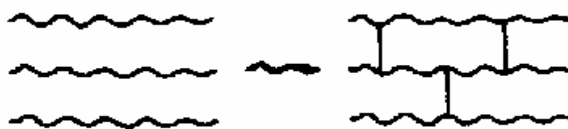
● Раздробление полимерных молекул



Результат- уменьшение молек.веса



● Поперечное сшивание полимолекул



Результат - молек.вес увеличивается

Рис. 8.17. Схема процесса раздробления и поперечного сшивания полимерных молекул при облучении. Показан эффект изменения распределения молекулярной массы при позитивных однокомпонентных резистах

Температура сушки проявленного изображения достигает также 120 °С. Ограничения для различных полимеров отличаются. Так, в то время как ПММА становится механически нестабильным (течет) при 130 °С, негативный полибутенсульфон стабилен при температуре до 140°С, после чего начинает деградировать. Эмпирически выяснено, что более чувствительные резисты находятся ближе к температурной нестабильности.

При химически усиленных резистах используются две температурные обработки после экспонирования электронами (ионами). Существенно отличается температурная обработка, проводимая после экспонирования (и до проявления). Цель этой операции – каталитическое ускорение химической реакции для усиления латентного образа. Время и температура этой обработки являются критическими для генератора кислотного агента, как и его диффузии, деградации и испарения из слоя резиста.

При нанолитографии, кроме профиля боковых стенок проявленного в резисте рельефа, существенное значение имеют и микронеровности проявленных стенок. Для уменьшения количества неровностей после прояв-

ления, устранения остатков проявителя вместо промывки в деионизированной воде используется сверхкритическая жидкость, например, сжиженный  $\text{CO}_2$ . Из-за отсутствия поверхностного натяжения при этом не действуют силы, огибающие ближайшие тонкие детали проявленного рельефа друг к другу, и при уходе из набухших от проявителя участков не появляются заметные неровности по той же причине.

Наконец, после осуществления переноса изображения, полученного в резисте, путем травления или имплантации в лежащие под резистом поверхностные слои образца следует удалить резист (то, что от него осталось) с поверхности образца. Это выполняется с помощью сильного растворителя – ацетона или специального реактива для снятия резиста (striper). Часто снятие резиста выполняется с реактивным ионным кислотным травлением.

*Главные параметры, характеризующие резисты, следующие:*

- разрешающая способность, чувствительность и контрастность;
- скорость растворения (проявления) при выбранном типе радиации и подобранном проявителе, а также условия проявления;
- скорость растекания и температура перехода в стеклообразном состоянии;
- скорость травления резиста при различных сухих и мокрых процессах;
- воспроизводимая толщина (50-6000 нм), получаемая при определенных условиях и методах нанесения.

Чтобы не образовались поры и сквозные отверстия (pin-holes) в слое, резисты, как правило, являются полимерами с молекулами, состоящими из тысячи мономерных молекул. Здесь компромисс необходим из-за неровностей проявленного резиста, которые больше при большой молекулярной массе исходного полимера.

Другими важными особенностями резистов являются: адгезия к выбранному материалу образца, защита от атмосферных влияний, стабильные свойства после длительного хранения, а также отсутствие большого разброса характеристик.

Во время экспонирования электронами или ионами луч вносит в резист заряд (который оценивается из произведения плотности тока пучка на время одного «выстрела» экспонирования, т. е. простой пучка на экспонированном пятне). Положительный эффект облучения можно связать и с числом заряженных частиц, которые проникают в единицу площади поверхности резиста (называемые *дозой* облучения). Чтобы получить желаемую модификацию скорости растворения резиста, достаточную для хорошего проявления структуры, необходима *минимальная доза экспонирования* (иногда ее называют *чувствительностью больших элементов* структур)  $D_0$ , измеряемая в  $[\text{К}/\text{см}^2]$ . Время  $\tau$ , необходимое для экспонирования одного пятна с диаметром  $d$  лучом с плотностью тока  $j$  на поверхность об-

разца, можно рассчитать следующим образом:

$$\tau = D_0/j. \quad (8.1)$$

Чем меньше величина  $D_0$ , тем выше чувствительность пары резиста и проявителя при выбранных условиях проявления рисунка.

Чувствительность одного резиста, а также плотность тока и стратегия экспонирования (при принятом векторном сканировании – в основном зависящие от времени простоя пучка на одном пятне) являются факторами, которые определяют время экспонирования одного изображения, пластины и в большой степени производительности оборудования.

Поскольку плотность тока сильно уменьшается с уменьшением пятна, а одновременно растет число пятен для экспонирования заданной микроструктуры, чувствительность является важным фактором для общего времени экспонирования субмикронных изображений.

#### ***Чувствительность и контраст электронных и ионных резистов.***

Обычно чувствительность и контраст резистов определяется из зависимостей  $d(D)$ , т. е. толщиной резиста  $d$ , при начальной толщине  $d_0$  и времени растворения (проявления)  $t$ , после облучения определенной площади (например,  $100 \times 100$  мкм) дозой  $D$  и проявления экспонированного латентного образа. При этом подходе исследователь оценивает изменения толщины  $d$  резиста для заданного времени растворения в выбранном проявителе при неизменных остальных условиях проявления. Изменение толщины является результатом растворения облученного полимера проявителем (если рассматриваем в качестве примера позитивный резист). При опытах изменяют дозу  $D$  при неизменной энергии бомбардирующих частиц  $E$ .

Пример такой зависимости  $d/d_0(D)$  (здесь толщина резиста  $d$  нормирована на начальную толщину  $d_0$ ) показан на рис. 8.18. При негативном резисте растворяется необлученный резист, а сшитые экспонированные участки остаются нерастворенными (рис. 8.19).

*Чувствительность* полимерных резистов к излучению (при выбранных проявителе и условиях проявления) определяется как минимальная доза  $D_0$ , необходимая для полного проявления экспонированного изображения (отметим, что чувствительность является характеристикой пары резиста и проявителя). Эту дозу называют еще дозой полного проявления структур в резисте (dose-to-clear), иногда – дозой для открытия больших площадей, чтобы отличать ее от доз, оптимизированных для получения вертикальных стенок проявленной структуры, обычно точно не совпадающей с  $D_0$ . Чувствительность связана с радиационной эффективностью  $g$ , которая является специфическим качеством материала и может быть оценена как число химических актов (дробления или сшивания) для единицы



поглощенной энергии (например, 1 эВ или 100 эВ).

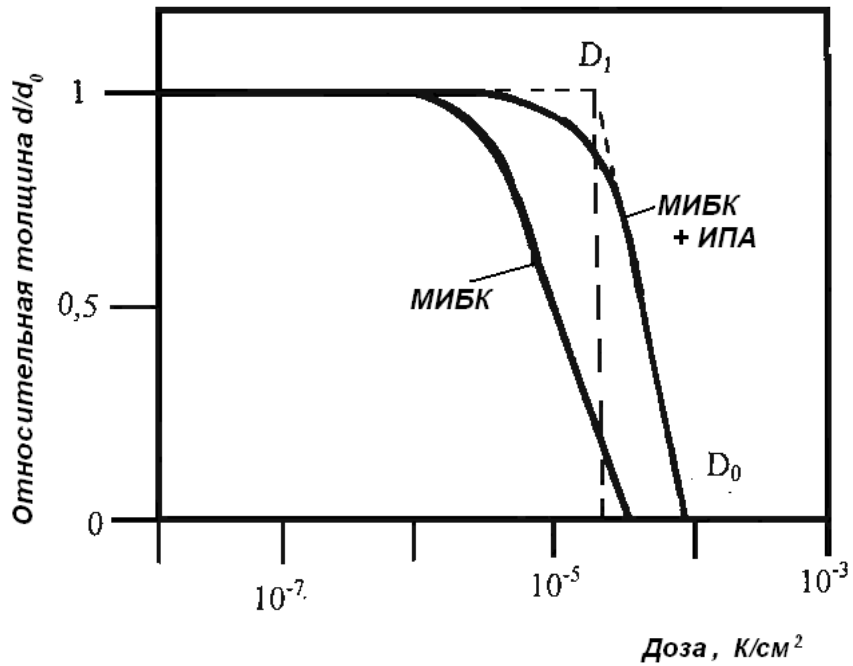


Рис. 8.18. Зависимость толщины резиста от дозы экспонирования (кривая контраста) для позитивного резиста ПММА и двух проявителей МИБК и смеси МИБК/ИПА

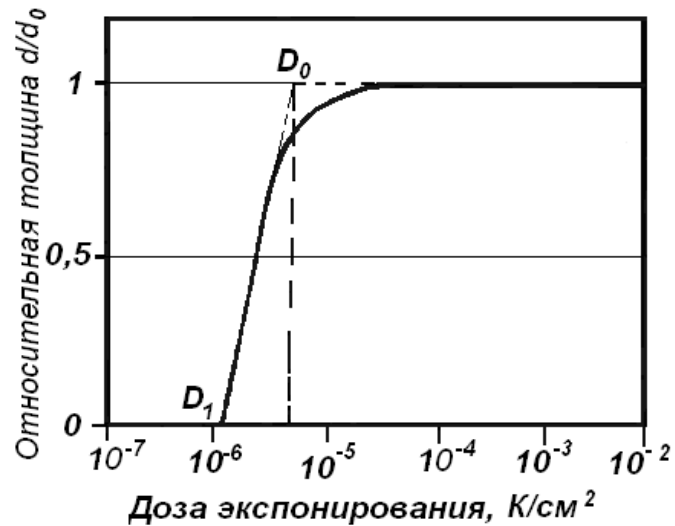


Рис. 8.19. Зависимость толщины резиста от дозы экспонирования (кривая контраста) для негативного электронного резиста

При использовании литографии с высоким разрешением важно характеризовать профиль проявленного рельефа в резисте.

Контрастность  $\gamma_d$  является параметром, характеризующим (см. рис. 8.18 и 8.19) изменение толщины резиста (т. е. крутизны кривой  $d(D)$ ) в результате устранения облученного или необлученного полимера, при за-

данной начальной толщине слоя резиста  $d_0$ , для выбранного времени проявления  $t$  в интервале доз — между начальной дозой  $D_1$  (при которой начинает наблюдаться проявление) и упомянутой дозой  $D_0$  (полное проявление изучаемой толщины резиста), характеризующей чувствительность резистов в паре с проявителями. В численном виде обычно контрастность выражают следующим образом:

для позитивного резиста

$$\gamma_d = \left[ \log_{10} \left( \frac{D_1}{D_0} \right) \right]^{-1}; \quad (8.2)$$

для негативного резиста

$$\gamma_d = [\lg(D_0/D_1)]^{-1}. \quad (8.3)$$

Величины чувствительности и контрастности оцениваются экспериментально для конкретного резиста, проявителя, условий нанесения и обработки. Изучаются и эффекты при изменении условий проявления. При оптимизации технологии литографии наноизображений компьютерное моделирование процесса проявления оказывает неоценимую помощь технологам. Но для этого вместо контрастных кривых экспериментальные данные представляются в виде зависимости скорости растворения (проявления)  $S$  облученного пятна от дозы экспонирования  $D$ . Можно увидеть, что при выбранной толщине резиста и времени проявления кривая  $d(D)$  является функцией конкретных величин скорости растворения  $S$  при различных дозах  $D$ . При этом [8.4; 8.5] вводят другое определение параметра контрастности  $\gamma_s = (\Delta S/\Delta D)$ , представляющего в этом случае крутизну зависимости скорости растворения от дозы экспонирования  $S(D)$ , при данной дозе экспонирования (чувствительности  $D_0$ ). Очевидно, что эти параметры  $\gamma_s$  и  $\gamma_d$  для одной пары резиста и проявителя не совпадают, но взаимосвязаны.

На рис. 8.20 представлена зависимость  $S(D)$  на примере экспонирования электронами полиметилметакрилата (ПММА) и проявления чистым МИБК, чистым изопропиловым спиртом (алкоголем) (ИПА), раствором МИБК и ИПА в соотношении 1:1 и раствором метила этила кетона с изопропанолом (МЭК)/(ИПА) 1:1. Этот рисунок непрямо показывает, что скорость растворения  $S$  резиста является функцией адсорбированной энергии в резисте. Экспериментальные исследования также показывают, что  $S$  зависит от радиационной эффективности заряженных частиц в резисте, плотности резиста и молекулярного распределения.

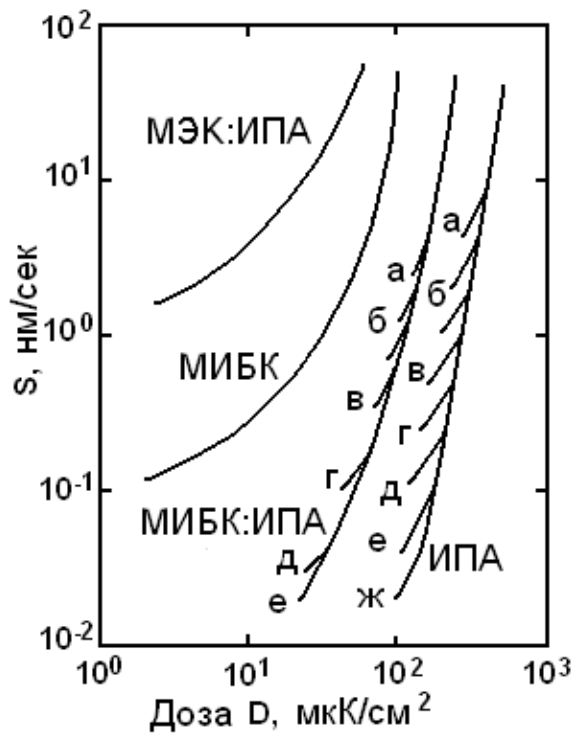


Рис. 8.20. Зависимость скорости растворения (проявления)  $S$  от дозы экспонирования  $D$ . Толщина резиста  $0,5 \mu\text{m}$  [1]

Зависимость  $S(D)$  может быть получена экспериментально для данной толщины резиста и энергии бомбардирующих частиц. Используя рассчитанные пробеги и распределение абсорбированной в резисте энергии проникающих частиц, можно перестроить зависимость в виде более понятной физической зависимости  $S(E/V)$ , где  $E/V$  является абсорбированной энергией для единицы объема (плотности абсорбированной энергии).

Чувствительность и контрастность рассматриваются обычно как независимые параметры. Однако из рис. 8.20 видно, что в случаях больших доз при малой чувствительности резиста можно проявить рисунок за короткое время, что является практичным, и при этом достигается высокая контрастность. И наоборот, при очень длительном проявлении та же пара резист – проявитель окажется очень чувствительной, но будет получен плохой контраст. Все вышесказанное означает, что *можно обменивать чувствительность и контрастность* для одной и той же пары резиста и проявителя.

Использование в качестве проявителя смеси из хорошего растворителя и нерастворяющей жидкости или слабого растворителя (например, МИБК, воды и ИПА при ПММА) повышает контрастность при потере чувствительности. Существенно отметить, что процесс проявления (растворения облученных участков) в этом случае зависит от времени проявления, что получило название *нелинейного растворения* резиста в процессе проявления [8.4].

На рис. 8.20 можно увидеть два случая растворения полимерного слоя при применении различных проявителей для одного резиста: *a* – линейный процесс растворения с независимой от времени и однозначно определенной скоростью растворения при заданной дозе; *б* – нелинейный процесс растворения с минимальной скоростью растворения при определенном времени и определенной стартовой дозе. Величины *S* оказываются различными при одной дозе облучения, но при двух значениях времени проявления.

Время проявления должно быть: *a* – 15 с, *б* – 30 с, *в* – 60 с, *г* – 120 с, *д* – 240 с, *е* – 480 с, *ж* – 960 с в случае использования проявителя МИБК:ИПА и ИПА, а так как после стартовых доз  $S(t)$  заметно уменьшается во времени, то и средняя скорость для более длительного времени растворения оказывается более низкой. При более высоких дозах это торможение скорости растворения не выражено, и процесс становится подобным линейному. Селективное растворение молекул с различными молекулярными массами и процесс диффузии проявителя в полимерном резисте могут лежать в основе нелинейного процесса проявления.

В случаях экспонирования ионами также было исследовано подобное линейное и нелинейное поведение резистов [8.5]. Здесь, в отличие от зависимости при облучении электронами, из-за различного соотношения между электронными и ядерными потерями энергии, характер латентных изображений на кривых  $S(D)$  различен при легких и тяжелых бомбардирующих ионах. Нелинейные зависимости скоростей растворения ПММА при экспонировании с  $\text{He}^+$  и  $\text{Ar}^+$  приведены на рис. 8.21 и 8.22.

В то время как контрастность  $\gamma_s$  растет с возрастанием дозы экспонирования в случае бомбардировки с легкими  $\text{He}^+$  ионами, она уменьшается с возрастанием дозы при экспонировании с  $\text{Ar}^+$ . Во втором случае дефекты и нарушения полимерной структуры из-за ядерных потерь (уже нет полимера, который нужно модифицировать) могут быть причиной медленного возрастания (приближения к насыщению) скорости растворения ПММА при больших дозах экспонирования с ионами аргона.

Время проявления для соответствующих кривых  $S(D)$  следующее: *a* – 15 с, *б* – 30 с, *в* – 60 с, *г* – 120 с, *д* – 150 с, *е* – 300 с. Очевидно и здесь с увеличением времени проявления скорость растворения уменьшается, и только в начале модифицирования ионами  $\text{He}^+$  можно наблюдать возрастание *S*, что ведет к более низкой средней скорости растворения при более коротком времени проявления. При использовании ионов не наблюдались стартовые дозы для начала проявления, что подобно линейному проявлению достаточно сильными растворителями.

Второе отличие модификации растворимости резиста ионами от электронной бомбардировки – это концентрация электронных потерь около следа траектории ионов, в то время как электроны и создаваемые быстрые вторичные электроны, вместе с отраженными подложкой электрона-

ми, вероятно, модифицируют объем резиста более равномерно.

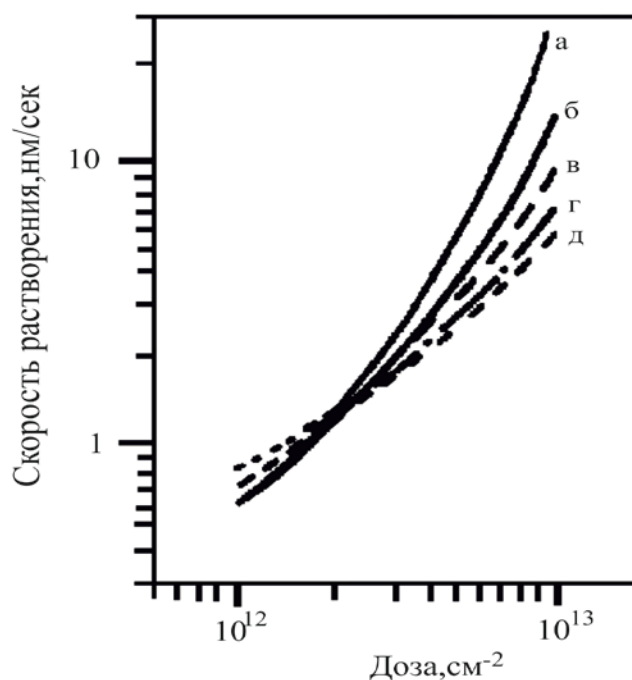


Рис. 8.21. Нелинейная зависимость  $S(D)$  для  $\text{He}^+$ , бомбардирующего ПММА. Энергия ионов 80 кэВ. ПММА ( $M = 675000$ ) проявляется в МИВК/ИПА при  $20^\circ\text{C}$

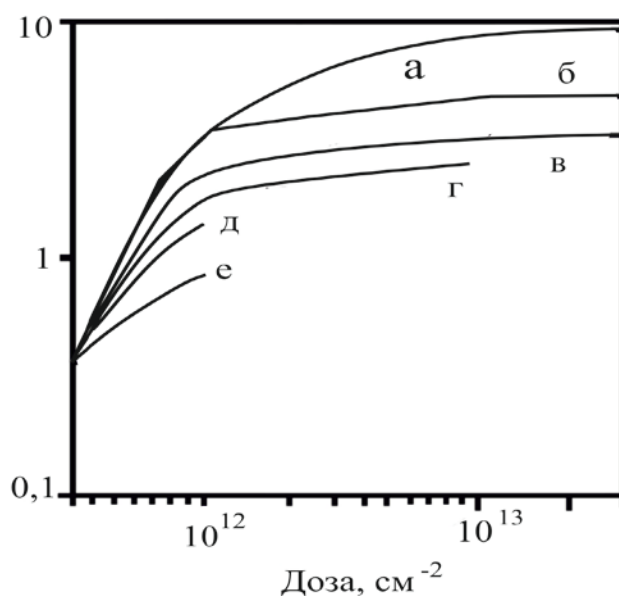


Рис. 8.22. Нелинейная зависимость  $S(D)$  для  $\text{Ag}^+$ , бомбардирующего ПММА. Энергия ионов 120 кэВ. Остальные характеристики соответствуют рис. 8.21

**Скорость растворения, контрастность и радиационная эффективность резистов.** Скорость растворения позитивных однокомпонентных полимерных резистов  $S$  можно оценить из следующей эмпирической

формулы:

$$S = R_0 + B / \overline{M}_f^A, \quad (8.4)$$

где  $\overline{M}_f^A$  – средняя молекулярная масса после облучения;  $R_0$ ,  $B$ ,  $A$  – константы для выбранной пары резиста и проявителя. Физический смысл параметра  $R_0$  – это начальная скорость растворения необлученного полимера;  $A$  – это степенной показатель. Конечная молекулярная масса  $\overline{M}_f^A$  зависит от эффективности  $g$  и дозы экспонирования  $D$ , как и от начальной молекулярной массы  $M_n$ . В этом случае скорость растворения  $S$  представляется выражением:

$$S = R_0 + B \left( \frac{1}{M_n} + \frac{gD}{\rho \cdot N_A} \cdot \frac{dE}{d\xi} \right)^A, \quad (8.5)$$

где  $D(dE/d\xi)$  – плотность абсорбированной энергии в резисте (абсорбированной энергии в единице объема  $E/V$ );  $\rho$  – плотность резиста;  $N_A$  – число Авогадро;  $g$  – радиационная эффективность. Некоторые примеры величин коэффициентов  $R_0$ ,  $B$  и  $A$  из аппроксимаций (8.4) и (8.5) даны в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Параметры зависимости  $S(D)$  для ПММА и различных проявителей

№ п/п	Резист	Растворитель	$R_0$	$B$	$A$	Источник
			°/min	°/min		
1	ПММА	МИБК:ИПА 1 : 1	0	$3,34 \cdot 10^6$	1,5	[8.6], [8.8]
2	ПММА	ИПА	0,008	$6 \cdot 10^{21}$	5,31	[8.4], [8.6]
3	ПММА	МИБК	84	$3,14 \cdot 10^8$	1,3	[8.7]
4	ПММА	МИБК:ИПА 1: 1	0	$3,14 \cdot 10^8$	1,19	[8.7]
5	ПММА	МИБК:ИПА 1 : 3	0	$3,14 \cdot 10^8$	3,86	[8.7]

Из табл. 8.1 видно, что в двух случаях одной и той же комбинации резиста с проявителем (ряд 1 и ряд 4) данные для  $B$  и  $A$  отличаются. Это можно объяснить зависимостью скорости растворения от энергии электронов, материала подложки и толщины резиста, которые не указаны в таблице и обычно не учитываются и не указываются авторами исследований параметров проявления и характеристик резистов. Формула (75) выявляет эти зависимости при учете в  $dE/d\xi$  составляющих потерь энергии электро-

нов, проходящих через резист при их движении вперед, и потерь отраженных электронов от подложки.

При более подробном рассмотрении величин параметра контрастности можно убедиться, что и он зависит от упомянутых выше факторов ( $E$ , подложка, толщина резиста), кроме пары резиста и проявителя, и от условий проявления. Кривые  $S/R_0(D)$  и  $S/S_0(D)$  могут использоваться вместо  $S(D)$  (где  $S$  – скорость растворения резиста после экспонирования;  $R_0$  – скорость растворения необлученного резиста;  $S_0$  – эта же скорость при дозе экспонирования  $D_0$ , т. е. чувствительности).

Можно показать, что параметры контрастности  $\gamma_s$ ,  $\gamma_{S/R_0}$  и  $\gamma_{S/S_0}$  являются пропорциональными традиционному параметру контрастности  $\gamma_d$ . Примеры рассчитанных величин параметра контрастности  $\gamma_{S/S_0}$  для случая экспонированного электронами ПММА и проявителя МИБК:ИПА 1:1 показаны в табл. 8.2. Можно увидеть, что высокая чувствительность  $D_0$  соответствует лучшей контрастности, и высокие величины контраста характерны для более низких величин чувствительности  $D_0$ .

Таблица 8.2. Контрастность  $\gamma_s$  и чувствительность  $D_0$  для ПММА и проявитель (МИБК:ИПА в соотношении 1:1; пример 1 табл. 8.1) при облучении электронами

$D_0[\text{K}/\text{cm}^2]$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
$\gamma_{S/S_0}$	0,001	0,3	1,8
$\gamma_d$	0,0023	0,69	4,14

Величина радиационной эффективности  $g$  является специфической характеристикой для любого материала и облучающих частиц.

Таблица 8.3. Величины радиационной эффективности  $g$  в случае ионной литографии ПММА тонких пленок

Ион	Энергия ионов, кэВ	Толщина ПММА, мкм	$g$ , эВ <sup>-1</sup>
Li	50	0,4	$1,7 \times 10^{-2}$
Ga	50	0,15	$2,3 \times 10^{-2}$
Li	60	0,4	$1,7 \times 10^{-2}$
H	60	0,4	$0,6 \times 10^{-2}$
Be	200	1,5	$0,993 \times 10^{-2}$
Si	200	0,7	$0,6 \times 10^{-2}$

В табл. 8.3 радиационная эффективность представлена [8.6] для различных ионов и для широкого диапазона энергий по оценкам экспериментальных данных о чувствительности ПММА.

### ***Однокомпонентные резисты. А. Позитивные резисты.***

Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из первых материалов, использованных в электронной литографии в качестве резиста [8.3; 8.7; 8.8]. Это обусловлено особыми свойствами: ПММА с молекулярной формулой  $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$ . Позднее ПММА был интенсивно исследован в ионной и в экстремно-ультрафиолетовой литографии [8.9; 8.10]. Он является стандартным позитивным резистом и имеет одну из самых высоких разрешающих способностей. Кроме высокого разрешения для широкого использования оказались важными ширина параметров обработки, легкость обращения и отличное пленкообразование.

В качестве резиста используют ПММА с высокой молекулярной массой (например, 496 000 и 900 000). В качестве растворителя (до нанесения) применяют хлоробензол или анизол. После нанесения на центрифуге образец сушится при температуре 160-200 °С в течение 1-2 ч. Эта температура выше температуры перехода полимера в стеклообразное состояние и ниже температуры начала полимеризации и деградации.

Проявление изображения в ПММА выполняется селективным растворением облученных и раздробленных полимерных цепей. Скорость растворения зависит от дозы экспонирования и химических характеристик проявителя. Изменение распределения молекулярной массы после экспонирования по сравнению с выходным распределением масс показано на рис. 8.17. Выбор проявителя при больших дозах является более эффективным, так как оба распределения хорошо разграничены. Проявитель является смесью из сильного и слабого растворителей. Начальное распределение молекулярных масс полимерных цепей должно быть резким в области низких молекулярных масс. Это устраняет дефекты и сквозные отверстия через слои. После проявления сушка выполняется при температуре 120 °С, так как при 130 °С резист начинает течь.

Во множестве публикаций разрешение структур, проявленных в ПММА, ниже 10 нм для изолированных структур и демонстрируются плотные структуры из периодических изображений с шагом 30 нм. Для этой цели использованы подложки в виде тонких мембран, толстые подслои или высокая энергия электронов (80-200 кэВ) [8.11–8.13].

Дозы экспонирования сравнительно высокие (например, при энергии электронов 20 кэВ и проявителе МИБК это более 50 мкК/см<sup>2</sup>). Некоторые компаунды сополимеров ПММА могут увеличить чувствительность в 2-3 раза [8.13]. В области ниже 10 нм во время проявления применяют ультразвук [8.14]. Это увеличивает скорость растворения, и могут применяться более низкие дозы экспонирования (6,4-7,5 мкК/см<sup>2</sup> при энергии электронов 20 кэВ [8.6] и ПММА толщиной 200 нм). Промывка после проявления в ИПА или субкритической жидкости (например, полоскание жидким CO<sub>2</sub>) уменьшает микронеровности проявленных линии [8.15]).



Пример использования тонких пленок резиста толщиной 100 или 50 нм для получения наноструктур [8.29] (ПММА, произведен фирмой Microchem, молекулярная масса 950 000, растворитель Анисол, время проявления 60 с, температура 20 °С, проявитель МИБК:ИПА 1:3, подложка Si, сушка после нанесения при температуре 170 °С в течение 1 мин, энергия электронов 20–30 кэВ) показывает низкую контрастность в области доз экспонирования от 30 мкК/см<sup>2</sup> до 80 мкК/см<sup>2</sup> и улучшенную контрастность при дозах экспонирования выше 80 мкК/см<sup>2</sup> (рис. 8.23 и 8.24). Отличие характеристик здесь связано в основном с разницей в толщине пленок и меньше — с отличием использованных ускоряющих напряжений экспонирующих электронов.

**Б. Негативные резисты.** Негативные полимерные резисты имеют высокую чувствительность, хорошую контрастность, пренебрежимые искажения изображения в результате текучести резиста (даже при повышенных температурах – до 240 °С), высокую адгезию, стабильность при ионной бомбардировке (внедрении ионов) и плазменном травлении.

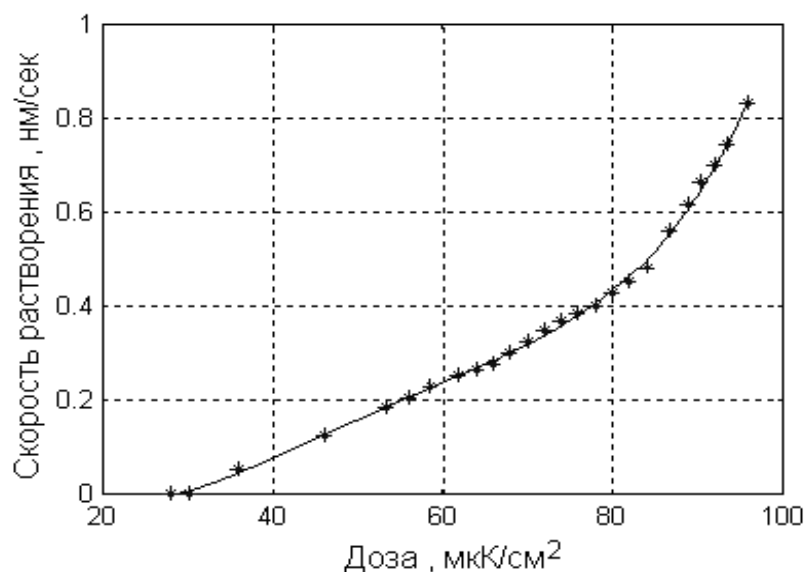


Рис. 8.23. Зависимость скорости растворения от дозы для тонкого ПММА при толщине 50 нм и энергии 30 кэВ

Но их аспектное соотношение (отношение толщины к ширине линии) составляет 1–3. Следовательно, для получения высокого разрешения необходимы тонкие качественные слои. Малая толщина резиста ведет к вероятности получения сквозных отверстий. Макромолекулы трехмерного поперечно сшитого нерастворимого в проявителе резиста, созданного при облучении, обуславливают структурные ограничения разрешения и контрастности негативных резистов. Поэтому очень высокие начальные значения молекулярной массы не выбирают.

Примеры для негативных однокомпонентных резистов даны в табл. 8.4. Аббревиатуры в табл. 8.4 следующие: ПГМА –полиглицидилметакрилат; ПС – полисилоксан; ЕПБ – полибутадиен эпоксид; БУТ/ЕА – бутанол/амилацетат

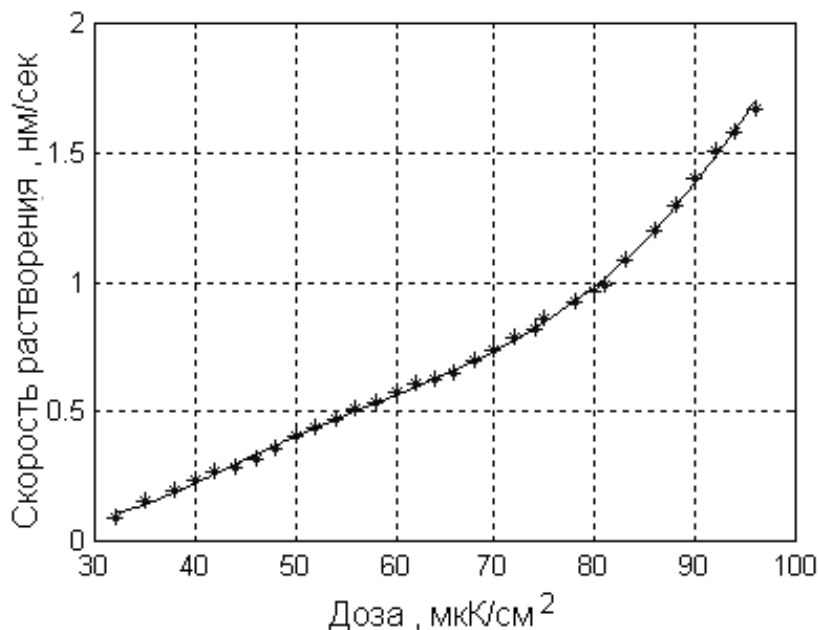


Рис. 8.24. Зависимость скорости растворения от дозы для тонкого ПММА при толщине 100 нм и энергии 50 кэВ

Таблица 8.4. Основные данные для некоторых негативных резистов

Резист	Доза, мкК/см <sup>2</sup>	Энергия, кэВ	Проявитель	Разрешение, мкм	Контрастность	Термическая устойчивость, °С
ПГМА	0,2	10	БУТ/ЕА	0,5	0,7–1	100
ПС	0,8	20	Ацетон	< 0,5	1,7	–
ЕПБ	0,3	10	БУТ/ЕА		0,6	100

**Полисилоксант** (ПС) имеет цепь O–Si–O и является чувствительным к различным формам излучения. Из-за устойчивости к травлению в кислородной плазме тонкий слой этого материала на толстом слое полимера может быть подвергнут микрогравировке и после этого использоваться как маска для плазменного травления нижнего слоя.

В работе [8.16] указана чувствительность 0,6 мкК/см<sup>2</sup> как доза начала образования нерастворимого геля, а для превращения 24 нм слоя в нерастворимый была необходима доза 0,8 мкК/см<sup>2</sup>. Этот слой предохранял толстый слой (1,2 мкм) из AZ типа резиста во время реактивного ионного травления, проявляя таким образом структуру с высоким аспектным соот-

ношением и разрешением. В подобном *двухслойном резисте* возврат отраженных от подложки электронов сильно уменьшен. При энергиях экспонирования 6–10 кэВ им можно пренебрегать в широком диапазоне доз экспонирования.

Используя величину радиационной эффективности сшивания (crosslinking)  $g(\text{cl})$ , которая является числом радиационных сшиваний на 100 эВ, и допуская, что при создании объемной структуры происходит сшивание двух молекул с помощью только одной поперечной связи, дозу для получения нерастворимого геля можно получить следующим образом:

$$D_s = \frac{50 \cdot e \cdot \rho \cdot N_A}{(dE/dx) \cdot g(\text{c. L.}) \cdot \overline{M}_w} \quad (8.6)$$

Доза будет получена в  $[\text{К}/\text{см}^2]$  если заряд электрона  $e$  измеряется в  $[\text{К}]$ ;  $\rho$  – плотность резиста – в  $[\text{г}/\text{см}^3]$ ;  $N_A$  – число Авогадро;  $(dE/dx)$  – потери энергии на единице глубины – в  $[\text{эВ}/\text{см}]$ ;  $\overline{M}_w$  – усредненная молекулярная масса негативного резиста. Обычно количество сшиваний на одной молекуле негативного резиста составляет несколько единиц (в среднем), и доза для образования нерастворимого резиста в несколько раз больше оценки по уравнению (8.6).

Экспериментально, измерением толщины оставшегося после проявления слоя, получается эмпирическая формула для скорости растворения резиста  $S$  в зависимости от дозы экспонирования  $D$ :

$$S = R_0 \left[ 1 + \left( D \frac{dE}{dx} \right) / E_{cr} \right]^\beta J^{-A}, \quad (8.7)$$

где  $R_0$  – константа, имеющая физический смысл скорости растворения необлученного резиста; числитель члена, который добавляется к 1 в скобках – произведение дозы экспонирования и средних потерь вводимой энергии;  $E_{cr}$  – вторая константа, физически обозначающая критическую или пороговую энергию, при которой наблюдается заметное изменение скорости растворения (проявление изображения заметно). Численно  $E_{cr}$  зависит от  $g(\text{cl})$  и связано с выражением (8.6), их находят совместно аппроксимированием экспериментальных данных. Коэффициенты  $\beta$  и  $A$  – другие константы, выступающие в роли показателей степени. Поскольку  $S$  сильно уменьшается с увеличением  $D$ , часто строят  $(R_0/S)$  от  $(D)$ , которая является подобной  $S(D)$  при позитивных резистах с линейной зависимостью  $S(D)$ .

Из-за не очень точных данных могут получаться различные комбинации величин  $E_{cr}$ ,  $\beta$  и  $A$ .

Для большинства обычных негативных резистов  $\beta = 1$ , а  $A$  обычно принимает значения между 2 и 10. В случаях усиленных негативных рези-

стов степенный показатель  $\beta$  принимает различные значения. Например, для негативного усиленного резиста SAL-601-ER7 CAR принято, что  $\beta = 1,5$  и  $A = 31$ .

Изменения скорости растворения около границы негативного резиста и кремниевой пластины обычно отличаются от оцениваемых по выражению (8.7). Это следует учитывать при точных оценках или моделировании процесса проявления резиста.

### ***Многокомпонентные и усиленные резисты.***

Еще первыми экспериментами по электронной литографии было установлено, что позитивные многокомпонентные фоторезисты фирмы «Кодак» (типа KPR, KTFR) и негативные фоторезисты фирмы «Шиплей» (типа AZ; например, известный резист AZ1350) являются также хорошо работающими электронными резистами. Они содержат основной полимер и фоточувствительные компоненты, возможно, и компоненты с другими функциями, и их экспонирование не сводится к раздроблению или сшиванию полимерных цепей, а используются фотохимические реакции, имеющие важное значение для изменения растворимости слоя.

В настоящее время более перспективны и привлекают внимание исследователей другие двух- или трехкомпонентные резисты, в которых имеется аналогичное разделение функций (основной полимер, фотоактивный и генерирующий кислотный агент компонента, вместе с ингибитором растворимости основного компонента), а также достигается усиление латентного образца.

Как уже отмечалось, в химически усиленных резистах (CAR) один кислотный агент генерируется во время экспонирования. В следующей процедуре нагревания после экспонирования (PEB) этот кислотный агент является катализатором одной необходимой для изменения растворимости резиста для изменения растворимости резиста для изменения растворимости резиста реакции. При позитивном CAR этот процесс разблокирует защиту от растворения. Для негативных химических усиленных резистов каталитическая полимеризация ведет к уменьшению растворимости резиста.

Во время от экспонирования до PEB и особенно во время PEB экспонированный латентный образец усиливается и увеличивается. В целом это возрастание обусловлено термически стимулированной диффузией кислотного агента. Имеются также экспериментальные оценки для химических факторов при аналогичном расширении в позитивных резистах. При больших дозах и маленьких пятнах градиенты созданной при экспонировании концентрации кислотного агента и диффузия являются основными факторами. Уменьшение стойкости и поляризации резиста – другой фактор. Химический вклад в деформирование (размазывание) латентного образца увеличивается вместе с каталитической эффективностью кислотного агента, с дозой экспонирования и с некаталитической скоростью термиче-

ского разложения. Комплексное знание одновременно протекающих процессов необходимо для оптимизации литографического процесса и создания новых резистов. Но в этой области еще многое не сделано.

Для *двухкомпонентных обычных резистов* Ф. Дил [8.17] использовал полиномиальное разложение логарифма скорости растворения, причем состояние экспонированного резиста определяется в зависимости от нормированной концентрации  $M$  фотоактивного компаунда (ФАК), остающегося после экспонирования. Очевидно, второй компонент имеет концентрацию  $(1 - M)$ . Скорость растворения двухкомпонентного резиста  $S$  можно выразить через  $M$  и параметры  $A$ ,  $B$  и  $C$ , причем для случая  $M(x, y, z) \leq 0,4$  можно записать:

$$S(x, y, z) = \exp(A + BM(x, y, z) + C [M(x, y, z)]^2), \quad (8.8)$$

а для случая  $0,4 < M \leq 1$  это соотношение составляет:

$$S(x, y, z) = \exp(A + 0,4B + 0,16C). \quad (8.9)$$

Эти полиномы описывают скорость растворения в зависимости от изменения  $M$  и не описывают  $S$  недалеко от поверхности резиста. В этой области необходимо ввести одну функцию для коррекции оцененной  $S_b$  (индекс  $b$  обозначает объемную скорость):

$$S(z, M) = F(z, M)S_b(M), \quad (8.10)$$

где  $z$  – расстояние от поверхности (глубина).

Таким образом,  $S_b$  зависит от координат через  $M$ , но результирующая  $S(z, M)$  зависит также от глубины места растворения в резисте.

Другая модель (автор Д. Ким [8.18]) описывает поведение резиста при проявлении как для многокомпонентных обычных резистов, так и для химических усиленных резистов. Эта модель тоже определяет скорость растворения в зависимости от нормированной концентрации  $M$  для ФАК, принимая, что объемная скорость растворения  $S_b$  ограничивается скоростью растворения полностью экспонированного и неэкспонированного резиста  $S_1$  и  $S_0$  соответственно:

$$\frac{1}{S_b(x, y, z)} = \frac{1 - [M(x, y, z) \cdot P]}{S_1} + \frac{M(x, y, z) \cdot P}{S_0}. \quad (8.11)$$

Функция  $P$  вводится, чтобы учесть ускорение проявления из-за присутствия кислотного агента, созданного при облучении генератора фото-кислотного агента (ГФК) в компаунде резиста. Реагировавший ГФК через кислотного агента модифицирует скорость растворения базового компо-

нента. Функция  $P$  оценивается из выражения:

$$P = \exp[-R_s(1 - M)], \quad (8.12)$$

где  $R_s$  – параметр чувствительности, измеряющий нарастание скорости растворения с возрастанием экспонирования.

Таким образом, выражения (8.11) и (8.12) описывают объемную скорость проявления для всего диапазона  $M$  (от 0 до 1). При малых  $R_s$  функция  $P$  является близкой к 1 и  $S_b$  лимитируется от  $S_1$  и  $S_0$ :

$$\frac{1}{S_b(x, y, z)} = \frac{1 - [M(x, y, z)]}{S_1} + \frac{M(x, y, z)}{S_0}. \quad (8.13)$$

Значения  $S_1$ ,  $S_0$  и  $R_s$  для нескольких резистов и проявителей даны в табл. 8.5.

Таблица 8.5. Значения объемных параметров для нескольких резистов и проявителей

Показатель	Kodak 820	AZ1470	AZ1470	AZ1470	AZ1350
	Developer 932	MP/H <sub>2</sub> O 1: 1	351/H <sub>2</sub> O 1: 5	351/H <sub>2</sub> O 1: 1	MP/H <sub>2</sub> O 1: 1
$S_1$	0,33	0,27	0,24	0,31	0,25
$S_0$	0,0015	0,0006	0,0005	0,0033	0.0005
$R_s$	10	7,4	8,1	7,2	7,4

Скорость растворения недалеко от поверхности, как и в (8.10), описывается множителем  $F(z, M)$ , определяемым как отношение между  $S_0$  в точке, очень близкой к поверхности, и объемной скорости растворения  $S$ . Эта функция определяется как:

$$F(z, M) = 1 - \{1 - (R_5 - R_6) M(x, y, z)\} \exp(-z/R_4). \quad (8.14)$$

Коэффициенты в (8.14) означают:  $R_5$  – отношение поверхностной скорости растворения к объемной скорости при  $M = 0$ ;  $R_6$  – отношение при  $M = 1$ ; коэффициент  $R_4$  – глубина замедления. Она зависит от резиста и его обработки. Параметр  $R_6$  зависит от условий проявления (тип проявителя, диффузия, температура и пр.).

В качестве примера сильно экспонированного резиста ( $M = 0,12$ ), данные для резиста фирмы «Шиплей» Микропозит 1470 для различных температур предварительной сушки (в течение 20 мин после проявления в проявителе Микропозит 351 в 1 : 5 водянном растворе при 20 °С) даны в

табл. 8.6.

Таблица 8.6. Данные для оценки скорости растворения резиста Микропозит 1470

Показатель	80 °С	100 °С	75/100 °С*	120 °С
$S_1$ , мкм/сек	0,24	0,20	0,13	0,017
$S_0$ , мкм/с	0,0005	0,0006	0,0006	0,0008
$R_s$	8,1	6,1	5,5	2,2
$R_4$ , мкм	0,24	0,14	0,13	0,06
$R_5$	0,76	0,40	0,17	0,08
$R_6$	0,56	0,28	0,26	0,11

\*Предварительная сушка при температуре 75 °С и нагревание при 100 °С (РЕВ) после экспонирования.

Для средне- и сильно экспонированных резистов скорость проявления уменьшается с возрастанием температуры предварительной сушки. Это уменьшение связано со снижением концентрации кислотного агента после этого нагрева в результате деградирования ГФК до экспонирования при сушке в условиях более высокой температуры. До 100 °С не наблюдается существенного эффекта, но при 120 °С происходит быстрая деградация.

Зависимость  $S(M)$  для двух проявителей показана в табл. 8.7. Случай I – для проявителя Микропозит 351, разведенного водой в соотношении 1:3, а случай II – при разведении того же проявителя водой в соотношении 1:5. Поверхностные эффекты являются умеренными.

Таблица 8.7. Скорость проявления в зависимости от  $M$  для различных проявителей

$M$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$S_I$ , мкм/с	0,4	0,4	0,25	0,1	0,02	0,003
$S_{II}$ , мкм/с	0,2	0,18	0,1	0,015	0,002	0,0008

Зная  $S(M)$ , необходимо оценивать нормированную концентрацию фотоактивного компонента  $M$ . Было указано, что при температуре выше 70 °С концентрация  $M_0$  может изменяться при нагреве резиста для сушки (сразу после нанесения резиста, до его экспонирования). Можем записать, предположив гомогенную начальную концентрацию,  $M_0$ :

$$M(t) = -K_{pb}(T_{pb})M_0dt, \quad (8.15)$$

где  $T_{pb}$  и  $K_{pb}$  – температура и константа, отсчитывающая уменьшения  $M$  из-за декомпозиции. Обычно для  $K_{pb}$  в силе закон Арениуса:

$$K_{pb}(T_{pb}) = k_{pb} \exp(-E_{pb}/RT_{pb}), \quad (8.16)$$

где  $k_{pb}$  – Арениусова константа  $1,65 \cdot 10^{-20}$  мин<sup>-1</sup>;  $R = 8,31$  Дж/К · мол;  $E_{pb} = 163,6$  кДж/мол.

Тогда, по истечении времени  $t_{pb}$  величина нормированной концентрации  $M$  после сушки оценивается выражением:

$$\frac{M_o(t_{pb})}{M_o(0)} = \exp \left[ -k_{pb} \cdot \exp\left(-\frac{E_{pb}}{RT_{pb}}\right) \cdot t_{pb} \right]. \quad (8.17)$$

Эффект декомпозиции ФАК во время нагрева для сушки резиста влияет на параметры диффузии и декомпозиции при следующем нагревании (РЕВ) после экспонирования, параметры проявления и характеристики эффективности экспонирования.

При использовании обычных многокомпонентных резистов нагревание после экспонирования применяется для устранения эффекта стоящих волн при фотоэкспонировании. При химически усиленных резистах этот нагрев (РЕВ) дает возможность кислотному агенту каталитически усиливать изменения растворимости. Для этой цели в составе резиста имеется компонент, который деградирует во время каталитической реакции с кислотным агентом при РЕВ, генерированным во время экспонирования.

Пусть  $C$  – нормированная концентрация этого компонента, который при позитивных резистах замедляет растворение ингибитора, а при негативных резистах является несвязанным сшивающим поперечную компоненту. Концентрацию кислотного агента обозначим  $A$ .

Для простоты следующих выражений в квадратных скобках будем обозначать концентрацию, которая зависит от координат  $(x, y, z)$ . В то время как концентрация  $[C]$  уменьшается в зависимости от наличия компонента деградации и от созданной во время экспонирования концентрации кислотного агента, последний испытывает потери. Тогда:

$$[C](t) = \exp \left\{ -\left( k_{peb1} [A_o]^n / (nk_{peb2}) \right) (1 - \exp(-k_{peb2}nt)) \right\}. \quad (8.18)$$

Кинетические коэффициенты  $k_{peb1}$  и  $k_{peb2}$  и степенный показатель  $n$  кислотного агента могут рассматриваться как коэффициенты, характеризующие уменьшения  $[C]$  и  $[A]$  соответственно. Если потери кислотного агента пренебрежимы ( $k_{peb2} = 0$ ), то

$$[C](t) = \exp \{ -k_{peb1} [A_o]^n t \}. \quad (8.19)$$

Учет диффузии кислотного агента усложняет выражение, так как диффузионный коэффициент зависит от координат и от уже прореагиро-



вавших продуктов ( $1 - [A]$ ). Величины кинетических коэффициентов и начальное значение диффузионного коэффициента  $D_{A0}$  даны в табл. 8.8 для химически ускоренного резиста IBM APXH-E.

Таблица 8.8. РЕВ параметры при 90 °С для резиста IBM APXH-E

Параметр	Значение	Единица
$k_{\text{peb1}}$	2,0	1/с
$k_{\text{peb2}}$	0,0033	1/с
$n$	1,8	–
$D_{A0}$	0,0933	нм <sup>2</sup> /с

Параметры на поверхности резиста и на границе с подложкой отличаются от объемных. Толщина этих двух зон оценивается в 0,5 мкм и 0,2 мкм. Отметим, что для тонких резистов характерны свойства, отличающиеся от свойств объемного (более толстого) полимерного слоя.

Из-за большей чувствительности время фиксации пучка в одной точке (пятне) для экспонирования химически усиленных резистов меньше. Из табл. 8.9 видна высокая чувствительность при низких дозах экспонирования (ниже 100 мкК/см<sup>2</sup>). В результате CAR являются подходящими для проекционной электронной литографии с целью производства наноструктур.

Данные для проявления CAR показаны на рис. 8.25 [8.21]. Здесь приведены кривые для CAMP6 и двух типов ARCH химически усиленных резистов, которые сравниваются с характеристиками ПММА. Резист CAMP6 имеет нелинейное проявление и соответствующая кривая зависимости скорости растворения от дозы является многозначной (рис. 8.26) [8.22; 8.23].

Таблица 8.9. Свойства некоторых CAR для нанoeлектронной литографии

Резист	Чувствительность, мкК/см <sup>2</sup>	Разрешение, нм	Энергия электронов, кэВ	Толщина, нм	Источник
SAL605	1,6	50	20	450	[8.19]
CAMP	60	250	50	300	[8.20]
ARCH	10	100	50	350	[8.20]

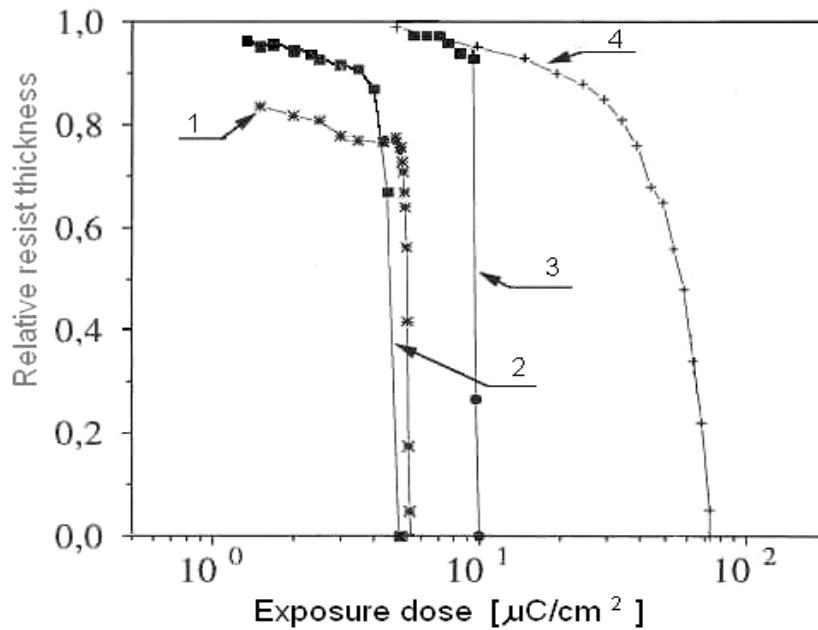


Рис. 8.25. Контрастные кривые для: 1 – CAMP 6; 2 – ARCH2; 3 – ARCH; 4 – PMMA (объемные свойства для толстого слоя)

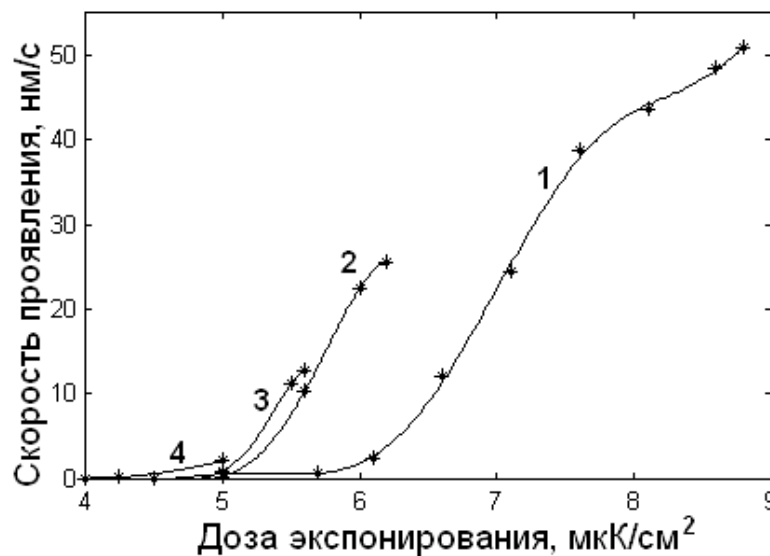


Рис. 8.26. Экспериментальные характеристики скорости растворения от дозы экспонирования при различном времени проявления: 1 – 15 с; 2 – 30 с; 3 – 60 с; 4 – 360 с

**Неорганические резисты для нанолитографии.** После двадцатилетних испытаний неорганических резистов нанесенных вакуумными методами с целью достичь высокой устойчивости к ионному травлению многие неорганические пленки-кандидаты для электронных резистов были отброшены. В основном низкая чувствительность и качество слоев (сквозные отверстия и пр.) поставили барьер на пути их практического использова-

ния. В последнее время один неорганический резист, наносимый центрифугированием, является очень привлекательным. Это гидроксенсилсесквиоксан (hydrogen silsesquioxane) или (HSQ) [8.24; 8.25]. Данный негативный резист имеет стехиометрическую формулу  $[(\text{HSiO}_3)_{2n}]$ . Он содержит HSQ смолы, растворенные в растворителе МИБК. Впервые HSQ был использован как материал с низкой диэлектрической константой (2,6–3,0) для изоляционных слоев в производстве ИС. HSQ обеспечивает высокую температурную стабильность, хорошее заполнение щелей и свободную от трещин адгезию к поверхности металлических пленок и возможность многослойных межсоединений. HSQ является олигомером, создающим клетку силсесквиоксана, продолженную с линейной Si–O сетью.

Стандартная термическая вулканизация применяется, чтобы превратить клетки в сеть с поперечными сшивками через реакции в цепях кремниевого гидрида (Si–H). Такая реакция вызывается электронным экспонированием. Предполагается, что Si–H связи разрываются при облучении и превращаются в силаноловую (Si–OH) группу в присутствии влаги, абсорбированной в пленке резиста. Эти силаноловые группы – нестабильные и модифицируют клетки в линейной сети. Этот переход уменьшает скорость растворения матрицы в водном растворе, генерирующем один негативный рельеф изображения.

Кроме того HSQ может быть использован в двухслойных схемах литографии из-за высокой устойчивости к травлению, и получаемая структура переносится через подслой с использованием ионного травления. В качестве щелочного проявителя HSQ используют водный раствор тетраметил амониум гидроксида (tetra methyl ammonium hydroxide-TMAN), например 2,38-процентный раствор.

Сушка резиста может быть эффективно оптимизирована, если заменить промывающую жидкость сверхкритической [8.26]. Типичный контраст для HSQ составляет 0,55-3,2 [8.27]. Часто не очень хороший контраст является результатом нежелательных соединений вершин или перемещения близко расположенных элементов проявляемой структуры. Оптимальные дозы зависят от энергии пучка, заданного разрешения и толщины резиста. Используя вместо растворов солей водяную смесь из щелочи NaOH и NaCl можно улучшить контраст. Контраст около 10 был достигнут в резисте толщиной 115 нм [8.28]. Повышение температуры проявления до 45 °C также увеличивает контраст и разрешение. В работе [8.29] приведены контрастные кривые проявления HSQ проявителем, LDD26W в зависимости от времени (т. е. нелинейное растворение для этого проявителя). Проявитель LDD26W – это традиционный проявитель, который содержит 0,26M (2,38 весовых%) водяного раствора TMAN. После сушки получены микронеровности стенок рельефа лучше, чем 2 нм, при измерении атомно-силовым микроскопом.

Было замечено, что при проявлении HSQ в LDD26W повторяемость

контрастности и необходимой дозы экспонирования повышается. При увеличении дозы экспонирования на один порядок контрастность проявленной структуры может увеличиться в 2–5 раз при оптимизации времени проявления.

Из табл. 8.10 видно, что большое разрешение HSQ получено при больших дозах, чем дозы экспонирования для CAR. Контрастность и флуктуации (микронеровности) проявленных линий, как правило, меньше, чем в ПММА РММА, из-за олигомерной природы HSQ. В работах [8.25; 8.33; 8.34] указано разрешение ниже 20 нм.

Таблица 8.10. Характеристики HSQ как резиста для нанoeлектронной Литографии

Толщина, нм	Подслой для планаризации, нм	Энергия, кэВ	Доза, мкК/см <sup>2</sup>	Разрешение, нм	Источник
20	180	1–3	50	50	[8.30]
50	Новолак	30		20	[8.31]
90	–	50	1400	20	[8.32]

Экспериментальные данные для характеристик проявления для HSQ показаны на рис. 8.27 и 8.28 [8.21]. Резист HSQ FOX-12 (Dow Corning), проявитель MF322, время проявления 60 с, температура проявителя 20 °С, сушка при температуре 120 °С в течение 120 с, ток пучка 0.393 А/см<sup>2</sup>. Использована подложка из кремния.

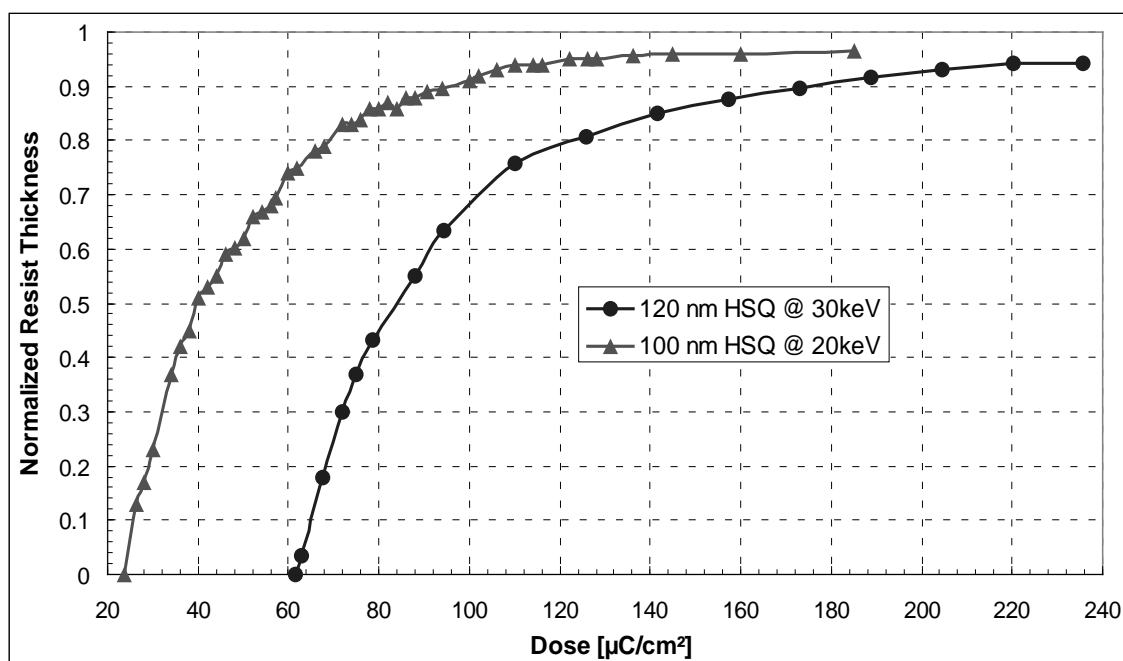


Рис. 8.27. Контрастные кривые для пленок HSQ толщиной 120 нм и 30 кэВ энергии электронов (кривая 1- выше) и 100 нм; 20 кэВ (кривая 2- правее)

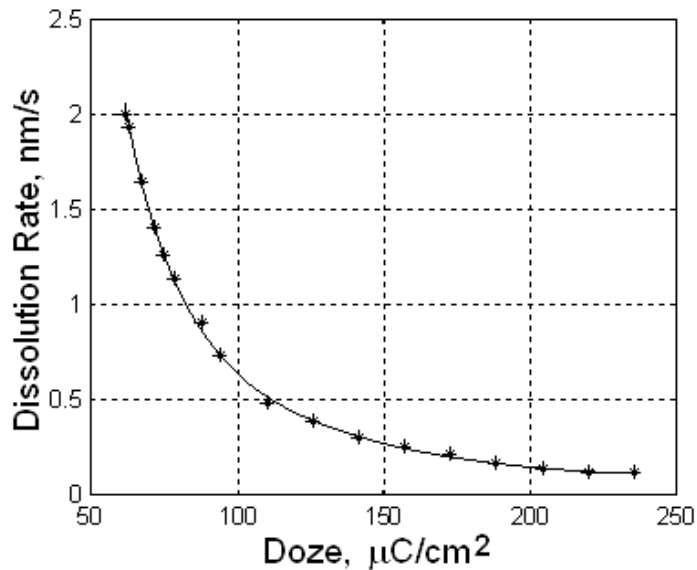


Рис. 8.28. Зависимость скорости растворения HSQ от дозы экспонирования, рассчитанной для кривой 1 на рис. 8.27

### 8.3. Экспонирование резистов в электронной и ионной литографии

Все системы для сканирующей литографии обрабатывают большое число данных, что является результатом сложности современных больших ИС. Для определения плана (целостной картины) одной маски для DRAM-памяти необходимо генерировать и запомнить очень большой объем данных как для каждого элемента (прямоугольник или линия) микроструктуры, так и для управления процессом. Одна современная ИС содержит  $600 \cdot 10^6$  индивидуальных элементов.

Следовательно, усилия должны быть сосредоточены на достижении быстрой и надежной обработки и передачи данных. Данные для экспонирования подготавливаются в больших САД системах в стандартных форматах для обмена данными, используемых в микроэлектронной промышленности. Они конвертируются в форматах систем для литографии и запоминаются в одной промежуточной памяти. При подготовке экспонирования необходимые данные для экспонирования конкретного устройства передаются управляющему устройству. Специальное внимание уделяется уменьшению объема данных, причем повторяющееся множество идентичных устройств может быть описано эффективно стандартными методами для сжатия данных. Независимо от этого объем данных остается очень большим из-за необходимости разделения всего изображения на субполя, а элементов микроструктуры – на отдельные «выстрелы» (пятна), если система имеет профилированный электронный пучок. Степень разделения больше при непрямоугольных и/или кривых фигурах.

Управление экспонированием при подготовке данных для него, кро-

ме дизайнерских решений для конфигурации микроструктуры, включает учет эффектов, порожденных особенностями проникновения электронов в резисте, которые требуют коррекции в экспонированном образце, чтобы получить заданный трехмерный рельеф в проявленном резисте. Это получило название коррекции изображения, о чем речь пойдет ниже.

Компьютерная симуляция 100 траекторий проникающих электронов в резист (ПММА) толщиной 1 мкм, нанесенный на полупроводниковую подложку из монокристалла GaAs, показана на рис. 8.29.

Из-за рассеяния электронов при их проникновении переданная энергия имеет пространственное распределение, которое является причиной т. н. эффекта близости. Падающие электроны рассеиваются при движении вперед, и резист экспонируется на больших расстояниях от точки падения пучка от отраженных от подложки электронов (рис. 8.30). Показаны также составляющие распределения энергии рассеивающихся электронов (гауссианы), полученные при рассеянии движущихся вперед электронов (с дисперсией  $\beta_f$ ) и отраженных от подложки электронов (с дисперсией  $\beta_b$ ). Кроме того в резисте может возникнуть локальный нагрев при больших плотностях тока в профилированном пучке или электрическом заряде в толстых слоях резиста. Это ограничивает точное воспроизведение заданного изображения, если не оптимизировать геометрические параметры или дозу экспонированных деталей микроструктуры.

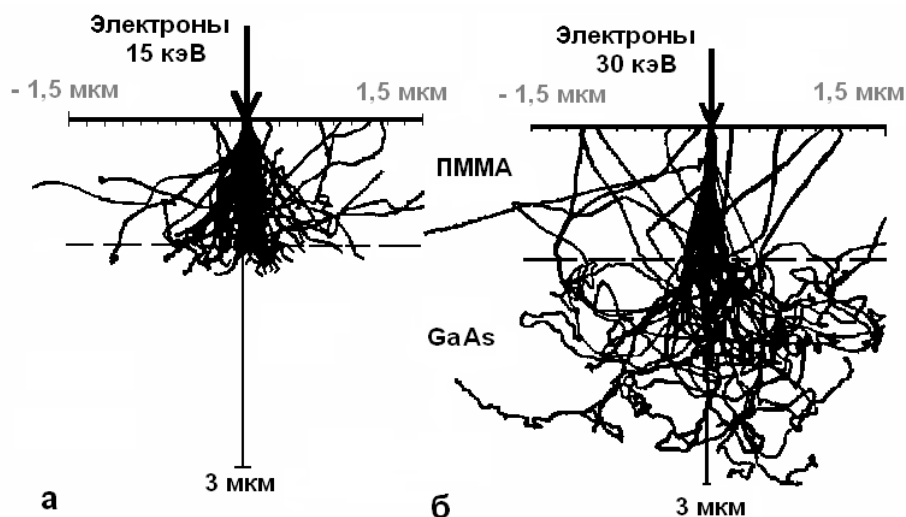


Рис. 8.29. Проникновение электронов с энергией 15 кэВ – а и 30 кэВ – б в ПММА толщиной 1 мкм, нанесенный на GaAs

**Энергия, переданная резисту при электронной литографии.** Траектории проникающих и рассеивающихся электронов при замедлении их скорости в резисте (см. рис. 8.29) и распределение энергии, переданной резисту, при падении пучка в одну точку на поверхности резиста (см. рис.

8.30) рассчитываются с использованием метода Монте Карло (в котором применяются случайные числа для выбора типа атома образца, с которым выполняется очередное соударение; для выбора азимутного угла рассеяния, для оценки конкретной величины свободного пробега между двумя ударами и пр.). При расчетах принимается, что рассеивающий атом представляется резерфордовым потенциалом экранирования, и отклонение траектории проникающего электрона при ударе получается из дифференциального сечения упругого рассеяния. Энергетические потери проникающего электрона по длине всей его траектории до остановки (замедления до 500 эВ) или до ухода из образца рассчитываются по формуле Бете - Блоха для неупругих потерь от ударов проникающего электрона с электронами образца. Значения энергетических потерь при каждом прямолинейном пробеге между двумя очередными соударениями

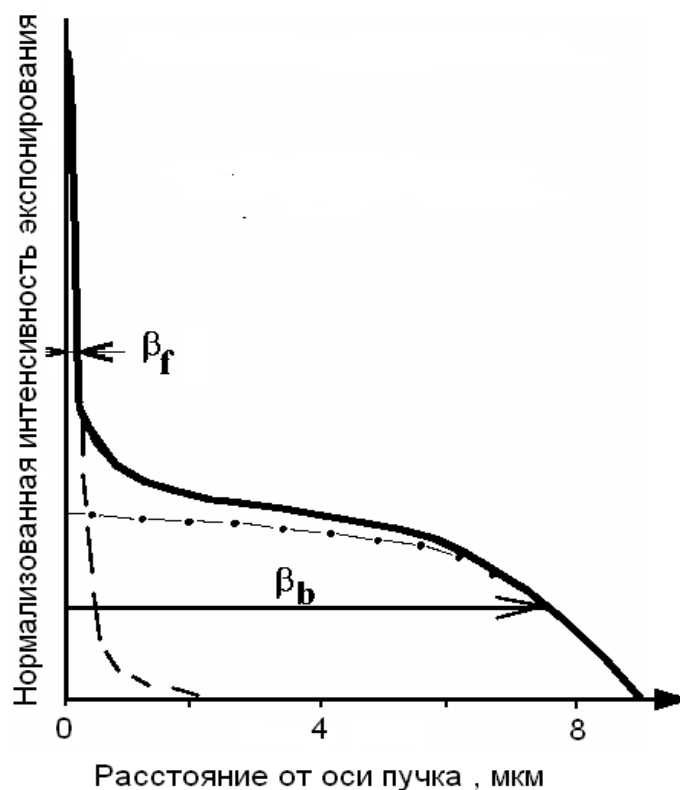


Рис. 8.30. Распределение отложенной в резисте энергии (эффект «близости»), полученной при падении бесконечно тонкого пучка на поверхность образца (т. е. при падении электронов в одну точку)

записываются в матричных элементах, соответствующих пространственной позиции конкретной порции поглощенной энергии в облученном объеме резиста. После прослеживания процессов рассеяния и движения десятков тысяч электронов, падающих в одну точку поверхности резиста, получаем функцию переданной энергии – energy deposition function, EDF (рис. 8.31). Часто эту функцию называют также функцией близости, так

как она определяет т. н. *эффект близости*. Она включает обычно две составляющих, как это схематично показано на рис. 8.30. Эти компоненты EDF:  $G_f(r)$  и  $G_b(r)$  обычно являются гауссиановыми. Их вклад определяется весовыми коэффициентами  $c_f$  и  $c_b$  и от их дисперсий  $\beta_f$  и  $\beta_b$ .

$$EDF(r) = G_f(r) + G_b(r) = C_f \exp(r^2 / \beta_f^2) + C_b \exp(r^2 / \beta_b^2). \quad (8.15)$$

Используя токовое распределение электронов в рабочем пятне пучка на поверхности резиста через свертку EDF, этим распределением получают (рис. 8.32) функцию распределения поглощенной энергии в резисте (spot energy deposition function – SEDF). Так как и SEDF является суммой гауссиан, то энергия, абсорбированная в резисте при облучении простых элементов микроструктуры – прямоугольники, линии, – может быть рассчитана с использованием табулированных функций ошибок, что экономит компьютерные ресурсы. После этого распределения поглощенной энергии в резисте моделируется с использованием общего результата от облучения заданного образца производимой микроструктуры.

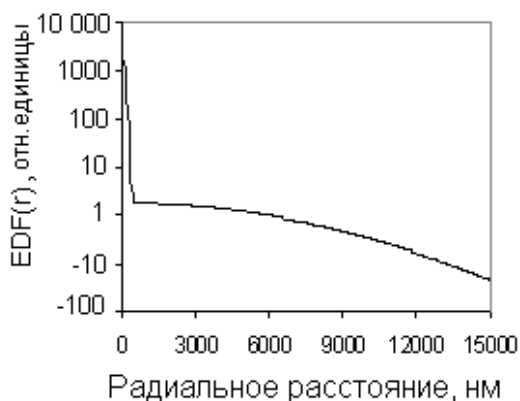


Рис. 8.31. EDF( $r$ ), полученная моделированием дляложки из Si. Толщина резиста 0,4 мкм, энергия электронов 50 кэВ

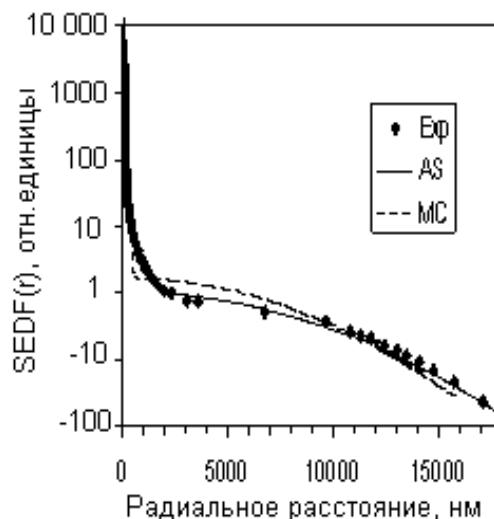


Рис. 8.32. Сравнение SEDF( $r$ ), полученной экспериментально, аналитическими расчетами или с помощью моделирования (остальные параметры аналогичны рис. 8.21)

Таким образом моделируется распределение энергии в латентном образце с известными компьютерными программами TREM, PRO BEAM, SELID [8.35-8.38]. Для оптимизации процесса литографии (моделирования эффекта «близости», заключающегося в принятии доли в экспонировании любой точки в резисте от всех близко расположенных экспонированных элементов микроструктуры) необходимо знать EDF для больших расстояний от направления начального движения электронов  $r$ . Увеличение числа смоделированных траекторий медленно улучшает статистику смоделиро-



ванного распределения энергии для больших расстояний  $r$ . В нашей программе (TREM) это достигается посредством нахождения аналитической аппроксимирующей функции, определенной для широкого диапазона расстояний. Использование различных шагов в расчетных сетках при различных радиальных расстояниях ускоряет расчеты. Существуют и соответствующие процедуры для пересчета свободного пробега и потери энергии при пересечении границ между различными слоями структуры.

**Энергия, выделенная в резисте при ионной литографии.** Ускоренные ионы изменяют свое зарядовое состояние при внедрении в приповерхностный слой образца, переходя в состояние нейтрального атома или переходя через высокие зарядовые состояния, в зависимости от скорости проникновения. Потери энергии и траектории проникающих частиц хорошо изучены в связи с вниманием к ионной имплантации, распылению и ионной масспектроскопии.

Компьютерные программы типа TRIM, PIBER, SASAMAL [8.9; 8.38; 8.39] были разработаны в 80-е годы прошлого столетия. Структура такой программы аналогична рассмотренному выше для моделированию проникновения электронов. Основным отличием является то, что преобразование энергии реализуется через два типа потери энергии: ядерные потери из-за ударов проникающей частицы с атомами образца и электронные потери в результате взаимодействия бомбардирующей частицы с электронами образца. Траектории ионов, проникающих в полупроводниковую структуру с покрытием из ПММА показаны на рис. 8.33, а на рис. 8.34 - EDF для этого облучения, смоделированная также компьютером.

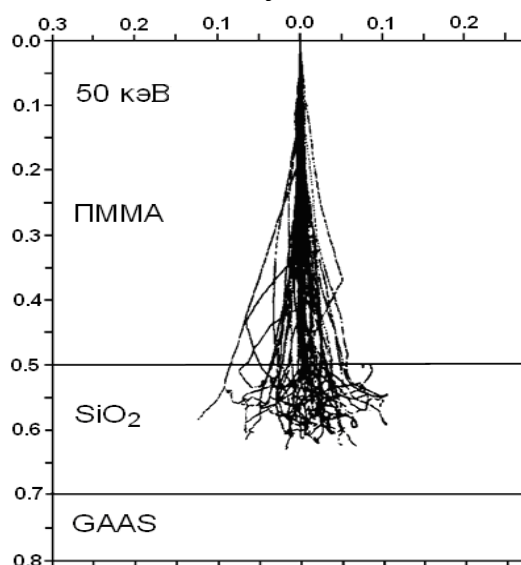


Рис. 8.33. Компьютерное моделирование траекторий ионов (50 кэВ протоны) в ПММА толщиной 500 нм

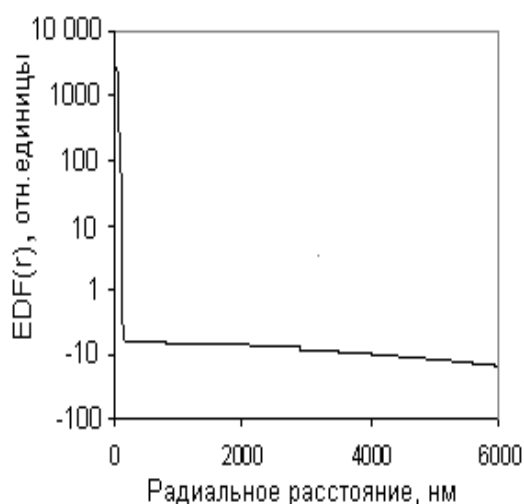


Рис. 8.34. Результаты моделирования EDF( $r$ ), рассчитанные на границе резиста с подложкой для экспонирования ПММА с 100 кэВ ионами гелия

Экспериментально наблюдаются рост оптической плотности облученного резиста и потеря его массы (эрозия) после интенсивной ионной бомбардировки полимерных резистов.

***Роль электронных и ядерных потерь энергии при ионной литографии.***

В экспериментах [8.40] различные ионы с отличающимися энергиями использованы для облучения резистов. Публикации о характеристиках ионно-чувствительных резистов дают противоречивые результаты, что объясняется различными экспериментальными условиями и типом ионов. Поэтому выводов о механизме модификации полимеров при ионной литографии не было. В [8.40] изучена чувствительность ПММА при облучении  $H^+$ ,  $He^+$  и  $Ag^+$  ионами в широком диапазоне энергий, от 30 кэВ до 1,9 МэВ. Резист был один и тот же (как и условия проявления).

Эксперименты выполнены с 100 кэВ изотопным сепаратором и ускорителем 2-МэВ Ван де Граафа. Слой ПММА наносится на кремниевые пластины центрифугированием. Начальная молекулярная масса ПММА была 950 000. Тестовое изображение проявлялось в 1:3 МИБК:ИПА в течение 1 мин при температуре 23 °С. Чувствительность ПММА к ионному облучению характеризовалась ионной дозой  $D_0$ . Значения измеренных доз до полной очистки экспонированных и проявленных отверстий находились в пределах от  $3 \times 10^{-8} \text{ К} \cdot \text{см}^2 (1,87 \times 10^{11} \text{ см}^{-2})$  до  $9 \times 10^{-6} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2} (5,625 \times 10^{13} \text{ см}^{-2})$ . Корреляция между  $D_0$  и энергией ионов не наблюдалась (рис. 8.35).

Чувствительность резиста можно характеризовать и как минимальную плотность абсорбированной энергии ( $E/V$ ), измеренной в  $\text{Дж}/\text{см}^3$ , которая необходима для хорошего проявления изображения в резисте (чистые отверстия в проявленном рельефе). Эта поглощенная энергия имеет два компонента, соответствующие электронным и ядерным энергетическим потерям. Представленная на рис. 8.35 корреляция содержит данные, полученные из  $D_0$  и электронных потерь  $dE/d\xi$  проникающих ионов. Аналогичная зависимость, выполненная [8.28] для ядерных потерь, показывает, что для ядерных ударов корреляция отсутствует.

Хорошую корреляцию между чувствительностью резиста, характеризуемой одной из компонент поглощенной энергии электронными ударами на единицу объема резиста и измеряемой в  $\text{Дж}/\text{см}^3$ , и электронными потерями для единицы длины пробега бомбардирующего иона демонстрирует рис. 8.36. Зависимость электронной компоненты поглощенной энергии от электронных потерь энергии проникающих ионов может быть аппроксимирована степенной функцией с показателем  $-1,16$ . Это соответствует выражению для корреляции, показанной на рис. 8.36:

$$D_0 = 5 \cdot 10^4 (dE/d\xi)_{el}^{-2,16}, \quad (8.16)$$

где  $D_0$  – в  $\text{К}/\text{см}^2$ ;  $(dE/d\xi)_{\text{эл}}$  – в  $\text{эВ}/\text{нм}$ .

#### 8.4. Компьютерное моделирование процессов в литографии

**Результаты компьютерного моделирования электронной и ионной литографии.** Результаты компьютерного моделирования эволюции проявленных в резисте двухразмерных профилей при электронной литографии представлены на рис. 8.37. Временной шаг между двумя последовательными профилями составляет 10 с, а толщина резиста – 500 нм. Пунктиром обозначено заданное место стенки линии шириной 0,5 мкм (на рисунке ввиду симметрии показана 1/2 проявленного профиля в резисте). Луч падает в точках (линиях) на 62,5 нм и 187,5 нм от оси пучка и экспонированной линии. Время проявления – 2 мин. Пара – резист и проявитель ПММА и МИБК (линейное проявление; зависимость  $S(D)$ ) – показана на рис. 8.20.

На рис. 8.38 показан результат компьютерного моделирования эволюции проявленных профилей для пары химически ускоренного резиста САМР6 и проявителя OPD-262, который характеризуется нелинейным проявлением.

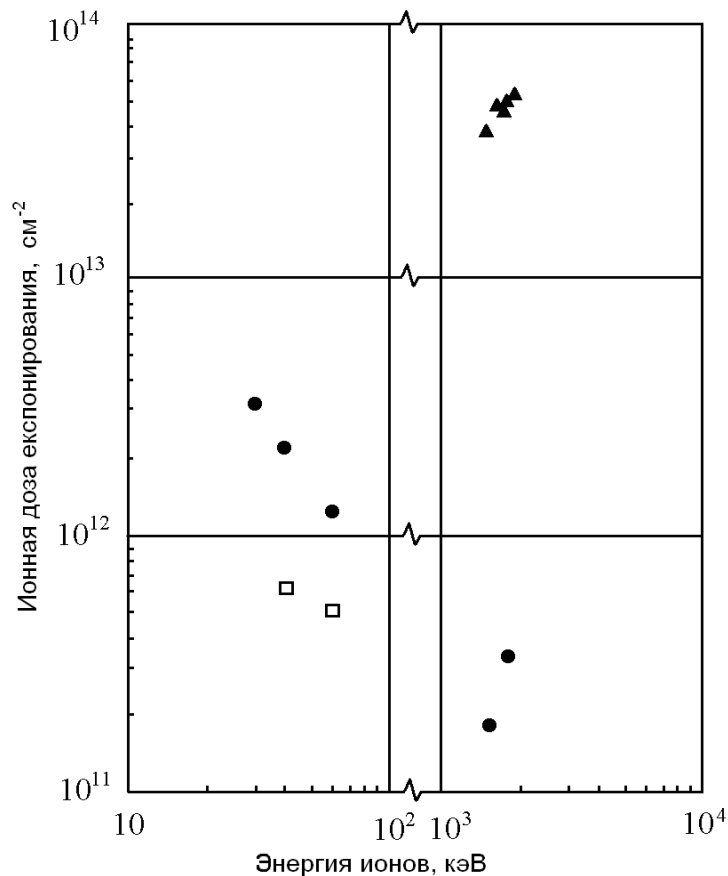


Рис. 8.35. Зависимость чувствительности ПММА от энергии ионов для  $\text{H}^+$ ( $\Delta$ ),  $\text{He}^+$ ( $\bullet$ ),  $\text{Ar}^+$ ( $\square$ )

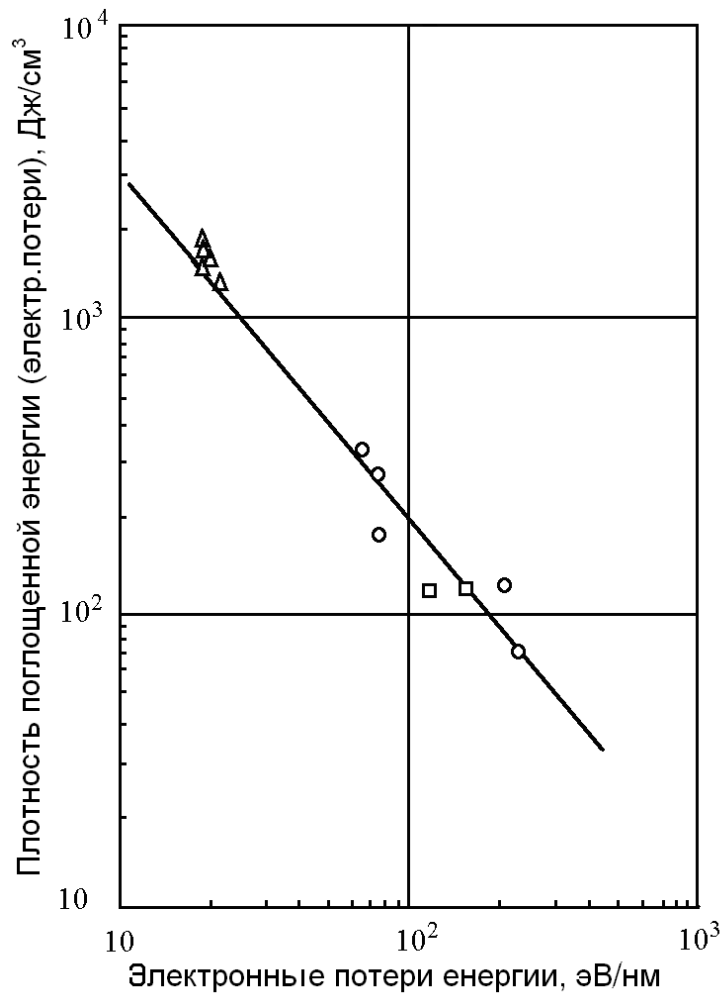


Рис. 8.36. Абсорбированные  $(dE/dx)_{э1}$  для единицы объема при  $D_0$  от  $(dE/dx)_{э1}$  для использованных ионов  $H^+(\Delta)$ ,  $He^+(\bullet)$ ,  $Ar^+(\square)$

В этом случае зависимость  $S(D)$  – многозначная функция (рис. 8.26) и при моделировании пришлось применить зависящую от времени схему расчета [8.22; 8.23], представляя каждую кривую, показанную на рис. 8.26, подходящей аналитической функцией. Энергия электронов 30 кэВ. На рис. 8.38 показана эволюция экспериментально наблюдаемых проявленных профилей. В результате сильной зависимости скорости проявления от дозы в центре области экспонированной линии наблюдается быстрое растворение облученного резиста. Дно проявленного профиля очень быстро доходит до границы резист/кремний. Проявленный профиль при этом начинает расширяться, изменяя скорость растворения в пределах различных временных зон. В процессе проявления профиль стенки проявленной линии (и их неровности) изменяется в различных фазах.

Сравнение эксперимента с результатом моделирования адекватное, но качественное, так как на рис. 8.38 смоделирована эволюция профилей от времени, в то время, как на рис. 8.39 показана зависимость профилей

проявленной линии от доз экспонирования.

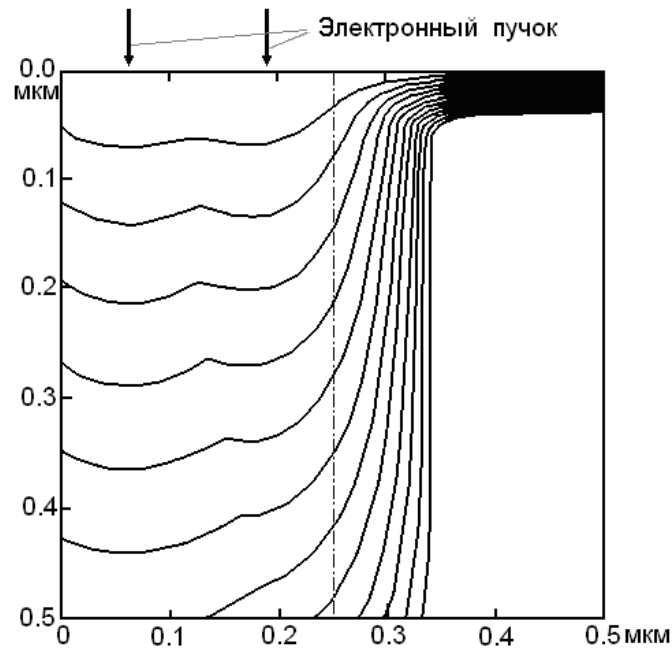


Рис. 8.37. Смоделированные профили проявленного резиста для одной 0,5 мкм изолированной линии в резисте толщиной 0,5 мкм, нанесенные на пленки из 0,08 мкм Cr, отложенного на толстом слое SiO<sub>2</sub>. Экспонирующий луч является гауссовым с дисперсией  $\sigma = 50$  нм

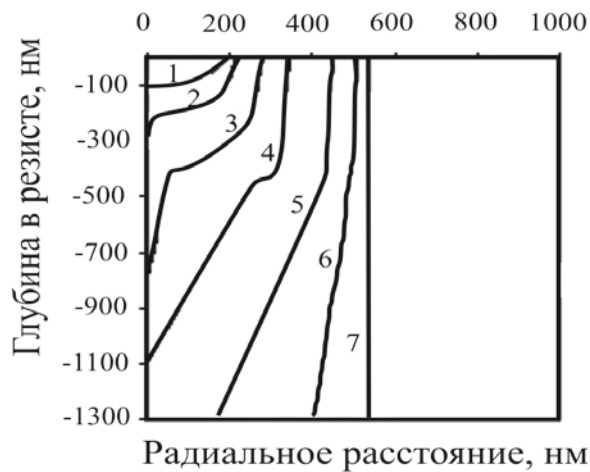


Рис. 8.38. Смоделированные проявленные профили одной изолированной 500 нм линии в резисте CAMР6, нанесенные на Si, в различные моменты проявления: 1 – 17 с; 2 – 19 с; 3 – 21 с; 4 – 22 с; 5 – 23 с; 6 – 25 с; 7 – 27 с (видна половина профиля).  
Проявитель OPD-262

Результаты численного эксперимента в области ионной литографии (линейного проявления) содержит рис. 8.40. Смоделированными являются

двухмерные профили трех изолированных линий, экспонированных с 100 keV He<sup>+</sup> ионами с различными дозами (0,325 мкК/см<sup>2</sup>, 0,25 мкК/см<sup>2</sup> и 0,4 мкК/см<sup>2</sup> соответственно расположению линий). Ширина падающего пучка (30 нм) представлена белыми полосками в символической черной маске над образцом, а также штриховыми линиями в проявленных в позитивном резисте линиях. Время проявления – 5 мин.

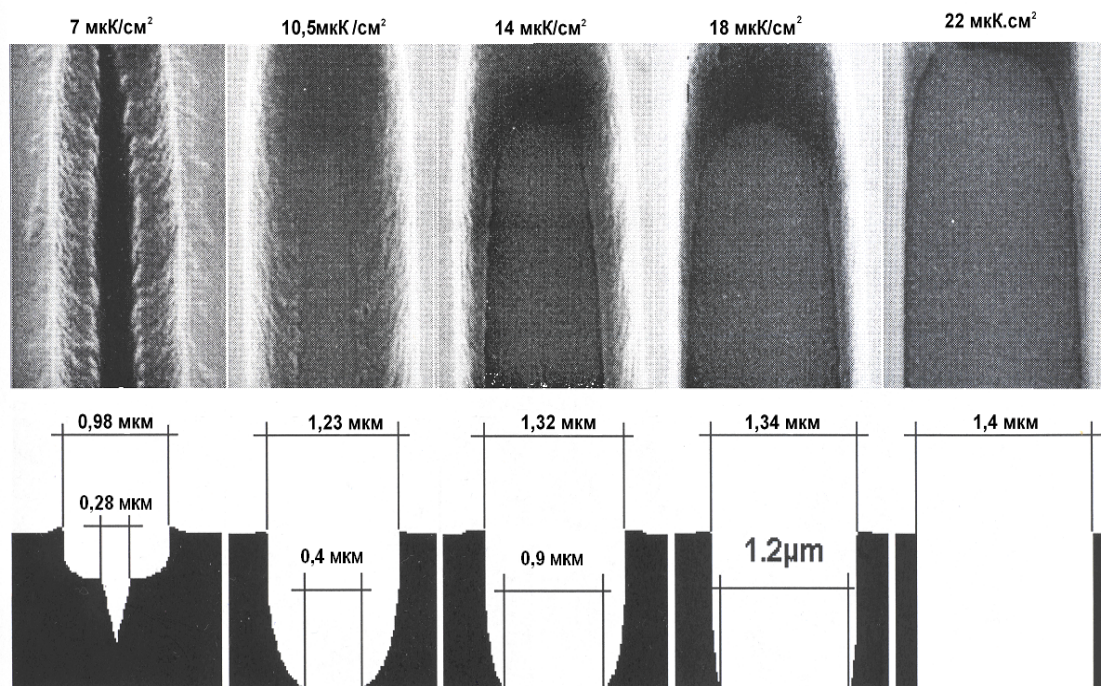


Рис. 8.39. РЕМ микрофотографии – *а* и соответствующие сечения – *б* эволюции профилей при различных дозах, если экспонирована 500 нм изолированная линия в 1700 нм (первоначальная толщина резиста) САМР6 (OPD 262)

Результаты численного эксперимента в области ионной литографии (линейного проявления) содержит рис. 8.40. Смоделированными являются двухмерные профили трех изолированных линий, экспонированных с 100 keV He<sup>+</sup> ионами с различными дозами (0,325 мкК/см<sup>2</sup>, 0,25 мкК/см<sup>2</sup> и 0,4 мкК/см<sup>2</sup> соответственно расположению линий). Ширина падающего пучка (30 нм) представлена белыми полосками в символической черной маске над образцом, а также штриховыми линиями в проявленных в позитивном резисте линиях. Время проявления – 5 мин. Можно увидеть различие проявленных профилей. Хорошо проявленной линией является та, которая экспонирована с дозой 0,325 мкК/см<sup>2</sup> и расположена при  $x = 1$  мкм. Линия в центре фигуры, экспонированная с дозой 0,25 мкК/см<sup>2</sup>, является недопроявленной, а экспонированная линия с самой высокой дозой расширяется при приближении к подложке. Рассчитанное уменьшение толщины резиста при этих условиях в процессе проявления – 7,3 %.

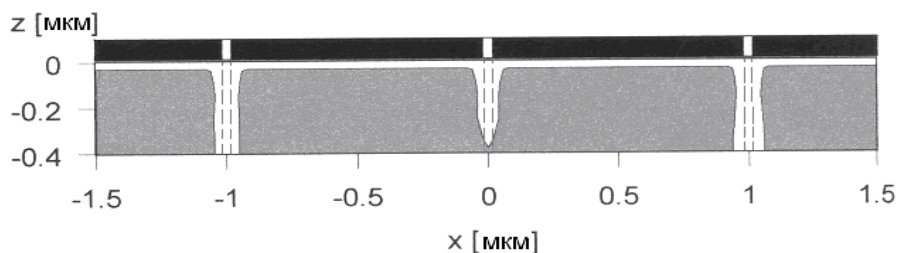


Рис. 8.40. Смоделированные профили проявленных линий в ПММА толщиной 4000 нм при облучении гелиевыми ионами с тремя различными дозами. Экспонирована линия шириной 30 нм

Чтобы продемонстрировать роль атомного номера подложки, в следующем примере (рис. 8.41) показаны профили центральной линии (из множества длинных параллельных линий с шириной экспонированной области 250 нм, отстоящих на расстоянии 500 нм одна от другой). Дозы экспонирования указаны под смоделированными профилями. Резист – ПММА, экспонирование – электронами с энергией 50 кэВ. Подложки из кремния – для верхнего ряда профилей; высокотемпературный сверхпроводящий слой из итриево-бариевого оксида меди  $YBa_2Cu_3O_7$ , нанесенного на монокристалле титаната стронция  $SrTiO_2$ .

Роль увеличенного обратного отражения электронов от более тяжелой подложки (YBCO/STO) по сравнению с Si, который имеет более низкий атомный номер и массу, заключается в более высоком поглощении энергии в зоне взаимодействия электронов в резисте, что ведет к более высоким скоростям растворения и соответственно — оптимального проявления (вертикальным стенкам) при более низких дозах экспонирования (при 350 мкК/см<sup>2</sup> для высокотемпературной сверхпроводящей структуры вместо 400 мкК/см<sup>2</sup> для подложки из Si).

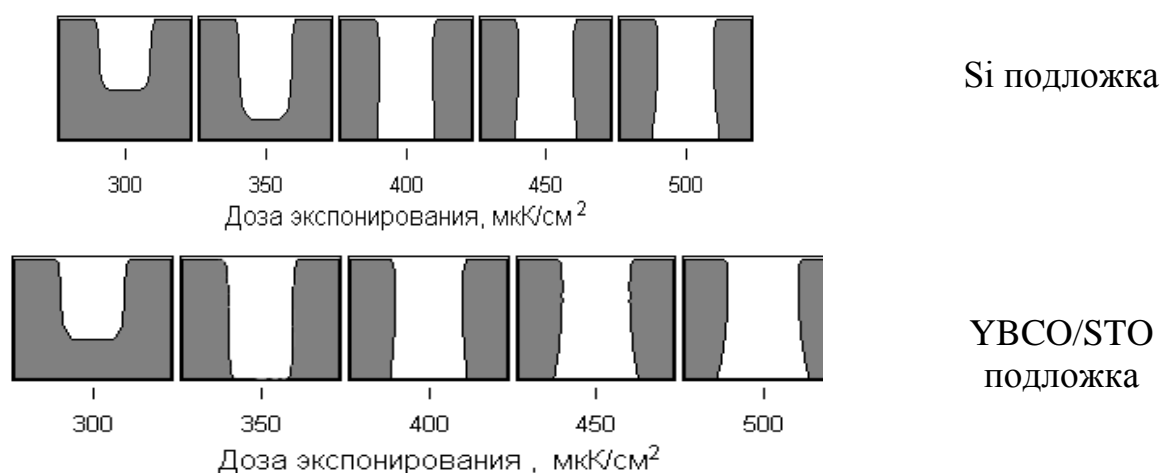


Рис. 8.41. Смоделированные проявленные профили в ПММА толщиной 0,4 мкм для центральной линии при экспонировании множества длинных линий шириной 250 нм, отстоящих на 500 нм одна от другой. Облучение – электронами с  $U$  до 50 кэВ

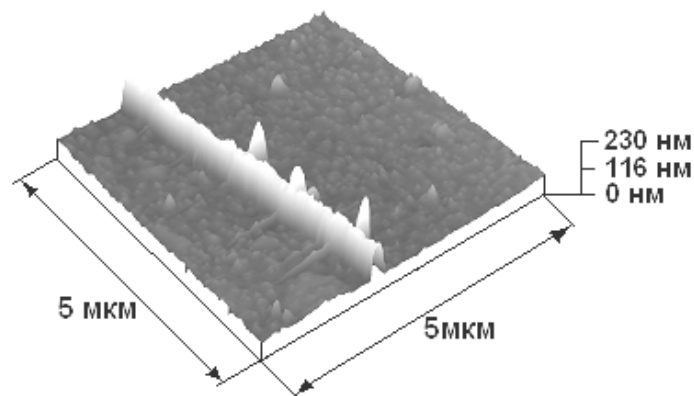


Рис. 8.42. AFM микрофотография линии (шириной 500 нм), проявленной в резисте. Подложка из  $YBa_2Cu_3O_7$ ; экспонирование электронами с энергией 30 кэВ

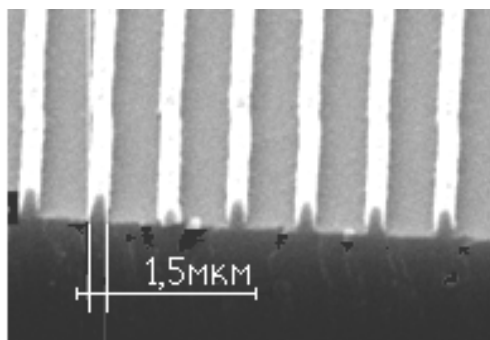


Рис. 8.43. РЭМ фотография 150 нм линий, отстоящих на расстоянии 450 нм одна от другой. Подложка – кремний; экспонирование – электронами с энергией 50 кэВ

***Численная коррекция микроструктур, экспонированных электронами.***

Как следует проводить численную коррекцию данных для экспонирования, чтобы оптимизировать проявленное изображение – это вопрос, ответ на который не является однозначным. Изменения изображения после проявления, при экспонировании двух близко расположенных прямоугольников схематически показаны на рис. 8.44. Из-за рассеяния и обратного отражения электронов проявленный образец сливает два элемента. Следующий шаг — коррекция дозы экспонирования в различных частях прямоугольников или изменения конфигурации экспонированных элементов. Правил для этих изменений нет, они могут выполняться на базе прежнего опыта технолога микросхем, по интуиции, т. е. методом проб и ошибок. После такой коррекции полезно произвести компьютерное моделирование и таким образом проверить эффективность предлагаемой коррекции.



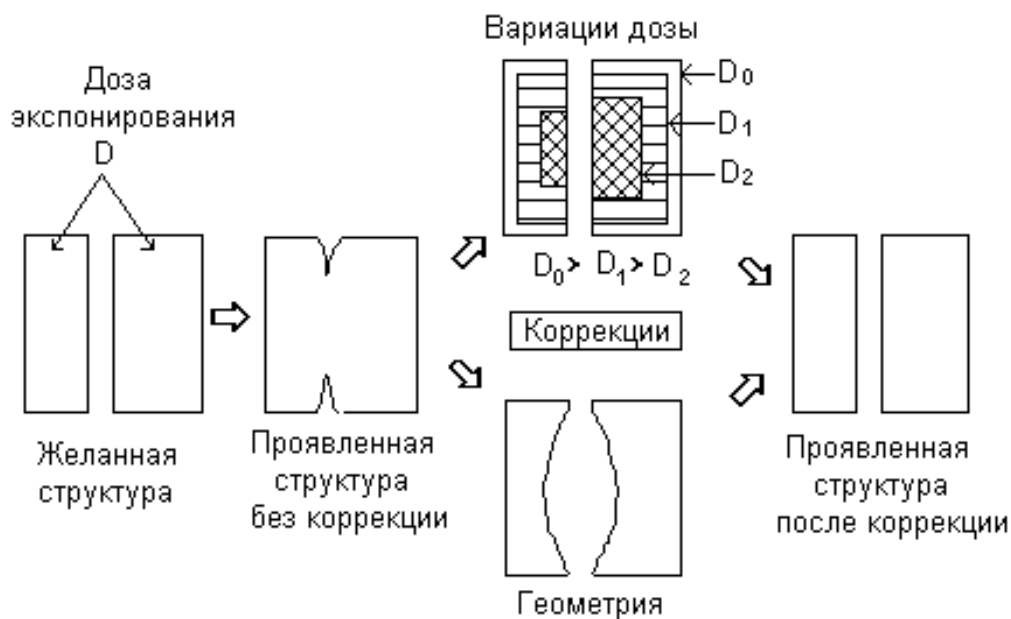


Рис. 8.44. Схема деформации изображения из-за эффекта близости и два подхода к коррекции при электронной литографии:

- 1 – коррекция доз экспонирования отдельных участков элемента;
- 2 – коррекция геометрических параметров экспонированных элементов

## 8.5. Применение регрессионного анализа для повышения качества литографического процесса

Здесь кратко рассмотрены только две области применения статистических методов для повышения качества литографического процесса (более подробно см.: [8.41]). Методы являются применимыми при обработке как экспериментальных данных, так и результатов многочисленных экспериментов. Данные моделирования являются более наглядной иллюстрацией подхода, но эксперименты необходимы для проверки адекватности моделирования.

1. При вводе характеристик, применяемых при микроструктурировании резистов, контрастный параметр контрастности был указан как характеристика крутизны профиля боковых стенок проявленного изображения (но он не является прямым соответствием данного изображения, а характеризует только потенциальную возможность получить более резкое изображение с крутыми боковыми стенками при выполнении ряда условий). Было установлено, что оптимальной является доза, при которой стенки профиля близки к вертикальным и эта доза не совпадает с чувствительностью, характеризующейся минимальной дозой, при которой дно проявленного окна хорошо очищено от остатков резиста. В связи с различной эволюцией проявленных профилей, сложным образом зависящей от распределения поглощенной энергии при экспонировании и от условий проявления,

использование статистических моделей, связывающих факторы экспонирования и условия проявления с получаемыми выходными геометрическими характеристиками проявленной структуры, является важным инструментом оптимизации технологии.

2. При использовании процесса в производственных условиях кроме управляемых входящих факторов претерпевают нежелательные изменения в рамках принятых параметров характеристики производственных условий и материалов. Сделать границы параметров более узкими – это дорогое и не всегда возможное действие. Поэтому повышенная устойчивость процесса крайне желательна. Одним из подходов достижения этого является базирующийся на моделях подход, кратко рассмотренный ниже.

В работе [8.41] оптимизация профилей проявленного рисунка формулируется как нахождение условий, при которых угол боковых стенок становится максимальным. Желательно, что он был  $90^\circ$ , и стенки линии были параллельными. В [8.28] в качестве иллюстрации приведены 4 модели характеристик рельефа, проявленного в резисте после компьютерного эксперимента для экспонирования структуры, составленной из 5 параллельных линий в ПММА (шириной 300 нм, отстоящих на 400 нм одна от другой). Проявитель – МИБК, моделирование выполнено для различных толщин резиста, доз экспонирования и ускоряющих напряжений (для каждого входного фактора использованы три уровня величины). Поперечное сечение проявленной центральной линии структуры схематично показано на рис. 8.45. Обозначения следующие: 1 – ширина линии у границы; 2 – ширина линии на расстоянии, равном 5 % начальной толщины резиста; 3 и 4 – наклон боковых стенок проявленного профиля; 5 – толщина резиста; 6 – ширина облученной зоны на поверхности резиста.

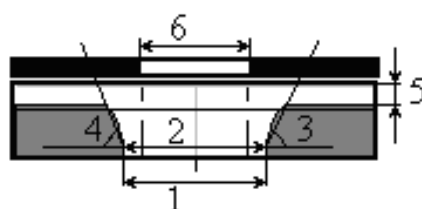


Рис. 8.45. Геометрические характеристики проявления центральной линии тестовой структурой

Для среднего угла боковых стенок (в градусах) проявленного профиля, в одном поперечном сечении, измеренном между поверхностью подложки и прямой, соединяющей точки пересечения на стенках профиля резиста с линиями, находящимися на высоте 5 % от начальной толщины резиста от подложки и другой – на высоте 90 % от начальной толщины резиста от подложки (среднее между углами 3 и 4 на рис. 8.45) с помощью про-

граммного пакета MINITAB получено уравнение (после устранения пренебрежимых из-за низких значений коэффициентов):

$$\bar{y}_3 = 43,4 + 2,24x_1 - 1,20x_2 + 16,6x_3 + 0,990x_1x_2 + 1,66x_1x_3 + 1,73x_2^2 - 2,57x_3^2. \quad (8.17)$$

Для ширины проявленной линии, измеренной на интерфейсе резиста с подложкой, получено уравнение:

$$\bar{y}_2 = 0,383 + 0,0294x_1 - 0,0559x_2 - 0,0230x_3 + 0,00941x_1x_3 - 0,0268x_2x_3 + 0,00972x_2^2. \quad (8.18)$$

Факторы в этих уравнениях кодированы в границах  $[-1 \div 1]$  и обозначены соответственно  $x_1, x_2, x_3$ . Связь между кодированными и натуральными величинами каждого фактора (соответственно и дозы экспонирования –  $z_1$ , в пределах  $[1300-1500 \text{ мкК/см}^2]$ , ускоряющего напряжения –  $z_2$   $[30-50 \text{ кВ}]$ ; толщины резиста –  $z_3$   $[0,2-0,4 \text{ мкм}]$ ) дается формулой:

$$x_i = \frac{z_i - z_{i0}}{\lambda_i}, \quad (8.19)$$

$$\text{где } z_{i0} = \frac{z_{i\max} + z_{i\min}}{2}; \lambda_i = \frac{z_{i\max} - z_{i\min}}{2} \quad (8.20)$$

соответственно основной уровень и интервал изменения каждого фактора.

Полученные таким образом регрессионные модели могут быть использованы для моделирования геометрических характеристик структур в резистах, полученных при определенных параметрах процесса электронно-лучевой литографии.

Оцененный максимум, получаемый из уравнения (8.17), при сканировании пространства параметров трех принятых входных факторов с учетом сформулированного оптимизационного критерия (пусть это будет критерий I) —  $63,6^\circ$ . Он найден для дозы экспонирования  $1300 \text{ мкК/см}$  при ускоряющем напряжении  $30 \text{ кВ}$  и толщине резиста  $0,4 \text{ мкм}$  (рис. 8.46).

Таким образом, при выбранных условиях заданный угол  $90^\circ$  (параллельными боковыми стенками проявленной линии в ее части от 5 % до 95 % от толщины резиста) не достигается. Можно расширить диапазон исследованных параметров или выбрать другую пару резист – проявитель, чтобы улучшить поперечное сечение проявленной линии.

Другая возможность – изменить критерии оптимизации. Например, найти режимы, при которых близко к границе стенки линии являются параллельными и под углом  $90^\circ$  к ним (назовем это критерий II). На рис. 8.47 представлен оптимизированный согласно этому критерию профиль прояв-

ленной линии. Здесь стенки почти вертикальные, но ширина проявленной линии больше. Поиск многокритериального оптимального решения (для нескольких факторов вместе) может быть выполнен введением функции желательности или нахождением компромиссных Парето оптимальных решений.

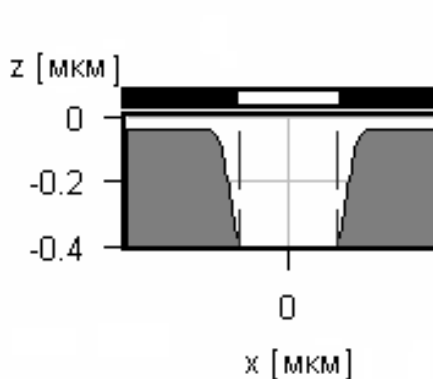


Рис. 8.46. Максимальный угол наклона боковых стенок  $63,6^\circ$  при применении оптимизационного критерия I

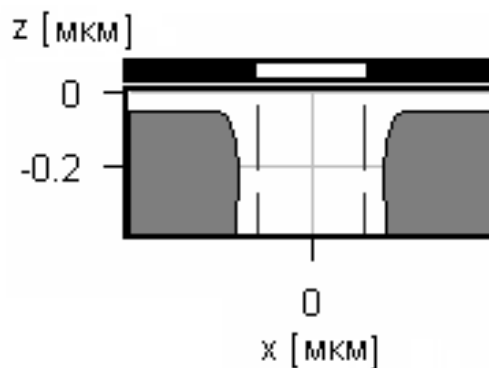


Рис. 8.47. Поперечное сечение проявленной линии при оптимизации крутизны боковых стенок по критерию II

Программный пакет MATLAB используется для графической визуализации зависимости геометрических характеристик проявленного профиля от параметров процесса через контурный график.

Для повышения качества микроструктурирования в условиях промышленного производства (массовая продукция) предложен подход, основанный на моделях для выбора устойчивых режимов процесса в отношении ошибок в производственных параметрах в результате принятых допустимых границ. При этом подходе находят модели среднего значения и дисперсии заданной выходной характеристики процесса, чтобы минимизировать дисперсию при поддержке среднего значения выбранного уровня, рассматриваемого в качестве оптимизационной задачи.

Как пример [8.41] на рис. 8.48 и 8.49 показаны контурные диаграммы среднего значения ширины линий возле границы и на высоте 5 % от толщины резиста в дне проявленной линии, измеренных в микронах (даны сплошными линиями) и дисперсии этой ширины, измеренной в  $(\text{мкм})^2 \cdot 10^{-4}$  (показаны штриховыми линиями). Числа возле каждой линии указывают ее ширину или квадрат стандартного отклонения от нее, измеренного в десятках нм.

Видно, что ширины проявленных линий отличаются от экспонированных на поверхности резиста зон шириной 0,3 мкм. С увеличением ускоряющего напряжения и при уменьшении дозы (при неизменных других выбранных параметрах процесса) ширина линии уменьшается.

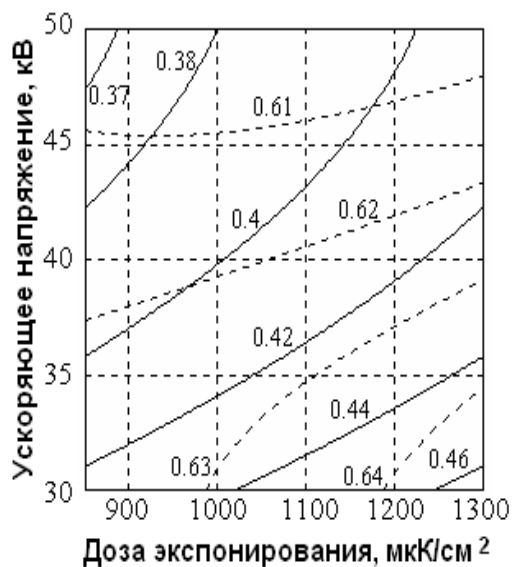


Рис. 8.48. Контурная диаграмма средней ширины линии и дисперсии возле границы

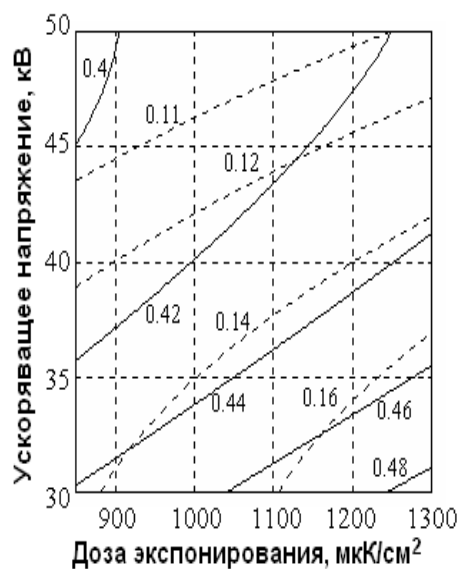


Рис. 8.49. Контурная диаграмма средней ширины линии и дисперсии на высоте 5 % от начальной толщины резиста от дна

Из этих рисунков видно также, что минимальные дисперсии наблюдаются при высоких ускоряющих напряжениях экспонирующих электронов и не очень высоких дозах облучения резиста (при высоких ускоряющих напряжениях зависимость ширины линии от дозы становится слабее). Следовательно, более устойчивые результаты будут получены при высоких ускоряющих напряжениях и минимальных дозах экспонирования.

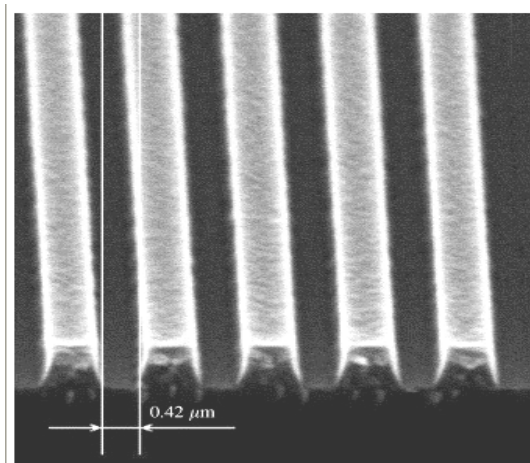


Рис. 8.50. Проявленная структура: резист ПММА; молекулярная масса – 60 000; толщина – 400 нм; проявитель – МИБК:ИПА 1:3; доза – 1200 мкК/см<sup>2</sup>; энергия электронов 35 кэВ.

Пример микрогравирования параллельных линий шириной 500 нм,

отстоящих одна от другой на 400 нм, в ПММА, полученных после оптимизации электронного экспонирования, показан на рис. 8.50. Можно заметить почти параллельные боковые стенки каналов.

### Список литературы

- 8.1. Moellenstedt et al., Phys. Blätter. 16, 1960, S. 192–198.
- 8.2. Mackintosh I. M., Proc. IEEE. 53, 1965, 370–377.
- 8.3. Haller I. et al., IBM J. Res. Develop., 12, 1968, 251.
- 8.4. Mladenow G., Seufarth H. General problems on high resolution lithography. Vacuum 36, 10, 1986, 649.
- 8.5. Vutova K., Mladenov G. Sensitivity, contrast and development process in electron and ion lithography. Microel. Eng., 57–58, 2001, 349.
- 8.6. Vutova K., Mladenov G. Methodology for determining the radiation efficiency and contrast characteristic values in the case of electron and ion lithography using positive polymer resists. Thin Solid Films, 200, 1991, 353.
- 8.7. Greeneich J. S. Time evolution of developed contours in PMMA electron resist. J. Appl. Phys. 45, 1974, 5264–5268.
- 8.8. Nomura E., Murata K., Nagami K. Fundamental studies of the interproximity effect in EBL. J. Vac. Sci. Technol., 18, 1979, 1353–1360.
- 8.9. Karapiperis L., Adesida I., Lee C. A., Wolf E. D. Ion beam exposure profiles in PMMA-computer simulation. Journ. Vac. Sci. Technol., 19, 1981, 1259.
- 8.10. Mladenov G., Emmoth B. Polymethyl methacrylate sensitivity variation versus the electron stopping power at ion lithography exposure. Appl. Phys. Lett. 38, 1981, 1000.
- 8.11. Cumming D. R. S., Thomas S., Weaver J. M. R. and Beaumont S. P. 3 nm NiCr wires made using EBL and PMMA resist. Microel. Engineer. 30, pp. 423–425, 1996.
- 8.12. Moreau W., Merrit D., Moyer W., Hatzakis M., Johnson D. and Pederson L. Speed enhancement of PMMA resist, Journ. Vac. Sci. Technol. B. 13(6), p. 3035, 1995.
- 8.13. Hatzakis M. PMMA co-polymers as high sensitivity electron resists, Journ. Vac. Sci. Technol. B. 16, p. 1984, 1998.
- 8.14. Chen W., Ahmed H. Fabrication of 5–7 nm wide etched lines in silicon using 100 keV electron-beam lithography and polymethylmethacrylate resist — Applied Physics Letters, 62(12), p. 1499, 1993.
- 8.15. [Yasin S.](#), [Khalid M. N.](#) and [Hasko D. G.](#) Reduction in Roughness of Resist Features in PMMA due to the Absence of a Rinse. Jpn. J. Appl. Phys. 43, p. 6984, 2004.
- 8.16. Paraszczak J., Kern D., Hatzakis M., Bucchignano J. J. Vac. Sci. Technol. B. 1(4), 1983, 1372.

- 8.17. Kim D. J., Oldham W. G., Neuteuther A. R. IEEE Trans. El. Devices, v. ED-31, 12, 1984, 1730.
- 8.18. Dill F. H., Hornberger W. P., Hauge P. S., Shaw J. M. IEEE Trans. El. Devices, v. ED-22, 1975, 445.
- 8.19. Fedynyshin T., Cronin M. F., Poly L. C., Konde C. Process optimization of the advanced negative EB resist SAL605. Journ. Vac. Sci. Technol. B. 8(6) pp.1454–1460, 1990.
- 8.20. Novembre A. E., Munzel N. The EB and X-ray lithographic performance of the high resolution CAMP and ARCH family of CARs, Microel. Engineering 32, pp. 229–236, 1996.
- 8.21. Mladenov G., Koleva E., Vutova K., Kostic I., Spivak V., Bencurova A., Ritomsky A. Resists for electron beam nanolithography, Elektrotehnika & Elektronika, 44(5–6), 2009, 13–12, Sofia, Publ. CEEC.
- 8.22. Mladenov G., Koleva E., Vutova K., Kostic I. Some peculiarities of resist-profile simulation for positive tone chemically amplified resists in electron beam lithography. J. Vac. Sci. Technol. B. 27(1), 2009, 52–57.
- 8.23. Vutova K., Koleva E., Mladenov G., Kostic I., Tanaka Kawabata T. A simulation model for chemically amplified resist CAMP6, Microelectronic Engineering, 85, (2009), 714–717.
- 8.24. Namatsu H., Yamaguchi T., Nagase N., Yamazaki K., Kurihara K. Resist Materials Providing Small Line-Edge Roughness. Microel. engineering, 41/42, 333, 1998.
- 8.25. Namatsu H. Journal Vacuum Sci. Technology B 19(6) 2709, 2001.
- 8.26. Wahlbrink T., Kupper Daniel, Georgiev Y., Bolten J., Kupper David, Lemme M., Kurz H. Supercritical drying process for high aspect ratio HSQ nano-structures. Microelectronic Engineering, 83, 2006, 1124–1127.
- 8.27. Word M. J., Adesida I., Berger P. R. Nanometer-period gratings in HSQ fabricated by EBL, Rapid communications in Journ. Vac. Sci. Technol, B. 21(6), L. 12–15, 2003.
- 8.28. Yang J. K. W. and Berggren K. K. Using high-contrast salty development of hydrogen silsesquioxane for sub-10-nm half-pitch lithography. J. Vac. Sci. Technol. B. 25, p. 1071–1023, 2007.
- 8.29. Schmid G. M., Carpenter II L. E., Liddle J. A. Nonaqueous development of silsesquioxane electron beam resist. Journ. Vac. Sci. Technol, B. 22(6), pp. 3497–3502, 2004.
- 8.30. Millard L., Cunde G., Tedeso S., Dal'zotto B., Voucher J. HSQ hybrid lithography for 20 nm CMOS device development. Microel. Engineering, 62–62, pp. 755–761, 2002.
- 8.31. F. C. M. J. M. van Delft, Weterings J. P., A. K. van Langen-Suurling, Rumijn H. HSQ novolac bilayer resist for high aspect ratio nanoscale EBL. Journ. Vac. Sci. Technol. B. 18(6), pp. 3419–3423, 2000.
- 8.32. Jamieson A. T., Willson C. G., Hsu Y., Brodie A. D. HSQ bilayer resist process for low voltage EBL. Proc. SPIE 4690, pp. 1171–1179, 2002.

8.33. Grigoresky A. E., Krogt M. C. v. d., Hagen C. W., Kruit P. Sub-10 nm linewidth in HSQ using EBL, P-EIBL07 — Electron and Ion Beam Lithography — MNE06, 2006.

8.34. Mail B. E., Henschel W., Kurz H., Reinics B., Polman R., Kaars R. Jpn. Journ. Appl. Phys. Part 1, 39, p. 6836, 2000.

8.35. Neureuther A. R., Kyser D. F. and Ting C. H. Electron-Beam Resist Edge Profile Simulation, IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. ED-26, №.4, pp. 686–693, 1979.

8.36. Mack C. PROLITH: A Comprehensive Optical Lithography Model, SPIE. Vol. 538, 1985.

8.37. Henke W., Mewes D., Weiz M., Czech G., Schliezl-Hoyler R. A study of reticle defects imaged into three-dimensional developed profiles of positive photoresist using the Solid lithography simulator. Microel. Eng., 14, (1991), 283.

8.38. Mladenov G., Vutova K. Computer simulation of exposure and development in electron and ion lithography, Proceedings of St. Petersburg Electrotechnical University, issue «Solid State Physics and Electronics», ed. B. Kalinikos, publisher «SPbGETU LETI», St.-Petersburg, Russia, 1, pp.133–173, 2002.

8.39. Mladenov G., Braun M., Emmoth B., Biersack J. J. Appl. Phys. 58(7), 1985, 2534.

8.40. Mladenov G., Emmoth B. Appl. Phys. Lett. 38, 1981, 1000.

8.41. Koleva E., Mladenov G. Electron beam lithography developed resist profile improved by quality analysis. Vacuum 77(2005), 361–3



## **Раздел 9. ЛИТОГРАФИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНИЧЕСКОГО ЗОНДА**

Существует несколько разновидностей технологического использования механического зонда с острием для создания наноструктур. Как правило, все технологические разновидности применения зондов получили название *зондовая литография*. Это не только традиционная литография с использованием модификации растворимости резиста, как в случаях фото-, электронной-, ионной- и рентгеновской литографии, но и царапания или пластичной деформации полимерной пленки или другого, сравнительно мягкого материала подложки, окисление поверхности, перемещение отдельных атомов до мест на поверхности образца, в которых они становятся элементами какого-то рисунка.

Важным преимуществом большинства этих методов является возможность одним и тем же инструментом не только выполнить, но и рассмотреть и контролировать результаты микроструктурирования или модификации состава, свойства и геометрические параметры поверхностных элементов с размерами в наноразмерной области и с нанометрической точностью.

В основе зондовой технологии лежат уникальные приборы – сканирующий туннельный микроскоп, атомно-силовой микроскоп и иногда оптический микроскоп ближнего поля, принцип действия которых был рассмотрен ранее. Инструменты нуждаются в координатном столике с точным позиционированием образца, осуществляемым шаговыми двигателями и механикой столика. Во время транспортного перемещения образца место обработки (или визуализации) наблюдается оптическим микроскопом с разрешением порядка 2 мкм. Для осуществления записи рисунка (а затем и его визуализации) необходимы линейное сканирование рабочего поля образца, малошумящие цепи контроля передвижения с обратной связью и согласованием горизонтального и вертикального движения зондовой сканирующей головки или сканирующего столика.

Сканирование рабочего поля осуществляется пьезо-исполнительными механизмами, а обратная связь – лазерным лучом и светоприемниками или пьезодатчиками. Контроллер управления инструмента должен иметь программируемый режим работы для выполнения нанолитографии сложных рисунков с заранее определенными координатами.

Сканирование образец/головка для создания наноструктуры выполняется растровым (рис. 9.1) или векторным способами (рис. 9.2). Первый подобен режиму визуализации, при которой зонд последовательно обходит все точки сканируемого поля, ряд за рядом, а векторное сканирование происходит, если зонд сканирует только элементы структуры, проходя быстро расстояния между ними. В этих приборах острие зонда массой единицы граммов крепится на свободном конце гибкой односторонне закрепленной

консоли-кантилевера (при работе в режимах AFM) или в держателе головки для острия (при работе, как STM). Между атомами вещества на вершине острия и ближайшей неровности поверхности образца действуют силы межмолекулярного взаимодействия, а при подаче напряжения зонд воздействует на зазор и на поверхность образца своим электрическим полем или протекает туннельный ток и/или ток полевой электронной эмиссии [9.1].

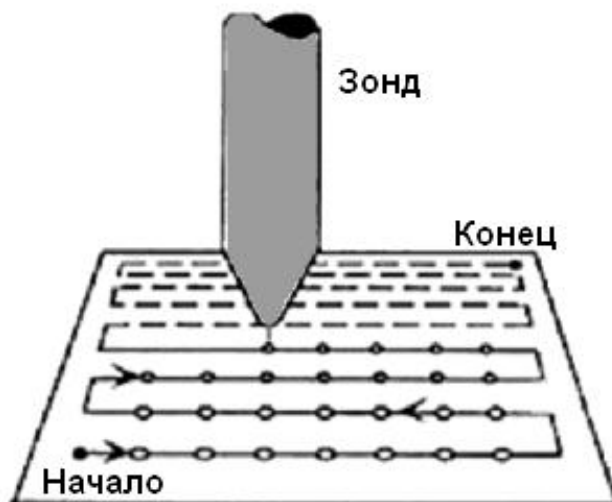


Рис. 9.1. Схема растрового сканирования рабочего поля зондом

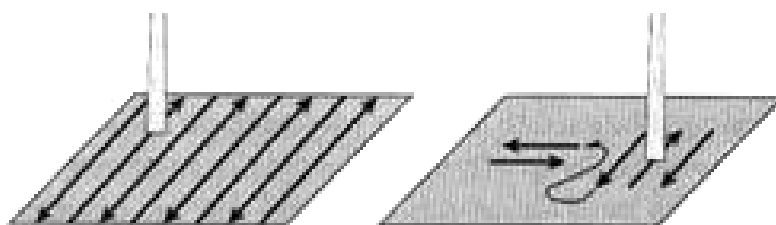


Рис. 9.2. Схематическое сравнение растрового и векторного сканирования поверхности образца

В электрических режимах проведения нанолитографии зондом токи могут быть пико- и/или наноамперного порядка. Плотность туннельного тока может достигать значения и  $10^8$  А/см<sup>2</sup>. При радиусе закругления острия 10-20 нм и использовании напряжения 10 В к зазору зонд/подложки протяженностью 1 нм, плотность тока полевой эмиссий достигает значения порядка  $10^9$  А/см<sup>2</sup>. Такие высокие значения плотности тока зонда вызывают локальные перегревы вершины острия и облучаемой поверхности образца. Перегрев поверхности образца может привести к локальным структурным изменениям материала образца.

При взаимодействии тока зонда и токов растекания зондового тока в подложке возникают пондеромоторные механические силы, проявляющиеся как механическое напряжение в приповерхностных слоях (создающих как бы отрицательное давление на поверхность в периферии зоны взаимодействия), которое можно оценить из соотношения [9.1]:

$$\sigma = \varepsilon\varepsilon_0 E^2/2, \quad (9.1)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды зазора и вакуума соответственно;  $E$  – напряженность электрического поля зонд - поверхность.

Сама бомбардировка импульсами электронов производит механическое давление, которое в Паскалях можно оценить из выражения:

$$F = jmVe^{-1} = 1,06 \cdot 10^3 PE^{-2}, \quad (9.2)$$

где  $m$ ,  $V$ ,  $e$  – соответственно масса, скорость и заряд электрона, кг, м/с, К;  $P$  – плотность мощности в пучке, Вт/см<sup>2</sup>;  $E$  – энергия электронов, кэВ.

При высоких значениях напряженности электрического поля (порядка 10<sup>7</sup> В/м) наблюдается генерация ионов электрическим полем. В области зазора между зондом и подложкой возникают поляризация молекул среды и их перестройка. Формируются проводящие молекулярные мостики из адсорбированных молекул, дипольно взаимодействующих и ориентированных по направлению электрического поля. Они обладают нелинейными электрическими характеристиками и могут быть разрушены тепловым движением молекул при снижении напряженности электрического поля.

При механическом контакте зонда с поверхностью зонд воздействует как наномеханический инструмент формирования рельефа поверхности. Условия сохранения формы зонда или подложки подчиняются закону Гука. Для вольфрама напряжение пластической деформации равняется 8,9 · 10<sup>9</sup> н/см<sup>2</sup> или меньше, а для олова 10<sup>9</sup> н/см<sup>2</sup>. Если вертикально колеблющийся зонд выполняет контактное деформирование поверхности подложки, то условие сохранения зонда и деформирования подложки записывается следующим образом:

$$\sigma_{\text{п}} < \frac{2\pi Mdf^2}{gR^2} < \sigma_3, \quad (9.3)$$

где  $M$  – масса зонда;  $d$  – амплитуда колебаний;  $f$  – частота колебаний;  $R$  – усредненный радиус касания зонда с подложкой;  $\sigma_3$ ,  $\sigma_{\text{п}}$  – напряжения

пластической деформации соответственно зонда и подложки,  $g$  – ускорение земного притяжения.

При  $f = 10^3$  Гц,  $d = 10^{-7}$  см,  $M = 5$  гр,  $R = 160$  нм дробь равняется  $1,7 \cdot 10^9$  н/см<sup>2</sup>, и вольфрамовый зонд будет обрабатывать подложку из олова без нарушения своей формы.

При контактном формировании нанорельефа поверхности подложки (в том числе ее выравнивания) используют твердые зонды, например алмазные острия, а в случаях необходимости пропуска тока (работы зонда в режиме STM) или прикладывания потенциала (электрические режимы AFM) исходные кристаллы алмаза легируют или зонд покрывают электропроводящим покрытием.

Локальную модификацию полупроводника, покрытого оксидом, можно осуществить прикасанием зонда к окислу, при подаче на зонд положительного напряжения по отношению к подложке выше порогового значения. Подача положительного напряжения на зонд выбрана, так, чтобы не допустить эмитирования зондового тока. Электрическое поле проникает в подложку на десятки и сотни нанометров. На глубине под поверхностью полупроводника генерируется область пластической модификации кристалла, радиус и глубина залегания которой зависят от концентрации ионизированных примесей, предельного напряжения пластической деформации полупроводника, диэлектрических проницаемостей оксидной пленки и полупроводника, а также приложенного напряжения на зонд. Так можно оценить, что при концентрации ионизированных примесей  $5 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и пороговом напряжении 144 В максимальная глубина залегания локальной пластической деформации кремния составляет 195 нм.

С помощью зонда можно осуществить перенос отдельных атомов с одного места на другое и тем самым реализовать поатомный монтаж сложных нанобъектов (атомная инженерия). Для этого очень часто используют металлическую подложку, так как на такой поверхности легче двигать адсорбированные атомы.

К сожалению, здесь реализуется легче и термодиффузия атомов, разрушающая строящиеся структуры, поэтому поверхность следует охладить, а это требует вакуумных условий осуществления технологии, чтобы избежать излишней конденсации влаги. Здесь можно применить толкание атома зондом, вытягивание (скольжение) атома вслед за острием или перенос его с захватом зондом. Если острие приблизить к адсорбированному атому на поверхность образца, то оно за счет ван-дер-ваальсовских сил, сил химических связей или сил поляризации может захватить атом. Захваченный атом можно перенести, доставить и отпустить (или вытянуть скольжением) в любой точке поверхности образца. Для этого следует удалить зонд с поверхности (рис. 9.3). Если захват производится электрическими силами, то нужно уменьшить приложенное к зонду напряжение.

На рис. 9.4 показан «квантовый коралл», полученный перемещениями адсорбированных атомов зондом.

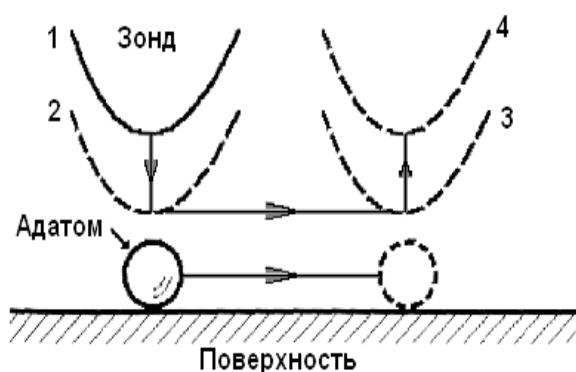


Рис. 9.3. Схема скольжения адсорбированного атома по металлической поверхности. Цифры обозначают последовательные позиции зонда

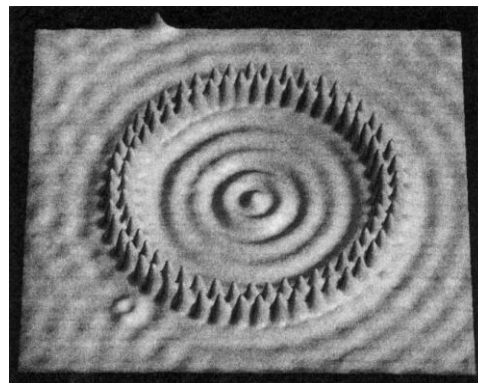


Рис. 9.4. «Квантовый коралл» из атомов железа на меди, полученный зондовыми перемещениями

Наконец, используя диафрагму с размерами меньше длины волны, сделанную на конце оптического волновода, можно по принципу сканирующего микроскопа ближнего поля экспонировать фоторезисты, чувствительные к ультрафиолетовому свету, для получения нанорисунков оптической фотолитографией.

### 9.1. STM литография с использованием электронного резиста

Одна из первых возникших техник для создания микроструктур – это литографическая система, использующая принцип сканирующего туннельного микроскопа (STM). Эта техника, хотя и является ближайшим аналогом электронной литографии, находится все еще на этапе своего развития [9.2; 9.3]. Следует отметить, что STM нанолитография применяется только в том случае, если образец электропроводящий. В начальной фазе изучался режим работы в режиме полевой эмиссии, и очень часто для получения стабильной электронной эмиссии STM работал в сверхвысоком вакууме [9.3]. Но это дороже и требует больше времени из-за медленной откачки. Проблемы возникают и при совмещении полей сканирования для реализации больших структур, так как при визуализации STM ток наблюдения облучает и резист. Стабилизации эмитированного тока можно достичь и электронным путем, а это позволяет работать на воздухе.

На рис. 9.5 представлен принцип STM литографии с использованием электронного резиста, а на рис. 9.6 показано проявленное изображение, полученное по этому методу.

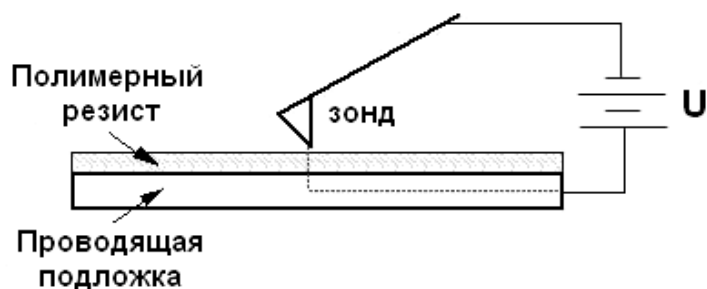


Рис. 9.5. Принципиальная схема экспонирования электронного резиста с использованием STM

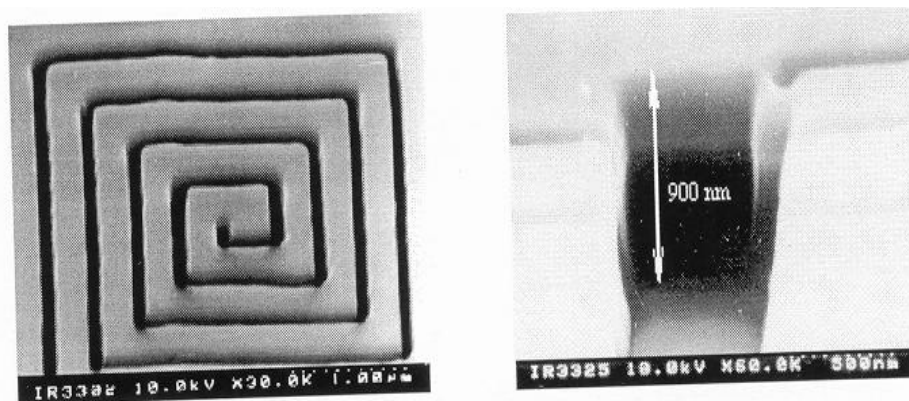


Рис. 9.6. Рисунок с линией шириной 60 нм, изготовленный STM.

Травление в кремниевой пластине, покрытой с Al/a-C:H.

Глубина травления 900 нм, что соответствует отношению глубины к ширине линии (aspect ratio), превышающему 10

Как и все последовательные системы любого типа литографии, базирующиеся на STM/AFM системы прямого экспонирования медленные из-за записи структуры точка за точкой. Поэтому параллельное подключение множества зондов, работающих одновременно, ускоряет экспонирование пластин. Проект для создания многокантилеверного устройства, функционирующего на этом принципе, аналогично многолучевой электронной экспонирующей системе для последовательного экспонирования, показан на рис. 9.7. Обе системы преодолевают трудности, связанные с очень дорогими масками при использовании проекционных систем, которые уже достигают порядка  $(0,5-1) \cdot 10^6$  долларов США и к тому же изнашиваются при их эксплуатации.

При базирующемся на STM принципе литографии приложенное напряжение – десятки вольт, резист (ПММА) имеет толщину около 50 нм, механизм модификации растворимости резиста изучен недостаточно, но практические результаты являются привлекательными и демонстрируют перспективность этого метода.

Известны работы, в которых получались как позитивные изображения, т. е. полимерные цепи резиста разрывались при электронном облучении, так и негативные (т. е. наблюдалось поперечное сшивание полимерных молекул). Применение ПММА и резистов с химическим усилением (типа SAL 601) дает обычно хорошие результаты. Для негативных резистов разрешение сильнее зависит от толщины резиста.

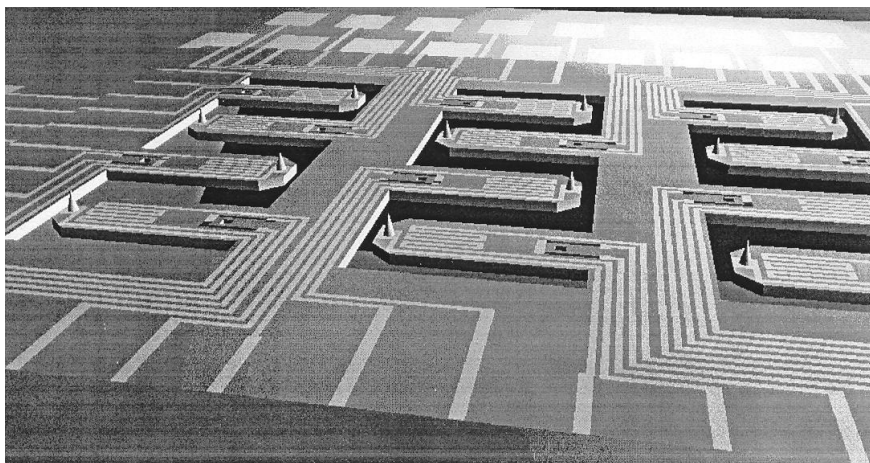


Рис. 9.7. Лабораторная модель многокантилеверной литографической системы для зондового прямого экспонирования

Литография, базирующаяся на STM, требует очень тонких и равномерных бездефектных пленок из электронно-чувствительных резистов. Малая величина туннельного зазора и радиуса закругления зонда, независимо от большой плотности тока и малой скорости (т. е. большей пространственной расходимости потока туннелирующих электронов из-за влияния их пространственного заряда) гарантирует очень высокую разрешающую способность литографии, базирующейся на STM принципе. В зондовом приборе нет электронно-оптической системы, а значит, он свободен от абберации и других недостатков, характерных для электронных, ионных и фотолитографов. Хуже результат сравнения рассеяния электронов в резисте и подложке. При данном методе литографии используется напряжение всего в несколько десятков вольт, и основную роль в «эффекте близости» могут играть отраженные в подложке электроны. Радиус взаимного влияния близко расположенных структур уменьшается до 100-300 нм. Считается, что порогом модификации полимерных молекул является энергия бомбардирующих резист электронов в несколько эВ и поэтому STM в режиме литографии с полимерным резистом работает, как правило, в режиме автоэлектронной полевой эмиссии тока зонда. Минимальные размеры получаемых наноструктур – порядка 15–20 нм.

Эффекты накопления заряда в резисте устраняются и удается работать с более низким напряжением на STM зазоре, если облучается резист

одновременно с зондовым воздействием широким лазерным пучком. Фотоны возбуждают полимерные молекулы, причем выбирая рабочую частоту лазера, удастся достичь селективного возбуждения молекул резиста и разрыва определенных связей.

## 9.2. Литография путем анодного окисления металлической поверхности

Локальное окислирование металлов с высоким сродством к кислороду (Ta, Ti, W, Cr, Al и др.), называется *электрической AFM нанолитографией созданием анодного оксида*. При этом процессе участки проводящих поверхностей локально превращаются в диэлектрические структуры. Из-за разбухания модифицированных участков рисунка полученный оксид выступает над поверхностью образца, достигая 100 нм. Разбухание связано с окислением металла и аморфизацией пленки оксида.

Для реализации этого процесса используют электропроводящее острие. Литография выполняется в комнатных условиях и поэтому зонд и поверхность образца покрыты слоем влаги. Когда острие приблизится очень близко к поверхности, абсорбированные водяные слои зонда и поверхности соприкоснутся, и благодаря капиллярному эффекту образуется водяной мостик-мениск, который электрически замыкает цепи (рис. 9.8). Если зонд имеет отрицательный потенциал, а поверхность - положительный, они выполняют роль катода и анода и через своеобразную наночейку из адсорбата протекает ток, производящий электрохимическую реакцию окисления (анодизации) поверхности подложки [9.5; 9.6 ].

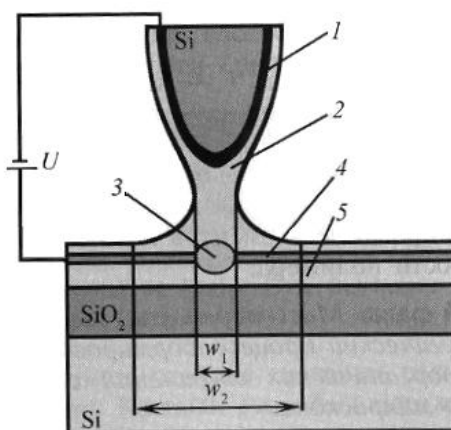
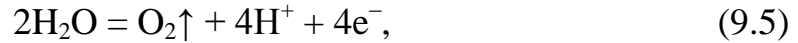
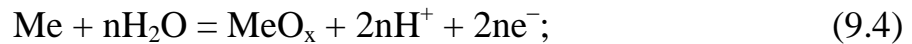


Рис. 9.8. Схема процесса локального анодного окисления титановой пленки:  
 1 – проводящее покрытие зонда; 2 – слой адсорбированной влаги; 3 – анодный оксид; 4 – собственный оксид титановой пленки; 5 – титановая окисляемая пленка, нанесенная на подложку из окисленной кремниевой пластины

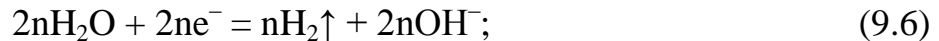


Происходят следующие реакции:

на аноде



на катоде



в адсорбате устанавливается равновесие



Толщина образующегося оксида  $h_{\text{ок}}$  зависит от приложенного напряжения и длительности протекающего процесса и представляется выражением

$$h_{\text{ок}} = \frac{\Delta U - \Delta\varphi}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E \cdot x}{R_a \cdot S} t\right) \right], \quad (9.8)$$

где  $\Delta U$  – приложенное на зазор напряжение;  $\Delta\varphi$  – скачки потенциала в электрохимической цепи;  $E$  – напряженность электрического поля;  $x$  – электрохимическая эквивалентно-кислая пленка;  $R_a$  – сопротивление ячейки адсорбера;  $S$  – площадь окисленной поверхности;  $t$  – время.

С помощью данной технологии и надлежащего программного обеспечения для векторного сканирования линейно-перемещаемого зонда или подложки можно создавать тонкие туннельно-прозрачные барьеры, одно-электронные приборы и другие наноструктуры.

Электрические типы AFM литографии превосходят STM литографию тем, что процесс облучения током и процесс поддержания заданного расстояния от зонда до поверхности независимы друг от друга.

### **9.3. Микроконтактная литография в полимерных слоях механическим зондом в режиме атомного силового микроскопа**

В атомно-силовом микроскопе наноизображения могут получаться как следствие механического контакта между острием и поверхностью полимерного слоя. В IBM Millipede генерирование наноизображений в ПММА достигается с использованием нагретого примерно до 350 °С зонда

(рис. 9.9), хотя температура изменяется с удлинением нагревающего импульса и увеличением приложенной силы.

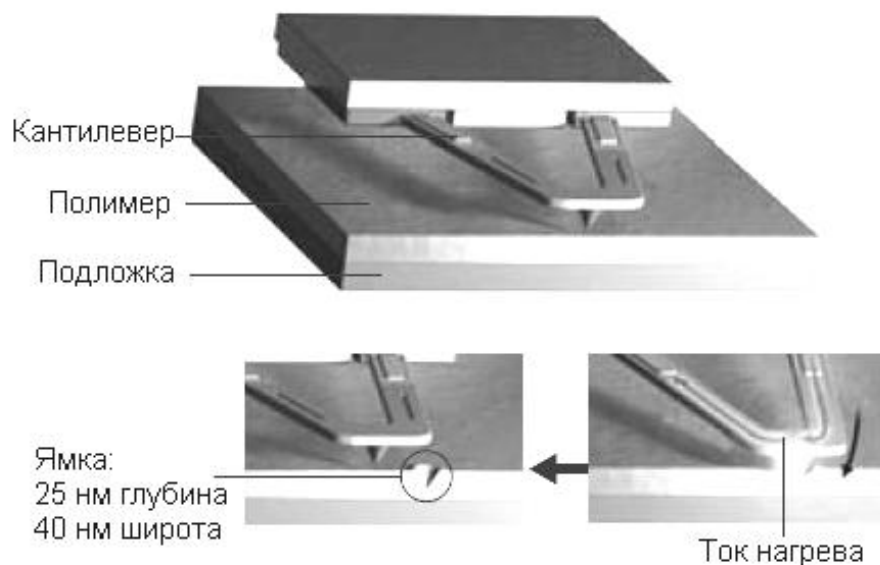


Рис. 9.9. Литография нагретым зондом. Внизу показан импульс нагрева зонда и создание ямки в резисте

Из-за неэффективной передачи тепла и сложности выполнения нагреваемого острия прилагаются усилия для использования деформирования тонкого полимерного слоя, нанесенного на поверхность образца с АФМ, без нагрева зонда. Корейские ученые продемонстрировали применение полистирен-блок-поли(п-пентил метакрилат) (PS-*b*-PnPMA), используя острия при комнатной температуре. Чтобы сохранить форму, полученную при воздействии зонда, полимер должен иметь баропластические свойства, т. е. при сравнительно низком давлении и температуре он должен претерпевать микрофазовый переход.

При использовании самоструктурированных полимерных монослоев полученных химическим синтезом непосредственно на подложку или применяя Ленгмюр - Блоджет осаждение тонких пленок, зондовая технология получения механическим путем линий и фигур в этих слоях может быть основой для лифтов процесса после их микроструктурирования.

Кроме механического нацарапывания возможно и микроструктурирование динамическим вбиванием зонда в полимер, если АФМ работает в колебательном контактном (tapping) режиме. Как известно, при этом режиме кантилевер работает в колебательном цикле и при приближении зонда к поверхности происходит непосредственный контакт, но в отличие от взаимодействия в контактном режиме нагрузка острия направлена только вдоль его оси, а поперечная его составляющая отсутствует, и следовательно, срок работы зонда оказывается больше.

Все указанные способы *механической AFM нанолитографии* применимы для любых подложек (нет требования электропроводимости, как в случае STM).

#### 9.4. Неконтактная электрическая литография механическим зондом атомного силового микроскопа

Возможен и неконтактный способ нанолитографии зондом, при котором зонд совершает только колебания, удаляясь и затем приближаясь к поверхности, но без прикасания к ней. Воздействие на поверхность здесь осуществляется посредством электрического поля, создаваемого напряжением смещения потенциала зонда к подложке, поэтому способ назван *неконтактной электрической AFM нанолитографией*. На рис. 9.10 показан неконтактный способ получения наноструктур на базе AFM микроскопа, которой экспонирует электронный резист, используя полевую эмиссию в воздухе. Для этого используют активную цепь обратной связи с подходящим коэффициентом усиления для поддержания стабильного тока зонда, чтобы получить надежную литографию резиста в воздухе.

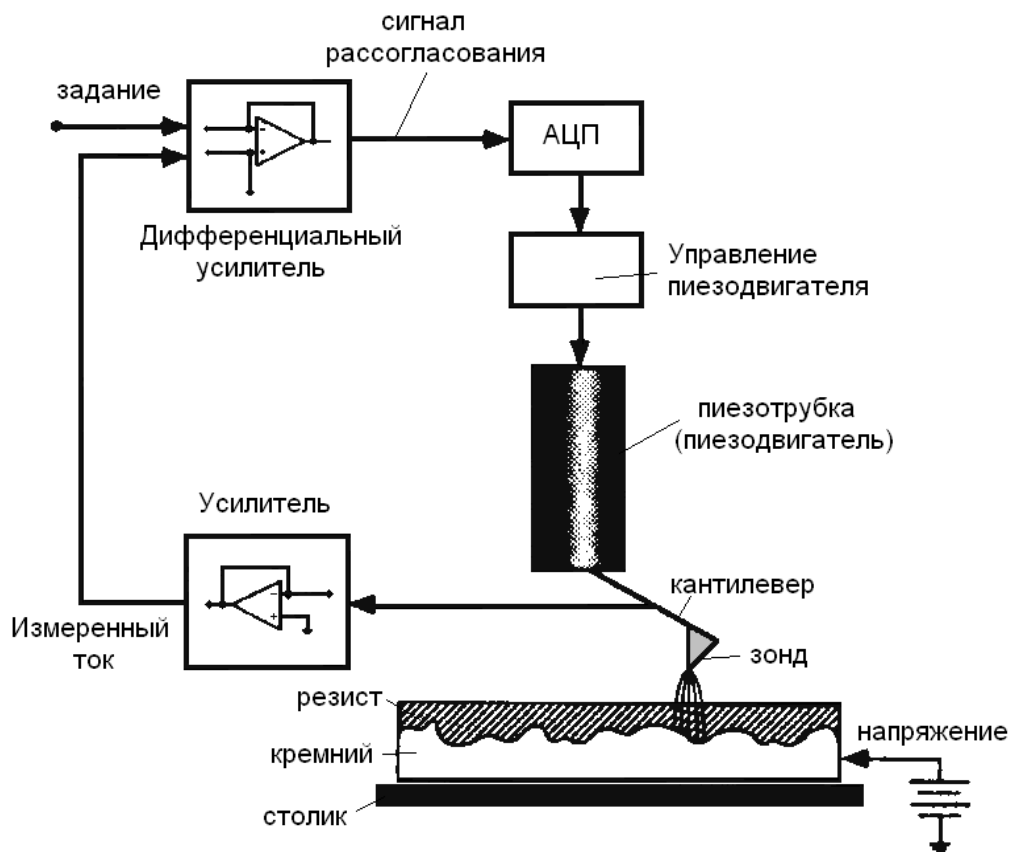


Рис. 9.10. Схематическая диаграмма литографической системы, базирующейся на неконтактном режиме работы атомно-силового микроскопа

Этот способ, независимо от того, будет ли он применен для осуществления экспонирования резиста, для локальной анодизации алюминиевой тонкой пленки на поверхности кремния или окисленного кремния или поверхности другой модификации, является самым быстрым, надежным и воспроизводимым [6]. Важна совместимость этого способа с кремниевой технологией ИС, например кремний на изоляторе (SOI).

В контактном способе создания анодного оксида трение острия является критической проблемой, поскольку электростатическая сила между зондом и поверхностью является очень большой, обычно около 100-1000 наноНьютона при напряжении между острием и образцом 10-20 В.

Это значительно увеличивает взаимодействие образца с зондом, так как константа упругости кантилевера, предназначенного для работы в контактном режиме гораздо меньше, чем для кантилевера, работающего в неконтактном режиме. Из-за трения зонда с естественным окислом на алюминиевой пленке, электростатический эффект затрудняет контроль расстояния между острием и образцом, и анодизация оказывается невозможной.

В неконтактном способе сила взаимодействия зонд – образец меньше, трение отсутствует и расстоянием острия к поверхности удается управлять очень точно. Если при контактном методе срок службы зонда несколько часов, то при неконтактном – несколько дней.

Дополнительное преимущество неконтактного способа анодизации состоит в том, что изменяя амплитуду осцилляции зонда можно легко управлять расстоянием зонд – поверхность. Геометрические параметры водяного мостика, вместе с приложенным напряжением влияют на ширину формируемого оксида. При маленьких расстояниях зонд – поверхность, водяной мостик покрывает поверхность шире, и оксидированные линии становятся шире.

При неконтактном способе можно применять более высокое напряжение, что невозможно при контактном способе из-за возникновения пробоя и разрушения поверхности. Изменение ширины локально оксидируемого элемента от 50 нм до 1-3 мкм позволяет сократить время микроструктурирования более широких элементов литографируемой структуры. Например элементы большой площади записывают за минуты, при расстоянии зонд – образец 3-5 нм и напряжении 30 В или даже больше. Более тонкие детали рисунка записывают при больших расстояниях, например 8-10 нм и напряжении постоянного тока на зазоре зонд – поверхность 20 В. Скорость сканирования поддерживают постоянной, скажем 10 мкм/с. Полученный оксид выступает над поверхностью алюминиевой пленки на 3,5 нм, что соответствует оксидизации алюминиевой пленки толщиной 7 нм на всю толщину.

Оптимизацией режима AFM неконтактного анодирования получены линии толщиной 10 нм [9.7]. Нанотрубки, покрытые алюминием, локально

оксидировались, и полученная структура использовалась как маска в последующем процессе травления.

Кроме напряжения постоянного тока исследовалась модуляция прикладываемого напряжения для выяснения возможности увеличения отношения высоты оксидных линии к их ширине. Вид прикладываемого напряжения оказался более значимым фактором для увеличения толщины выращиваемого слоя оксида при AFM нанолитографии с анодным окислением. Импульсы напряжения синхронизировались с резонансной частотой колебания кантилевера, работающего в неконтактной моде [8,9].

Оказалось, что и переменное напряжение может успешно применяться, влияя на количество, глубину внедрения гидроксильных ионов и заряд в оксиде во время его роста [9.10; 9.11]. Если оптимизировать и время экспонирования электронами, то удастся увеличить в пять раз отношение высоты к ширине линии. Максимальный результат при прикладывании переменного напряжения на зазоре получается, когда отношение между положительным и отрицательным прикладываемым напряжением составляет 1:1 [9.11].

В последнее время предложен [9.12] *новый способ получения наноразмерных рисунков* в воздушной среде, в тонких пленках ПММА (толщиной менее 30 нм), нанесенных на кремний. Оказывается, что при приложении положительного потенциала превышающего 28 В к зонду, в пленке из ПММА непосредственно образуется сквозное отверстие. Кремниевая поверхность одновременно окисляется, причем это имеет место даже в случаях, когда отверстие еще не создано. При меньших напряжениях резист вначале слегка поднимается. Это комбинированный эффект осаждения заряда в резист (из-за транспортирования проникающих  $\text{OH}^-$  ионов в ПММА и вызванной этим электрохимической реакции) и разбухания поверхности кремния в результате ее окисления. Отверстие формируется сразу после скачка зонда к контакту с поверхности, когда ток зонда резко нарастает и затем уменьшается. Уровень тока порядка 5–10 нА. Ширина получаемой линии изменяется при изменении расстояния зонда до поверхности, степени влажности окружающей среды и соответственно изменения водного мениска. Для записи одной квантовой точки (200 нм) этим методом необходимо 10 мс. Постоянная сила на кантилевере – около  $25 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ , скорость записи линии порядка 20 мкм/с.

*Другой вариант* электрохимического использования AFM получил название «глубокая ручка» – «deer pen» (рис. 9.11). Здесь водяной мениск служит для транспортирования органических молекул от поверхности зонда к поверхности образца [9.12] (хотя принципиально, при использовании подходящих «чернил» можно транспортировать различные молекулы к этой поверхности (т. е., если вместо водяного мениска где вода служит растворителем органических молекул, будут применяться и другие жидкости, то мениск будет играть роль наноэлектрохимической ячейки, и неор-

ганические материалы, например соли металлов, могут быть растворены и тем самым отложены электрохимически [9.13]. Зонд капиллярными каналами или трубкой связан с резервуаром рабочего раствора.

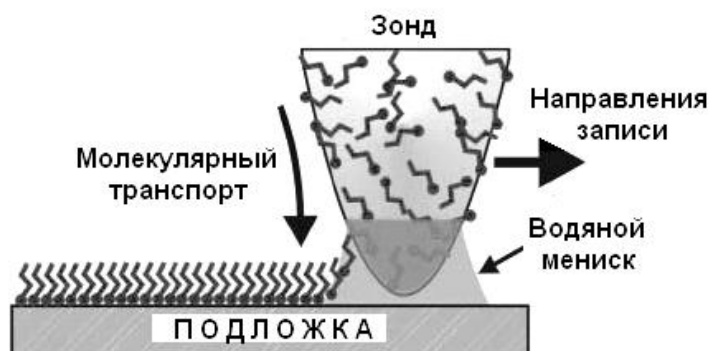


Рис. 9.11. Схема АФМ литографии по методу «глубокой ручки»

### 9.5. Осаждение материалов на базе туннельного сканирующего микроскопа

Для массопереноса из газовой фазы, возможно разложение металлоорганических соединений в зазоре между зондом и поверхностью и затем формирование локальной металлической пленки. Разложение происходит в процессе неупругого рассеяния электронов, эмитированных зондом. Таким образом осаждались наноразмерные структуры из золота [9.14] (диметилтрифторацетилацетоната золота), кадмия (диметила кадмия), вольфрама (гексакарбонила вольфрама) и пр. Давление газов находилось в пределах 60-250 Па, напряжение отрицательной полярности на острие было 30–40 В, ток зонда – 5 нА. Металлизация имела критический размер 10 нм.

Поскольку STM работает и в жидкой среде, можно реализовать электрохимическое осаждение пленки из электролита. Таким образом наносят серебро на проводящие полимеры, получая структуры наноразмерного диапазона.

Возможен и процесс травления материала тонкой пленкой, осажденной до этого в среде активного, например галогенсодержащего, газа. Электроны зондового тока инициируют травление. Например, травление кремния выполнялось в парах  $WF_4$  при давлениях  $1,3 \cdot 10^2$ - $4 \cdot 10^3$  Па. Зондовое напряжение составляло 15-20 В. Протравленная дорожка имела ширину 20 нм.

На воздухе STM применялся для непосредственной химической модификации пассивированной водородом кремниевой поверхности (60 с в 10-процентном водном растворе HF). Окисление производилось только первых двух-трех атомных рядов монокристалла с ориентацией (111) или (100), после чего следовало мокрое травление немодифицированных уча-

стков поверхности до глубины 100-120 нм. В качестве травителя был применен 60 °С 11-молярный раствор КОН. Более селективным становится процесс травления при использовании в качестве подложки монокристалла с ориентацией (100). Скорость записи может быть более 10 мкм/с, а напряжение смещения должно быть более 1,5 В. Лучшая воспроизводимость получена при 1-10 мкм/с и напряжении 3-4 В.

Можно проводить процесс STM литографии и в высоком вакууме. Кластеры из кремния осаждались в [9.15], а ставшая знаменитой наноразмерная надпись – логотип фирмы IBM, выполненная из отдельных ксенонных атомов, демонстрировалась в [9.16].

Этот процесс изучался также при модификации SnSe<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> [9.17]. Показано, что имеется порог положительного импульсного напряжения смещения (прямоугольные импульсы длительностью 500 мкс), при превышении которого снимается материал с поверхности указанных ранее диалкогенидов металлов. Порог для SnSe<sub>2</sub> был +1,4 В, а для MoS<sub>2</sub> +3,5 В при расстоянии зонд – поверхность 0,5 нм. Очевидно имеет место полево испарение. Процесс проводится в сверхвысоком вакууме. Ясно, что используя чистую поверхность и точно определенное положительное напряжение на зонде (превышающее порог) можно снимать материал поверхности (в виде дефектов атомных размеров) действием электрического поля. При высоковольтном сканировании зондом можно залечить сделанную запись на исследуемой поверхности.

### **9.6. Гибридная литография с использованием атомного силового и сканирующего туннельного микроскопа**

В работе [9.18] описана другая разновидность зондовой литографии для экспонирования полимерных резистов, которая комбинирует существенные стороны этих методов, используя две независимые цепи обратной связи (рис. 9.12).

*Первая* из них – *силовая обратная связь* поддерживает постоянной малую силу (около 10 наноНьютона) между острием и электронно-чувствительным резистом и таким образом минимизирует расхождение пучка, которое лимитирует разрешающую способность микроструктурирования этим методом. Эта сила детектируется отклонением кантилевера лазерной следящей системой. Сигнал отклонения посылается на пьезоисполнительное устройство для перемещения зонда до достижения заранее выбранной силы.

*Вторая обратная связь* – *токовое управление*. Она поддерживает постоянный ток полевой эмиссии (обычно в диапазоне от 20 пкА до 1 нА) во время экспонирования. Ток через резист измеряется с пикоамперной чувствительностью токовым предусилителем. Сравнивая измеренный ток с заданной его величиной, усилитель напряжения генерирует подходящее

напряжение, прикладываемое на зазор (обычно 20-100 В), чтобы поддерживать заранее выбранной ток зонда. Таким образом, достигается высокая разрешающая способность (менее 40-50 нм), наноразмерная способность юстировки и скорость сканирования более 1 мм/с. Система позволяет использовать нанолитографию на неровных подложках.

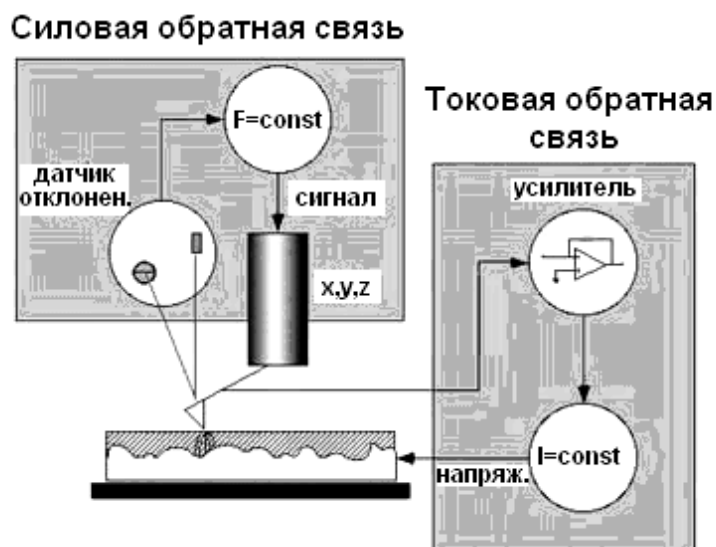


Рис. 9.12. Схема гибридной AFM/STM литографической системы, содержащей две независимые цепи обратной связи, управляющие силой между зондом и образцом и током эмиссии с острия изменением напряжения между зондом и образцом

Преимущества этой гибридной системы связаны с преимуществами STM и AFM систем. При STM прикладывается фиксированное напряжение и расстояние между зондом и поверхностью резиста изменяется для поддержки неизменного тока через резист. Однако возможность юстировки плохая, так как при визуализации можно экспонировать резист. Само напряжения, при котором STM литография будет оптимальной подобрать нелегко. Если прикладывается более высокое по сравнению с оптимальным напряжение, острие будет двигаться дальше оптимального расстояния и пучок будет расходиться больше. При очень низком напряжении острие может фактически оказаться в резисте, пока ток дойдет до заданного.

При AFM литографии сила, действующая между резистом и острием, поддерживается постоянной, в то время как фиксированное напряжение прикладывается к зазору, чтобы генерировался ток полевой эмиссии. Использование неизменного напряжения все время создает проблемы, так как требуемое напряжение имеет сильную зависимость от материала острия и образца, от формы вершины острия и от толщины резиста. Следовательно, если форма вершины острия или толщина резиста изменятся, доза экспонирования резиста будет изменяться. А это означает неодинаковые или не-



воспроизводимые рисунки структуры. Все это будет мешать применению множества зондов одновременно.

Если использовать полимерный резист толщиной 50–100 нм вместе с сухим травлением или методом обратной литографии (lift-off), при адекватно выбранной дозе экспонирования получаются линии тоньше, чем 25 нм (рис. 9.13).

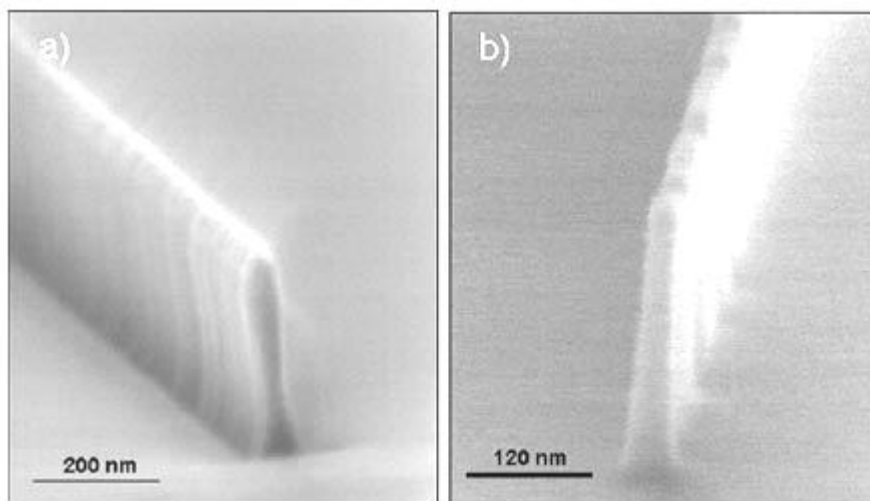


Рис. 9.13. РЕМ изображения поперечного сечения линии: *a* – 50 нм линия, полученная зондовой гибридной литографией в SAL 601 и плазменным травлением в  $\text{HBr} + \text{O}_2$  плазма; *b* – 26 нм линия, полученная в ПММА и перенесенная через lift-off маскирующий слой с последующим анизотропным травлением в  $\text{HF}_3$  в кремниевой пластине до глубины 260 нм

Пока что, независимо от успехов создания наноструктур и прототипов нанoeлектронных устройств в лабораторных условиях зондовыми методами, базирующимися на туннельном микроскопе STM, атомно-силовом микроскопе AFM и оптическом микроскопе ближнего поля SONFM, для их широкого промышленного применения требуются много дальнейших усилий и решение проблемных вопросов.

## Список литературы

- 9.1. Щука А. А. Нанoeлектроника. – М., Физматкнига, 2007.
- 9.2. Chalamala B. R., Wei Y., Gnade B. E. IEEE Spectr. 35, 1998, p. 50.
- 9.3. Marrian C. R., Dobisz E. A., JDagata A. J. Vac. Sci. Technol., B. 10, 1992, p. 2877.
- 9.4. Wilder K., Quate C. F. Noncontact nanolithography using the atomic force microscope. Appl. Phys. Letters 73, 17, 1998, pp. 2527–2529.
- 9.5. Boisen A., Birkelund K., Hansen O., Grey F. J. Vac. Sci. Technol. B. 16, 1998, p. 2977.
- 9.6. Abadal G., Boisen A., Davis Z. J., Hansen O., Grey F. Appl. Phys. Letter, 74, 1999, p. 3206.
- 9.7. Davis Z. J. Abadal G., Hansen O., Borice H., Barniol N., Perez-Murano F., Boisen A. AFM lithography of aluminium for fabrication of nano-mechanical systems, Ultramicroscopy. 97, 2003, pp. 467–472.
- 9.8. Legrand B., Stievenard D. Appl. Phys. Lett. 74, 1999, pp. 4049–4051.
- 9.9. Legrand B., Deresmes D., Stievenard D. J. Vac. Sci. Technol. B. 20, 2002, p. 862.
- 9.10. Perez-Murano F., Birkelund K., Morimoto K., Dagata J. A. Appl. Phys. Lett. 75, 1999, p.199.
- 9.11. Park Ch. H., Bae S., Lee H. Nano-oxidation of Si using ac modulation in AFM lithography, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 284–285, 2006, pp. 552–555.
- 9.12. Martin C., Rius G., Borris X., Murano F. P. Nanolithography of thin layer of PMMA, using AFM, Nanotechnology 16, 2005, pp. 1016–1022.
- 9.13. Li Y., Maynor B. W., Liu J. Electrochemical AFM «Dip-pen» Nanolithography, J. Am. Chem. Soc., 123, 2001, pp. 2105–2106.
- 9.14. Mamin H. J., Chiang S., Birk H., Guethner P. H., Ruger D. J. Vac. Sci. Technol., B. 9, 1991, p. 1398.
- 9.15. Lyo I.-W., Avouris P. Science 253, 1991, p. 173.
- 9.16. Eigler D. M., Lutz C. P., Rudge W. E. Nature 352, 1991, p. 600.
- 9.17. Huang J.-L., Sung Y.-E., Lieber Ch. M. Field-induced surface modification on the atomic scale by STM. Appl. Phys. Lett. 61(13), 1992, pp.1528-1530.
- 9.18. Wilder K., Soh H. T., Atalar A. Hybrid AFM/STM lithography. — J. Vac. Sci. Technol. B. 15, 1997, p. 1811.

**НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ**

*Младенов Георги Михайлов  
Спивак Виктор Михайлович  
Колева Елена Георгиева  
Богдан Александр Владимирович*

# **НАНОЭЛЕКТРОНИКА**

**В двух книгах**

**Книга 1**

## **ВВЕДЕНИЕ**

# **В НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Художник оформления – Александр Баранов  
Редактор – Наталья Перинская

Подп. до печати 28. 12.2009. Формат 84x84/16.  
Бумага печат. № 1. Способ печати офсетный  
Усл.- печат. лист. 19,30. Тираж 500 пр. Зам. № 22/03-1

Видавництво “Аверс”, 03056, Київ - 56, вул. Політехнічна, 16

Зарегистрировано Печерской государственной администрацией г. Киева  
21.09.1993 р. №5393 Свидетельство про перерегистрацию от 29.03.2005 р.  
серия А00 №031039  
Типография “Випол”, 03151, г.  
Киев, ул. Волынская, 60