

№ 1335

МИСиС

Г.Д. Кузнецов

А.Р. Кушхов

Б.А. Билалов

Эпионная технология в микро- и наноиндустрии

Курс лекций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

№ 1335

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ СТАЛИ
И СПЛАВОВ

МИСиС



Кафедра технологии материалов электроники

Г.Д. Кузнецов

А.Р. Кушхов

Б.А. Билалов

Элионная технология в микро- и наноиндустрии

Курс лекций

Рекомендовано редакционно-издательским
советом университета

УДК 621.315
К89

Рецензент
канд. техн. наук, доц. *В.В. Антипов*

Кузнецов Г.Д., Кушхов А.Р., Билалов Б.А.
К89 Элионная технология в микро- и наноиндустрии: Курс лекций. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2008. – 156 с.

В учебном пособии рассматриваются закономерности изменения параметров тонкопленочных гетерокомпозиций материалов электронной техники при воздействии электронных, ионных потоков и низкотемпературной плазмы для микро- и наноразмерных устройств с улучшенными характеристиками. Цель данного пособия – формирование современных представлений и достижений в области микро- и наноиндустрии.

Учитывая, что в рассматриваемых процессах основную роль играют электроны и ионы, принято для краткости называть технологию элионной.

Соответствует программе курса «Элионная технология в микро- и наноиндустрии».

Предназначено для подготовки специалистов по направлению 210100 «Электроника и микроэлектроника» и может быть полезно для обучающихся по направлению 210600 «Нанотехнология», 210601 «Нанотехнология в электронике» и по специальности 210602 «Наноматериалы».

© Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов» (МИСиС), 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Тема 1. Ионно-плазменное осаждение слоев.....	5
1.1. Стимулированное плазмой осаждение пленок оксидов	5
1.2. Плазмохимическое осаждение пленок нитридов	18
1.3. Электроискровое нанесение слоев.....	27
Тема 2. Применение ионной имплантации	42
2.1. Особенности ионной технологии.....	42
2.2. Применение ионного легирования в планарной технологии.....	50
2.3. Имплантация примеси в многослойные гетерокомпозиции ...	64
Тема 3. Особенности применения электронных процессов в электронике	71
3.1. Перспективы электронной технологии в электронике	71
3.2. Температурное поле в зоне обработки электронами.....	81
Тема 4. Литографические методы в микро- и нанoeлектронике.....	86
4.1. Возможности оптической литографии	86
4.2. Электронно-лучевая литография	98
4.3. Голографическая и рентгеновская литография	105
4.4. Ионно-лучевая литография.....	116
4.5. Ограничения процессов в литографии	120
4.6. Примеры получения устройств микро- и nanoиндустрии	129
Заключение.....	154
Библиографический список.....	155

ПРЕДИСЛОВИЕ

Разработка современных и перспективных устройств микро- и наноэлектроники, микросистемной техники практически невозможна без использования направленных потоков частиц и излучений, а также плазмы электрического разряда для получения пленочных материалов, многослойных гетерокомпозиций и заданного топологического рисунка.

Настоящий курс лекций является продолжением курсов «Физика взаимодействия частиц и излучений с веществом» и «Ионно-плазменная обработка материалов», успешное освоение которых необходимо для понимания и освоения данного курса.

Особенностью настоящего курса лекций является то, что здесь рассматриваются уже физико-технологические принципы применения ускоренных частиц и излучений для разработки устройств наноэлектроники и микросистемной техники.

Рассматриваются закономерности ионно-плазменного осаждения пленок, особенности применения ионной имплантации, электронного воздействия на материалы.

Анализируются и сопоставляются основные известные литографические методы создания устройств микро- и nanoиндустрии.

ТЕМА 1. ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ОСАЖДЕНИЕ СЛОЕВ

1.1. Стимулированное плазмой осаждение пленок оксидов

В настоящее время различают несколько методов ионного и ионно–плазменного нанесения тонких пленок:

- ионно-плазменное, основанное на применении электрического разряда в атмосфере инертного газа, при котором мишень и подложка играют роль электродов;
- реактивное ионно-плазменное, основанное на химическом взаимодействии распыляемых из мишени атомов с активным газом, введенным в виде добавки к инертному газу;
- плазмохимическое, основанное на использовании эффектов ускорения химических реакций в поле плазмы тлеющего разряда;
- ионное и ионно-лучевое, основанное на осаждении инжектируемых источником ионов атомов мишени на подложку;
- плазменно-дуговое, основанное на использовании плазмы электродугового разряда.

В технологии полупроводниковых интегральных схем (ИС) в зависимости от назначения требуется формировать пленки следующих типов:

1) металлизующее контактное покрытие, которое должно иметь низкие собственные механические напряжения, воспроизводимую технологию осаждения, высоту потенциального барьера на кремнии *n*- и *p*-типов не более 0,5 эВ, а также должно быть металлургически стабильно, обладать низким сопротивлением контактов и хорошей совместимостью с вышележащим изолирующим слоем и межслойной изоляцией;

2) металлизующее покрытие затвора, которое должно отличаться более высокой проводимостью, чем сильнолегированный поликремний, иметь воспроизводимое напряжение плоских зон в контакте с тонким затворным оксидом, не должно реагировать с затворным оксидом;

3) межэлементная изоляция. Изолирующие пленки должны иметь прочную связь с поверхностью, противостоять электромиграции и коррозии, эффективно покрывать ступенчатый рельеф, типичный для структур после химической и плазменной обработки, и в то же время

должны позволять вести контролируемое травление узких линий с шириной менее 0,5 мкм;

4) диэлектрические материалы для защиты и пассивации кристалла. Они должны иметь низкие собственные механические напряжения, малую плотность проколов, хорошее покрытие ступенчатого рельефа, управляемую скорость травления;

5) металлизация для присоединения кристалла. Пленка для контактов должна обладать высокой надежностью и возможностью производства ультразвуковой микросварки золотых и алюминиевых выводов.

Кроме этих тонких слоев, в технологии полупроводниковых ИС получили применение и тонкие пленки из материалов со специальными свойствами, основанными на использовании оптических, магнитных, акустооптических, сверхпроводящих и других эффектов.

Ионно-плазменное нанесение включает в себя процессы создания пленок в вакууме на полупроводниковых и диэлектрических подложках, в которых необходимый для получения пленки материал переводится из твердой фазы в газовую распылением мишени энергетическими ионами инертных газов. При этом источником энергетических ионов является низкотемпературная плазма. Распыленные энергетическими ионами частицы (атомы и ионы), осаждаясь на поверхность подложки, формируют пленку материала.

Процесс ионно-плазменного нанесения тонких пленок является комплексным и состоит из нескольких этапов, основными из которых являются: ионизация рабочего газа, бомбардировка и распыление энергетическими ионами материала мишени, перенос распыленного материала в пространстве мишень – подложка, осаждение распыленного материала на подложке. Основным параметром процесса ионно-плазменного нанесения является скорость осаждения v_{oc} , определяемая соотношением

$$v_{oc} = (v_p \alpha / s) \int \beta ds, \quad (1.1)$$

где v_p – скорость распыления материала; α – коэффициент прилипания распыленных частиц материала к подложке; β – вероятность поступления распыленных с элемента поверхности мишени ds частиц на подложку; s – площадь распыляемой мишени.

Скорость распыления v_p , в свою очередь, является сложной функцией энергии и распределения по энергиям бомбардирующих ионов и имеет от них интегральную зависимость

$$v_p \approx \int S(E)j(E)dE, \quad (1.2)$$

где $S(E)$ – коэффициент распыления; $\int j(E)dE$ – распределение по энергиям плотности тока ионов, бомбардирующих мишень.

Сопоставляя оба выражения, получаем, что скорость осаждения изменяется по закону двойного интеграла:

$$v_{oc} \approx (\alpha / s) \iint \beta S(E)j(E)dEds. \quad (1.3)$$

Из выражения (1.3) следует, что эффективность протекания процесса ионно-плазменного нанесения определяется всеми тремя параметрами: распылением (скорость распыления v_p), переносом (параметр β), конденсацией (параметр α). Каждый из параметров влияет на совокупную скорость ионно-плазменного нанесения. Еще в большей степени параметры влияют на качество получаемых пленок. Распыленные под действием ионов частицы имеют нейтральный электрический заряд. Как правило, это молекулы или нейтральные атомы. Степень ионизации распыленных частиц мала и не превышает 1 %. Когда ионная бомбардировка перпендикулярна плоскости мишени, то частицы скорее всего распыляются в перпендикулярном направлении от мишени. При энергиях ионов от 1 до 3 кэВ распределение распыленных частиц близко к закону Ламберта – Кнудсена (закону косинуса).

При термическом испарении атомов существует закон распределения атомов по скоростям, при котором максимальное значение скорости составляет примерно 1 км/с. Это соответствует энергии частиц примерно 2 эВ. При катодном распылении скорость распыленных атомов близка к 3,5 км/с, что соответствует энергии частиц 4 эВ, но некоторая часть частиц достигает скорости 5 км/с и выше (~ 25 эВ).

Из табл. 1.1 видно, что распыленные ионами атомы попадают на подложку с энергией, которая существенно превышает энергию атомов при термическом испарении. Следовательно, энергия распыленных атомов достаточна, чтобы на поверхности подложки вызвать десорбцию слабо адсорбированных молекул газов и тем самым осуществить частичное обезгаживание поверхности. Некоторая часть распыленных атомов, обладающих высокой энергией (50...100 эВ), способна распылять материал подложки, происходит также образование зародышей материала мишени. При ионном распылении заро-

дыши равномерно распределены по поверхности и их распределение мало зависит от состояния поверхности. Образование зародышей и рост покрытий при ионном распылении осуществляется более или менее одинаково, как и при термическом испарении. Однако следует отметить две особенности ионно-распыленных покрытий:

- благодаря равномерному распределению и большой плотности зародышей сплошной слой образуется при меньшей толщине покрытия поверхности;
- вследствие большой плотности зародышеобразования зерна (кристаллиты) в распыленных покрытиях, как правило, меньше, чем в термически напыленных пленках.

Таблица 1.1

Энергия и скорость распыленных частиц (энергия ионов 1...3 кэВ)

Материал мишени	Энергия атомов при выходе из мишени, эВ	Средняя скорость распыленных атомов, км/с	Наиболее вероятная энергия атомов в потоке, эВ
Au	21	4,7	2,5
Be	7	11	6,3
Al	9	9,3	3,5
Si	10	8	2,6
Ti	13,6	7,4	4
V	11	6,5	2,5
Cr	13,2	7,1	3,4
Co	12	6,4	3,2
Ni	17,5	7,5	2,8
Cu	9,2	5,4	1,8
Mo	22	6,5	4,8
Ag	33,5	6	7,8
Ta	34,5	6	7,8
W	39,5	6,4	9,6

Считается, что благодаря этим особенностям пленки, полученные ионным распылением, имеют лучшую адгезию к подложке, чем покрытия, полученные термическим испарением. Очень часто получают даже аморфные пленки. Если же нагревать покрытие во время распыления или после него, то можно наблюдать увеличение размера зерна до 1 мкм. Пленки, получаемые ионным распылением, растут неравномерно. В связи с шероховатостью подложки, теневыми эффектами и распределением центров зародышеобразования вещество главным образом осаждается в перпендикулярном направлении к подложке. Поэтому для таких пленок возможно образование столбчатой структуры, которая зависит от температуры и давления рабо-

чего газа. Чем выше давление, тем меньше плотность столбцов и тем меньше плотность пленки, а чем выше температура, тем больше диаметр столбцов и выше их плотность в структуре. Следует отметить, что существует некоторое оптимальное давление газа, определяющее наиболее эффективный режим нанесения. Давление, при котором достигаются наивысшие скорости процесса ионно-плазменного распыления, определяется совокупностью противодействующих факторов. С увеличением давления, с одной стороны, растет плотность тока ионов, соударяющихся с мишенью под углами, отличающимися от нормального, в результате чего происходит увеличение коэффициента распыления. С другой стороны, энергия ионов теряется в столкновениях с атомами среды, скорость распыления падает, растет вероятность столкновений распыленных атомов с частицами газа. Столкновения и ионизация атомов электронами плазмы могут привести к режиму самораспыления, при котором ускоренные электрическим полем в направлении мишени ионы распыленного материала сами распыляют материал. Устойчивый режим самораспыления легко достигается при распылении меди и алюминия, причем коэффициент самораспыления меди в 2,5 раза выше, чем алюминия.

При реактивном ионно-лучевом и реактивном ионно-плазменном нанесении пленок используется эффект повышения химической активности молекул реактивного газа в разряде и эффект энергетической активации поверхности. При этом, по крайней мере, один из компонентов в составе получаемых на подложках пленок вводится в рабочую камеру в виде газа. Меняя состав и давление реактивного газа, можно получать в виде тонких пленок различные сложные соединения. Химическое соединение распыляемого материала и реактивного газа может образоваться как на поверхности мишени и растущей пленки, так и внутри потока распыляемых частиц. Существует некоторое критическое давление реактивного газа, при котором образование химического соединения идет на поверхности мишени. В этом случае распыляется не исходный материал, а новое соединение. При достижении критического значения давления происходит резкое падение скорости распыления. Это связано с более высокой, чем в структуре исходного наноконпонентного материала, энергией связи атомов материала в соединении. Например, атомы алюминия в компактном материале имеют энергию связи на уровне 5 эВ, а в структуре оксида алюминия энергия связи достигает 19 эВ. Объяснить наблюдаемое падение скорости ионно-плазменного распыления при

увеличении парциального давления реактивного газа, например кислорода, возможно на основе кинетической теории газов.

Число молекул кислорода, поступающих на поверхность распыляемой мишени,

$$n_{\text{O}} = 1/4 N_{\text{O}} \bar{v}_{\text{ap}}, \quad (1.4)$$

где N_{O} – число молекул кислорода в единице объема; \bar{v}_{ap} – средняя арифметическая скорость молекул газа.

Полная скорость распыления материала мишени складывается из скоростей распыления собственно материала и адсорбированного на поверхности кислорода:

$$v_{\text{p}} = (1 - \theta)v_{\text{p,м}} + \theta v_{\text{p,О}}, \quad (1.5)$$

где θ – доля атомов материала мишени, закрытых адсорбированным кислородом; $v_{\text{p,м}}$ – скорость распыления материала мишени; $v_{\text{p,О}}$ – скорость распыления кислорода.

Критическое давление кислорода $p_{\text{кр}}$, необходимое для образования оксида, определяется соотношением

$$p_{\text{кр}} = 5,4 \cdot 10^{10} \frac{v_{\text{p,м}}}{\Delta G}, \quad (1.6)$$

где ΔG – свободная энергия образования оксида.

При непосредственной бомбардировке мишени ионами кислорода скорость образования оксида существенно возрастает и критическое давление уменьшается. Атомарный кислород химически более активен, чем молекулярный. То же относится и к атомарному водороду и азоту. Образование на мишени химического соединения в процессе реактивного распыления не означает, что соединение затем переносится на подложку в сформированном виде. При ионно-плазменном распылении соединения может происходить нарушение его стехиометрии. Стехиометрия пленок, получаемых ионно-плазменным и ионно-лучевым реактивным распылением, зависит от температуры подложки. При высоких скоростях нанесения и низких температурах обычно получают пленки низкого качества (например, пористые) и с плохо воспроизводимым составом.

Под ионным осаждением понимают процесс осаждения пленок в вакууме, при котором конденсация материала на подложке осущест-

вляется из потока низкоэнергетических ионов, при этом процесс осаждения сопровождается ионной активацией поверхности подложки и растущей пленки. Метод ионного осаждения является совокупностью двух методов: ионно-лучевого распыления и термического испарения. Как правило, осуществление процесса осаждения происходит в три стадии:

- термическое испарение осаждаемого материала при резистивном, лазерном или электронно-лучевом нагреве;
- ионизация испаренных атомов материала с помощью неоднородного электрического поля, лазерного луча или высокоэнергетического пучка электронов;
- фокусировка ионов в пучок необходимой конфигурации и их последующая транспортировка на подложку.

Метод позволяет изменять в широких пределах такие параметры ионного потока, как энергия ионов, их плотность и соотношение в потоке ионов и нейтральных атомов. Главной отличительной особенностью процесса ионного осаждения является то, что он осуществляется в условиях высокого вакуума (порядка $10^{-5} \dots 10^{-6}$ Па). Это приводит к существенному улучшению качества пленок и уменьшению вероятности захвата растущей пленкой остаточных газов. Конденсирующийся материал более равномерно распределяется по подложке, происходит сглаживание поверхности пленки и увеличение ее плотности. Так, плотность танталовых пленок, полученных ионным осаждением, на 10 % выше, чем распыленных ионно-плазменным методом. Кроме того, при одновременной или чередующейся с процессом конденсации ионной бомбардировке происходит уменьшение эффекта затенения.

Плазменно-дуговое напыление используется в электронной промышленности при изготовлении эмиссионных, антиэмиссионных, геттерных, поглощающих СВЧ-энергию и электроизоляционных покрытий. В настоящее время разработано большое число конструкций электродуговых нагревателей газа. Наиболее простой вариант представляет дуговой электрический разряд, горящий между двумя торцевыми электродами. В этом случае за разрядом образуется плазменная струя с высокой температурой. Для получения газовых потоков с высокой средней температурой необходимо подвести газ в плазмотроне так, чтобы основная его часть взаимодействовала с дуговым разрядом. Электродуговые плазмотроны позволяют получить следующие параметры плазменных струй: скорость частиц нагретого газа на выходе из плазмотрона от 10 м/с до 1 км/с; максимальная

температура на оси струи от 10^4 до $5 \cdot 10^4$ К при работе на одноатомных газах и $5 \cdot 10^3$ К при работе на двухатомных газах (азот, водород). Таким образом, подавая в струю газа порошкообразный материал, можно за короткое время довести его до плавления и в виде капельной фазы транспортировать на подложку.

Существует проблема плавной подачи порошка в газовую струю. Высокий градиент температуры плазменного факела приводит к неравномерному плавлению частиц в центре и на периферии струи, что особенно заметно для порошков с различными транспортными свойствами. Последние определяются формой и размером зерен, насыпной массой, теплоемкостью материала, а также наличием адсорбированной влаги и другими факторами.

Типовой технологический процесс изготовления плазменно-дуговых покрытий состоит из следующих операций: выбора напыляемого материала; ситового анализа порошка; обезгаживания порошка в вакууме; подготовки поверхности подложки под напыление; напыления и финишной обработки покрытия (термической или механической). Наибольшее распространение плазмодуговые процессы получили при распылении мишени из диборида циркония, титана и гидрида титана на сетку мощных генераторных ламп.

Прежде чем перейти к рассмотрению процессов плазмохимического осаждения пленок материалов, целесообразно рассмотреть специфику воздействия плазменного разряда на химические реакции. Обычно выделяют три эффекта воздействия плазмы низкого давления на процессы осаждения слоев из газовой фазы:

1) кинетический эффект. Под этим термином подразумевается изменение скорости протекания реакций. С термодинамической точки зрения протекание реакции в данных условиях возможно и без плазмы, но скорость осаждения чрезвычайно мала для практического использования. Воздействие плазмы открывает возможность для новых реакций, в которых участвуют радикалы, ионы и электроны. Разряд с низкой плотностью тока ($\rho \leq 1 \text{ мА/см}^2$) обычно достаточен для значительного увеличения скорости реакции;

2) термодинамический эффект. В интенсивном плазменном разряде с плотностью тока $\rho \geq 100 \text{ мА/см}^2$ преобладают обратные реакции с участием радикалов, присутствующих в газовой смеси. В результате этих реакций в системе устанавливается уникальное химическое равновесие, не имеющее аналогов при обычном химическом осаждении слоев. При введении плазменного возбуждения реагентов равно-

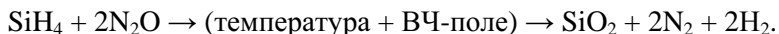
весие системы сдвигается и слои осаждаются при меньших температурах;

3) эффект воздействия плазмы на структуру материала. При осаждении тонких слоев в плазме подложки могут находиться либо под потенциалом, близким к потенциалу плазмы, либо при большом отрицательном потенциале.

Рассмотрим эти случаи. При отрицательном потенциале подложки 5...20 В относительно плазмы поверхность подложки подвергается бомбардировке положительными ионами с энергиями соударения в несколько электронвольт, что ниже порога распыления. В ходе поглощения энергии поверхностью растущего слоя и ее перераспределения в материале образуются термодинамически стабильные структуры, обладающие большой плотностью, сжимаемыми напряжениями, малым размером зерен, улучшенной адгезией.

Если подложка находится при большом отрицательном потенциале относительно плазмы, поверхность растущего слоя бомбардируется ионами с энергией 100 эВ и более. В результате такого взаимодействия образуются нестабильные структурные фазы. Таким образом, воздействие плазмы на химическую реакцию состоит, с одной стороны, в ее ускорении, а с другой – во влиянии на структуру образующегося слоя материала. Влияние плазмы на протекание процессов осаждения тонких слоев сводится не только к изменению механизмов протекания химических реакций в газовой фазе и на поверхности подложек, но и к изменению тех характеристик процесса, которые «отвечают» за профили концентрации реакционных частиц в объеме реактора, за равномерность и дефектность осаждаемых слоев.

В качестве исходных реагентов при получении диоксида кремния обычно используется силан и закись азота или кислород:



В качестве источника кремния может служить также тетрахлорсилан, тетраэтоксисилан, а в качестве окислителя – диоксид углерода. Однако применение этих реагентов ограничено необходимостью использования более высоких температур для получения качественных пленок и возможностью загрязнения пленок хлором и углеродом.

Осаждение диоксида кремния обычно проводится в системах с внутренними плоскопараллельными электродами. Как правило, они представляют собой вакуумную камеру с плоскими электродами, между которыми поддерживается ВЧ-разряд при непрерывной откачке газа 8 (рис. 1.1).

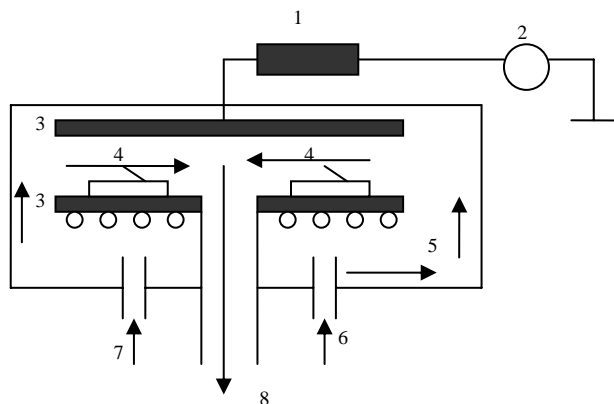


Рис. 1.1. Схема устройства с плоскопараллельными электродами для плазмохимического осаждения пленок

Диаметр электродов в промышленных установках составляет 40...60 см, а расстояние между ними 5...10 см. Эта конструкция, включающая электроды 3, радиально к центру направленные потоки газов 6, 7, горизонтальное размещение пластин на нижнем заземленном и подогреваемом электроде 5. При движении газовой смеси 4 к центру электрода концентрация химически активной компоненты в ней уменьшается, а концентрация продуктов реакции возрастает, что, казалось бы, должно привести к низкой равномерности осаждаемых слоев. Однако надо учитывать, что плотность электронов обычно увеличивается к центру системы, так как на периферии сказывается их диффузия на стенку, и скорость протекания газа растет по мере приближения к расположенному в центре электрода откачному отверстию, при этом сечение потока уменьшается. Поэтому правильным выбором условий процесса можно уравновесить противоположные эффекты и оптимизировать равномерность нанесения слоя.

Для согласования ВЧ-цепи (13,5 МГц) между источником питания 2 и электродом 3 помещается специальное устройство 1. Как правило, оно представляет собой катушку индуктивности, шунтирующую на землю электрод, к которому подводится ВЧ-мощность, и таким образом предотвращающую ее отрицательное самосмещение, так что среднее значение потенциала на обоих электродах оказывается примерно равным. Стенки реактора могут быть кварцевыми или покрытыми слоем изолятора, чтобы, находясь под плавающим потенциалом по отношению к плазме, не подвергаться ионной бомбардировке и распылению. Обычно