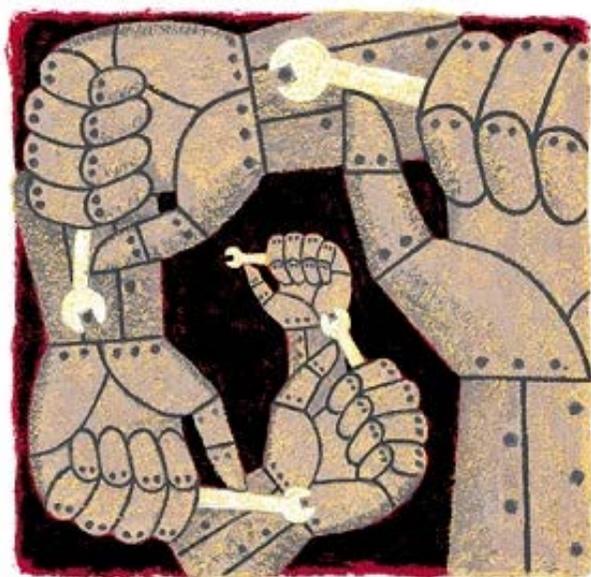


**О.В. Стогней И.М. Трегубов А.В. Ситников**

# **СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**Учебно-методическое пособие**



**Воронеж 2017**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

О.В. Стогней И.М. Трегубов А.В. Ситников

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ  
МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Утверждено учебно-методическим советом  
университета в качестве учебно-методического пособия

Воронеж 2017

УДК 621.38(075.8)  
ББК 32.85я7  
С 718

Стогней О.В. Специальные вопросы микро- и нанотехнологий: учеб.-метод. пособие [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (6,0 Мб) / О.В. Стогней, И.М. Трегубов, А.В. Ситников. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): цв. – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x768; Adobe Acrobat; CD-ROM диск-ковод; мышь. – Загл. с экрана.

В учебно-методическом пособии даётся описание современных нанотехнологий, используемых (и разрабатываемых) в современной электронике для формирования наноразмерной топологии интегральных схем. Приведены вопросы для самопроверки, а также дан список дополнительной литературы.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 16.04.01 «Техническая физика» (программа магистерской подготовки «Прикладная физика твердого тела»), дисциплине «Специальные вопросы микро- и нанотехнологий».

Табл. 2. Ил. 58. Библиогр.: 16 назв.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин

Рецензенты: кафедра физики твердого тела и наноструктур  
Воронежского государственного университета  
(зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук,  
проф. Э.П. Домашевская);  
д-р физ.-мат. наук, проф. А.Т. Косилов

© Стогней О.В., Трегубов И.М.,  
Ситников А.В., 2017

© ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный технический  
университет», 2017

## ВВЕДЕНИЕ

Задача уменьшения линейных размеров элементов в интегральных микросхемах (ИМС) - одна из основных в микроэлектронике. Создание элементов ИМС с характерными размерами порядка единиц и десятков нанометров качественно меняет электронику и переводит ее в новую область - наноэлектронику. При этом качественно улучшаются все параметры работы ИМС (возрастает быстродействие, снижается энергопотребление, увеличивается объем сохраняемой и обрабатываемой информации и т.п.). Более того, происходит изменение физических принципов, на основе которых осуществляется функционирование элементов ИМС - они начинают работать преимущественно на принципах квантовой механики. Создание интегральных наноэлектронных квантовых схем – это одна из целей нанотехнологий.

Обычно, под нанотехнологией понимают совокупность методов изготовления и обработки изделий, имеющих протяженность 1-100 нм (хотя бы в одном измерении). Также предполагается, что объекты, получаемые с помощью нанотехнологий, могут проявлять квантовые эффекты, приводящие к качественным изменениям их свойств.

Существует два принципиально разных подхода к изготовлению наноструктур, которые условно называются технологиями «сверху вниз» и «снизу вверх».

В технологиях, основанных на принципе «сверху вниз» посредством химической, механической или других видов обработки из объектов больших размеров получают изделия намного меньшей величины. Пример - создание на поверхности кремниевой пластины схемных элементов ИМС литографическими методами. Разрешающая способность литографии непрерывно совершенствовалась в течение последних десятилетий и в настоящее время приближается к 10 нм.

В технологиях, реализующих принцип «снизу вверх» производится сборка макроструктуры из элементарных «кирпичи-

ков» - атомов, молекул, кластеров, нанотрубок, нанокристаллов. Эти элементы в процессе сборки или самосборки должны укладываться в требуемом порядке. Пример - поштучное перемещение и укладка атомов зондом сканирующего туннельного микроскопа. Однако сборка макроскопического объекта поштучной укладкой атомов с помощью сканирующего туннельного микроскопа или даже нанороботов в условиях массового производства нереальна, это потребовало бы слишком большого времени. Методами создания макрообъектов по принципу «снизу вверх» должны стать управляемая самосборка и самоорганизация, когда атомы или молекулы сами выстраиваются в заданном порядке, как это имеет место, например, в биологических системах.

В данном учебно-методическом пособии рассмотрены примеры технологий как первого, так и второго подходов, применение которых позволяет формировать наноструктуры для нанoeлектроники.

# 1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Электроника** - раздел науки и техники, в котором исследуются электронные явления в веществе, и на основе результатов этих исследований разрабатываются методы создания электронных приборов, электронных схем и систем.

Электронные схемы и системы лежат в основе инструментальной базы информатики, автоматики, телемеханики, механики, вычислительной техники и т. д. Уровень развития электроники определяет облик современной цивилизации.

В своем развитии электроника прошла три этапа:

- ламповая;
- полупроводниковая;
- интегральная полупроводниковая электроника (микрo-электроника).

Наноэлектроника - это современный, четвертый этап развития электроники.

В основу первого поколения электроники был положен эффект эмиссии электронов из нагретого катода и управления потоком этих электронов в вакууме с помощью электрического поля. Термоэлектронная эмиссия была открыта американским изобретателем Т. А. Эдисоном (1889) и исследована английским физиком О. В. Ричардсоном (Нобелевская премия, 1928 г.).

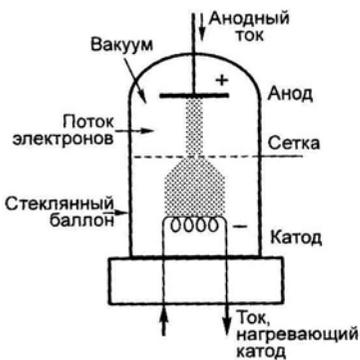


Рис. 1.1 Схематическое представление трехэлектродной лампы (триод)

На основе описанного эффекта был создан активный схемный элемент - радиолампа, позволяющая выпрямлять и усиливать электрический сигнал, а также генерировать электромагнитные колебания.

Радиолампа - это стеклянная вакуумная колба (лампа) с двумя (катод, анод) или большим числом электродов (см. рис. 1.1). Катод при

нагреве создает вблизи своей поверхности некоторую концентрацию эмиттированных электронов. «Вытягивающее» поле положительно заряженного анода формирует из этих электронов анодный ток. Если на анод подать отрицательный потенциал, то анодный ток практически будет равен нулю. Таким образом, диод может служить выпрямителем переменного тока. В триоде имеется еще один электрод - сетка. С помощью электрического потенциала, поданного на сетку, можно управлять анодным током, например, усиливать его. Это позволяет использовать триод в электронных схемах в качестве усилителя и генератора сигналов. Поэтому диод и триод называют активными схемными элементами.

Электронные схемы первого поколения состояли из дискретных (отдельных) активных и пассивных схемных элементов. Ламповая дискретная электроника успешно использовалась для создания не очень сложных электронных схем. Однако запросы вычислительной и военной техники 50-х гг. XX в. требовали создания сложнейших электронных систем, содержащих многие десятки тысяч схемных элементов.

Перед электроникой возникли проблемы:

- многократно повысить надежность электронных систем;
- существенно уменьшить их габариты, вес и энергопотребление;
- значительно снизить себестоимость производства;
- увеличить быстродействие.

Ламповая электроника не позволяла кардинально решить ни одну из перечисленных проблем. Во-первых, она основывалась на использовании дискретных элементов, выполняемых из различных материалов, по несовместимым технологиям. В этих условиях значительно увеличить производительность и снизить себестоимость схемных элементов было невозможно. Во-вторых, электронные схемы получались из дискретных элементов путем их соединения, например, методом пайки проводников, соединяющих отдельные элементы. Межсоединения являлись самой ненадежной частью схемы, а их созда-

ние не поддавалось полной автоматизации. В сложных электронных системах оказывалось так много межсоединений, что возникшую тогда в электронике ситуацию назвали *\*тиранией межсоединений\**. В этих условиях существенно повысить надежность сложных электронных систем было невозможно. Например, первая (1948 г.) ламповая ЭВМ - ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer), содержащая примерно 20 000 радиоламп и еще больше межсоединений, могла бесперебойно работать всего несколько часов. Для сравнения вспомним, что современные интегральные микросхемы, содержащие до миллиарда элементов, обеспечивают компьютеру бесперебойную работу на протяжении ряда лет. В-третьих, принцип действия радиоламп таков, что значительно уменьшить их габариты, вес и энергопотребление практически невозможно. Поэтому, например, первая ламповая ЭВМ ENIAC занимала площадь 200 м<sup>2</sup>, потребляла около 200 кВт энергии, хотя по своим возможностям значительно уступала современным персональным компьютерам. Описанный недостаток ламповой электроники не позволял, в частности, создавать эффективную бортовую электронную аппаратуру, в чем остро нуждалась военная техника.

Итак, к пятидесятым годам прошлого столетия «ламповая» электроника полностью исчерпала возможности удовлетворять запросы потребителей электронной техники. Именно в это время (сороковые – пятидесятые годы) разрабатываются базовые основы всей современной микроэлектроники - основы твердотельной электроники и планарной технологии. Первый шаг был сделан Д. Бардином (John Bardeen), У. Браттейном (Walter Brattain) и У. Шокли (William Shockley), которые в 1948 году объявили о создании точечного (сплавного) транзистора, который позволял управлять токами, протекающими через него, но при этом представлял собой не вакуумный прибор (лампу с эмитирующим электроны катодом), а твердотельный элемент. В 1950 году Г. Тил (Gordon Teal) и М. Спаркс (Morgan Sparks) основываясь на идее У. Шокли созда-

ли работающий биполярный транзистор со "слоистой" структурой. Кстати, в 1956 году Д. Бардин, У. Браттейн и У. Шокли получили Нобелевскую премию по физике за изобретение транзистора.

Следующим шагом явилась разработка приборов с переходами, получаемыми диффузией примеси в твердой фазе (1953 г.). Это позволило осуществить все процессы создания переходов одновременно для всех приборов в одной пластине до ее разделения (*т.е. возникает групповая технология*), что заметно снизило трудоемкость процесса обработки и стоимость приборов. Первоначально транзисторы с диффузионными переходами изготовлялись по, так называемой, *мезатехнологии*. Методом термической диффузии примесей создавали базовый, а затем эмиттерный слои по всей площади пластины. Далее, маскируя будущие базовые и эмиттерные области отдельных приборов, протравливали кремний вокруг этих областей до коллекторного слоя, который до разделения пластины на отдельные кристаллы оставался общим для всех приборов. Таким образом, базовые и эмиттерные области уступами возвышались над коллекторным слоем пластины.

При наличии сложного рельефа мезаструктур маскирование возможно было лишь с помощью трафаретов, через которые наносились битум, пчелиный воск и другие стойкие к травителям вещества.

Разработка в 1957 г. процесса фотолитографии (сохранившего основные черты и в современном производстве), а также более совершенного окисного маскирования (1958 г.) явились третьим важным этапом в становлении микроэлектроники. С помощью фотолитографии стало возможным создавать миниатюрные и точные по размерам окна в термостойком слое окисла кремния и избирательно осуществлять диффузию примеси. Все это позволило перейти к *планарной технологии* (1959 г.).

Планарная технология характеризуется двумя важнейшими особенностями: 1 - объединение (интегрирование) в одном кристалле и формирование в едином технологическом процессе

различных элементов (транзисторов, диодов, резисторов), образующих функционально законченную электронную схему; 2 - любая диффузионная область оказывается ограниченной p-n - переходом с донной и боковых сторон и имеет выход лишь на рабочую плоскость пластины. Планарная технология, обеспечивающая выход всех областей элементов схемы на общую плоскость пластины и, следовательно, возможность их коммутации с помощью пленочных проводников (также формируемых с помощью фотолитографии), в сочетании с групповой обработкой большого количества идентичных схем на общей пластине (*групповая пластина*) практически решила проблему создания интегральных микросхем - миниатюрных электронных модулей.

Планарная технология является основой современной микро- и нанoeлектроники и в том или ином виде присутствует практически во всех технологических процессах изготовления интегральных микросхем (ИМС). Для понимания важности данной технологии в производстве ИМС напомним, очень кратко, основные этапы изготовления ИМС в современной микроэлектронике.

## **2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ**

Основными этапами изготовления ИМС являются:

- получение чистого полупроводникового материала;
- выращивание из него совершенных монокристаллических слитков с заданными физическими свойствами;
- изготовление из слитков полупроводниковых пластин;
- получение на основе пластин базовых полупроводниковых структур (они называются эпитаксиальными);
- формирование элементов ИМС в эпитаксиальном слое полупроводниковой структуры;
- изготовление ИМС в виде отдельных законченных изделий.

## 2.1. Получение полупроводникового материала

Технология ИМС предъявляет к полупроводниковому материалу достаточно жесткие и специфические требования. Этим требованиям удовлетворяют кремний, германий и целый ряд бинарных сплавов, например, арсенид галлия (GaAs), фосфат индия (InP) и др. До последнего времени ИМС изготавливаются в основном на кремнии, поэтому кремний называют базовым полупроводниковым материалом для ИМС.

Получение полупроводникового материала для ИМС рассмотрим на примере кремния. В массовом производстве кремний получают восстановлением песка ( $\text{SiO}_2$ ) в смеси с коксом (C) при высоких температурах. Полученный таким образом кремний называется металлургическим. Его чистота (~2% неконтролируемых примесей) и структура (поликристалл) не позволяют использовать этот материал для изготовления ИМС. Поэтому далее производится глубокая химическая очистка кремния в виде летучего соединения и его разложение в очищенном виде с выделением металлического кремния. Выделенный кремний может иметь очень высокую чистоту, однако его нельзя использовать для изготовления ИМС, так как он является поликристаллическим. Химически очищенный кремний необходимо превратить в монокристаллический слиток. Это реализуется выращиванием слитка из охлаждаемой затравки, вытягиваемой из тигля, где химически очищенный кремний находится в расплавленном состоянии (метод Чохральского). При выращивании монокристаллического кремния методом Чохральского происходит дополнительная (кристаллизационная) очистка материала от многих примесей. Однако материал тигля (кварц) вносит в растущий кристалл свои примеси. Поэтому разработан метод перекристаллизации кремния без использования тигля (бестигельная зонная плавка). Выращенный этим методом кремний обладает самой высокой чистотой. При необходимости слитки кремния в процессе выращивания легируются донорными или акцепторными примесями. Так полу-

чают слитки с *n*- и *p*-типом проводимости, удельное сопротивление которых может изменяться в широких пределах.

Монокристаллические слитки кремния обычно имеют цилиндрическую форму.

## 2.2. Получение полупроводниковых пластин

Полупроводниковые слитки режут тонкими стальными дисками с алмазной кромкой на пластины, диаметр и площадь которых определяются диаметром слитка. Чем больше площадь пластины, тем больше элементов ИМС можно сформировать на пластине, тем на большее число чипов ее можно разделить, тем больше ИМС можно получить из одной пластины. В настоящее время для массового производства ИМС выращивают кристаллы кремния диаметром до 300 мм. На пластине такого диаметра размещается более 1000 чипов, на каждом из которых можно сформировать до  $10^9$  схемных элементов. Таким образом, полученные из одной пластины 1000 ИМС могут содержать до  $10^{12}$  активных элементов, что в 100 раз больше, чем нейронов в человеческом мозге ( $\sim 10^{10}$  штук).

Пластина, вырезанная из слитка, не может использоваться для формирования на ней элементов ИМС, так как ее поверхность имеет геометрические и структурные дефекты. Их устраняют шлифовкой и полировкой до 14-го класса чистоты (оптическая полировка). После такой обработки на поверхности пластины сохраняются локальные впадины и выступы порядка 50 нм, и становятся эффективными последующие стадии формирования элементов ИМС методами планарной технологии.

## 2.3. Получение эпитаксиальных структур

При формировании планарной транзисторной структуры все элементы транзистора выполняются воздействием на полупроводниковую пластину с поверхности. Сначала вводятся донорные примеси, образующие изолирующие карманы *n*-

типа, затем акцепторные - для создания базы (р-типа), и снова доноры - для формирования эмиттера.

Любые примесные атомы нарушают структуру кристалла. Трехкратное введение примесных атомов искажает кристаллическую структуру в такой степени, что существенно снижается процент выхода годных транзисторов. Поэтому до 1965 г. выход годных ИМС на биполярных транзисторах не превышал 5 % (!). Процент выхода годных был увеличен до 50-70% переходом на формирование транзисторов в тонком слое монокристаллического кремния, наращенного на пластину. Такой слой называется *эпитаксиальным*. Совершенство эпитаксиального слоя не уступает совершенству монокристалла, из которого получена пластина. Если на пластине *p*-кремния вырастить эпитаксиальный *n*-слой, то в нем можно сформировать изолирующие карманы, структура кремния в которых значительно более высока, чем в кармане, полученном введением примесных атомов *n*-типа непосредственно в пластину *p*-типа с ее поверхности. Современные ИМС на биполярных транзисторах получают на эпитаксиальных структурах. Поэтому они называются *базовыми полупроводниковыми структурами*.

*Эпитаксия* - это ориентированное наращивание кристаллических слоев на монокристаллическую подложку. Если на подложке наращивается эпитаксиальный слой того же состава и структуры, то такой вид эпитаксии называется гомоэпитаксией; если иного состава - то гетероэпитаксией. При изготовлении ИМС на кремнии используют гомоэпитаксию (кремния на кремнии). Для получения гетеропереходов (гетероструктур) оптоэлектронного назначения используется гетероэпитаксия. Например, на подложке арсенида галлия (GaAs) наращивают эпитаксиальный слой трехкомпонентного соединения AlGaAs.

При любом способе эпитаксии имеются: источники атомов ростового вещества, среда, в которой эти атомы переносятся к подложке, и подложка. Если средой переноса является вакуум, то это - вакуумная эпитаксия. В вакууме атомы обычно переносятся в виде молекулярных пучков. Поэтому такой вид эпи-

таксии называется молекулярно-лучевой (МЛЭ) или молекулярно-пучковой (МПЭ). Если средой переноса служит газ или пар, то эпитаксия называется газофазной или парофазной. В настоящее время весьма распространена газофазная эпитаксия из паров металлоорганических соединений (МОС ГФЭ). Наконец, если атомы ростового вещества поступают на подложку из жидкой фазы, то это - жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ).

Уже указывалось, что в нанотехнологии по принципу «снизу вверх» целесообразно использовать *механизмы самоорганизации* получаемых нанообъектов. Процесс эпитаксии обладает признаками самоорганизации. При эпитаксии упорядоченный объект (тонкий монокристаллический слой), один из размеров которого (толщина) может соответствовать наномасштабам или иметь внутреннюю наноструктуру, самоформируется по механизму «снизу вверх» из отдельных атомов, первоначально движущихся хаотически. Из газовой или жидкой среды беспорядочно движущиеся атомы ростового вещества попадают при эпитаксии на подложку, состоящую из атомов, располагающихся в строгом порядке, образуя кристаллическую структуру. Воздействие атомов подложки принуждает атомы ростового вещества из неупорядоченной среды (газовой или жидкой) занимать строго упорядоченные пространственные позиции, повторяя кристаллографическую структуру подложки. В микроэлектронике используются и другие процессы, обладающие признаками самоорганизации. В нанотехнологии подобные процессы должны стать доминирующими. В нанотехнологии находят применение слои, толщина которых лежит в нанодиапазоне (1-100 нм).

#### **2.4. Методы формирования элементов ИМС**

В полупроводниковых ИМС основным элементом является р-п-переход, например в составе транзистора. Для формирования р-п-перехода необходимо в полупроводник заданного типа проводимости вводить атомы примесного элемента, соз-

дающего проводимость противоположного типа. Методы легирования кристаллов различными примесями хорошо разработаны.

В технологии ИМС широко используются два метода легирования, диффузия и ионная имплантация.

*Диффузия примесей* - это процесс переноса примесных атомов из областей среды, где их концентрация велика, в области с меньшей концентрацией за счет теплового хаотического движения частиц вещества. Движущей силой диффузии является градиент концентрации. Поток диффундирующих примесей направлен в сторону, противоположную вектору градиента концентрации, и пропорционален его величине. Коэффициент пропорциональности ( $D$ ) называется коэффициентом диффузии. Коэффициент диффузии в твердом веществе весьма резко (экспоненциально) зависит от температуры:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{U_a}{kT}} \quad (2.1)$$

где  $D_0$  - предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры,  $U_a$  - энергия активации процесса диффузии. Диффундирующий атом находится либо в узле кристаллической решетки, замещая собственный атом (примесь замещения), либо между узлами решетки (примесь внедрения). И в том, и в другом случае его положение соответствует минимуму потенциальной энергии (потенциальная яма). В этом положении примесный атом находится в течение некоторого времени (время оседлой жизни), совершая тепловые колебательные движения, как и другие атомы кристалла. Чтобы перейти в аналогичное соседнее положение, примесный атом должен преодолеть потенциальный барьер высотой  $U_a$ . Преодоление этого барьера доступно атому, который получил в процессе взаимодействия с соседями энергию, не меньшую  $U_a$ . Активированные за счет тепловой энергии перескоки примесных атомов из одного места закрепления в другое и лежат в основе диффузии. С ростом температуры частота диффузионных пе-

рескоков атомов возрастает и коэффициент диффузии  $D$  увеличивается. Приемлемые для формирования элементов ИМС скорости диффузии доноров и акцепторов в кремнии достигаются при температурах 1000-1250°C. При столь высоких температурах в кремний диффундируют и посторонние (фоновые) примеси, что может приводить к неконтролируемому изменению параметров ИМС и браку. В этом - один из недостатков диффузионного легирования полупроводников.

Метод диффузионного легирования широко используется в технологии ИМС благодаря простоте и высокой производительности, а также возможности внедрять примесь в глубь кристалла практически на любую требуемую для ИМС глубину. Диффузия атомов в веществе сопровождается также многие процессы в нанотехнологии и может использоваться для получения необходимого результата.

*Ионная имплантация (ионное легирование)* - это введение легирующей примеси в твердое тело путем его бомбардировки примесными атомами в виде ионов, которым на ускорителе элементарных частиц сообщена энергия  $E > 10^4$  эВ. Глубина проникновения ускоренных ионов в кристалл обычно меньше 1 мкм. Однако для современной микроэлектроники и наноэлектроники этого достаточно. Бомбардировка ионами кристалла нарушает его структуру, что недопустимо в технологии ИМС. Однако возникшие нарушения устраняются последующим отжигом кристалла при температурах более низких, чем те, которые используются в условиях диффузионного легирования. В этом - одно из преимуществ ионной имплантации примесей.

Другое важное преимущество связано с возможностью обеспечить почти абсолютную чистоту процесса легирования - вплоть до легирования атомами отдельного изотопа данного элемента. Такая возможность связана с использованием в технологических ускорителях магнитных сепараторов, в которых ионы различной массы переводятся силой Лоренца на различные траектории движения. Ионное легирование позволяет

весьма точно, даже поштучно, контролировать количество атомов примеси, вводимых в кристалл. Описанные особенности ионного легирования полезны и для наноэлектроники. Элементы ИМС соединяются между собой токопроводящими тонкопленочными дорожками. Взаимная изоляция этих дорожек и их изоляция от кремния осуществляется тонким слоем диэлектрика. Следовательно, основными методами формирования активных, пассивных и соединительных элементов ИМС являются методы легирования кристалла и методы получения на его поверхности металлических, диэлектрических и полупроводниковых слоев. Для получения полупроводниковых слоев используется эпитаксия. Проводящие и изолирующие слои не являются монокристаллическими. Методы их получения весьма разнообразны. В качестве простейшего метода получения диэлектрического слоя  $\text{SiO}_2$  на кремнии используется окисление кремния в кислородосодержащей газовой среде. Простейшим методом нанесения металлических слоев является *термическое испарение вещества в вакууме*. К свойствам полупроводниковых, диэлектрических и металлических слоев в микроэлектронике предъявляются разнообразные и весьма жесткие требования. Лишь при выполнении таких требований удается создавать достаточно надежные ИМС.

## 2.5. Литография

Методы формирования р-n-переходов, металлических и диэлектрических слоев, описанные в предыдущих параграфах, не позволяют придавать элементам ИМС достаточно малые размеры в плане. Чтобы превратить эти слои в элементы ИМС, необходимо подвергнуть их «микрогравировке». Различные методы «микрогравировки» слоев обобщенно называются литографией. Различают фотолитографию, рентгеновскую литографию, электронно-лучевую литографию и т. д. Постоянное совершенствование методов литографии открыло возможность

перехода микроэлектроники к наноэлектронике, в рамках которой литография продолжает успешно развиваться.

Суть литографии проще всего показать на примере фотолитографии, простейшего вида литографии. *Фотолитография* представляет собой метод фотохимической микрогравировки металлических, диэлектрических и полупроводниковых слоев.

Основные этапы фотолитографии на пластине кремния (рис. 2.1):

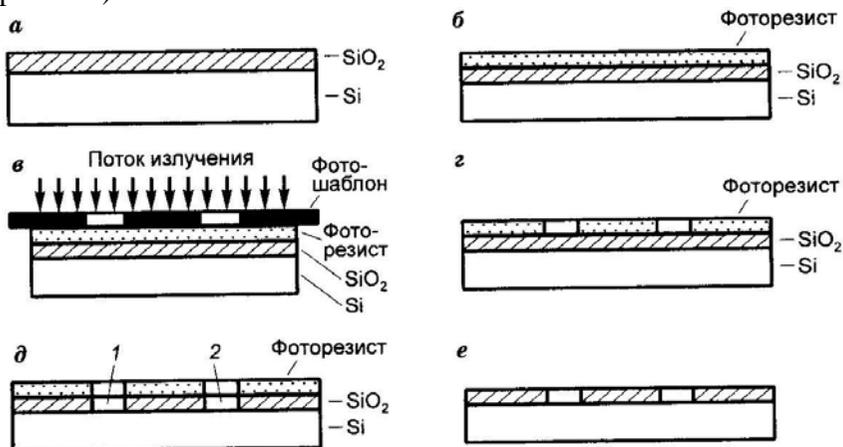


Рис. 2.1. Основные этапы контактной фотолитографии

- нанесение на пластину слоя диэлектрика, обычно диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.1 а);

- нанесение на слой диэлектрика фоточувствительного слоя - фоторезиста (рис. 2.1 б);

- наложение (при контактной фотолитографии) на слой фоторезиста фотошаблона, который отображает соответствующую часть топологической схемы ИМС, например размеры, форму и взаимное расположение эмиттеров всех транзисторов, которые должны быть сформированы на данной пластине; в таком случае фотошаблон представляет собой непрозрачную пластину с прозрачными участками, дублирующими форму и местоположение будущих эмиттеров (рис. 2.1 в);

- экспонирование фоторезиста (в простейшем варианте видимым или ультрафиолетовым светом); экспонирование изменяет скорость последующего растворения фоторезиста в специальном травителе (на рис. 2.1 в экспонирование отображено системой стрелок); кроме контактной существуют и другие методы литографии;

- удаление фотошаблона;

- проявление (травление) фоторезиста: участки, подвергнутые воздействию света, вытравливаются до слоя окисла (рис. 2.1 г);

- вытравливание отверстий («окон») в слое диэлектрика через отверстия в фоторезисте (1 и 2 на рис. 2.1 д);

- удаление фоторезиста (рис. 2.1 е).

Полученные окна в диэлектрике используются для формирования соответствующих элементов на пластине, например эмиттеров всех транзисторов. Если данный элемент формируется диффузией примесей, то вещество диэлектрического слоя выбирается так, чтобы скорость диффузии данной примеси в нем была значительно меньше, чем в кремнии. В таком случае легированными окажутся лишь участки кремния, не укрытые слоем диэлектрика. Диффузию большинства типичных доноров и акцепторов в кремниевой технологии хорошо блокирует диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Наименьший размер элемента ИМС определяется возможностями литографии. Разрешающая способность литографии ограничивается как техническими, так и физическими факторами. Принципиальные физические ограничения связаны главным образом с явлением дифракции излучения на деталях фотолитографического рисунка при экспонировании. Дифракционное размытие изображения отверстия тем меньше, чем меньше длина волны используемого излучения. Оптическая литография обеспечивает получение элементов ИМС с размерами до  $\sim 0,5$  мкм. Использование ультрафиолетовых лучей позволяет сместить этот предел до  $\sim 0,1$  мкм. Рентгенолитография сдвигает указанный предел в нанообласть. Анало-

гичные возможности открывает электронно-лучевая литография и литография с использованием потоков ускоренных ионов. В электронно-лучевой и ионной литографии практически нет дифракционного предела, так как длина волны де Бройля для электронов и ионов, движущихся с достаточно большими скоростями в пучках частиц, падающих на образец, при литографии много меньше деталей шаблона. Напомним, что длина волны де Бройля (микрочастицы) уменьшается с увеличением скорости и массы используемых частиц.

### ***Вопросы к разделу 2***

1. Перечислите и поясните основные этапы изготовления ИМС.
2. Какими особенностями характеризуются методы получения полупроводниковых материалов?
3. Какие требования предъявляются к полупроводниковым пластинам для ИМС?
4. Почему кремний, полученный восстановлением из газовой фазы и обладающий высокой химической частотой, не используется для создания ИМС?
5. Что такое эпитаксия, эпитаксиальные структуры? Какова роль эпитаксиальных структур в технологии ИМС на кремнии?
6. Почему возникает необходимость в создании эпитаксиального слоя на поверхности пластины (например, эпитаксиального слоя кремния на кремниевой пластине)?
7. Охарактеризуйте диффузионный метод формирования элементов ИМС.
8. Охарактеризуйте метод получения элементов ИМС с помощью ионного легирования.
9. В чем преимущество ионного легирования по сравнению с диффузионным методом?
10. Перечислите недостатки ионного легирования.

11. Что такое фотолитография? Какие виды фотолитографии вы знаете?

12. Что ограничивает разрешающую способность фотолитографии?

13. Укажите методы формирования элементов ИМС, которые могут быть использованы в нанoeлектронике.

14. Какая операция считается наиболее критичной при уменьшении размеров элементов ИМС?

### **3. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР**

#### **3.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия**

Для нормальной работы микроэлектронных изделий, сформированных на основе плоских наногетероструктурах необходимы резкие, атомарно гладкие границы между слоями, а толщина слоев во многих случаях должна выдерживаться с атомарной точностью. Очевидно, что слоевые гетероструктуры могут быть получены только эпитаксиальным наращиванием слоев. Но не все эпитаксиальные технологии могут дать границы с нужными свойствами. Например, эпитаксии из газовой фазы протекают при высоких температурах, что приводит к заметной диффузии атомов в объеме и к размыванию границ слоев. Жидкофазная эпитаксия не дает слоев, достаточно однородных по толщине.

Для формирования плоских гетероструктур и наногетероструктур используются в основном две технологии: молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений. Молекулярно-лучевую эпитаксию называют также молекулярно-пучковой (МПЭ). Молекулярно-лучевая эпитаксия более дорогая, чем газофазная, но более совершенная, обладает более широкими возможностями для контроля и управления ростом. МЛЭ используется главным образом для получения высококачественных тонких пленок и гетероструктур с нанометровыми слоями на основе полупроводниковых соединений  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$ , SiGe и ряда других полупроводников. На ближайшее время технология МЛЭ является наиболее перспективной.

В методе МЛЭ пучки атомов, являющихся компонентами растущего соединения (или элементарного полупроводника), направляются в сверхвысоком вакууме на нагретую подложку, где и происходит синтез соединения и рост эпитаксиального слоя. Источники пучков атомов - испарительные ячейки, в каждой из которых содержится свой материал. Испарительные

ячейки называются также эффузионными ячейками Кнудсена (эффузия - медленное истечение газа через малое отверстие). Основные элементы ростовой камеры схематически показаны на рис. 3.1. Схема на рис. 3.1 а поясняет принцип эпитаксиального наращивания. Здесь 1 - источник нагрева подложки 2; 4 - испарительные ячейки для компонентов наращиваемого соединения (Ga, In, As, Р и т. д.); 5 - ячейки для испарения легирующих элементов, определяющих тип проводимости и величину электропроводности. I зона генерации атомных пучков, II - зона смешивания пучков, III - зона эпитаксиального роста.

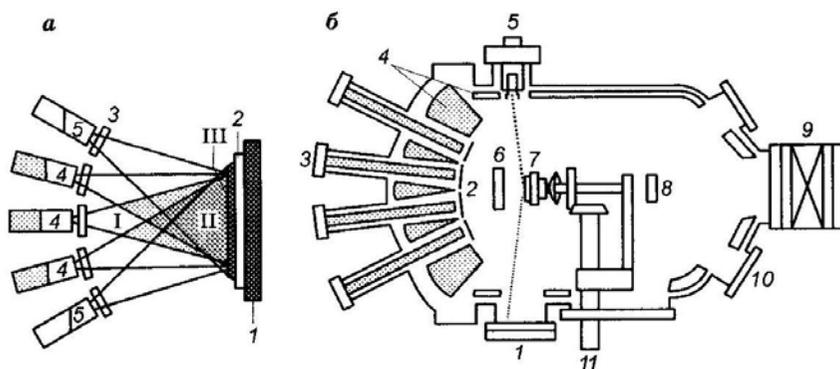


Рис. 3.1. Схема эпитаксиального наращивания (а) и общая схема ростовой камеры (б)

Испарительных ячеек в камере должно быть столько, сколько необходимо для получения слоев 2-, 3-, 4- и 5-компонентных соединений (например, GaAs, AlGaAs, InGaAsP, InGaAsSbBi) с различными легирующими элементами. Концентрации элементов в растущем слое определяются интенсивностью пучков, а интенсивность пучков задается температурой в испарительных ячейках. Управляя температурами ячеек и подложки, можно получать слои заданного состава. Состав можно менять после завершения формирования любого слоя на подложке. Ячейки обладают малой тепловой

инерцией и быстро реагируют на регулирование температуры, поэтому можно создавать резкое изменение концентрации компонентов и уровня легирования в гетеропереходе. С помощью заслонок 3 (рис. 3.1) можно в любой момент включать и выключать любой из атомарных потоков, направленных на подложку, что позволяет получать еще более резкий профиль изменения состава в гетеропереходе.

На рис. 3.1 б дана общая схема ростовой камеры. Камера выполнена из нержавеющей стали, при работе в ней поддерживается давление  $10^{-10}$ - $10^{-12}$  мм рт. ст. ( $\sim 10^{-8}$ - $10^{-10}$  Па). Каждая ячейка 3 окружена криоэкранами 4, охлаждаемыми жидким азотом (77К), вторая криопанель 4 расположена по периферии камеры. Эти криоэкраны действуют как дополнительная откачка. Имеются заслонки отдельных ячеек 2 и основная (общая) заслонка 6, подложка на вращающемся держателе 7, несущем подложку и устройство для ее подогрева. Повышение однородности растущего слоя достигается вращением подложки; оно передается от специального двигателя через ось 11. Контроль вакуума осуществляется измерителем 8. В камере имеются смотровые окна 10, вакуумный шлюз для смены образцов 9, электронная пушка 5 и флуоресцирующий экран 1, которые используются для контроля скорости роста, качества поверхности, ориентации поверхности и постоянной решетки (непосредственно при эпитаксии). Скорость роста - примерно один монослой в секунду, т. е.  $\sim 1$  мкм/ч.

На растущей поверхности происходят следующие процессы:

1. Адсорбция падающих на подложку атомов.
2. Поверхностная диффузия адсорбированных атомов. (Прежде чем встроиться в решетку, атом совершает  $10^5$ - $10^6$  прыжков по поверхности.)
3. Встраивание в кристаллическую решетку адсорбированных атомов основного вещества.

Температура подложки определяет соотношение между потоками адсорбции и десорбции атомов, а также скорость по-

верхностной диффузии перед встраиванием атомов в решетку. С ростом температуры увеличивается скорость поверхностной диффузии, но вместе с тем увеличивается скорость десорбции и уменьшается доля атомов ростового вещества, попадающего в растущий слой (коэффициент прилипания). Поэтому важен выбор оптимальной температуры роста и ее поддержание.

Растущая поверхность должна находиться в условиях сверхвысокого вакуума, так как неконтролируемое встраивание примесей из газовой фазы (фоновые примеси) может привести к ухудшению электрофизических параметров слоя. Например, при давлении азота  $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст. скорость его осаждения на подложку составляет  $\sim 3 \cdot 10^{14}$  молекул/(см<sup>2</sup>с). Поверхность кремния содержит  $\sim 3 \cdot 10^{14}$  атомов/см<sup>2</sup>. Следовательно, для данного примера содержание азота в газовой среде приводит к образованию на подложке одного атомного слоя азота в секунду, что сравнимо со скоростью эпитаксиального роста.

Допустимая фоновая концентрация примеси для  $A_3B_5$  составляет  $\sim 10^{13}$  атомов/см<sup>3</sup>, тогда как объемная концентрация атомов матрицы  $\sim 10^{22}$  атомов/см<sup>3</sup>, что на 9 порядков больше. Следовательно, давление в газовой фазе электрически активных атомов примеси должно быть  $\sim 10^{15}$  мм рт. ст. Сейчас такой уровень вакуума недостижим (достигается давление  $10^{-13}$  мм рт. ст.). Тем не менее, на практике степень чистоты  $\sim 10^{13}$  атомов/см<sup>3</sup> обеспечивается, так как часть атомов примеси отражается от поверхности, а часть реиспаряется из-за слабого взаимодействия с атомами кристалла.

Основные достоинства технологии МЛЭ:

1. Возможность формирования атомарно-гладких границ слоев, что принципиально важно для наногетероструктурных приборов.

2. Получение счетного количества завершенных слоев, начиная с одного монослоя, что важно для структур с квантовыми ямами. На рис. 3.2 приведена микрофотография двух слоев AlAs толщиной  $\sim 2$  нм ( $\sim 6$  монослоев) в матрице GaAs.

Изображение иллюстрирует атомную точность поверхностей раздела.

3. Возможность получения резких скачков концентрации компонентов в слоях.

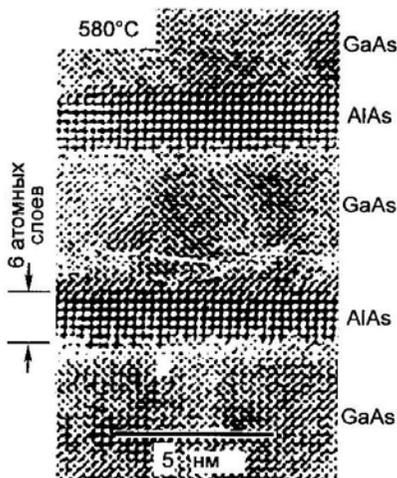


Рис. 3.2. Электронно-микроскопический снимок двух слоев AlAs (толщиной 6 монослоев) в матрице GaAs

ли и коррекции роста непосредственно в ходе процесса, диагностика роста, точный контроль температуры подложки и ячеек, компьютерное управление параметрами процесса.

Благодаря своим возможностям, МЛЭ в настоящее время играет главную роль в развитии технологии получения полупроводниковых наногетероструктур.

### 3.2. Формирование квантовых точек посредством самоорганизации при эпитаксии

Упорядоченные самоорганизованные массивы квантовых точек были получены при отработке лазерных структур. Согласно теории, квантовые точки имеют дискретный энергетический спектр и высокую плотность состояний, что должно

компонентов в слоях.

4. Возможность создания структур со сложным распределением концентрации основных и примесных элементов.

5. Наличие сверхвысокого вакуума в рабочей камере, что исключает недопустимо высокий уровень загрязнения подложки и растущих слоев.

6. Низкие температуры роста, что минимизирует диффузию в объеме, размывающую границы между слоями.

7. Возможность контроля

давать (при использовании квантовых точек в качестве активной среды лазеров) большой коэффициент усиления, низкий пороговый ток и его температурную стабильность. В течение долгого времени предпринимались попытки изготовления квантовых точек и приборов на их основе традиционными методами, например литографией, селективным травлением структур с квантовыми ямами. На этом пути отработывалась литография с предельно высоким разрешением, но квантовых точек с дискретным атомоподобным спектром получить не удалось.

«Настоящие» квантовые точки были получены после смены технологии по типу «сверху вниз» на технологию «снизу вверх», когда стали использовать эффекты самоорганизации при эпитаксиальном наращивании гетероструктур. При определенных условиях в эпитаксиальном слое, наращиваемом на кристаллическую подложку другого вещества, образуются упорядоченные массивы квантовых точек. Пример такой квантовой

точки германия на поверхности кремния показан на рис. 3.3.

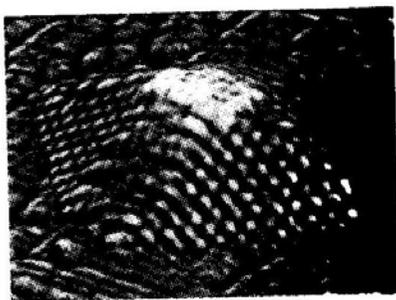


Рис. 3.3. Изображение германиевой квантовой точки на поверхности кремния, полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Длина стороны основания пирамиды  $\sim 10$  нм, высота - 1,5 нм

На квантовых точках, полученных посредством самоорганизации, были впервые продемонстрированы физические свойства, предсказанные теоретически, в частности, специфическая дискретность их энергетического спектра. Первые лазеры на квантовых точках были созданы в 1993 г. под руководством Ж. И. Алфёрова в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН.

### *Механизм процесса самоорганизации.*

Процесс самоорганизации при эпитаксиальном росте есть следствие стремления системы к уменьшению энергии.

Известно, что при осаждении атомов на подложку из газовой фазы наблюдаются три типа начальной стадии роста: механизм Франка-Ван дер Мерве (слоевый рост), Фольмера-Вебера (островковый рост) и Крастанова-Странского (промежуточный тип). При реализации механизма Франка-Ван дер Мерве осаждаемый материал смачивает подложку (постоянные решетки практически совпадают), происходит послойный двухмерный рост пленки. В случае механизма Фольмера-Вебера осаждаемый материал не смачивает подложку (материалы, различные по свойствам, или с большим различием постоянных решеток), происходит островковый (трехмерный) рост. Осаждаемый материал «стягивается» в наноструктуры на поверхности подложки. При механизме Крастанова-Странского осаждаемый материал смачивает подложку, но имеется рассогласование постоянных решеток (порядка нескольких процентов). Именно этот механизм роста используется для получения массивов квантовых точек, например квантовых точек InAs в матрице GaAs (рассогласование решеток 7%) или квантовых точек германия в кремниевой матрице (рассогласование 4%).

На начальном этапе идет послойный рост материала В на подложке А с образованием смачивающего слоя, а затем происходит переход к формированию трехмерных островков из материала В на покрытой подложке (рис. 3.4). Каждая вертикальная атомная плоскость подложки продолжается в объеме островка, но из-за различия постоянных решеток материалов А и В островок становится напряженным (используется термин «когерентно напряженный»).

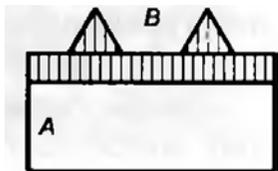


Рис. 3.4. Схема осаждения материала «В» на подложку «А» при реализации механизма Крастанова-Странского

Постоянная решетки InAs больше, чем у GaAs. При осаждении InAs на подложку GaAs сначала формируется сплошной слой InAs. Этот слой из-за различия решеток - напряженный (ячейки как бы стремятся выгнуться). По мере увеличения толщины слоя упругая энергия растет, связи между атомами слоя начинают рваться, некоторые атомы частично освобождаются. Происходит перераспределение материала и образуются трехмерные островки (см. рис. 3.4). Когда образуется островок, решетка InAs частично распрямляется и получается выигрыш в энергии. Образование трехмерных островков начинается после осаждения 1,6-1,7 слоев InAs.

После осаждения четырех монослоев получается плотный массив островков правильной формы. Если на островки InAs снова нарастить GaAs, получатся квантовые точки InAs (узкозонный полупроводник) в матрице GaAs (широкозонный). Формирование массивов островков наблюдается также в системах Si-Ge, InAs-InP, AlInAs-AlGaAs, PbSe- PbTe и в ряде других.

#### *Размер и форма островков.*

Для заданных условий роста существует определенный размер островков, который соответствует минимуму энергии системы. Увеличение или уменьшение размеров островков приводит к увеличению энергии. Большинство островков имеет одинаковый размер, который зависит от условий роста.

Островки ограничены поверхностями с малой поверхностной энергией (так называемые кристаллографические грани с низкими индексами Миллера). Например, на подложке GaAs с ориентацией (100) равновесная форма островков InAs - это пирамидки с квадратным основанием (рис. 3.5 а).

Когда расстояние между островками становится сравнимым с размерами островков, начинается их упругое взаимодействие, обусловленное проникновением в подложку напряжений, создаваемых островками. Взаимодействие островков на поверхности - всегда отталкивание. Это обеспечивает ус-

тойчивость массива островков. На упруго-анизотропных поверхностях  $\{100\}$  островки образуют квадратную сетку.

На рис. 3.5 б показаны пирамидальные островки PbSe на поверхности PbTe (111).

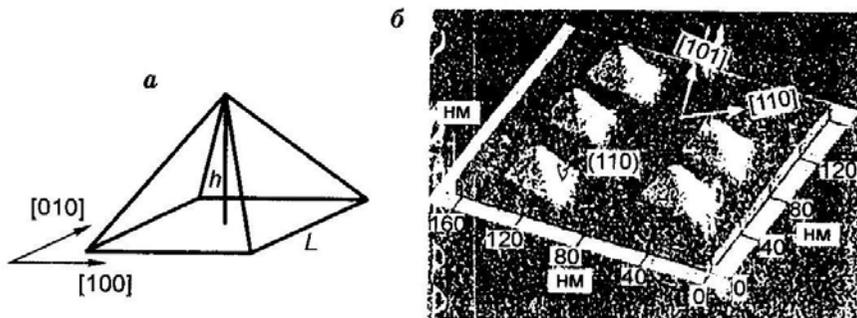


Рис. 3.5. Островки PbSe на поверхности PbTe: а - схема островка; б - схематическое изображение островков, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

Для приборных приложений массив островков должен обладать определенными качествами: отсутствие дефектов, однородность массива по форме, взаимному расположению и размерам островков, достаточная поверхностная плотность островков. Например, для лазерных структур необходима плотность островков  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

Регулированием условий роста можно изменять размеры островков и их поверхностную плотность. Например, с ростом температуры подложки увеличивается размер основания  $L$ , уменьшается высота  $h$  и уменьшается поверхностная плотность островков. Эти параметры зависят также от давления паров мышьяка и других условий роста.

Подбор оптимальных условий получения островков производится экспериментально. Существуют минимальный и максимальный размеры островков, когда их можно рассматривать как квантовые точки. Для системы InAs-GaAs - это 4 нм и

20 нм соответственно. Минимальный размер определяется тем, что квантовая точка должна иметь хотя бы один энергетический уровень; максимальный размер определяется необходимостью выполнения условия  $kT \ll E_2 - E_1$ , где  $E_2$  и  $E_1$  это значения энергии двух соседних уровней.

### ***Вопросы к разделу 3***

1. Что такое эпитаксия? Какие объекты получают в результате эпитаксиальных процессов?

2. Перечислить основные особенности молекулярно-лучевой эпитаксии.

3. В какой газовой среде происходит процесс осаждения при МЛЭ?

4. Какие объекты получают с помощью МЛЭ? В чём их особенность? За счёт чего это достигается?

5. Перечислить достоинства технологии МЛЭ?

6. Что такое квантовая точка?

7. Каковы условия реализации послойного механизма роста (Франка-Ван дер Мерве) тонких плёнок?

8. Каковы условия реализации островкового механизма роста (Фольмера-Вебера) тонких плёнок?

9. В чём особенность роста тонких плёнок по механизму Крастанова-Странского?

10. Опишите процесс формирования квантовых точек в случае использования принципа самоорганизации.

## **4. НАНОЛИТОГРАФИЯ**

Основным методом литографии в технологии ИМС в настоящее время всё ещё остается фотолитография - фотохимический метод микрогравировки. Кроме оптической литографии используются также рентгено-, электроно- и ионолитография. Это, так называемые, традиционные, лучевые методы литографии. Эти методы позволили перейти к наномасштабам в серийном производстве ИМС. Одновременно выявились реальные пределы возможности использования отлаженных методов фотолитографии в наноэлектронике, что привело к широкому поиску новых решений, которые могли бы обеспечить дальнейший прогресс в микро- и нанолитографии. С 1990-х гг. стали развиваться нелучевые методы литографии, основанные на иных подходах. Согласно прогнозам, новые методы позволят освоить всю нанообласть в массовом производстве интегральных электронных устройств с нано-размерными элементами. Однако в настоящее время еще не ясно, какие из разрабатываемых методов литографии выдержат конкурентную борьбу и станут основными в полномасштабном производстве.

### **4.1. Оптическая литография (фотолитография)**

Оптическая литография разделяется на контактную и проекционную. В первом случае фотошаблон плотно прилегает к слою фоторезиста (см. рис. 2.2 в), а во втором - изображение фотошаблона (маски) проектируется на поверхность фоторезиста с помощью специальной оптической системы. Простота контактного способа обеспечила методу фотолитографии широкое применение в микроэлектронной области. Для наноэлектроники предпочтителен проекционный вариант, так как позволяет получить более высокое разрешение. Именно этот вариант описывается далее.

*Разрешающая способность.* Разрешающей способностью метода фотолитографии называется число линий  $N$  одинаковой ширины  $a_{\min}$ , разделенных промежутками той же ширины, которое можно получить на 1 мм поверхности резиста:

$$N = \frac{1000}{2a_{\min}}, \quad (4.1)$$

где  $a_{\min}$  выражено в мкм. На практике разрешающую способность характеризуют также значением  $a_{\min}$ . В дальнейшем под разрешающей способностью будет подразумеваться величина  $a_{\min}$ . Эта величина определяет минимальные топологические размеры элементов ИМС  $\delta$ .

Фотолитография имеет физический предел разрешающей способности, определяемый для проекционной системы дифракционным критерием Рэля, при выполнении которого изображения двух близкорасположенных точек видны раздельно:

$$a_{\min} = \frac{k\lambda}{n \sin \theta}, \quad (4.2)$$

где  $k$  - коэффициент пропорциональности,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $n$  - показатель преломления среды,  $\theta$  - половина апертурного угла выхода (рис. 4.1). Величина  $n \cdot \sin \theta$  называется *числовой апертурой*. Значения  $k$  различны для различных  $\lambda$  и резистов ( $k \sim 0,3-0,6$  для УФ-излучения). Проекционная система обычно работает с уменьшением рисунка шаблона (обычно 4:1). Из соотношения (4.2) видно, что  $a_{\min}$  уменьшается при использовании более коротковолнового излучения и объектива с большей числовой апертурой (увеличение числовой апертуры достигается за счет уменьшения размера экспонируемого поля). Кроме того, на величину  $a_{\min}$  влияет еще ряд факторов: качество резистов и шаблонов, плоскостность пластин и другие.

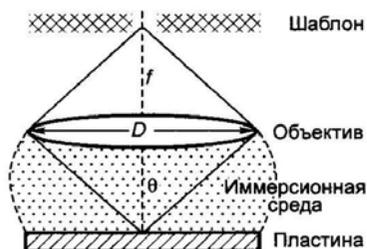


Рис. 4.1. Взаимное расположение элементов проекционной оптической системы

Чем меньше  $\lambda$ , тем более мелкие детали могут быть перенесены на пластину. Согласно эмпирическому правилу, при данной длине волны  $\lambda$  можно отобразить детали размером до  $\lambda/2$ . Следует отметить, что если не применяются меры по улучшению качества изображения (например, фазосдвигающие маски и высококонтрастные резисты), то возможно воспроизведение лишь деталей размером в два-три раза больше величины  $a_{\min}$  определяемой соотношением (4.2).

До 2003 г. в фотолитографии наиболее широко использовалась длина волны  $\lambda = 248$  нм излучения KrF- эксимерного лазера, чему соответствует  $a_{\min} \sim 120$  нм. Сейчас производители чипов переходят на использование излучения ArF- эксимерного лазера с  $\lambda = 193$  нм. Например, крупнейшая компания, производящая чипы (чип-мейкер), Intel с 2003 г. производит ИМС с элементами размером 90 нм, используя  $\lambda = 193$  нм.

В настоящее время переходят к излучению эксимерного лазера на основе молекул фтора ( $\lambda = 157$  нм,  $a_{\min} \sim 70$  нм). Однако кварцевые линзы уже не прозрачны для этой длины волны. Необходимы линзы из  $\text{CaF}_2$  - менее прочного, не устойчивого к внешним взаимодействиям и более дорогого материала. Для  $\lambda < 150$  нм уже нет прозрачных материалов, и при дальнейшем уменьшении  $\lambda$  неизбежен переход на зеркальную оптику с полной заменой литографического оборудования, что требует значительных затрат.

Так как метод фотолитографии имеет высокую технико-экономическую эффективность и степень отработанности, полупроводниковая промышленность стремится использовать этот метод до тех пор, пока не будут исчерпаны все его возможности. Ведущие корпорации - IBM, Intel, Lucent Technologies, Nippon Telephone and Telegraph и другие - вкладывают большие средства в разработку новых вариантов фотолитографии для продвижения в область  $a_{\min} < 90$  нм. В последнее время наметилось два пути: использование иммерсии (см. ниже) при работе на обычных степпер сканерах (степпер-сканером называется литограф, работающий по принципу пошагового экспонирования с последующим сканированием), и нанолитография в экстремально дальнем вакуумном ультрафиолете (ЭУФ).

Для повышения разрешающей способности в рамках обычной фотолитографии разработаны и применяются специальные фазосдвигающие маски и маски с оптической коррекцией.

*Маски с оптической коррекцией и фазосдвигающие маски.*

Такие маски применяются при работе в режиме, близком к дифракционному пределу, и позволяют повысить разрешающую способность. Действие маски с оптической коррекцией поясняется на рис. 4.2. Для исправления последствий дифракции на углах и краях (рис. 4.2 б) используется сложная форма рисунка маски (рис. 4.2 в).

С помощью *фазосдвигающих масок* можно получать изображение с размерами, значительно меньшими длины волны излучения. Принцип действия фазосдвигающей маски показан схематически на рис. 4.3. На рис. 4.3 а приведена схема обычной маски и график распределения напряженности светового поля  $E$  в плоскости маски (рис. 4.3 б). На рис. 4.3 в,г даны графики распределения напряженности светового поля и интенсивности светового поля в плоскости пластины соответственно. На рис. 4.3 г видно, что изображения двух отверстий в маске слились из-за дифракции в одно общее световое пятно. На рис. 4.3 д,е изображены фазосдвигающая маска и график рас-

пределения напряженности светового поля в плоскости маски. Под одним из двух соседних отверстий маски находится дополнительный слой прозрачного вещества (фазосдвигающего покрытия) с оптической длиной пути  $\lambda/2$ . В результате световые колебания, выходящие из левого отверстия, отстают по фазе на  $\pi$  от колебаний, выходящих из правого отверстия.

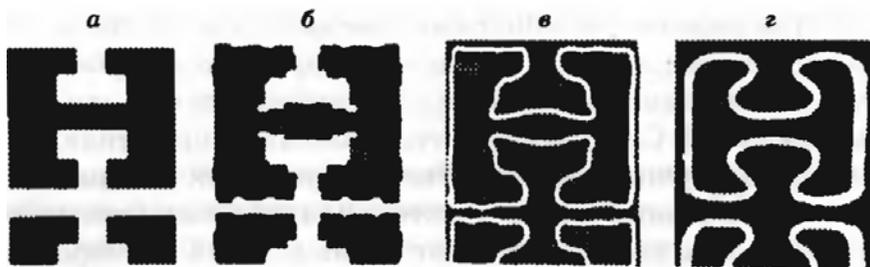


Рис. 4.2. Применение маски с оптической коррекцией:  
 а - обычная маска, б - полученный (искаженный) отпечаток на пластине, в - маска с оптической коррекцией, г - соответствующий (скорректированный) отпечаток на пластине

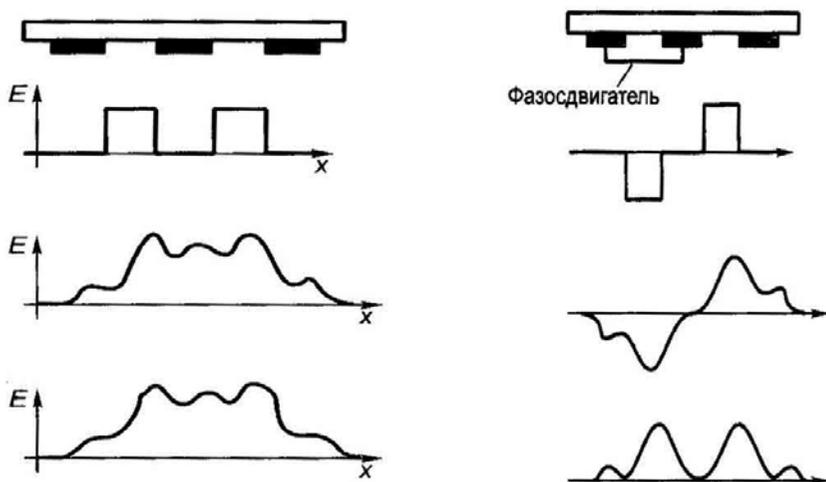


Рис. 4.3. Принцип действия фазосдвигающей маски

На рис. 4.3 ж,з приведены распределения напряженности  $E$  и интенсивности светового поля в плоскости пластины соответственно. На рис. 4.3 з видно, что в этом случае изображения отверстий в маске раздельны. Так в методе фазосдвигающих масок достигается разрешение линий, ширина которых существенно меньше длины волны используемого излучения. Этим методом, например, было получено разрешение  $a_{\min} - 90$  нм на длине волны 193 нм.

*Иммерсионный метод.* Возможности традиционной фотолитографии расширяет интенсивно разрабатываемая идея использования иммерсии. Эффект иммерсии заключается в уменьшении длины волны  $\lambda$  и увеличении числовой апертуры  $nsin\theta$  с увеличением показателя преломления среды, заполняющей пространство между объективом и пластиной (см. рис. 4.1). Если, например, в это пространство ввести воду ( $n = 1,43$  при  $\lambda = 193$  нм), что не ухудшает качества воспроизводимого рисунка, то  $\lambda$  уменьшится в 1,43 раза ( $193/1,43$ ,  $\lambda_{и}$  - длина волны в иммерсионной среде), а числовая апертура увеличится в 1,43 раза. В итоге разрешающая способность ( $a_{\min}$ ) увеличится в два раза (см. формулу 4.2).

Над усовершенствованием иммерсионной литографии работают ведущие компании. Так, компания IBM ещё в 2006 г. объявила о получении матрицы линий шириной 29,9 нм. Использовалось излучение с длиной волны 193 нм и иммерсионная жидкость с  $n = 1,6$ .

*Нанолитография в экстремально дальнем вакуумном ультрафиолете (ЭУФ).* Излучение ЭУФ лежит в диапазоне 10-50 нм, что граничит с мягким рентгеновским излучением (0,5-10 нм). ЭУФ-нанолитография представляет собой развитие традиционной проекционной фотолитографии и предназначена для изготовления микропроцессорных ИМС сверхвысокого уровня интеграции - до  $10^8$ - $10^{10}$  элементов на кристалле.

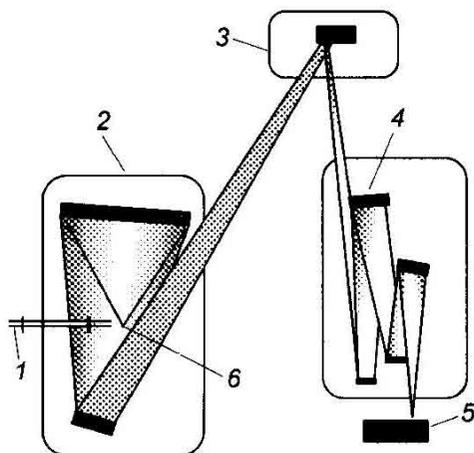


Рис. 4.4. Принципиальная схема ЭУФ-наноитографа

Принцип действия ЭУФ наноитографа. Наноитограф работает по принципу стeппер-сканера. Производится пошаговое экспонирование чипов при помощи проекционной отражательной оптической системы. Схема наноитографа приведена на рис. 4.4.

Наноитограф состоит из четырех главных блоков.

*Источник ЭУФ-излучения* - 50-100-микронное облачко вещества мишени (квazиточечный источник 6 на рис. 4.4) в плазменном состоянии при температуре  $\sim 10^6$  К, ионизованное до 10-20 крат (квazиточечный источник). Плазма создается импульсным лазерным излучением 1 при его взаимодействии с мишенью. В экспериментальных ЭУФ-наноитографах применяют сверхзвуковые струи тяжелого инертного газа Хе. Используется излучение Хе<sup>10+</sup> на длине волны 13,4 нм. Ведутся разработки по использованию олова в качестве мишени.

*Узел маски* (3 на рис. 4.4). Поверхность шаблона - плоское зеркало с брэгговским покрытием (см. ниже). На его поверхность наносится поглощающий слой (W, Та, Сг), в котором вытравливается увеличенный рисунок ИМС.

### *Оптическая система.*

Состоит из конденсора 2 и объектива 4. Конденсор 2 (зеркальный, верхнее зеркало - коллекторное) направляет излучение на шаблон 3. Объектив переносит уменьшенное изображение рисунка маски шаблона на поверхность пластины 5, покрытой резистом.

Зеркала конденсора и объектива имеют расчетную кривизну и *брэгговские покрытия*, состоящие из нескольких десятков чередующихся слоев молибдена и кремния толщиной  $\lambda/4$ . Покрытия обеспечивают высокий коэффициент отражения, максимум которого достигается на длине волны 13,4 нм. Все разработки используют эту длину волны. Зеркальная оптическая система не может иметь высокую числовую апертуру. Увеличение апертуры достигается за счет уменьшения поля изображения. Поэтому ЭУФ- нанолитограф должен работать по принципу степпер-сканера. Числовую апертуру можно увеличить также за счет увеличения количества зеркал объектива. Перспективный 8-зеркальный промышленный ЭУФ-литограф по оценкам сможет обеспечить апертуру  $\sim 0,4$  и разрешение  $\sim 20$  нм.

*Образец с нанесенным резистом* (5 на рис. 4.4). В ЭУФ-литографии необходимы специальные резисты с высоким контрастом и чувствительностью, например, кремний-водородные (силановые) полимеры, неорганический резист AsSe.

Метод ЭУФ рассчитан на промышленное применение и в настоящее время успешно развивается. Презентация первой ЭУФ-установки проведена в 2001 г. консорциумом по нанесению рисунков на чипы. Установка позволяла получить  $a_{\min} \sim 80$  нм. Компании Intel, Odvanced Micro Devices и другие вложили 250 млн долларов в создание прототипа ЭУФ- установки. Чтобы довести ЭУФ-установку до промышленного производства, потребовалось еще 2,5 млрд долларов.

В настоящее время достигнуто разрешение  $\sim 30$  нм. Ожидается, что к 2014-2016 гг. промышленные ЭУФ-на- нолито-

графы дадут разрешение  $\sim 20$  нм, а в последующие годы - до 10 нм.

Таким образом, фотолитография еще не исчерпала своих возможностей. Объем рынка электроники, основанной на кремнии, составляет несколько триллионов долларов в год. Поэтому, по крайней мере в ближайшее десятилетие, полупроводниковая промышленность будет продолжать идти по пути совершенствования высокоэффективной фотолитографии.

## 4.2. Электронно-лучевая литография

Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ) - промышленная технология, имеющая высокую разрешающую способность. Основные области применения: 1- технология ИМС с размерами элементов менее 100 нм; 2- изготовление шаблонов для рентгенолитографии и фотолитографии в дальнем ультрафиолете. Принципы и основные этапы электронолитографии и фотолитографии аналогичны, различие в том, что в ЭЛЛ вместо световых потоков для экспонирования используются пучки электронов, ускоренных электрическим полем.

Электронно-лучевая литография в настоящее время рассматривается как один из альтернативных методов нанолитографии, поэтому интенсивно ведутся разработки по совершенствованию и увеличению разрешающей способности ЭЛЛ.

Важнейшее достоинство метода - отсутствие дифракционных ограничений на разрешающую способность. Для экспонирования используются высоковольтные пучки (ускоряющее напряжение составляет 10-200 кВ) и низковольтные пучки (ускоряющее напряжение равняется 1- 10 В). В первом случае процесс проводится на специальных установках или с помощью пучков сканирующих электронных микроскопов. Во втором случае используются пучки сканирующих туннельных микроскопов. Длина волны де Бройля электронов, движущихся со скоростью  $v$  равна:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{кин}}}} = \frac{h}{\sqrt{2meU}}, \quad (4.3)$$

где  $U$  - ускоряющее напряжение,  $m$  - масса электронов.

При средних значениях  $U = 50$  кВ и  $U = 5$  В находим  $\lambda \approx 0,610^{-2}$  нм и  $\lambda \approx 0,6$  нм соответственно, что много меньше реальных значений  $a_{\text{min}}$ . Поэтому дифракционные ограничения при использовании ЭЛЛ в нанoeлектронике не возникают, что следует из формулы (4.2). Благодаря малости  $\lambda$ , электроны могут быть сфокусированы в пучок диаметром  $\sim 1$  нм.

Высоковольтные пучки, проникая в подложку, создают в поверхностном слое полупроводника высокую плотность радиационных дефектов. Это сказывается на качестве элементов ИМС. При понижении энергии электронов глубина проникновения в подложку уменьшается, плотность радиационных дефектов снижается. ЭЛЛ присуща большая глубина резкости передаваемого изображения, поэтому не происходит искажения рисунка при увеличении глубины рельефа или неплоскости пластины.

На практике применяют два вида ЭЛЛ - сканирующую и проекционную.

*Сканирующая электроннолучевая литография.* В этом методе сфокусированный пучок электронов, управляемый компьютером, перемещается по поверхности подложки, покрытой резистом, вычерчивая заданный рисунок. Метод является серийным и применяется в тех случаях, когда оптическая литография не удовлетворяет требованиям по точности совмещения и глубине фокуса.

*Достоинство* метода - возможность наносить рисунок на резист без шаблона.

*Недостаток* - длительность формирования рисунка, что ограничивает производительность метода. Скорость движения луча, в зависимости от тока в пучке и чувствительности резиста, может меняться в пределах 1 мкм/с - 1 мм/с. Скорость ли-

митируется тем, что облучение участка резиста должно проявляться на полную глубину слоя. Для этого доза облучения должна быть достаточно высокой. (Чувствительность резиста равна этой дозе, выраженной в Кл/см<sup>2</sup>.)

*Разрешающая способность сканирующей ЭЛЛ.* В настоящее время промышленные установки и сканирующие электронные микроскопы работают в интервале напряжений 100-200 кВ при диаметрах пучка 1-10 нм. С использованием чувствительных резистов получают  $a_{\min} = 30$  нм с высокой степенью воспроизводимости. Исследования показывают, что можно достичь разрешения менее 10 нм.

*Роль электронорезистов.* Так как дифракционный предел практически не играет роли, а сфокусированный электронный луч имеет диаметр  $\sim 1$  нм, то ограничения разрешающей способности ЭЛЛ обусловлены свойствами резиста. Во-первых, при экспонировании происходит рассеяние первичных и вторичных электронов во все стороны от направления первичного пучка, в резист проникают также электроны, отразившиеся от подложки. В результате область экспонирования расширяется. Во-вторых, при близком расстоянии между соседними линиями области рассеяния электронов перекрываются, и может произойти искажение рисунка или слияние соседних линий (эффект близости). Для улучшения разрешения необходимо наносить тонкие ( $< 50$  нм) слои резиста или увеличивать ускоряющее напряжение.

Наиболее широко используется в качестве резиста полиметилметакрилат (ПММА). Чувствительность ПММА  $\sim 10^{-4}$  Кл/см<sup>2</sup>, разрешающая способность  $\sim 10$  нм при минимальном расстоянии между линиями 30-50 нм. С целью повышения разрешающей способности электронно-лучевой литографии разрабатываются новые резистивные материалы. Ниже приводятся примеры резистов ультра-высокого разрешения.

1. Диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Обеспечивает  $a_{\min} \sim 7-10$  нм при минимальном расстоянии между линиями 10-11 нм. Облучение вызывает увеличение скорости травления SiO<sub>2</sub> в трав-

телях, содержащих HF. Недостаток резиста - малая чувствительность ( $2-4 \text{ Кл/см}^2$ ), которая ограничивает его практическое применение.

2. Фтористо-литиевый резист (LiF), легированный молекулами  $\text{AlF}_3$ . На облученных участках резист улетучивается. Для слоя резиста толщиной 40 нм получено разрешение 3-4 нм при таком же расстоянии между линиями. Для LiF необходима доза облучения в 30 раз больше, чем для ПММА-резиста.

3. Органические резисты, например  $\alpha$ -метилстирол. Разрешающая способность  $\leq 10$  нм при толщине резистов 20-30 нм. Однако чувствительность на порядок ниже, чем у ПММА-резиста.

*Пример применения ЭЛЛ для формирования наноструктур.* Изготавливались квантовые проволоки  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  высокого качества при помощи пучков электронного микроскопа (200 кВ). Для таких высоких энергий электронов эффект близости значительно ослабляется, что позволяет получать низкоразмерные структуры с малым периодом. На буферный слой InP толщиной 200 нм эпитаксиальным методом наращивался слой InGaAs толщиной 5 нм, а затем - слой InP толщиной 8 нм. Квантовая яма образована слоем узкозонного InGaAs между двумя широкозонными слоями InP. На верхний слой InP наносился слой резиста ПММА толщиной 100 нм и экспонировалась система параллельных полос шириной 15 нм с расстоянием между ними 60 нм. После проявления резиста сверху наносился слой золота толщиной 20 нм. Затем резист, оставшийся после проявления, покрытый золотом, удалялся, и на верхнем слое InP оставались полоски золота шириной 15 нм, служившие масками при последующем травлении. Травлением удалялся материал между масками с заходом в нижний слой InP. В результате из квантовой ямы вырезались квантовые проволоки шириной 16-18 нм. Слой InGaAs толщиной 5 нм расположен на 8 нм ниже верха структуры.

При ориентации проволок в направлении [011] стенки проволок были практически вертикальными. На рис. 4.5 при-

ведена микрофотография рассматриваемой структуры, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

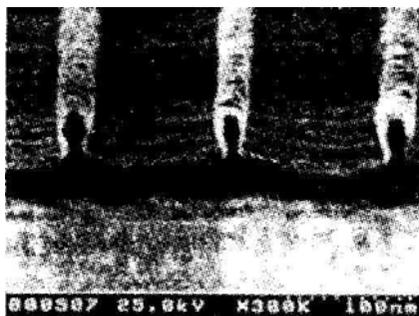


Рис. 4.5. Электронномикрофотография квантовых проволок, полученных с помощью ЭЛЛ

Увеличение производительности сканирующей ЭЛЛ. Как уже отмечалось, промышленные установки с высоковольтными пучками обеспечивают разрешение 30 нм. Исследования показывают, что, в принципе, возможно достичь разрешения менее 10 нм. Однако производительность сканирующей ЭЛЛ низка, она ограничена скоростью сканеров, а последняя во многом зависит от чувствительности резиста. Один из способов увеличения производительности - использование матрицы параллельных электронных пучков для формирования рисунка на большой площади (рис. 4.6). Указанные пучки создаются системой электронных микропушек. Микропушки содержат источники электронов, фильтры, микролинзы. Использование матриц предъявляет жесткие требования к характеристикам каждого источника электронов по интенсивности и методам управления пучком. Уменьшение времени экспонирования сдерживается ограничениями величины тока на пучок, так как источники должны работать при низких энергиях. Другой способ увеличения производительности - разработка высокочувствительных резистов.

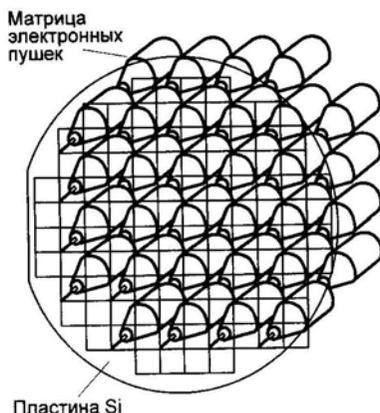


Рис. 4.6. Схема матрицы параллельных электронных пучков для прямого нанесения рисунка на пластину

#### *Проекционная электронно-лучевая литография SCALPEL.*

Существенно более высокую производительность в нанoeлектронном диапазоне может дать проекционная электронно-лучевая литография, которую отличают высокое разрешение, большое поле изображения и значительная глубина фокуса. Применение этого метода сдерживало две причины: 1 - разогрев масок в результате поглощения электронов падающего пучка непрозрачными участками; 2 - отсутствие электронной оптики, которую не требовалось бы менять в связи с увеличением диаметра пластины и уменьшением минимальных размеров элемента.

В 1997-1999 гг. фирмой Bell Laboratories - Lucent Technologies разработана новая проекционная ЭЛЛ, не имеющая указанных недостатков; она названа «SCALPEL» (Scattering with Angular Limitation Projection Electron beam Litography - проекционная электронно-лучевая литография с ограничением по углу рассеяния). Разработки производились с расчетом на промышленное применение. Программа SCALPEL - комплексная и включает разработку литографического оборудования, масок и резистов. Главное отличие метода SCALPEL - в конструкции масок и методике экспонирования. В соответствии с конструк-

цией масок литографический процесс проводится по принципу степер-сканера. Предельная разрешающая способность метода - 35 нм. Она ограничена взаимодействием электронов в пучке, приводящим к его «размазыванию». По производительности SCALPEL-литография сравнима с фотолитографией, но имеет более высокую разрешающую способность.

Рассмотрим принципиальные особенности проекционной системы, конструкции масок и методики экспонирования SCALPEL.

*Проекционная система.* Схема проекционной системы приведена на рис. 4.7.

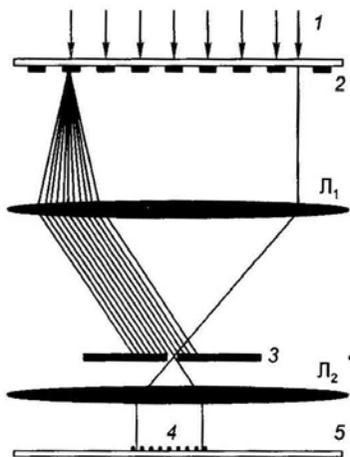


Рис. 4.7. Схема проекционной системы SCALPEL

Пучок электронов 1, ускоренный разностью потенциалов 100 кВ, падает на маску 2. На рисунке маска схематически представлена как чередование участков - прозрачных (мембрана) и непрозрачных (рисунок). Рисунок выполнен из материала, сильно рассеивающего электроны. Масштаб рисунка маски - 4:1 относительно масштаба изображения. Маска расположена в фокальной плоскости электронной линзы Л<sub>1</sub>. Диа-

фрагма 3, расположенная в фокальной плоскости линзы  $L_2$ , задерживает основную часть рассеянных электронов (линзы  $L_1$  и  $L_2$  - магнитные). Таким образом, основная часть энергии падающего пучка поглощается не маской, а диафрагмой. Маска не поглощает, а рассеивает электроны пучка - в этом ее отличие от обычных фотошаблонов. Электроны, прошедшие через диафрагму, формируют высококонтрастное изображение 4 на пластине 5. Функции создания контраста и поглощения энергии разделены между маской и диафрагмой.

*Конструкция масок.* Изображение маски с ее поперечным сечением приведено на рис. 4.8. Мембраны масок SCALPEL обычно представляют собой пленки из нитрида кремния толщиной 100 нм. Они практически прозрачны для электронов пучка с энергией 100 кВ.



Рис. 4.8. Маска для метода SCALPEL

Однако маски на столь тонкой мембране не могут быть плоскопараллельными на большой площади. Поэтому используются специальные поддерживающие структуры, предотвращающие прогиб маски, - опорные решетки. Маска располагается на решетке из кремния (рис. 4.8), рисунок маски состоит из сегментов - участков между соседними полосками (опорами). Расстояние между соседними опорами  $\sim 1$  мм, толщина опоры  $\sim 0,2$  мм, длина одного сегмента  $\sim 3$  мм. Решетка опор

формируется литографическим способом. Рассеивающие элементы рисунка также наносятся литографически и состоят из двух слоев, например, 10 нм - слой хрома и 50 нм - слой вольфрама.

При переносе рисунка на пластину соседние сегменты рисунка должны быть непрерывным образом соединены друг с другом, а изображения опор исключены. Экспонирование производится пошаговым методом, т. е. по сегментам. Схема экспонирования показана на рис. 4.9.

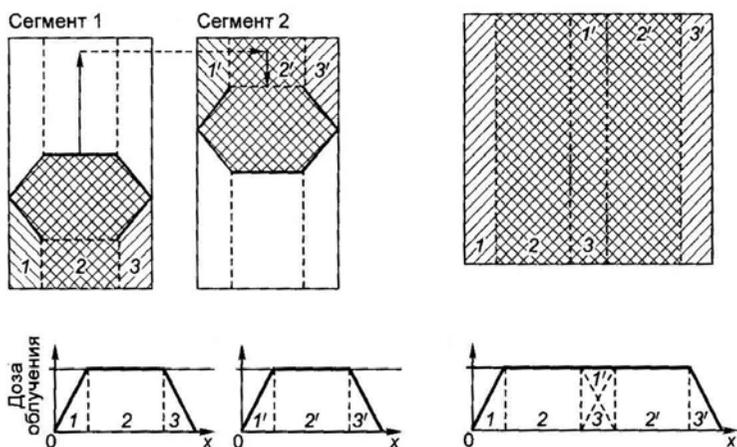


Рис. 4.9. Схема экспонирования со сканированием электронного луча методом SCALPEL: а - поперечное сечение луча в пределах первого и второго сегментов; б - распределение дозы облучения поперек сегментов 1 и 2; в - сегменты 1 и 2 после совмещения; г - результирующее распределение дозы облучения в пределах двух совмещенных сегментов.

На рис. 4.9 а вертикальные стрелки указывают направление сканирования электронного луча, горизонтальная (пунктирная) стрелка - направление механического сканирования маски. Когда весь сегмент проэкспонирован, производится смещение маски так, чтобы луч попал на следующий сегмент

(рис. 4.9 а). На время смещения маски сканирование луча прерывается.

На рис. 4.9 показано, как при помощи специальной формы поперечного сечения луча создается распределение полученной дозы излучения в виде трапеции. В налегающих краевых областях соседних сегментов, отмеченных пунктиром и однократной штриховкой (например, 3 и 1' на рис. 4.9 а), рисунок маски точно повторяется. Эти области перекрываются при смещении маски и экспонируются, хотя и не полно, но дважды (см. рис. 4.9 в - дважды заштрихованная полоса 3, 1'). В итоге (см. рис. 4.9 г) распределение дозы облучения резиста поперек экспонированных сегментов оказывается равномерным, а рисунок соседних сегментов - «сшитыми».

Технология SCALPEL - сложная и дорогостоящая, но она значительно превосходит по производительности сканирующую электронно-лучевую литографию, основанную на использовании сфокусированного луча. В настоящем пособии SCALPEL-технологии уделено внимание потому, что она иллюстрирует те технические осложнения, на которые идут разработчики новых методов литографии, чтобы продвинуться в область наномасштабов.

### **4.3. Рентгенолитография**

Принципы и основные этапы рентгенолитографии и фотолитографии одинаковы, но в рентгенолитографии для экспонирования резистов используется рентгеновское излучение. Рентгенолитография используется для изготовления наноструктур, но из-за сложности и дороговизны оборудования и технологии пока не применяется в серийном производстве.

Достоинства рентгенолитографии - высокая разрешающая способность и высокая производительность, обусловленная малым временем экспонирования и возможностью получения изображения на больших площадях. Кроме того, рентгеновское излучение обладает уникальным свойством - поглощаться

без рассеяния. Это обеспечивает вертикальность профиля изображения в резисте, отсутствие эффекта близости.

Диапазон длин волн, используемых для экспонирования - 0,5-5 нм. Верхняя граница обусловлена необходимостью ослабить влияние дифракции. Жесткое рентгеновское излучение ( $\lambda < 0,5$  нм) вызывает возникновение фотоэлектронов в подложках и их проникновение обратно в резист. При поглощении излучения в резисте также возникают фотоэлектроны, которые производят дополнительное экспонирование.

Электронные эффекты и дифракция сказываются при размерах деталей маски менее 20 нм. Этими размерами и определяется разрешающая способность рентгенолитографии.

Источниками рентгеновского излучения являются либо мишень, бомбардируемая пучком электронов, либо синхротрон (циклический ускоритель элементарных частиц), в котором по круговым траекториям движутся электроны с околосветовыми скоростями. Интенсивность рентгеновского синхротронного излучения в тысячи раз превосходит интенсивность излучения мишени.

Расходящиеся пучки излучения мишеней имеют малую интенсивность в плоскости подложки. Резисты высокого разрешения, например ПММА, имеют низкую чувствительность. Поэтому необходима длительная экспозиция, что снижает производительность. С другой стороны, стоимость синхротронов очень велика.

Серьезной проблемой в рентгенолитографии является технология изготовления шаблонов, которая еще продолжает разрабатываться. Проблемы контактной литографии связаны с искажением размеров, смещением элементов рисунка из-за расходимости пучка и трудностями изготовления масок, с достаточной точностью прилегающих к поверхности пластины.

В проекционной рентгеновской литографии необходима зеркальная оптика. Поверхности соответствующих зеркал должны соответствовать расчетной кривизне в пределах

$$\frac{\lambda}{8\sqrt{N}},$$

(4.3)

где  $N$  - число зеркал. Например, при  $N = 4$  допустимые отклонения составляют 0,3 нм для  $\lambda = 4,5$  нм, а каждое зеркало может поглощать ~40% падающего излучения. Это также затрудняет применение рентгенолитографии в нанотехнологии. Однако в последнее время методами МЛЭ созданы зеркала с многослойными покрытиями - брэгговские зеркала. Чередующиеся атомарногладкие нанослои с большим и малым поглощением (Mo-S, W-Si) обеспечивают высокие коэффициенты отражения. Создание многослойных рентгеновских зеркал расширяет возможность применения рентгенолитографии в нанотехнологиях.

#### 4.4. Ионолитография

Принцип и основные этапы технологии такие же, как в других видах традиционной литографии. Экспонирование производится ионными пучками: широким пучком, сфокусированным пучком или через проекционную систему на основе промышленных установок ионной имплантации.

Фокусированные ионные пучки используются для рисования по резисту и могут применяться для непосредственной модификации подложки. В связи с тем, что ионный пучок создает дефекты в поверхностном слое, в несколько раз изменяется скорость растворения подложки в некоторых растворителях. Поэтому создается возможность отказаться от резиста, так как поверхностные слои материалов сами ведут себя как резисты.

Обычно при ионной литографии используют те же резисты, что и в электронографии; для экспонирования применяются легкие ионы  $H^+$ ,  $He^{++}$ . Длина пробега легких ионов с энергиями 50-100 кэВ примерно равна толщине резиста, используемой в технологических процессах. Ионы всю энергию передают резисту и не проникают в подложку, как электроны. Поэтому чувствительность резистов к ионному пучку на 1,5-2

порядка выше, чем к электронному, время экспонирования ионным пучком значительно меньше, и соответственно - выше производительность процесса литографии. Разрабатываются также специальные резисты.

В ионолитографии отсутствует дифракционное ограничение, так как из-за большой массы ионов длина волны де Бройля для ионов на 1,5 порядка меньше, чем для электронов при тех же ускоряющих напряжениях. Ионные пучки не испытывают обратного рассеяния, вторичные электроны в резисте имеют малую энергию, а следовательно, - малую длину свободного пробега. Пучок тяжелых, по сравнению с электронами, ионов испытывает слабое угловое рассеяние. Благодаря этим факторам ионолитография обеспечивает разрешение до 10 нм.

Проекционные установки имеют высокую разрешающую способность и производительность. Однако из-за сложности создания источников ионов, систем развертки и фокусировки ионных пучков метод пока не получил распространения в серийном производстве.

#### **4.5. Импринт-литография**

Развитие методов традиционной лучевой литографии с целью выхода в нанометровый диапазон требует огромных финансовых вложений, что может быть экономически оправдано только при массовом производстве продукции, например микросхем процессоров или памяти. Импринт-литография (иногда используют альтернативные термины - нанопечать, наноимпринтная литография, нанопечатная литография, импринтинг) - более простая и дешевая технология, основанная на ином подходе к производству нанолитографической продукции. Она основана на прессовании резиста в формах с последующим переносом рисунка на пластину полупроводника. При импринт-литографии изображение в слое резиста создается за счет физической деформации резиста, а не за счет модифика-

ции химической структуры резиста посредством облучения. Роль шаблона играет пресс-форма (штамп).

*Принципиальная схема метода.* Последовательность формирования рисунка на резисте показана на рис. 4.10, она включает несколько этапов.

На подложке 1 при помощи центрифуги создается плоско-параллельный слой резиста 2 (см. рис. 4.10 а).

Композиция нагревается до температуры размягчения отвержденного резиста. Штамп 3 (см. рис. 4.10 б) вдавливается в слой резиста, который заполняет углубления на штампе.

Система охлаждается до температуры ниже температуры затвердевания резиста, и штамп поднимается. Возникновение на резисте выступов соответствует углублениям штампа. В местах, где были выступы штампа, остается слой 4 резиста толщиной 10-20 нм (рис. 4.10 в).

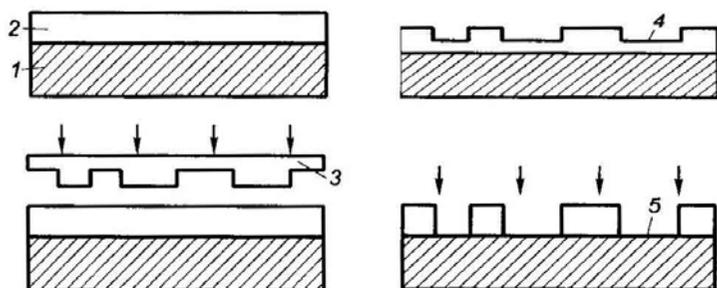


Рис. 4.10. Этапы перенесения рисунка на резист в импринт-литографии

Удаляется остаточный слой резиста (реактивным ионным травлением); в окнах резиста (5 на рис. 4.10 г) поверхность подложки оказывается открытой.

Через окна в резисте может производиться травление подложки, напыление металла или ионная имплантация, после чего резист удаляется. Время одного цикла 10- 15 минут. На рис. 4.11 а,б представлены электронные микрофотографии отверстий в

резисте ПММА после импринтинга и поверхность подложки после напыления металла в отверстия и удаления резиста.

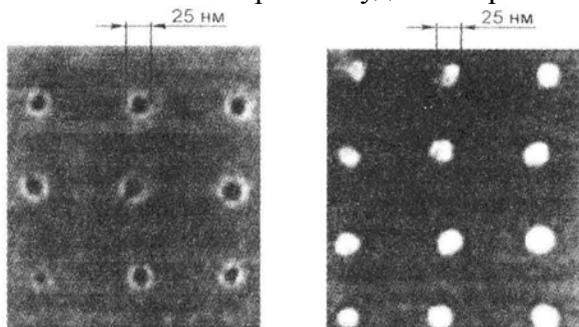


Рис. 4.11. Электронные микрофотографии отверстий в резисте: а - после импринтинга; б - после напыления металла и удаления резиста



Рис. 4.12. Электронная микрофотография полосок металла на подложке после импринтинга и напыления. Ширина полос - 70 нм, высота - 200 нм

На рис. 4.12 приведена электронная микрофотография полосок металла на подложке после импринтинга и напыления. Для полос характерны гладкость и острые углы, что недостижимо при традиционных методах.

*Резисты.* Используются органические термопластичные материалы, например ПММА, полистирен и материалы, разработанные специально для импринтинга (mg-L6000, mg-18030). Толщина резиста обычно изменяется в пределах 50-200 нм, в зависимости от задачи. Выбор режимов изменения температуры и давления во время процесса

производится с учетом механических и поверхностных свойств резиста и штампа. Например, для ПММА оптимальны рабочая температура 200°C и давление 13 МПа.

*Штампы.* В качестве материала штампов используют кремний или слой  $\text{SiO}_2$  на кремниевой подложке. Для рисунков с деталями размером - 10-20 нм применяют металлические штампы, изготовленные с помощью электронно-лучевой литографии с последующим напылением металла на подложку в отверстия резиста. Ширина и высота выступов могут быть различными для разных задач. Обычно ширина линий лежит в пределах от 10 нм до нескольких мкм, высота - от 50 нм до нескольких сотен нанометров.

Один из методов получения штампов - *интерференционная литография*. Метод используется для изготовления штампов в виде одномерных решеток или массивов точек с треугольной и квадратной симметрией. Для этого экспонируется интерференционная картина, создаваемая суперпозицией двух, трех или четырех лучей соответственно. Период  $\Lambda$  полученных решеток определяется длиной волны излучения  $\lambda$  и углами  $\theta$  и  $\varphi$  (см. рис. 4.13). Полученные изображения используют для создания твердого штампа, с помощью которого формируют рельеф в термопластичных материалах.

*Применение импринт литографии.* Разрешающая способность импринт-литографии определяется главным образом минимальными размерами деталей на штампе. Этим методом можно получать структуры с размерами до 10 нм. Импринт-литография имеет ряд очевидных преимуществ. Здесь не используют пучки электронов, фотонов и ионов, поэтому нет проблем, связанных с дифракцией, рассеянием первичных и вторичных электронов, с химическими процессами в резисте. Импринтинг не только имеет разрешающую способность до 10 нм, но и позволяет наносить рисунок сразу на площади порядка нескольких квадратных сантиметров, что дает высокую производительность. Наконец, импринтинг - более простая и дешевая технология по сравнению с традиционной литографией в нанометровом диапазоне.

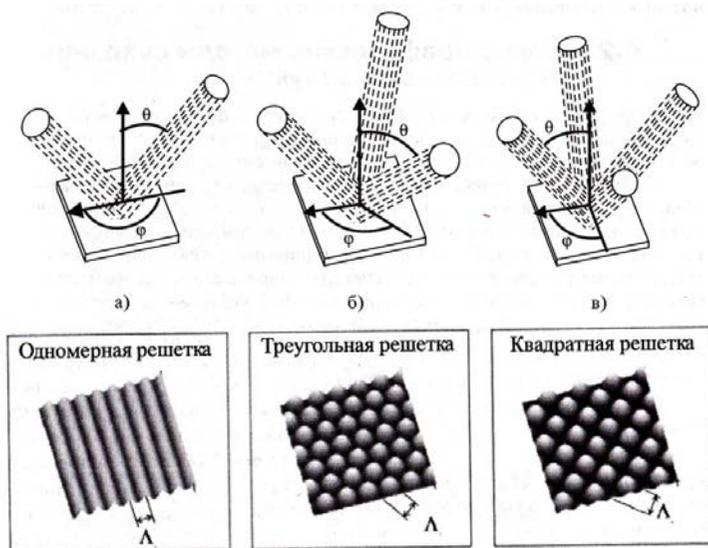


Рис. 4.13. Схема ориентирования лазерных лучей при получении одномерных решеток (а) и массивов точек с треугольной (б) и квадратной (в) симметрией, а также изображения в фоторезисте, получаемые в результате интерференции двух, трех и четырех лучей соответственно

*Недостатки* импринт-литографии - износ штампов и сложность точного совмещения структур на подложке, когда применяется несколько последовательно выполняемых этапов литографии. Например, в производстве чипов требуется совмещение с точностью до малых долей размера самого мелкого элемента.

Импринтинг может быть эффективным методом в областях с менее жесткими требованиями, например, при формировании периодических поверхностных структур, гребенчатых электродных структур, в органической оптоэлектронике, производстве сенсоров, нанобиотехнологии. Такие быстро развивающиеся области, как микро- и наноструйная техника, лаборатории-на-чипе также нуждаются в высокопроизводительной нанотехнологии с низкой стоимостью, подобной наноимпринтунгу.

Так как с помощью импринтинга можно создавать на подложках рисунки с высокой плотностью деталей нанометровых размеров, то его можно рассматривать как метод создания устройств для хранения данных. Например, детали диаметром 10 нм, расположенные на расстоянии 10 нм друг от друга, дают плотность записи 0,15 Тбит/см<sup>2</sup>.

Разрабатывается способ нанесения рисунка методом импринтинга непосредственно на поверхность кремния, без использования резиста и без травления. Метод назван «прямой импринтинг с помощью лазера». Импульс излучения ХеСl-эксимерного лазера ( $\lambda = 308$  нм) длительностью 20 нс проходит через кварцевый штамп (не поглощающий излучения) и расплавляет поверхностный слой кремния толщиной ~300 нм в течение пикосекунд. Этот слой остается расплавленным в течение сотен наносекунд. В него вдавливаются кварцевый штамп. После затвердевания кремния штамп отделяется. Разрешающая способность может быть менее 10 нм.

На рис. 4.14 приведены электронные микрофотографии штампа (а) и формованной структуры на кремнии (б). Формованная структура полностью повторяет штамп, углы резкие и прямые.

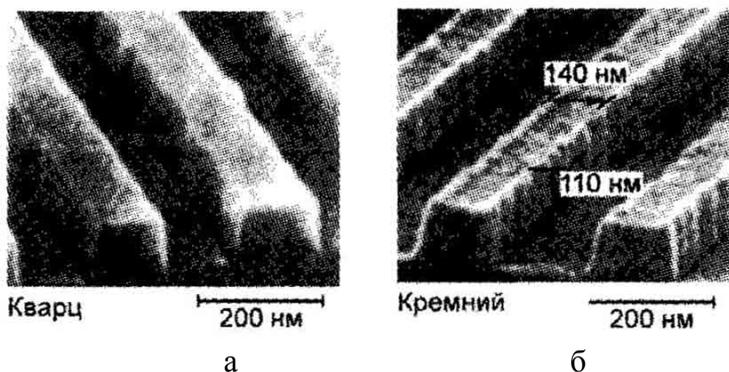


Рис. 4.14. Электронные микрофотографии: а - кварцевый штамп, б - формованная поверхность кремния

В заключение отметим, что в настоящем разделе затронуты лишь достаточно разработанные и более или менее универсальные методы нанолитографии, области возможного применения которых сравнительно широки.

Разрабатываются, кроме того, методы литографии частного применения. К ним относится, например, литография на нанопроволоках. Этим методом изготавливаются проволоки с пазами шириной от 5 до 200 нм, в которые можно помещать слои вещества соответствующей толщины и исследовать их электрические свойства (если паз пустой, то проводимость отсутствует). Методика получения проволок с нанопазами многостадийна и сложна. Ее можно использовать для решения исследовательских задач.

Разрабатываются также принципиально новые методики нанолитографии широкого применения. К ним относятся, например, метод молекулярной литографии (с использованием молекул ДНК) и метод, основанный на атомно-лучевой голографии. Подобные методы пока далеки от возможности их массового использования в ближайшей перспективе.

Какие из методов литографии станут основными в нанoeлектронике, выяснится в ходе естественной конкуренции между ними.

### ***Вопросы к разделу 4***

1. Что такое литография? В чем разница между контактной и проекционной литографией?
2. Дать определение понятию «разрешающая способность» в контексте литографии.
3. В чем суть дифракционного критерия Рэлея?
4. Какой фактор осложняет использование коротковолнового излучения эксимерного лазера на основе фтора с  $\lambda = 157$  нм?
5. Почему при уменьшении длины волны излучения, используемого при литографии, переходят на зеркальную оптику?
6. Что такое степпер-сканер?

7. Объяснить принцип действия масок с оптической коррекцией.
8. Объяснить принцип действия фазосдвигающих масок. Какова цель использования таких масок?
9. Какую цель достигают, используя иммерсионный слой? Какую функцию он выполняет?
10. В чем заключаются основные особенности нанолитографии в экстремально дальнем вакуумном ультрафиолете?
11. Почему в оптической системе ЭУФ используются «брэгговские» зеркала, а не линзы?
12. Объяснить устройство шаблона в методе ЭУФ.
13. Для чего в методе ЭУФ используется многократное отражение излучения от зеркал?
14. В чем разница между световым пучком и электронным?
15. Чем управляется перемещение электронного пучка?
16. Объяснить, почему в методе электронно-лучевой литографии отсутствуют дифракционные ограничения на разрешающую способность.
17. Особенность, достоинства и недостатки сканирующей ЭЛЛ.
18. Что и каким образом ограничивает разрешающую способность ЭЛЛ?
19. Какие проблемы возникают при использовании матрицы, сформированной из множества электронных пушек, для увеличения производительности ЭЛЛ?
20. В чём отличие проекционной электронной литографии от электронно-лучевой?
21. Описать конструкцию маски для проекционной электронной литографии.
22. Как происходит экспонирование в проекционной электронной литографии?
23. Достоинства рентгенолитографии.
24. Что определяет разрешающую способность рентгенолитографии?
25. Что является источником излучения в методе рентгенолитографии?
26. Используются ли в рентгенолитографии шаблоны?
27. Достоинства ионолитографии.

28. Существует ли дифракционное ограничение в методах ионолитографии?
29. Принцип импринт-литографии.
30. По какой технологии можно изготовить штампы для импринт-литографии?
31. Существует ли дифракционное ограничение в методах импринт-литографии?
32. Какова разрешающая способность метода импринт-литографии?
33. В чем суть интерференционной литографии. Какие структуры целесообразно получать с помощью этого метода?
34. Недостатки импринт-литографии.

## 5. ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ НАНОЛИТОГРАФИИ

Среди наиболее доступных методов создания наноструктур можно выделить зондовые методы нанолитографии. С момента создания сканирующего туннельного, а затем и атомно-силового микроскопов (АСМ) сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ) из аналитических приборов превратились в инструменты локального модифицирования и структурирования материалов на нанометровом уровне. Методы локального зондового воздействия можно классифицировать в зависимости от вида физического и химического воздействия, определяемого средой, которая разделяет зонд и подложку.

Сканирующие зондовые микроскопы - это системы, способные контролировать перемещение атомарно-острого зонда в непосредственной близости от поверхности с субнанометровой точностью. Зондовые микроскопы обычно используют в атмосферных условиях или в вакууме. В атмосферных условиях вода, адсорбированная на поверхности, формирует мениск между зондом и поверхностью, который играет важную роль в зондовых методах нанолитографии, рассмотренных ниже. В большинстве методов локального зондового модифицирования поверхности требуется создание напряженности поля между зондом и подложкой, достаточной для активации физико-химических процессов.

СЗМ можно использовать как источник электронов для экспонирования электронорезистов. При этом применяют различные режимы эмиссии электронов: режим постоянного туннельного тока, бесконтактный режим атомного силового микроскопа с использованием электропроводящего зонда и т.д. При использовании в качестве резиста ПММА удастся формировать изображения с суб-100 нм разрешением. Толщина пленки резиста, требуемая для проведения экспонирования, обычно составляет 35—100 нм. Экспонирование проводят в режиме сканирования зондом, на который подают отрицательное смещение в несколько десятков вольт. Проявление экспо-

нированной области осуществляют в стандартных растворах, при этом достигается разрешение порядка 50 нм.

К новым методам зондовой нанолитографии можно отнести так называемый метод «погруженного пера». Этот метод основан на переносе молекул с зонда на подложку посредством диффузии частиц через мениск воды, соединяющий зонд и подложку. На рис. 5.1 представлена упрощенная схема проведения процесса.



Рис. 5.1. Схема проведения зондовой нанолитографии с помощью «погруженного пера»

Молекулы с требуемыми химическими свойствами наносятся на острие зонда посредством окунания в соответствующий разбавленный раствор реагента с последующим испарением растворителя (испарение часто осуществляют в потоке дифторэтана). Данный метод позволяет формировать линии шириной до 12 нм на расстоянии 5 нм одна от другой. Среди материалов, которые наносили по описанной методике, следует выделить проводящие полимеры, золото, дендримеры, ДНК, органические красители, антитела и алканотиолы. Алканотиолы были использованы в виде монослоя в качестве маски для травления золота и последующего наноструктурирования поверхности кремния.

Существуют и другие методы формирования нанометровых рисунков с помощью зонда АСМ. Например, возможно

механическое модифицирование поверхности, которое проводят в режиме постоянного и импульсного (ударного) давления на поверхность. Второй способ является предпочтительным, так как меньше подвержен влиянию шероховатости подложки. Принципиальная схема механической зондовой литографии представлена на рис. 5.2.

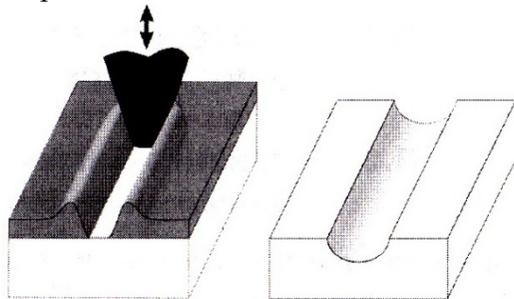


Рис. 5.2. Принципиальная схема проведения механической зондовой литографии

Для осуществления локального воздействия в маскирующем покрытии, например в пленке фоторезиста толщиной 5-6 нм, формируют окно. Для получения таких тонких маскирующих пленок стандартный раствор фоторезиста разбавляют в 10-50 раз и проводят центрифугирование со скоростью 4000-6000 об/мин в течение нескольких десятков секунд. Применяя такой подход, можно, например, сформировать канавки шириной 90 нм в эпитаксиальном слое GaAs, лежащем на стоп-слое из  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x$ . Для этого используют селективный травитель на основе лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5:10:50$ ). Механически модифицированные структуры могут быть использованы в качестве маски для взрывной литографии или для последующего локального электрохимического осаждения.

Значительные успехи достигнуты в настоящее время при использовании комбинирования механического и термического воздействий (термомеханическая литография). Данный метод обеспечивает формирования суб-100 нм углублений в

пленках поликарбоната за счет термомеханического стимулирования фазового перехода полимер-стекло. Термомеханическая литография является базовой идеей терабитных запоминающих устройств, пропагандируемых компанией IBM. Их концептуальный подход строится на создании многозондового картриджа. Внешний вид структуры такого прибора представлен на рис. 5.3.

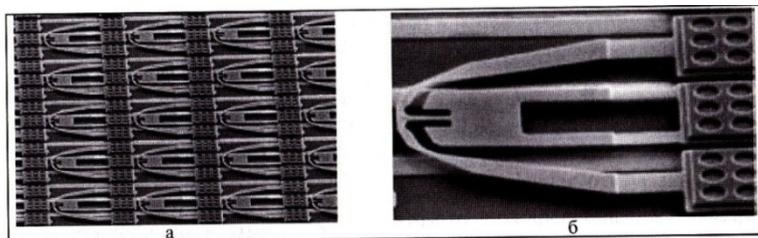


Рис. 5.3. Вид многозондового картриджа (а) и отдельный его элемент (б) для термомеханической литографии, созданного компанией IBM

Большое количество микроэлектромеханических элементов позволяет значительно повысить скорость записи и считывания информации. Разработаны многочисленные способы переноса атомов между зондом и подложкой под действием электрического поля. Были получены наноразмерные кластеры Au, Ag, Pt размерами 10-20 нм. Аналогичный подход был применен для перемещения атомов с одного участка поверхности в другой. Манипулирование наночастицами, молекулами и отдельными атомами вдоль поверхности подложки простым механическим смещением.

Металлы можно локально осаждать в зазоре между зондом и подложкой в атмосфере металлоорганических соединений, молекулы которых способны диссоциировать под действием электрического тока. Локальное электрохимическое растворение и осаждение можно осуществлять в электрохимических зондовых микроскопах с суб-100 нм разрешением.

### ***Вопросы к разделу 5***

1. В чём принципиальная разница методов АСМ и СЗМ?
2. Каким образом осуществляется экспонирование резистов в методе СЗМ?
3. Какой механизм обеспечивает перенос молекул с зонда на подложку в методе «погруженного пера»?
4. Каковы недостатки зондовых методов нанолитографии?

## 6. МЕТОД ЛОКАЛЬНОГО ЗОНДОВОГО ОКИСЛЕНИЯ

### 6.1. Физико-химические основы метода локального зондового окисления

Наиболее широкое применение в зондовой литографии получил метод локального зондового окисления. В связи с тем, что данный метод интенсивно используется в настоящее время как для локальной модификации свойств различных твердых материалов, так и для изготовления активных элементов нанoeлектроники, он заслуживает более детального изложения.

Суть метода связана с протеканием электрохимической реакции под проводящим зондом на способной окисляться поверхности при приложении к ней положительного смещения относительно зонда (рис. 6.1).

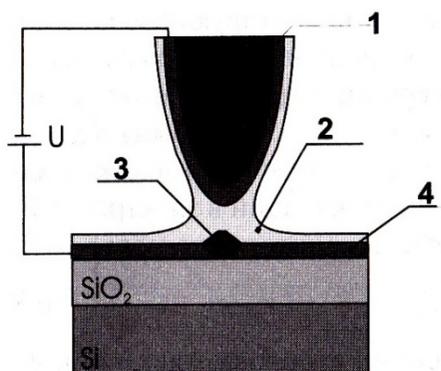


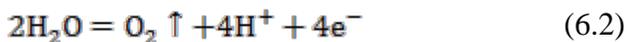
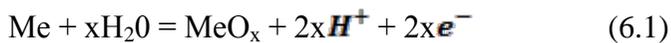
Рис. 6.1. Принципиальная схема электрохимической ячейки:  
1 – проводящее покрытие; 2 – слои адсорбата; 3 – анодный оксид;  
4 – окисляемая пленка металла

В настоящее время зондовое окисление является хорошо изученным процессом. Обычно его проводят в атмосферных условиях без погружения в жидкость. Во влажной атмосфере на поверхности зонда и подложки имеется несколько монослоев адсорбированной влаги, которые образуют соединяющий мениск. Такого рода двухэлектродную электрохимическую

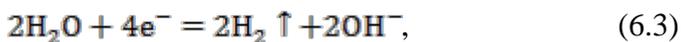
систему принято называть наноячейкой. Под действием электрического поля, создаваемого между зондом и проводящей поверхностью, на подложке образуются нанометровые окисленные участки. В качестве окислителя наиболее часто выступает атмосферная влага, адсорбированная на поверхности. Размеры образующихся оксидных областей зависят как от электрических режимов модификации, так и от внешних атмосферных условий. Вода, расходуемая на окисление, поступает в зазор между зондом и поверхностью из воздуха. При постоянной разности потенциалов  $\Delta U$ , прикладываемой между зондом и подложкой, основное падение напряжения происходит в растущем оксиде. Локальное распределение скорости образования оксида определяется разностью потенциалов в каждой точке, что приводит к зависимости толщины оксида от расстояния между зондом и данной точкой на поверхности.

Процесс анодного окисления элементарного металла можно описать рядом уравнений.

На металлическом аноде возможно протекание следующих двух реакций:



Одновременно на катоде возможно выделение водорода

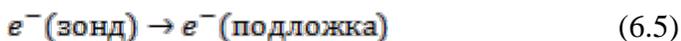


а в зазоре между зондом и подложкой устанавливается равновесие



В условиях обычной электролитической ячейки, т.е. при полубесконечном объеме электролита, протекание реакций (1) и (2) приводит к локальному изменению рН вблизи анода. Од-

нако в условиях зондового окисления катод и анод расположены настолько близко, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образующиеся в результате реакций (1) – (3), рекомбинируют мгновенно по реакции (4). Поэтому в зондовом окислении можно пренебречь изменением рН в приэлектродном пространстве. Однако зондовое окисление имеет ту особенность, что на начальных стадиях окисления существенную роль могут играть процессы туннельного переноса электронов с зонда в подложку через естественный оксид. Этот процесс можно условно описать следующей условной схемой:



Следует отметить, что схема (5) может стать превалярующей на всем протяжении процесса зондового воздействия, если зонд и подложка разделены вакуумом (или в отсутствии адсорбированной воды на поверхности). Тогда в пленке могут происходить локальные разогревы, сопровождающиеся фазовыми или структурными превращениями, а в случае органических адсорбатов – полимеризацией. Суммарный ток, протекающий в электрохимической ячейке, определяется суммой токов составляющих процессов:

$$I = J_{ox} + J_{O_2} + J_T + J_C, \quad (6.6)$$

где  $J_i$  соответственно токи окисления, выделения кислорода, электронного туннелирования и зарядки емкостей.

Прикладываемая к наноячейке разность потенциалов  $\Delta U$  распределяется между отдельными элементами цепи следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta U = & \Delta\varphi_S + \Delta\varphi_{\frac{S}{ox}} + \Delta\varphi_{ox} + \\ & + \Delta\varphi_{\frac{ox}{H_2O}} + \Delta\varphi_{H_2O} + \Delta\varphi_{H_2O/np} + \Delta\varphi_{np} \end{aligned} \quad (6.7)$$

где  $\Delta\varphi_i$ , соответственно изменения потенциалов в объеме подложки, на границе раздела подложка/оксид, в объеме оксида, на границе оксид/вода, в объеме воды, на границе вода/зонд, в объеме зонда. По мере увеличения толщины оксида происходит перераспределение потенциалов за счет увеличения  $\Delta\varphi$  согласно зависимости

$$\Delta\varphi_{ox}(t) = \Delta U - \sum \Delta\varphi_i(t). \quad (6.8)$$

Рост оксида происходит по трем направлениям, что приводит к необходимости учета того, что  $\Delta\varphi_{ox} = f(x, t)$ .

На процесс зондового окисления существенное влияние оказывает адсорбционно-десорбционный баланс на поверхности подложки и зонда. Реакции (1) – (4) непосредственно указывают на значительное потребление молекул воды в ходе электрохимического процесса. В то же самое время в начальный момент на поверхности имеется всего несколько монослоев  $H_2O$ , что, очевидно, является недостаточным для наблюдаемого формирования нескольких десятков монослоев оксида даже при экстремально низкой влажности. В действительности доставка воды в зазор между зондом и подложкой осуществляется под действием электрического поля напряженностью  $E$ , которая достигает величин порядка ГВ/м и оказывает ориентирующее действие на полярные молекулы воды вдоль вектора напряженности электрического поля  $\vec{E}$ . Это приводит к локальному снижению давления насыщенных паров воды  $p_s$  согласно уравнению

$$\mu_{H_2O}(l) - N_A E m \cos \alpha = \mu_{H_2O}^0(g) + RT \ln p_x, \quad (6.9)$$

где  $\mu_{H_2O}(l)$  и  $\mu_{H_2O}^0(g)$  – химические потенциалы жидкой и газообразной воды в отсутствие электрического поля;  $m$  – дипольный момент молекул воды;  $\alpha$  – угол между нормалью к

поверхности и линией, соединяющей данную точку поверхности с острием зонда. Уравнение (9) предсказывает возможность пересыщения паровой фазы, при достижении некоторой пороговой напряженности электрического поля. Это поле и обеспечивает доставку воды, потребленной в ходе окисления. На рис. 6.2 представлена зависимость давления насыщенных паров воды от напряженности электрического поля.

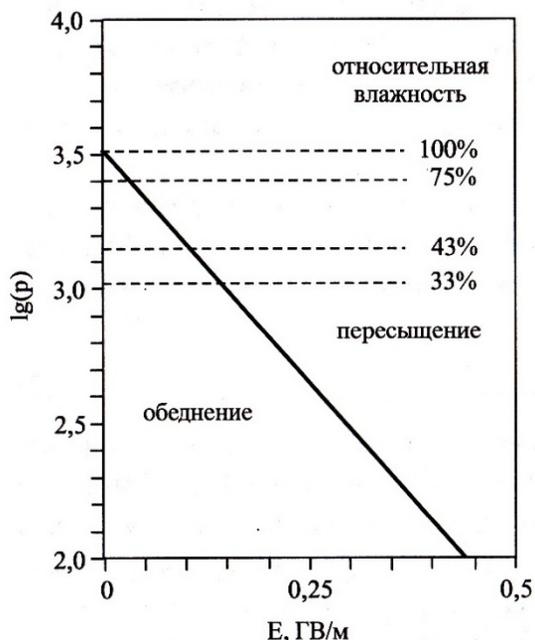


Рис. 6.2. Зависимость давления насыщенных паров воды от напряженности электрического поля

Для заданной относительной влажности может наблюдаться пересыщение паровой фазы по отношению к жидкой фазе при превышении некоторой величины напряженности поля и как следствие конденсация маги. Например, при относительной влажности 33%, конденсация будет происходить при  $E > 150$  МВ/м. Относительная влажность оказывает существенное влияние не только на величину пороговой напряженности

поля, но и на латеральные размеры формируемых оксидных областей. Это объясняется зависимостью формы мениска воды, соединяющего зонд и подложку, как от толщины слоя адсорбированной воды, так и от расстояния между зондом и подложкой. Природа этой зависимости наглядно иллюстрируется геометрической моделью, представленной на рис. 6.3.

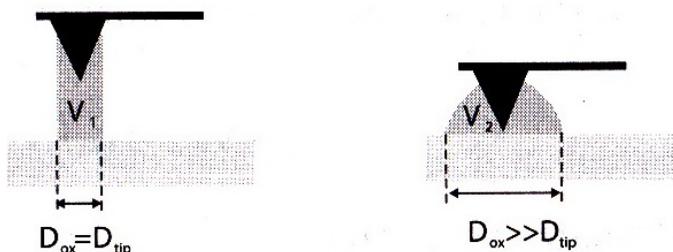


Рис. 6.3. Схематическое изображение положений иглы зонда относительно поверхности

Видно, что одним из путей уменьшения ширины линий, формируемых при окислении, является увеличение расстояния между зондом и подложкой. Максимально допустимый подъем зонда над поверхностью следует определять по величине силового гистерезиса, устанавливаемого экспериментально для выбранных материалов и внешних условий.

Согласно представлениям о кинетике анодного окисления, толщина образующегося оксида зависит от приложенного потенциала и длительности процесса. На практике в СЗМ удастся измерить не толщину оксида, а изменение высоты выступа относительно уровня неокисленной поверхности. Поэтому необходимо различать толщину оксида  $h_{ox}$ , который формируется, и изменение высоты  $\Delta h_{ox}$ , которое измеряется. Толщину образующегося при анодной поляризации оксида можно рассчитать на основании закона Фарадея следующим образом:

$$h_{ox}(t) = \frac{\eta Q A_{ox}}{S \rho_{ox} z F} = \frac{\eta X}{S} \int_0^t J(t) dt, \quad (6.10)$$

где  $A_{ox}$  – молярная масса образующегося вещества;  $\rho_{ox}$  – его удельная плотность;  $S$  – площадь окисленной поверхности;  $F$  – постоянная Фарадея;  $Q$  – суммарный заряд, затраченный на окисление;  $J(t)$  – мгновенное значение силы тока, протекающего в цепи;  $\eta$  – выход по току;  $z$  – число электронов необходимых для протекания реакции окисления.

Так как стимулированное зондовое окисление проводят обычно в режиме постоянного напряжения, то для определения толщины необходимо знать закон изменения тока в процессе роста оксида. Для решения этой задачи удобно привести уравнение (7) в виде

$$\Delta U = \Delta \varphi_0 + \Delta \varphi_{ox}, \quad (6.11)$$

где  $\Delta \varphi_0$  включает в себя все скачки потенциала в электрохимической цепи, за исключением изменения потенциала в самом оксиде. Эта величина в первом приближении характеризует омическое падение напряжения в электрической цепи без учета сопротивления оксида. Она также может включать в себя падение напряжения в естественном оксиде, присутствующем на реальной поверхности. Падение напряжения в растущем оксиде связано с толщиной оксида и напряженностью электрического поля простым соотношением

$$\Delta \varphi_{ox}(t) = E h_{ox}(t) \quad (6.12)$$

Если пренебречь изменением напряженности электрического поля в оксиде при изменении плотности протекающего тока и не учитывать изменения сопротивления подложки в ходе образования оксида, то изменение параметров анодирования во времени можно записать в виде

$$\Delta U = \Delta \varphi_0 + \Delta \varphi_{ox}(t) = \Delta \varphi_0 + J(t)R_c + \frac{EX}{S} \int_0^t J(t) dt \quad (6.13)$$

Решение уравнения (13) при условии, что в момент времени  $t = 0$  напряжение падает только на сопротивлении электрохимической цепи, имеет вид

$$J(t) = \frac{\Delta U - \Delta \varphi_0}{R_c} \exp\left(-\frac{EX}{R_c S} t\right) \quad (6.14)$$

Подстановка (14) в (11) дает следующее уравнение для зависимости толщины оксида от времени потенциостатического анодирования:

$$h_{\text{окс}}(t) = \frac{\Delta U - \Delta \varphi_0}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{EX}{R_c S} t\right)\right), \quad (6.15)$$

а для измеряемого изменения толщины пленки:

$$\Delta h_{\text{окс}}(t) = \frac{k-1}{k} \frac{\Delta U - \Delta \varphi_0}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{EX}{R_c S} t\right)\right), \quad (6.16)$$

где  $k$  – коэффициент, определяющий изменение положения внешней поверхности растущей пленки относительно исходной поверхности металла, определяемый соотношением

$$h_{\text{окс}} = \frac{\rho_{\text{Me}} A_{\text{окс}}}{\rho_{\text{окс}} A_{\text{Me}}} h_{\text{Me}} = kh_{\text{Me}}, \quad (6.17)$$

где  $\rho_{\text{Me}}$ ,  $A_{\text{Me}}$  – удельная плотность и молярная масса металла соответственно.

Такой подход к описанию кинетики роста анодного оксида дает хорошее соответствие между теоретическими оценками и экспериментальными результатами в случае массивных образцов. Очевидно, что в случае тонких пленок металла допущение о постоянстве сопротивления цепи справедливо только при достаточно коротких воздействиях тока, когда изменением сопротивления пленки металла можно пренебречь. В общем случае эта задача может быть решена численными методами.

## 6.2. Особенности создания электропроводящих зондов

Практически процесс зондового окисления осуществляется на основе режима АСМ с использованием электропроводящего зонда (кантилевера). Часто данный режим именуют как сканирующую электропроводящую микроскопию (СЭПМ). При этом кантилевер является одним из ключевых элементов метода, от характеристик которого в значительной степени зависят результаты измерений.

В настоящее время как у нас в стране, так и за рубежом ведутся интенсивные работы по созданию конструктивно-технологических вариантов проводящих кантилеверов, способных удовлетворить все возрастающие требования исследователей. Основой для создания проводящих кантилеверов являются кремниевые или нитридные кантилеверы. В качестве покрытий кантилеверов для электропроводящей микроскопии используют в основном благородные металлы и их соединения (Pt, Au и др.), обладающие химической инертностью и, следовательно, обеспечивающие создание покрытий с неокисляемой поверхностью. Однако зонды с указанными покрытиями характеризуются невысокой износостойкостью и низкой электромиграционной стойкостью. В тех случаях, когда исследуемая поверхность покрыта естественной пленкой диэлектрика (например, кремниевая подложка), то используют зонды на основе сверхтвердых материалов, которые могут выдержать высокое давление, необходимое для проникновения через естественную пленку окисла. В этом случае зонды изготавливают из легированного алмаза или используют кремниевые кантилеверы с осажденным на них алмазным покрытием. Но легированные алмазные зонды имеют повышенное по сравнению с металлическими зондами электрическое сопротивление. Кроме того, зонды и кантилеверы на основе алмаза имеют значительный радиус кривизны игл, так как наносимая алмазная пленка имеет толщину около 100 нм, что ограничивает возможности исследования объектов меньших размеров. Наряду с покры-

тиями на основе благородных металлов и алмаза исследователи применяют тонкие пленки тугоплавких металлов, таких как молибден и вольфрам. Данные покрытия отвечают требованиям хорошей проводимости, повышенной твердости, электромиграционной стойкости. Но при работе в химически агрессивных средах, например при изучении нанoeлектрохимических реакций в кислотах и щелочах, требуется химически стойкое проводящее покрытие. Химически стойкое покрытие должно быть и потому, что при работе в контактном режиме АСМ и измерении тока, протекающего через контакт игла — поверхность, возможно осуществление химической реакции материала покрытия с кислородом воздуха или адсорбционными слоями из-за высоких плотностей тока и напряженности электрического поля. Указанные материалы не отличаются химической инертностью, кроме того пленки этих материалов содержат на своей поверхности слой естественного окисла.

Комплексный анализ требований, предъявляемых к проводящим кантилеверам, дал возможность сформулировать условия создания эффективных проводящих кантилеверов.

На рис. 6.4 показано поперечное сечение кремниевого кантилевера с металлическим проводящим покрытием.

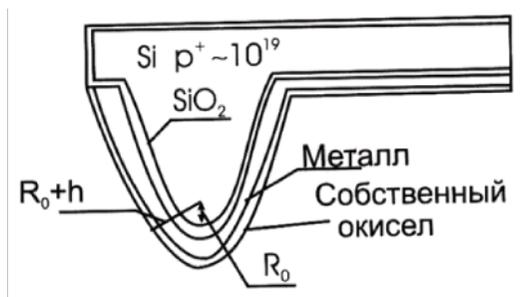


Рис 6.4. Схематическое изображение иглы кантилевера с металлическим проводящим покрытием

Первоначальный радиус кантилевера составляет  $R_0$  и находится в пределах 10 нм. После нанесения тонкой пленки ме-

талла происходит увеличение радиуса кривизны на толщину покрытия  $h$ . По сути, наилучшие результаты с точки зрения обеспечения максимальной разрешающей способности методов СЗМ с проводящими кантилеверами могут быть получены при использовании сверхтонких проводящих пленок. Однако в этом случае необходимо решать проблему сплошности пленок. Кроме того, сверхтонкие проводящие пленки обладают значительным сопротивлением. Кремниевые игла и балка кантилевера, как правило, являются высоколегированными, т.е. в принципе проводящими. Следовательно, можно было бы на поверхности кантилевера осаждать пленку химически инертного металла с минимально возможной толщиной. В этом случае проводимость кантилевера будет определяться в основном высоколегированной кремниевой его частью, а сверхтонкое покрытие будет обеспечивать лишь защитные свойства, т.е. предотвращать образование естественного окисла на поверхности кремния. Однако такой подход может быть осуществим только при обеспечении тесного контакта проводящего покрытия с кремнием, т.е. при отсутствии на границе раздела: пленка-кремний естественной пленки окисла кремния.

Поскольку для повышения чувствительности используют кантилеверы с малой жесткостью (применяют тонкие балки), важным является требование минимизации встроенных механических напряжений при формировании на балке проводящего покрытия, так как в противном случае балка бы кантилевера сильно деформировалась.

Исходя из детального анализа исследовательских задач, связанных с применением проводящих кантилеверов в различных методах СЗМ, авторами были сформулированы следующие основные требования к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов:

- высокая проводимость покрытия кантилеверов;
- повышенная твердость, износостойкость покрытия;
- высокая электромиграционная стойкость;
- сплошность покрытия при его толщине от единиц нм;

- отсутствие естественного окисла на поверхности проводящего покрытия и на границе раздела: покрытие – кремний;
- высокая адгезионная способность материала покрытия к Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- химическая инертность покрытия;
- малый уровень встроенных механических напряжений в двухслойной структуре: тонкопленочное покрытие – кремниевая балка;
- малый радиус кривизны острия иглы кантилевера.

Как известно, повышенной твердостью обладают карбиды, нитриды, оксиды и силициды тугоплавких металлов. Известно также, что электромиграционная стойкость металлов пропорциональна их температурам плавления, следовательно, тугоплавкие материалы потенциально обладают повышенной электромиграционной стойкостью. Указанные материалы являются высокопроводящими, обладают значительной твердостью, высокими температурами плавления. Однако не все они характеризуются высокой химической стойкостью. С учетом имеющихся в литературе сведений о способах получения данных материалов и принимая во внимание простоту технологии создания материалов, в качестве потенциальных материалов для создания на их основе проводящих покрытий кантилеверов, были выбраны W<sub>2</sub>C и TiO<sub>2-x</sub> как одни из материалов в наибольшей степени удовлетворяющие сформулированным выше требованиям. Технологии получения сверхтонких пленок на основе W<sub>2</sub>C и TiO<sub>2-x</sub>. В качестве метода для синтеза данных материалов был использован один из наиболее простых и воспроизводимых способов: проведение химического взаимодействия предварительно сформированной на поверхности кремниевых кантилеверов сверхтонкой пленки металла с углеродом или кислородом при термообработке металла в соответствующих условиях.

Как было отмечено выше, одним из важных требований при создании универсальных проводящих кантилеверов явля-

ется необходимость обеспечения сплошности ультратонкого проводящего покрытия (от 2 нм). В технологии микроэлектроники для нанесения тонких пленок металлов существует ряд методов, которые хорошо зарекомендовали себя в производстве. К таким методам относятся, в частности, метод магнетронного распыления и метод термического испарения и конденсации в вакууме. Однако большинство вакуумных методов нанесения пленок металлов не удовлетворяют требованию получения сплошных сверхтонких пленок, начиная с единиц нанометров.

Как правило, сверхтонкие пленки толщиной 10 нм и менее, полученные традиционными способами, являются дисперсными, т.е. несплошными. Одним из перспективных методов формирования сверхтонких пленок является метод импульсной конденсации электроэрозионной плазмы.

Указанный метод характеризуется рядом достоинств в сравнении с традиционными. К ним относятся:

- сплошность сверхтонких пленок, начиная от 2 нм и выше;
- высокая чистота материала пленок;
- хорошая адгезия пленок при конденсации на неподогреваемые подложки вследствие эффективного удаления сорбированных молекул при конденсации первых слоев молекул из потока частиц с энергией до 30 эВ;
- высокая воспроизводимость толщины пленок осаждения.

Данный метод чаще всего используется при осаждении сверхтонких пленок вольфрама и титана. Контроль толщины осаждаемых пленок осуществляли в соответствии с методикой, изложенной в и основанной на измерении посредством АСМ высоты тестовых полосок, сформированных из пленок металла прямой или обратной литографией. Характерный пример измерения толщины сверхтонкой пленки проиллюстрирован рисунком 6.5

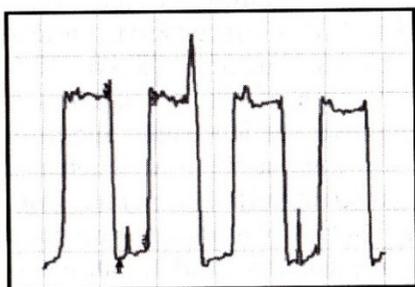
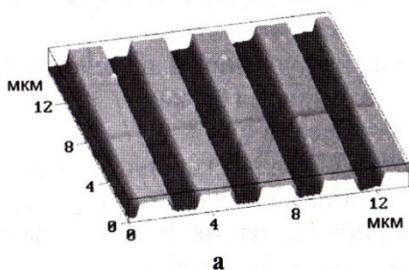


Рис. 6.5. АСМ изображение тестовых полосок W (а), и профиль их сечения (б). Толщина пленки вольфрама составляла 30 нм

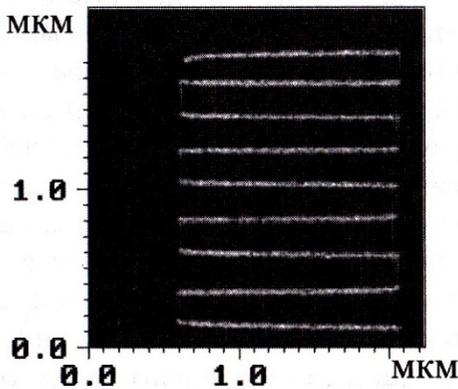
титана в парах воды в диапазоне 550–650°C в соответствии с методикой.

Результаты тестирования кантилеверов с покрытиями на основе  $W_2C$  и  $TiO_{2-x}$ , показали, что данные микромеханические зонды в наибольшей степени удовлетворяют сформулированным выше требованиям, предъявляемым к конструктивным и физическим параметрам проводящих кантилеверов, и могут быть эффективно использованы в сканирующей зондовой микроскопии, в частности, при проведении процесса локального зондового окисления полупроводниковых материалов и сверхтонких металлических пленок.

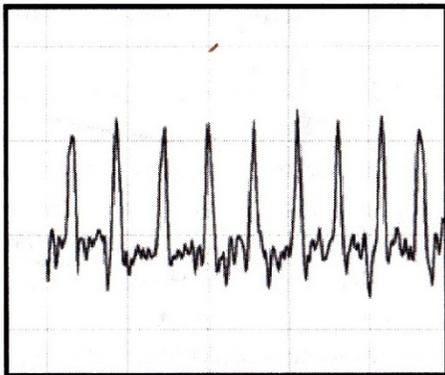
Формирование сверхтонких пленок на основе  $W_2C$  осуществляли двумя способами. Первый представлял собой карбидизацию пленки вольфрама при термообработке в вакууме в присутствии углерода в диапазоне 600–900°C. Вторая методика формирования сверхтонких пленок карбида вольфрама заключалась в последовательном осаждении слоев вольфрама и углерода в одном технологическом цикле напыления и последующей термообработке в вакууме. Синтез пленок  $TiO_{2-x}$ , осуществляли отжигом пленок

### **6.3. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металлических пленок**

Для изучения условий и режимов формирования оксида на поверхности GaAs были выбраны подложки собственного типа проводимости с ориентацией 111. Характерной особенностью собственного GaAs являются его полуизолирующие свойства, поэтому для генерации носителей заряда на поверхности использовали полупроводниковый лазер с длиной волны 630 нм. Известно, что на поверхности GaAs всегда присутствует естественный окисел. С целью минимизации его толщины была произведена химическая очистка поверхности пластин в 10%-м водном растворе аммиака в течение 1 мин. Зондовое окисление проводили на воздухе с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P- 47. В качестве зондов для осуществления локального зондового окисления использовали кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе  $W_2C$  и  $TiO_{2-x}$ . Образец GaAs устанавливали на пьезокерамический сканер микроскопа и осуществляли прижим заземляющим контактом. Затем подносили образец к кантилеверу и осуществляли сканирование выбранного участка поверхности в полуконтактном режиме АСМ. Амплитуда колебаний балки кантилевера лежала в пределах 10–20 нм. Перемещение зонда осуществляли по заданной программой траектории с одновременной подачей импульсов отрицательного напряжения на иглу зонда. Напряжение варьировали в диапазоне от 1 до 10 В, а длительность импульсов – от 1 до 32 мс. После электрического воздействия обработанную область повторно сканировали в полуконтактном режиме АСМ с целью определения изменения рельефа поверхности. На рисунке 6.6 показано АСМ-изображение участка поверхности подложки GaAs после осуществления на нем процесса локального зондового окисления.



а



б

Рис. 6.6. АСМ изображение поверхности GaAs подложки после ее локального зондового окисления.  $U = -8 \text{ В}$ ,  $t = 16 \text{ мс}$  (а); профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок (б)

Результаты исследования влияния величины прикладываемого к зонду импульсного напряжения и длительности импульса на толщину выращиваемого окисла и на ширину окисных локальных полосок. На рисунке 6.7а показана зависимость высоты ступеньки между окисной полоской и исходной поверхностью полупроводника от величины прикладываемого напряжения при постоянном времени окисления в каждой точке. Как следует из полученных результатов, процесс образования окисла начинается при подаче напряжения, равного 6 В и выше, что свидетельствует о том, что первоначально на поверхности GaAs существует слой диэлек-

трика. На рисунке 6.7 б показана зависимость ширины оксидной линии от величины прикладываемого напряжения при постоянном времени окисления в одной точке.

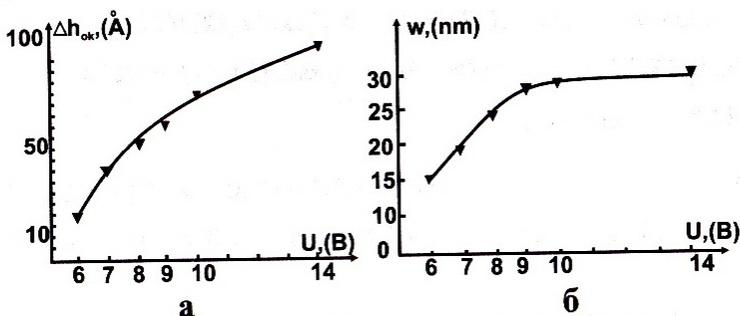


Рис. 6.7. Зависимость высоты (а) и ширины (б) полоски анодного оксида GaAs от величины приложенного к зонду импульсного напряжения длительностью 10 мс

Из полученных данных следует, что первоначально ширина полоски окисла с ростом напряжения возрастает по линейному закону, а при достижении определенного напряжения, равного в данном конкретном случае 9В, рост окисла в ширину существенно замедляется. Полученная зависимость может быть объяснена в рамках представления о характере распределения электрического поля в латеральном направлении под иглой кантилевера. На определенном удалении от иглы напряженность электрического поля существенно снижается, что и приводит к снижению скорости протекания процесса выращивания окисла в указанных местах. Иными словами, при выбранной длительности импульса существует фиксированная величина прикладываемого к зонду напряжения, превышение которой не приводит к существенному расширению окисного слоя. На рисунках 6.8 а и б приведены зависимости высоты и ширины полосок оксида от длительности зондового окисления при фиксированной величине импульсного напряжения. Как следует из представленных данных, кинетика процесса зондового окисления включает две составляющие. В первые несколько миллисекунд скорость роста окисла значительная и относительно постоянная, в дальнейшем прирост окисла про-

текает также с относительно постоянной скоростью, но по величине существенно меньшей. Ширина же полосок оксида с повышением длительности импульсов используемого напряжения монотонно возрастает.

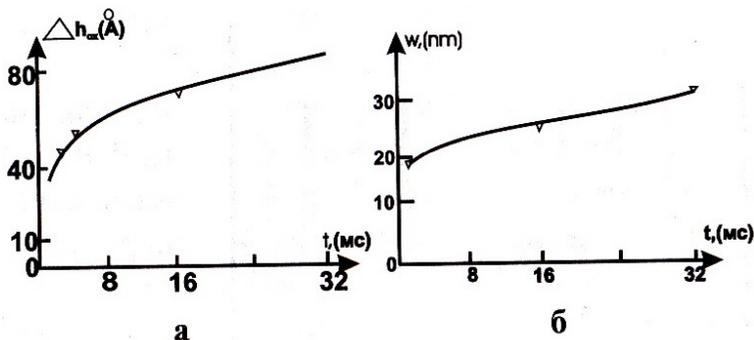
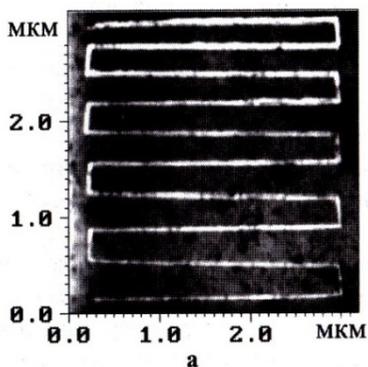


Рис. 6.8. Зависимость высоты (а) и ширины (б) полоски анодного оксида GaAs от длительности импульса напряжения, равного 8 В

Локальное зондовое окисление эффективно используется и для формирования наноструктур на поверхности металлических пленок. Например, в качестве основы для последующего окисления можно использовать пленки титана различной толщины, нанесенные на поверхность термически окисленных кремниевых подложек. Как и в случае с арсенидом галлия, для осуществления локального зондового окисления используют кремниевые кантилеверы с проводящими покрытиями на основе  $W_2C$  и  $TiO_{2-x}$  напряжение, прикладываемое к зонду, варьируется в диапазоне от 0 до 10 В, а длительность импульсов – от 1 до 16 мс. На рис. 6.9 приведена типичная топография поверхности пленки титана после осуществления процесса локального зондового окисления по заданному рисунку. На рис. 6.10 представлены зависимости высоты оксидных бугорков (высоты ступеньки между окисной полоской и исходной поверхностью пленки титана), в пленках титана различной толщины от длительности процесса зондового окисления при постоянной разности потенциалов  $-10$  В.



б

Рис. 6.9. АСМ – изображение поверхности пленки титана после ее локального зондового окисления.  $U = -10$  В,  $t = 6$  мс(а); профиль сечения поверхности поперек оксидных полосок (б)

нию разрешающей способности. В этом случае окисление может происходить на достаточно большом удалении от острия зонда, что неизбежно приведет к увеличению ширины линии.

Эксперименты показали, что на более тонкой пленке металла оксид формируется значительно медленнее.

На рис. 6.11 приведена зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от величины приложенного к зонду импульсного напряжения.

Из полученных результатов был сделан вывод, что скорость окисления можно повышать за счет увеличения прикладываемого напряжения и снижения последовательного сопротивления электрической цепи. Последнее можно осуществить увеличением толщины пленки и снижением удельного сопротивления адсорбированного раствора окислителя. Очевидно, что повышение проводимости электролита неизбежно приведет к снижению

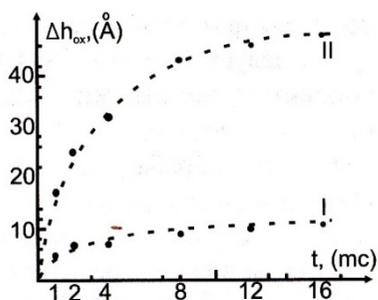


Рис. 6.10. Зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от длительности импульса напряжения, равного – 10 В при толщине титановой пленки 2 нм – I; 10 нм – II

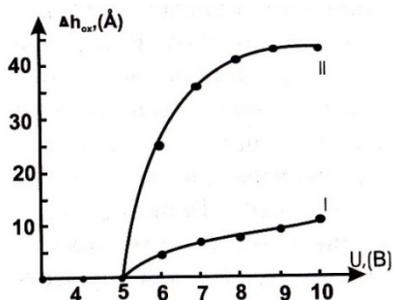


Рис. 6.11. Зависимость высоты образующегося оксидного бугорка от величины приложенного к зонду импульсного напряжения длительностью 16 мс при толщине титановой пленки 2 нм – I; 10 нм – II

Возможность увеличения толщины пленки металла также ограничена. С одной стороны, ограничение связано с максимально достижимым для конкретного сканирующего зондового микроскопа напряжением, подаваемым на зонд. С другой стороны, при любой толщине пленки процесс сквозного окисления значительно замедляется по мере потребления металла в ходе образования оксида. Поэтому оптимальные толщины пленок и режимы процесса зондового окисления должны выбираться в зависимости от конкретной решаемой задачи.

Можно сформулировать общие правила по влиянию параметров импульсов напряжения на ширину формируемых оксидных полосок. На рис. 6.12 приведены зависимости ширины окисных полосок от длительности импульсов напряжения при 10 В (а), от величины импульсов напряжения длительностью 12 мс (б).

При исследовании влияния на разрешающую способность метода свойств материала покрытия зонда (проводимость, гидрофобность – гидрофильность) и радиуса кривизны острия иглы зонда было установлено, что заметной корреляции раз-

решающей способности метода с перечисленными факторами не наблюдается.

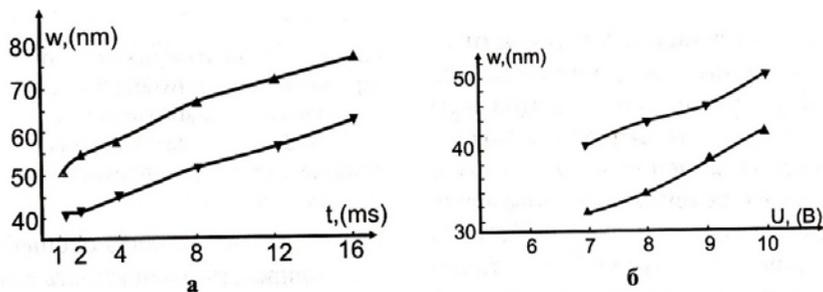


Рис. 6.12. Зависимости ширины окисных полосок от длительности импульсов напряжения при 10 В (а), от величины импульсов напряжения длительностью 3 мс (б)

Следует отметить важный параметр, корректирующий режимы процесса локального зондового окисления, а именно, шероховатость обрабатываемой поверхности. Очевидно, что получение морфологического контраста на более гладкой поверхности требует меньшего времени окисления. Поэтому для повышения производительности процесса необходимо выбирать подложки с минимальной шероховатостью.

Таким образом, повышению разрешающей способности процесса локального зондового окисления тонких металлических пленок способствует снижение общего сопротивления системы, оптимизация параметров импульса подаваемого напряжения и задание требуемой относительной влажности внешней среды. С использованием оптимальных режимов локального зондового окисления сверхтонких пленок титана авторам удалось получить локальные оксидные области оксида титана сверхмалых размеров На рис. 6.13 приведено АСМ изображение поверхности сверхтонкой пленки пленки титана после ее локального зондового окисления.

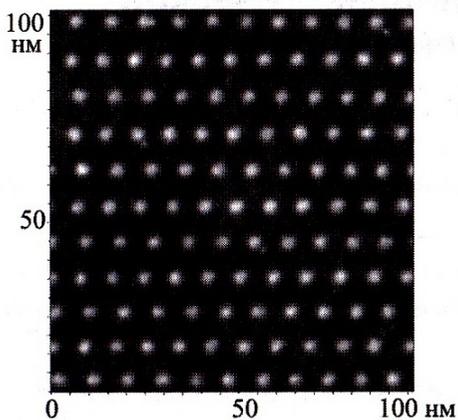


Рис. 6.13. АСМ – изображение поверхности сверхтонкой пленки титана после ее локального зондового окисления

Как следует из рисунка локальные оксидные области имеют линейный размер величиной  $\sim 3$  нм.

Для повышения разрешающей способности метода локального зондового окисления предложено использовать импульсы напряжения, подаваемого на кантилевер, с противоположной полярностью. Обосновано это тем, что состав анодных оксидов из-

меняется по толщине пленки. Как правило, вблизи границы раздела металл/оксид пленка обогащена металлом, а внешняя граница – кислородом или гидроксильными группами. Возникающее при этом встроенное электрическое поле снижает общую напряженность поля в оксиде, уменьшая максимально достижимую толщину пленки. В этой связи применение импульсов противоположной полярности позволяет повысить эффективность зондового окисления.

На рис. 6.14 представлено изображение оксидных островков, сформированных зондовым окислением в импульсном режиме с постоянной и переменной полярностью сигнала.

Одна из принципиальных проблем, сдерживающих широкое использование процесса локального зондового окисления, например в нанолитографии, связана с низкой его производительностью. В первую очередь это обусловлено требованием уменьшения длительности импульсов напряжения, обеспечивающих тем не менее эффективное протекание процесса зондового окисления. Для решения данной задачи необходим по-

иск перспективных быстроокисляющихся материалов. При этом в основном кинетику процесса определяют свойства окисляемого материала, такие как удельное сопротивление металла или полупроводника, соотношение удельных плотностей металла и оксида, напряженность электрического поля в растущем оксиде и выход по току реакции.



Рис. 6.14. Оксидные островки, сформированные зондовым окислителем кремния в режиме постоянной (слева) и переменной (справа) полярности импульсов тока

### ***Вопросы к разделу 6***

1. В чем суть метода локального зондового окисления?
2. В какой среде проводится локальное зондовое окисление?
3. В качестве какого электрода (анода или катода) используется зонд в методе локального зондового окисления?
4. Какой химический процесс протекает на подложке при локальном зондовом окислении?
5. Как может протекать химическая реакция в зазоре зонд-подложка, если процесс при локальном зондовом окислении протекает «на воздухе»?
6. За счет какого механизма вода поступает в зазор и откуда она берётся?
7. От чего зависят размеры формируемого островка при локальном зондовом окислении?
8. Почему основой проводящих кантилевров является кремний или нитрид кремния, а не чистые металлы?
9. С какой целью поверхность кантилевра покрывается слоем металла?

10. В чем преимущества покрытий из  $W_2C$  и  $TiO$  на поверхности кантилеверов?

11. Описать процедуру локального зондового окисления поверхности полупроводника на примере GaAs.

12. Какие параметры процесса локального зондового окисления влияют на высоту и ширину формируемых оксидных полос? Описать механизм такого влияния.

13. Как влияет материал, которым покрывается кантилевер, на размеры линий, формируемых в процессе локального зондового окисления?

14. Какое напряжение (DV или AV) подаётся на зонд в процессе локального зондового окисления?

15. Что ограничивает применение метода локального зондового окисления?

## **7. НЕЛИТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР**

Настоящий раздел посвящен рассмотрению нелиитографических методов создания двумерных поверхностных периодических структур. Очевидно, что для создания интегральных наносистем желательно обеспечить единые технологические подходы к созданию наноструктур на основе металлов, полупроводников и диэлектриков. В связи с этим существенно возрастает интерес к различным пористым материалам, особенно к имеющим упорядоченное в пространстве расположение пор нанометровых размеров. Эти материалы могут быть использованы в качестве технологической платформы для создания наноструктур, реализующих широкий спектр физических эффектов в ансамблях наноэлементов. Благодаря тому что размеры отдельных элементов в наноструктурированных массивах соизмеримы с длиной волны электрона, фотона или размером молекул, открывается возможность создания материалов, обладающих свойствами, которые не присущи объемным структурам.

Исторически сложилось так, что основные усилия исследователей и разработчиков были направлены на повышение разрешающей способности литографических методов. Это позволило реализовать транзисторы на углеродных нанотрубках, одноэлектронные транзисторы, логические элементы на основе наноразмерных сетей, лазеры на индивидуальных квантовых нитях и т.д.

Несмотря на заметные успехи в области создания дискретных наноэлементов, реализация «истинных» нанoeлектронных схем (плотность элементов  $>10^9$  см<sup>2</sup>) сдерживается физическими и технологическими ограничениями. Для демонстрации существующих проблем достаточно обратиться к программе развития технологии микроэлектроники. Наиболее серьезные технологические ограничения связаны с обеспече-

нием точности совмещения, поддержания зазоров в оптической литографии, разработке новых материалов резистных масок, обеспечение чистоты материалов от микровключений и т.д. (рис. 7.1.).

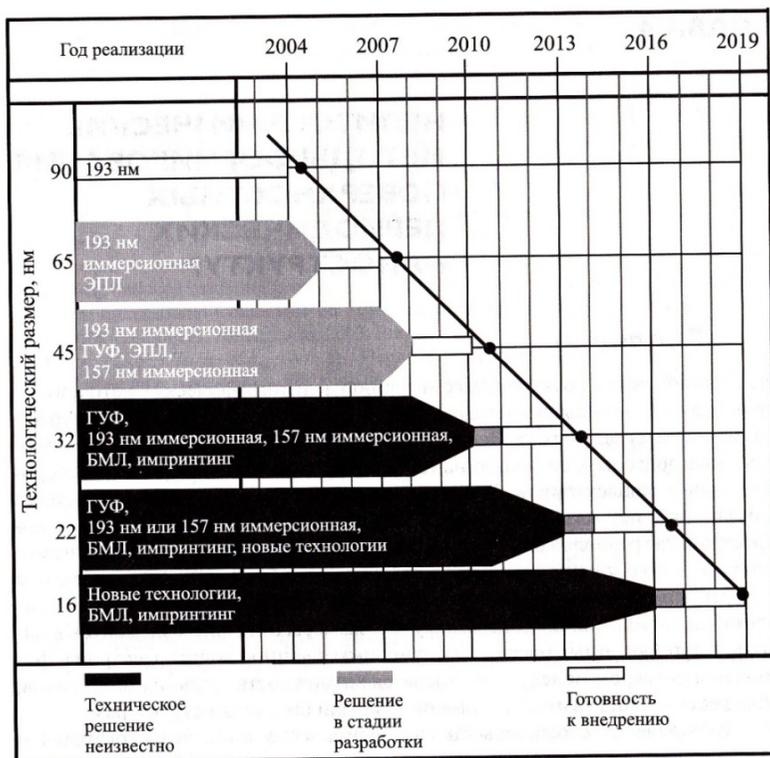


Рис. 7.1. Прогнозируемое повышение разрешающей способности литографических методов и анализ степени готовности технологии. Принятые сокращения: ЭПЛ – Электронная проекционная литография; БМЛ – безмасочные методы литографии; ГУФ – литография глубокого ультрафиолетового диапазона

Учитывая количество нерешенных проблем литографии, интеграция наноэлементов в современные интегральные схе-

мы возможна только при использовании ансамблей идентичных наноэлементов. Это требование вызвано тем, что величины тока индивидуального наноэлемента недостаточно для безошибочной передачи сигнала традиционного транзистора. Поэтому интерес представляют коллективные свойства массивов наноструктур.

Коллективное поведение является более сложным с точки зрения функционирования, но более простым для исследования. Ярким примером эффективной реализации коллективных свойств является поведение колоний одноклеточных организмов, взаимосвязи между которыми обеспечивают сложную стратегию выживания колонии. Аналогичным примером более высокого уровня организации нанообъектов является поведение отдельных нейронов и их взаимодействие в составе человеческого мозга при реализации сложных информационных функций.

В фотонике наиболее ярким примером коллективных эффектов является образование так называемой фотонной запрещенной зоны в периодических одно-, дву- и трехмерных структурах. Коллективные эффекты могут быть также использованы в различного типа электронных и магнитных наноструктурах. Реализация коллективных эффектов требует создания 2D- и 3D- наноструктур на достаточно большой площади, что ограничивается возможностями литографии.

## **7.1. Литографические методы формирования поверхностных периодических наноструктур**

Обычно поверхностные периодические структуры получают методами наноимпринтинга, лазерной интерференционной литографией, фотолитографией глубокого ультрафиолета или электролитографией. В настоящее время наноимпринтинг в комбинации с интерференционной литографией является наиболее широко применяемыми при создании периодических

структур. Эти методы обеспечивают формирование одномерных решеток, а также массивов точек с треугольной и квадратной симметрией. Для этого используют экспонирование интерференционной картины, получаемой суперпозицией двух, трех и четырех лучей (см. рис. 4.13 в соответствующем разделе).

Период получаемых решеток задается соотношением длины волны излучения, углом падения лучей и углом между падающими лучами. Эта взаимосвязь задается следующим выражением:

$$\Lambda_2 = \lambda/2 \sin \theta \text{ для } \varphi = \pi \quad (7.1)$$

Суперпозиция трех лучей обеспечивает формирование максимумов интенсивности расположенных в узлах треугольной решетки. Минимальное расстояние между максимумами определяется соотношением

$$A_3 = (2/3)(\lambda/\sin \theta) \text{ для } \varphi = 2\pi/3 \quad (7.2)$$

Квадратная решетка обеспечивается интерференцией четырех лучей. Период структуры определяется условием

$$A_4 = (\sqrt{2}/2)(\lambda/\sin \theta) \text{ для } \varphi = \pi/2 \quad (7.3)$$

Полученные изображения используют для создания твердого штампа, с помощью которого в дальнейшем формируют рельеф в термопластичных материалах (см. раздел 4.5). Разработанные к настоящему времени методы импринтинга обеспечивают формирование структур размером 20 – 100 нм.

Эти методы остаются дорогостоящими. Поэтому в настоящее время активно развиваются методы, основанные на использовании самоорганизации и самоформирования, которые называют нелитографическими методами.

## **7.2. Нелиитографические методы создания периодических структур**

Нелиитографические методы создания периодических структур наиболее часто основаны на применении нанопористых материалов в качестве матриц для осаждения либо технологических масок для травления, легирования и т.д.

Поверхностные структуры, свойства которых периодически изменяются в одном или нескольких направлениях, находят широкое применение при создании новых приборов и устройств. В зависимости от периода такие структуры позволяют создавать интерференционные и отражающие устройства, активные в различных областях спектра. Основные области применения таких структур – это антиотражающие покрытия, поляризаторы, резонансные фильтры. В отличие от многослойных структур, поверхностные периодические структуры (ППС) являются более стабильными к внешним воздействиям, так как не имеют большого числа границ раздела.

### **7.2.1. Самоорганизующиеся упорядоченные пористые материалы**

Среди самоорганизующихся материалов для создания ППС широко применяют пористые материалы. При этом они могут самостоятельно выполнять роль ППС либо являются технологическими масками для последующего формирования ППС. Наибольшее применение в нанотехнологии нашли пористый кремний и другие пористые полупроводники, пористый анодный оксид алюминия, трековые мембраны, синтетические опалы и ряд органических пленок, которые представляют собой массивы плотно расположенных сферических макромолекул. В таблице 1 представлены основные характеристики перечисленных материалов.

Трековые мембраны представляют собой пленки поликарбоната, полистирола или слюды, подвергнутые бомбардировке

высокоэнергетичными ионами. Толщина таких пленок составляет 6–20 мкм. Образующиеся на пути движения иона треки структурных нарушений имеют высокую химическую активность и легко вытраливаются, образуя направленные поры малого (менее 10 нм) диаметра. Размеры пор могут быть дополнительно увеличены ионным травлением. Максимально достижимая плотность пор в трековых мембранах не превышает  $10^9$  пор/см<sup>2</sup>. Мембраны в настоящее время выпускаются рядом фирм (Nuclepore, Poretics, Cyclopore, Osmonics, Millipore) и применяются в качестве фильтров тонкой очистки.

Таблица 1

Основные характеристики пористых материалов, применяемых в нанотехнологии в качестве матриц и технологических масок для формирования наноструктур

Матрица	Максимальная площадь	Минимальный размер пор	Толщина/аспектное отношение	Плотность пор	Степень упорядочения
Полимеры	10 см <sup>2</sup>	20 нм	30-7 нм/ 1:1	$10^{11}$ см <sup>-2</sup>	Квази
Опал	2 см <sup>2</sup>	83 нм	200 нм / 1:1	$2 \cdot 10^{10}$ см <sup>-2</sup>	Квази
ПАОА	25 см <sup>2</sup>	10 нм	60мкм/600:1	$10^9$ - $10^{11}$ см <sup>-2</sup>	Квази
Трековые мембраны	10 см <sup>2</sup>	8 нм	6 мкм/200:1	$10^{10}$ см <sup>-2</sup>	Неупор

Синтетический опал представляет собой массив плотноупакованных сферических частиц SiO<sub>2</sub> (рис. 7.3). Материал получают преципитацией монодисперсных частиц оксида из золя. После термической обработки происходит спекание частиц в одном слое и между слоями. Благодаря тому, что между частицами остаются регулярные субмикронные поры, синтетические опалы обладают фотонной запрещенной зоной, могут

быть использованы в качестве матрицы для заполнения другими материалами, либо однослойная структура может применяться в качестве технологической маски. Методика изготовления однослойной структуры (рис. 7.4), обеспечивает применение нанометровых сфер в качестве технологической маски.

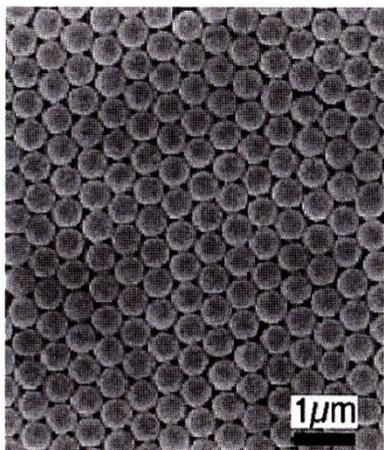


Рис. 7.3. Изображение поверхности синтетического опала

используемых для локальной модификации поверхности. Принципы получения таких материалов аналогичны формированию синтетических опалов.

Однослойные массивы наносфер широко применяют для формирования квантовых точек различных материалов. Эти структуры являются основой для создания запоминающих сред терабитных устройств хранения информации.

Для формирования ППС с помощью органических пленок наиболее часто применяют сферические коллоидные частицы полистирола и латекса. Такие пленки выполняют роль упорядоченных масок,



Рис. 7.4. Схема формирования однослойного массива сферических наночастиц на поверхности плоской подложки

Сферические частицы можно использовать для формирования наноструктуры инвертной относительно структуры опала. Например, при формировании пористого анодного оксида кремния на поверхности монокристаллического кремния р-типа осаждают сферические частицы полистирола в виде плотноупакованной 10–15–ти слойной структуры. Последующее анодное окисление подложки в 0,3 М водном растворе щавелевой кислоты и растворением полистирола в толуоле позволяет сформировать упорядоченные ППС, представленные на рис. 7.5. Аналогичным образом, но с помощью катодного осаждения формируют полупроводниковые и металлические нанокристаллические пленки со структурой инвертированного опала.

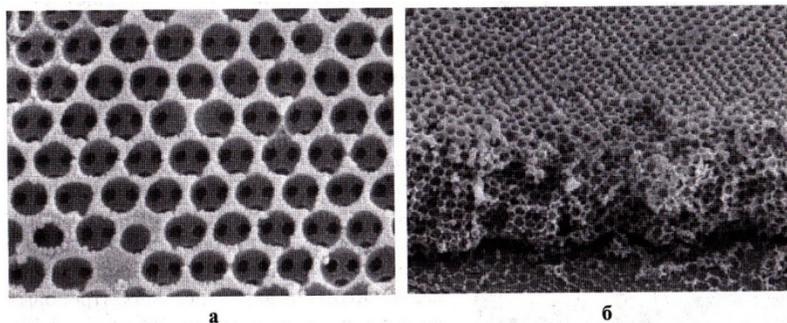


Рис. 7.5. Электронная микрофотография пористого  $\text{SiO}_2$ , сформированного анодным окислением кремния через маску на основе микросфер полистирола

### 7.2.2. Упорядоченные пористые материалы в технологии фотонных кристаллов

Наиболее широкое применение ППС нашли в области создания и применения фотонных кристаллов. Этим термином обозначается новый класс оптических материалов, для которых характерно наличие следующих двух свойств. Первое – это периодическая модуляция (трансляционная симметрия)

диэлектрической проницаемости с периодом, сравнимым с длиной волны света. Второе – наличие связанной с периодичностью кристалла полной запрещенной зоны в спектре собственных электромагнитных состояний кристалла. Последнее свойство означает, что в данном спектральном диапазоне свет любой поляризации не может войти в образец или выйти из него ни в каком направлении. Это и есть уникальное свойство фотонного кристалла, с которым принято связывать возможные революционные события в технике оптической связи, физике лазеров и оптической компьютерной технологии.

Различают три вида фотонных кристаллов, в зависимости от того, в скольких направлениях в них реализуется периодическая модуляция диэлектрической проницаемости. Это трехмерные кристаллы (наиболее ярким представителем этой группы является опал), двумерные – пористые материалы либо массивы цилиндрических структур, одномерные – брэгговские решетки.

С точки зрения применения в технологии структур для интегральной оптики наибольший интерес представляют двумерные фотонные кристаллы, так как они могут быть интегрированы в технологию создания светодиодов, лазеров и планарных волноводов. Высокая степень локализации световой волны обеспечивает низкие оптические потери в элементах интегральной оптики.

Диапазон частот, в котором реализуются уникальные свойства фотонных кристаллов, определяется периодом модуляции диэлектрической проницаемости. К числу наиболее важных задач в создании фотонной запрещенной зоны относятся следующие две: щель с «рабочей» длиной волны 1,5 мкм (стандарт telecom), щель в видимой области спектра. Для приложений в оптической связи и оптоэлектронике вблизи 1,5 мкм (ближняя инфракрасная область) постоянная решетки фотонного кристалла должна быть около 0,5 мкм. Соответственно для «освоения» диапазона более коротких длин волн требуется переход далеко в субмикронную область. Перспективными ма-

териалами для этого диапазона считаются самоорганизующиеся системы, такие, как коллоидные структуры и искусственные опалы и пористые полупроводники.

Для создания фотонных кристаллов применимы большинство методов полупроводниковой микроэлектроники, среди которых можно выделить нижеперечисленные.

*Литография с последующим травлением.* Принимая во внимание требование к обеспечению глубокосубмикронного рисунка, стандартные методы фотолитографии не могут быть применены. Обычно для этого используют электролитографию. Известны также способы применения интерференционной лазерной.

*Маскирование.* Большинство двумерных фотонных кристаллов представляют собой массив вертикальных пор, сформированных в приповерхностной области полупроводника. Для их создания используют методы анизотропного электрохимического или плазменного травления. Максимально достижимая толщина ППС определяется устойчивостью маски по отношению к используемому травителю. Поэтому в качестве масок для создания ППС применяют различные диэлектрические пленки. Это могут быть пленки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кремнии либо  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на подложках  $\text{A}^3\text{B}^5$ . Окна в маскирующих пленках обычно создают посредством переноса изображения через металлические маскирующие слои.

*«Сухое» травление.* Требуемые значения аспектного отношения глубины травления к диаметру формируемых отверстий достигаются за счет оптимального выбора способа и режимов удаления материала подложки. Так как жидкостное травление, за исключением электрохимического, не обеспечивает требуемого уровня анизотропии, для создания ППС используют в основном методы плазменного травления. Для травления кремния через маску оксида или нитрида кремния используют фторсодержащую плазму ( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ). Для полупроводников  $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$  применяют хлорсодержащую плазму на

основе  $\text{CCl}_4$  или  $\text{Cl}_2$ . Эти же травители, а также смеси  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  используют для создания ППС на поверхности InP.

*Электрохимические методы.* В основе электрохимических методов формирования ППС, главным образом пористых материалов, лежит эффект локализации электрохимических реакций за счет естественного или искусственно заданного контраста электрофизических свойств обрабатываемой поверхности. Рассмотрим наиболее часто применяемые методы электрохимического формирования ППС. Среди них можно выделить пористые полупроводники и оксиды.

Кратко остановимся на некоторых особенностях получения данных материалов, для того чтобы определить их роль в технологии создания ППС.

Пористый кремний получают анодным растворением монокристаллического кремния в растворах, содержащих плавиковую кислоту. В зависимости от среднего размера пор различают нано-, мезо- и микропористый кремний, которые образуются при растворении невырожденного p-Si, вырожденных  $p^+$ - и  $n^+$ -Si и невырожденную n-Si и высокоомного кремния ( $\rho > 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) обоих типов проводимости соответственно.

Нанопористый кремний, благодаря эффекту размерного квантования носителей заряда, обладает видимой фотолюминесценцией. Однако попытки создать на его основе эффективные светодиоды оказались безуспешными из-за нестабильности и низкой воспроизводимости свойств. Среди разработанных элементов интегральной оптики можно выделить лишь планарные световоды и брэгговские зеркала. В основе получения этих структур лежит известная зависимость пористости и как следствие показателя преломления пористого слоя от плотности тока анодной обработки. Следует отметить невозможность создания упорядоченных структур на основе нанопористого кремния. Существенные результаты получены при использовании слоев мезопористого кремния в качестве адсорбционно чувствительного слоя.

Наибольший успех в настоящее время достигнут в области применения макропористого кремния. Макропористый кремний получают электрохимическим травлением монокристаллических подложек обоих типов проводимости, на поверхности которых методами литографии и анизотропного травления в щелочах сформированы зародыши пор в виде инверсных пирамид. При этом формирование пор происходит только в местах, заданных маской. Схема получения макропористого кремния представлена на рис. 7.6.

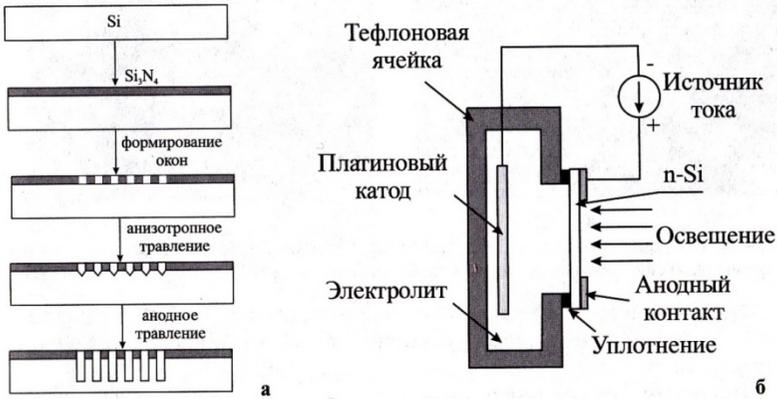


Рис. 7.6. Схема формирования структур макропористого кремния (а) и типовая конструкция ячейки для его изготовления (б)

На рис. 7.7 приведено изображение скола слоя макропористого кремния и данные о его структуре фотонной запрещенной зоны. Как следует из результатов теоретических и экспериментальных исследований, положением фотонной запрещенной зоны можно управлять посредством варьирования отношения радиуса поры к периоду расположения пор. Такое варьирование достигается посредством задания плотности тока анодного травления.

На основе макропористого кремния созданы волноводные структуры и структуры с высоким аспектным отношением, используемые в микросистемах (рис. 7.8).

Известны и другие пористые полупроводники GaP, GaAs, InP и другие, представляющие интерес в различных областях микро-, нано- и оптоэлектроники.

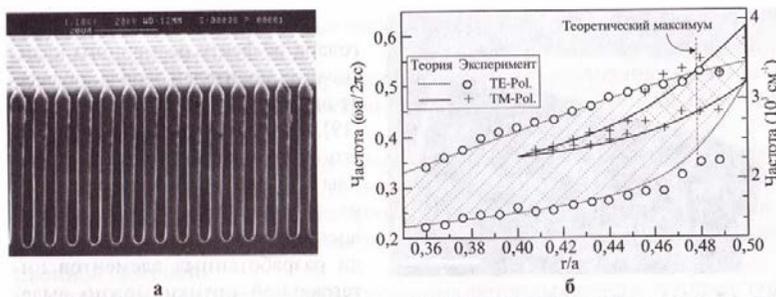


Рис. 7.7. РЭМ – изображение скола слоя макропористого кремния (а) и структура его фотонной запрещенной зоны (б)

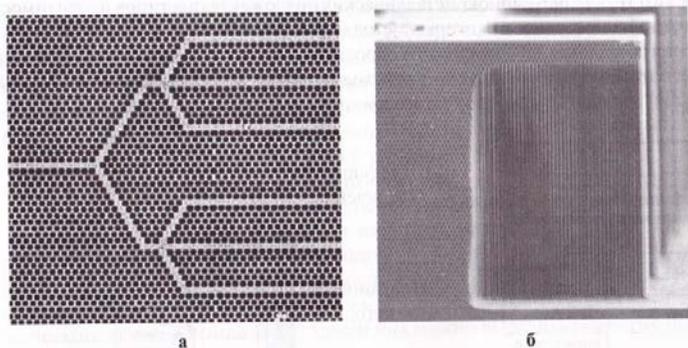


Рис. 7.8. Интегральные оптические устройства, создаваемые на основе макропористого кремния: а) световодный разветвитель; трехмерные интегральные структуры

Пористый фосфид индия получают в водных растворах соляной кислоты, при этом при высоких плотностях тока поры диаметром 100-200 нм образуются перпендикулярно плоскости подложки, а при низких плотностях тока происходит формирование пор вдоль кристаллографических направлений семейства  $\langle 111 \rangle$  (рис. 7.9).

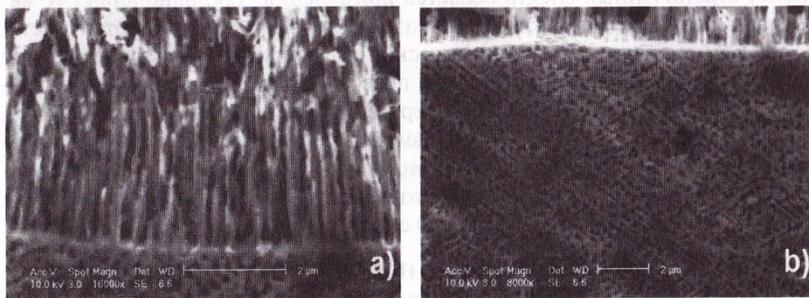


Рис. 7.9. Морфология пор, формирующихся InP при высоких (а) и низких (б) плотностях тока

Формирование пористого арсенида галлия происходит аналогично фосфиду индия.

Пористый фосфид галлия формируется в водных растворах ряда минеральных кислот. Установлено, что нанопористые слои образуются в растворах на основе серной кислоты, а мезопористые – в растворах плавиковой кислоты (рис. 7.10).

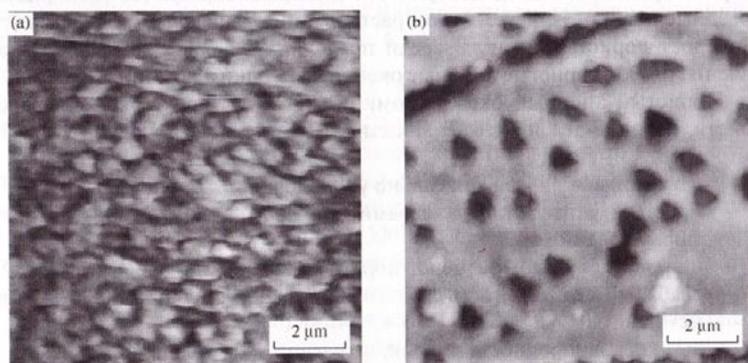


Рис. 7.10. Структура пористого GaP, сформированного в растворах серной (а) и плавиковой (б) кислот

Благодаря наблюдаемой эффективной генерации второй гармоники такие структуры представляют интерес для создания эффективных преобразователей частоты и инфракрасных

детекторов. Кроме того, нанопористый фосфид галлия обладает эффективной автоэмиссией электронов при пороговых напряжениях электрического, соизмеримых с наблюдаемыми для синтетического алмаза, который широко применяется в устройствах вакуумной электроники.

Как следует из приведенных данных о пористых полупроводниках, эти материалы, обладая рядом уникальных электронных и оптических свойств, имеют ограниченный спектр областей применения. Так, нанопористые материалы, проявляющие квантово-размерные эффекты, являются нестабильными при термических и химических воздействиях. Мезопористые слои являются неупорядоченными, что не позволяет создавать на их основе двумерных периодических структур. А периодичность макропористых структур, задаваемая литографическими методами, затрудняет их использование в интегральных оптических устройствах видимого диапазона. В этой связи весьма перспективным материалом для создания поверхностных периодических структур является пористый анодный оксид алюминия.

### **7.2.3. Упорядоченный пористый анодный оксид алюминия. Получение и применение в нанотехнологии**

Анодные оксидные пленки нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Их применяют для коррозионной защиты в качестве декоративных покрытий, для создания конденсаторных структур и т.д. Анодное окисление используют в технологии создания электронных приборов на основе соединений  $A^3B^5$  и при изготовлении различного вида датчиков. Низкие температуры проведения процесса и возможность контроля толщины оксида с нанометровой точностью позволяют применять анодирование и для формирования наноструктур.

Анодные оксидные пленки образуются на поверхности большинства металлов и полупроводников. В основе процесса лежит реакция взаимодействия ионов окисляемого материала с

молекулами воды. В зависимости от характера взаимодействия образующегося оксида с компонентами электролита имеется возможность управления структурой оксида. Так, при отсутствии растворения оксида на поверхности электрода образуются беспористые барьерные пленки. При частичном растворении оксида электролитом имеет место рост пористых пленок. Среди последних наибольшее практическое значение имеют пористые анодные оксидные пленки алюминия.

Пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) характеризуется рядом свойств, которые делают его перспективным материалом для создания наноструктур. А именно:

- регулярная, близкая к идеально упорядоченной структура;
- простота управления размерами пор посредством выбора режимов формирования оксида;
- широкий диапазон размеров пор (от 10 нм до 1 мкм);
- слабая чувствительность свойств оксида к кристаллической структуре исходного Al;
- высокая однородность пленок, получаемых на большой площади;
- хорошая воспроизводимость процесса;
- совместимость процесса анодного окисления со стандартными операциями технологии микроэлектроники.

ПАОА представляет собой массив плотноупакованных гексагональных оксидных ячеек, в центре каждой из которых имеется вертикальный полый канал (рис. 7.11).

Строение ПАОА можно охарактеризовать следующими геометрическими параметрами, которые определяют области применения и свойства оксида:

- размер оксидной ячейки (период пористой структуры), который представляет собой диаметр окружности вписанной в шестиугольную проекцию ячейки;
- диаметр поры;
- толщина барьерного слоя;
- толщина пористого слоя;

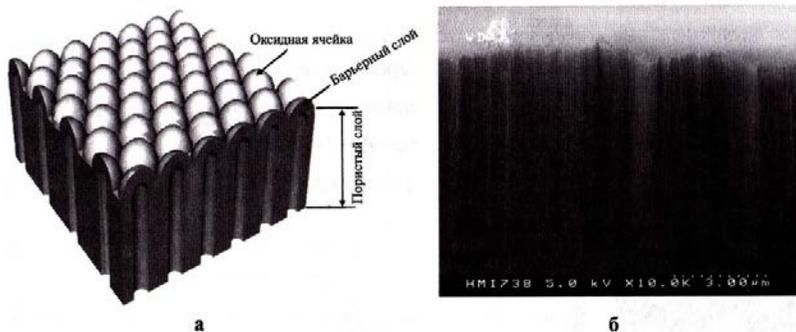


Рис. 7.11.Схема строения (а) и РЭМ – изображение скола (б) пористого анодного оксида алюминия

На геометрические параметры оксида наибольшее влияние оказывают состав электролита и электрические режимы формирования. На основании многочисленных экспериментальных результатов установлено, что между геометрическими размерами оксида и напряжением его формирования существует линейная зависимость (рис. 7.12):

$$D_c = -1.7 + 2.8U_A, \quad (7.4)$$

где  $D_c$  — размер оксидной ячейки;  $U_A$  — анодное напряжение.

В зависимости от выбора состава электролита, в первую очередь от типа кислоты, удается формировать поры различного диаметра (табл. 2).

Таблица 2

Связь геометрических параметров оксида с режимами формирования

Электролит	Напряжение формирования, В	Диаметр оксидной ячейки, нм	Радиус пор, нм	Толщина барьерного оксида, нм
$H_2SO_4$	5-25	13-65	8-40	5-25
$(COOH)_3$	30-60	80-160	50-120	30-60
$H_3PO_4$	60-150	150-400	120-250	60-150

Как видно из экспериментальной зависимости (рис. 7.12) существует диапазон размеров оксидных ячеек от 150 до 300 нм, который не достигается в однокомпонентных электролитах. Эта проблема решается введением в раствор ортофосфорной кислоты небольшого количества серной или щавелевой кислот. Снижение анодного напряжения в этом случае обусловлено встраиванием вводимых анионов в анодную пленку. Способность анионов встраиваться в оксид возрастает в ряду  $PO_4^{3-} \rightarrow (COOH)^- \rightarrow SO_4^{2-}$

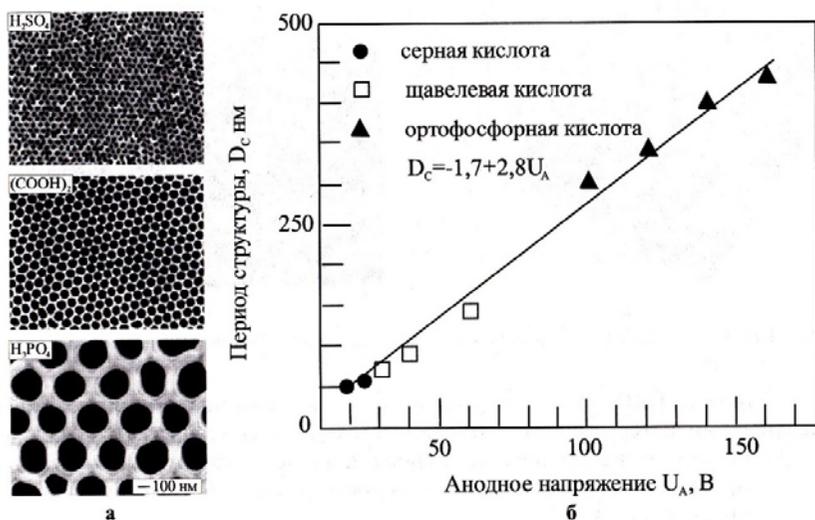


Рис. 7.12. Зависимость периода расположения пор от напряжения формирования анодного оксида алюминия (б) и РЭМ – изображение пор (а), сформированных в разных электролитах

Диаметр пор зависит от режимов анодирования более сложным образом. Известна эмпирическая зависимость для диаметра поры:

$$nD_b^2 = 2.6413 \times 10^{-17} j^{-0.3189} T^{6.6632} \quad (7.5)$$

где  $n$  – число пор на  $\text{см}^2$ ,  $D_p$  – диаметр поры,)  $j$  – плотность тока ( $\text{мА}/\text{см}^2$ ),  $T$  – температура электролита, К.

Зависимость диаметра пор и пористости от условий формирования оксида представлена на рис. 7.13.

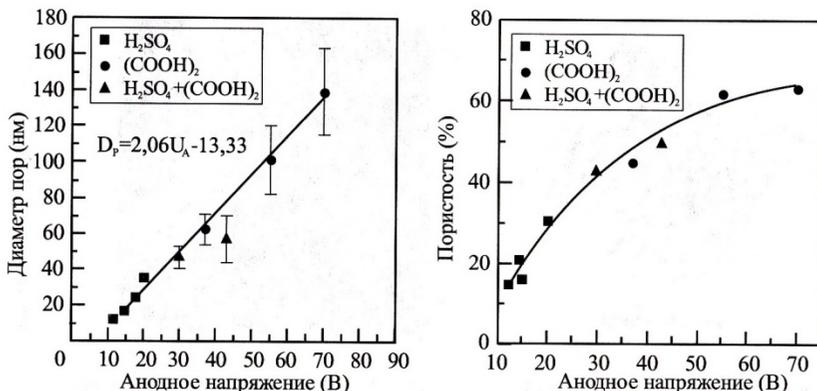


Рис. 7.13. Зависимости диаметра пор и пористого анодного оксида алюминия от приложенного анодного напряжения и состава электролита

Число пор на единице площади зависит от плотности тока анодирования как

$$n = n_0 j^{-\alpha} \quad (7.6)$$

где  $n_0$  составляет  $5,79 \times 10^9$  и  $176 \times 10^5 \text{ см}^2$ ,  $\alpha$  равно 0,68 и 0,335 для электролитов на основе ортофосфорной и серной кислот соответственно.

Особый интерес в технологии формирования ПАОА представляет возможность получения идеально упорядоченных структур. Это достигается двумя способами:

1. Создание упорядоченного рельефа в результате анодного полирования алюминия в растворе  $\text{НСО}_4 : \text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН} = 1 : 3$ .
2. Двустадийное анодирование, при котором на первой стадии в течение определенного времени формируется упоря-

доченный рельеф границы раздела оксид/металл. После селективного удаления анодной пленки в растворе 20 г/л  $\text{CrO}_3$ , и 35 мл/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 90 °С на поверхности алюминия формируется упорядоченная пористая структура.

Оба этих метода подготовки поверхности требуют удаления нескольких десятков микрометров поверхностного слоя подложки. Поэтому они неприменимы при работе с тонкими пленками, нанесенными в вакууме. В таких случаях применяют технологию наноимпринтинга, заключающуюся в механическом переносе рельефа с твердой матрицы, предварительно созданной литографическими методами.

Все названные способы основаны на том, что вогнутые участки поверхности, размеры которых соизмеримы с периодом пористой структуры, инициируют зарождение пор. Результаты трех видов воздействия представлены на рис. 7.14-7.16.

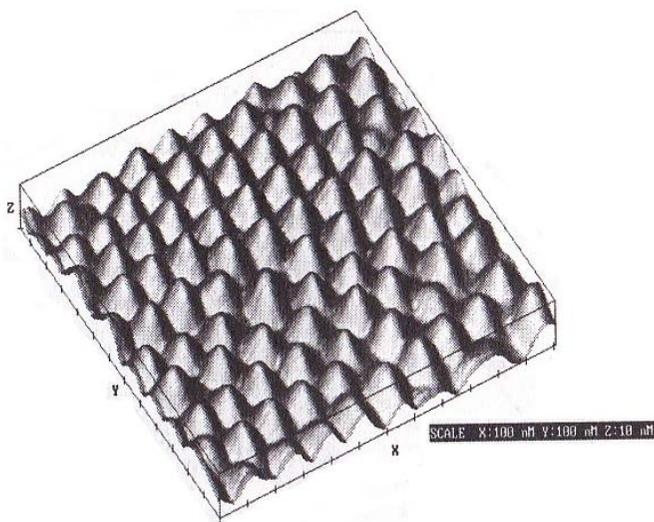


Рис. 7.14. Поверхность алюминия, подвергнутого анодному полированию в растворе  $\text{HClO}_4 : \text{C}_5\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$

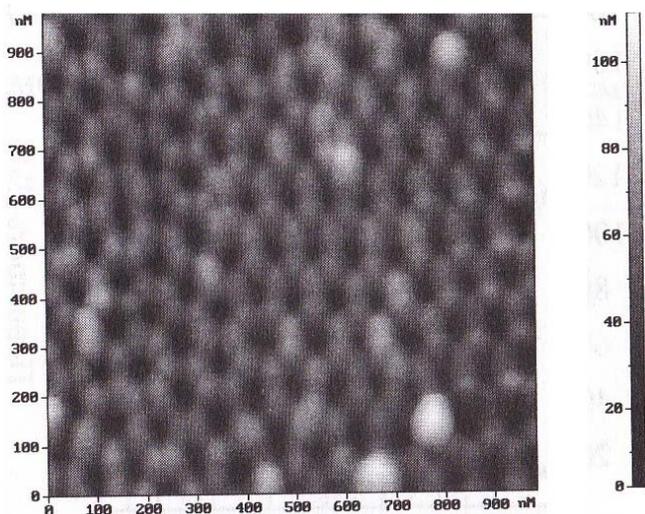


Рис. 7.15. АСМ-изображение оксида, сформированного двухстадийным анодным окислением



Рис. 7.16. Схема получения упорядоченного ПАОА с применением наноимпринтинга

Применение методики импринтинга, наряду с известным эффектом самокомпенсации дефектов в процессе образования пор, можно использовать для создания ПАОА, в котором период расположения пор в несколько раз меньше периода решетки, задаваемого штампом. Кроме того, импринтинг позволяет создавать оксидные пленки, в которых поры располагаются не только в виде треугольной, но и квадратной сетки (рис.7.17).

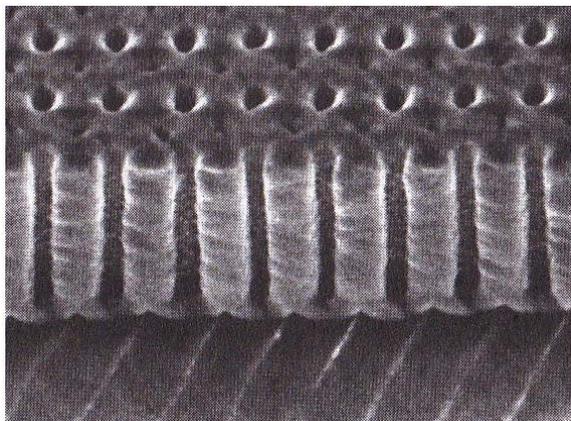


Рис. 7.17. РЭМ-изображение ПАОА с квадратной сеткой расположения пор

Благодаря высокой степени упорядоченности структуры формируемых пленок ПАОА они нашли широкое применение в технологии создания наноструктур различного типа.

С точки зрения применения в технологии создания новых электронных приборов наибольший интерес представляет применение ПАОА в качестве маски для локальной модификации поверхности полупроводников и металлов. Схема создания маски на основе ПАОА представлена на рис. 7.18.

Через маску ПАОА реализуется нанесение квантовых точек (например, Ag, Ni, ZnO, Si и др.). Такие массивы наноразмерных кристаллов представляют практический интерес для создания элементов интегральной оптики, запоминающих сред и других нанoeлектронных приборов. Известны способы применения ПАОА в качестве маски для имплантации, позволяющей создавать легированные области нанометровых размеров. Причем последний метод является весьма перспективным для повышения быстродействия МОП транзисторных структур.

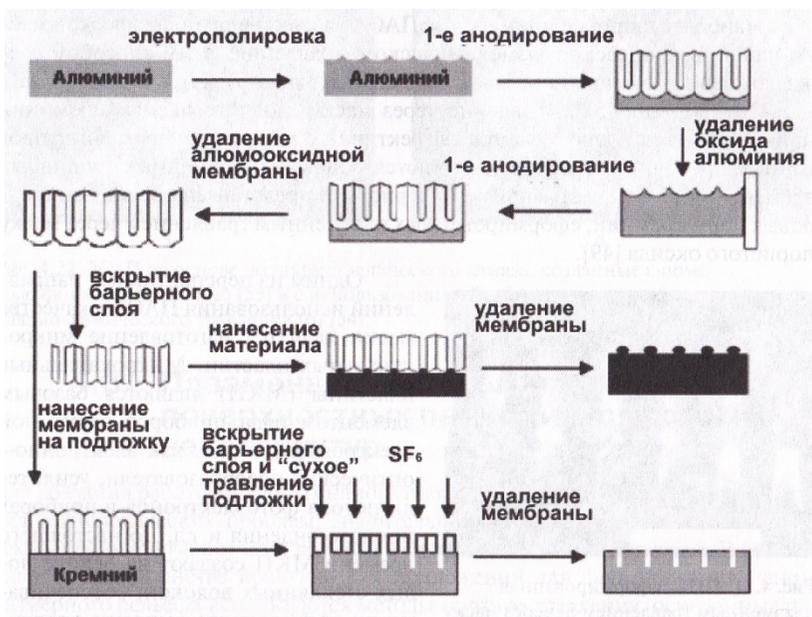


Рис. 7.18. Схема, иллюстрирующая методы создания технологических масок на основе ПАОА для нанесения и удаления вещества на поверхность твердого тела

Известно, что повышение быстродействия полевых транзисторов достигается минимизацией длины канала и использованием материалов с высокой подвижностью носителей заряда. В общем случае предельная частота переключения транзистора прямо пропорциональна подвижности носителей, приложенному вдоль канала напряжению и обратно пропорциональна квадрату длины канала. Однако джоулев разогрев электронов в сильных электрических полях приводит к снижению на несколько порядков подвижности носителей, а, следовательно, и к снижению предельной частоты. Одним из способов решения указанной проблемы, который не требует использования новых литографических методов, является создание в области высокоомного канала периодически повторяющихся низкоомных участков. Благодаря более низкой напряженности электрического поля в низкоомных областях

происходит «охлаждение» электронов. При правильном подборе размеров высокоомных и низкоомных участков можно обеспечить сравнительно низкую электронную температуру, повышая тем самым быстродействие транзистора. Теоретические оценки показали применимость данного подхода для островковых неоднородностей легирования, если период неоднородности составит порядка 50-100 нм. Таким образом, ПАОА может быть использован в качестве маски для локального легирования канала быстродействующих полевых транзисторов.

Наиболее широкое применение ПАОА в качестве технологической маски нашли в процессах плазмохимического травления. Этим способом создают периодические поверхностные структуры на Si, GaAs, GaN, Nb, InP. Травление через маску анодного оксида алюминия применяют также для создания эффективных высокотемпературных протонных проводников, которые являются основой современных топливных элементов. В качестве примера на рис. 7.19 представлен массив нанометровых пор в кремнии, сформированных плазменным травлением через маску пористого оксида.

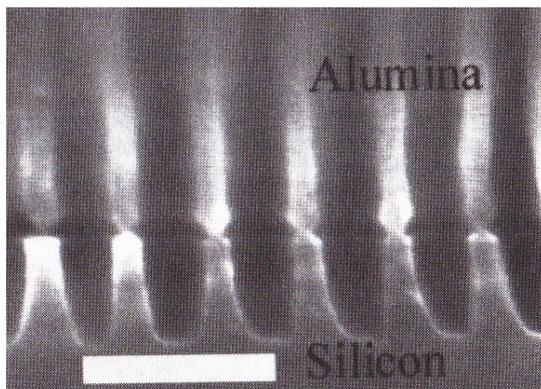


Рис. 7.19. Пористая периодическая структура, сформированная плазменным травлением Si через маску ПАОА

Одним из перспективных направлений использования ПАОА в качестве маски является изготовление микроканальных пластин. Микроканальные пластины (МКП) являются базовым элементом ряда приборов вакуумной электроники, таких, как электронно-оптические преобразователи, усилители потока фотоэлектронов в приборах ночного видения и т.д. До настоящего времени МКП создают на основе полых стеклянных волокон, обеспечивающих эффективную эмиссию вторичных электронов. Однако минимально достижимый диаметр полого волокна составляет 10 мкм, что ограничивает разрешающую способность приборов, создаваемых на основе МКП. Перспективным материалом для создания МКП является алмаз, характеризующийся экстремально низким сродством к электрону. Применение методов плазмохимического осаждения и литографии позволили реализовать МКП на основе алмаза с шагом между каналами менее 10 мкм (рис. 7.20).

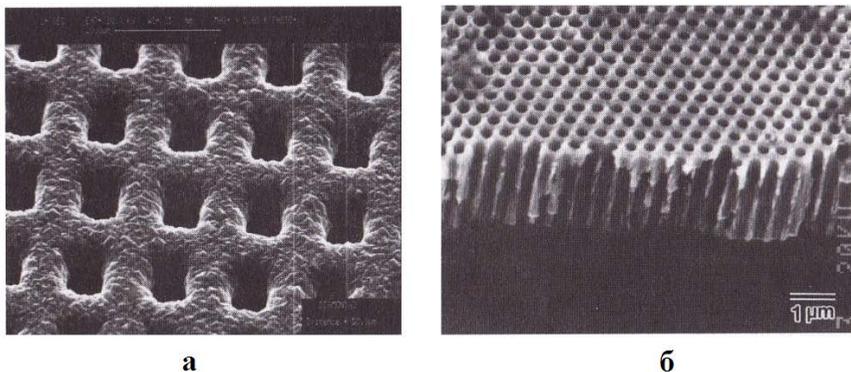


Рис. 7.20. МКП на основе поликристаллического алмаза, созданные с помощью фотолитографии (а) и с использованием ПАОА в качестве маски для плазмо-химического травления (б)

Применение традиционных методов литографии для уменьшения диаметров и увеличения количества пор в алмазной мембране затруднено высокой шероховатостью поверхно-

сти поликристаллической пленки. Проблема создания субмикронного шага была успешно решена с использованием маски пористого анодного оксида алюминия. Такие усилители электронного потока имеют важное значение для создания устройств автордиографии, например для обнаружения трития. ПАОА представляет интерес для вакуумной электроники и самостоятельно.

Использование методов плазменного травления в технологии формирования наноструктур требует более детального рассмотрения особенностей формирования структур с высоким аспектным отношением.

### ***Вопросы к разделу 7***

1. Для каких целей используют лазерную интерференционную литографию?
2. На чем основан принцип работы лазерной интерференционной литографии?
3. Объяснить технологию получения трековых мембран. Каковы размеры пор в трековых мембранах?
4. Основные особенности фотонных кристаллов.
5. Что означает термин «инвертная» структура в контексте фотонных кристаллов?
6. Основные стадии технологии получения наноструктуры инвертной по отношению к структуре опала.
7. Что представляет собой пористый анодный оксид алюминия?
8. Перечислить свойства пористого анодного оксида алюминия, делающие его перспективным материалом. Сопоставить со свойствами пористых полупроводников.
9. Метод получения пористого анодного оксида алюминия.
10. Как влияют технологические параметры на геометрические размеры пористого анодного оксида алюминия?
11. Существует ли технология создания идеально упорядоченных пористых структур на основе оксида алюминия?
12. Каковы варианты использования пористого анодного оксида алюминия?

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Учебно-методическое пособие разработано на основе двух книг, являющихся основной литературой:

1. Лозовский В. Н., Константинова Г. С., Лозовский С. В. Нанотехнология в электронике.- СПб.: Издательство Лань, 2008. - 336 с.
2. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю. А. Чаплыгина. М.: Техносфера, 2005. - 448 с.

В качестве дополнительной литературы можно рекомендовать следующее:

3. Афанасьев А. В. Нанотехнология: физика, диагностика, приборы. - М.: Физматлит, 2006. 260 с.
4. Битюков В. К., Голоденко Б. А., Головенко А. Б. Нанотехнологии. Введение в дисциплину. Воронеж: Гос. технолог, академ., 65 с.
5. Битюков В. К., Голоденко Б. А. Нанотехнологии. Принципы, методы и реализации. Воронеж: Гос. технолог, академ., 2003. 192 с.
6. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 111с.
7. Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридчин В. П. Основы электроники. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. 496 с.
8. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: Бином, 2006. 293 с.
9. Илюшин В. А., Величко А. А. Процессы в нанотехнологии. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2004. 107 с.
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бином, 2005. 135 с.
11. Мартинес-Дуарт Д. М. Нанотехнология для микро- и оптоэлектроники. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
12. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2005. 144 с.

13. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. М. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.

14. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Под ред. А. А. Асеева. Новосибирск: Изд-во Сибирск. отд. РАН, 2004. 367 с.

15. Неволин В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 152 с.

16. Пул Ч. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 327 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОНИКИ	5
2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ	9
2.1. Получение полупроводникового материала	10
2.2. Получение полупроводниковых пластин	11
2.3. Получение эпитаксиальных структур	11
2.4. Методы формирования элементов ИМС	13
2.5. Литография	16
4. ЭПИТАКСИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР	21
3.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия	21
3.2. Формирование квантовых точек посредством самоорганизации при эпитаксии	25
4. НАНОЛИТОГРАФИЯ	31
4.1. Оптическая литография (фотолитография)	31
4.2. Электронно-лучевая литография	39
4.3. Рентгенолитография	48
4.4. Ионолитография	50
4.5. Импринт-литография	51
5. ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ НАНОЛИТОГРАФИИ	60
6. МЕТОД ЛОКАЛЬНОГО ЗОНДОВОГО ОКИСЛЕНИЯ	65
6.1. Физико-химические основы метода локально- го зондового окисления	65
6.2. Особенности создания электропроводящих зондов	73
6.3. Кинетика процесса локального зондового окисления полупроводников и сверхтонких металличе- ских пленок	79

<b>7. НЕЛИТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР</b>	<b>89</b>
7.1. Литографические методы формирования поверхностных периодических наноструктур	91
7.2. Нелитографические методы создания периодических структур	93
7.2.1. Самоорганизующиеся упорядоченные пористые материалы	93
7.2.2. Упорядоченные пористые материалы в технологии фотонных кристаллов	96
7.2.3. Упорядоченный пористый анодный оксид алюминия. Получение и применение в нанотехнологии	103
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК</b>	<b>115</b>

Учебное издание

Стогней Олег Владимирович  
Трегубов Илья Михайлович  
Ситников Александр Викторович

**СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ  
МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

В авторской редакции

Подписано к изданию 20.12.2017.  
Объем данных 6,0 Мб.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»  
394026 Воронеж, Московский просп.,14