

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

Факультет радиотехники и электроники

Кафедра микро- и наноэлектроники

# **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОСАЖДЕНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИМС И МЭМС**

*Рекомендовано УМО по образованию  
в области информатики и радиоэлектроники  
в качестве учебно-методического пособия для специальностей  
1-41 01 02 «Микро- и нанотехнологии и системы»,  
1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,  
1-41 01 04 «Нанотехнологии и наноматериалы в электронике»*

Минск БГУИР 2020

УДК [621.3.049.77+621.793](076)

ББК 32.844.1я73

T38

Авторы:

Д. А. Котов, Ю. А. Родионов, А. А. Ясюнас, Н. С. Ковальчук

Рецензенты:

кафедра вакуумной и компрессорной техники  
Белорусского национального технического университета  
(протокол №12 от 21.05.2018);

ведущий сотрудник кафедры физики твердого тела  
Белорусского государственного университета  
доктор физико-математических наук, профессор Н. Т. Квасов

**Технологические** процессы осаждения и травления в технологии  
T38 изготовления ИМС и МЭМС : учеб.-метод. пособие / Д. А. Котов [и др.]. –  
Минск : БГУИР, 2020. – 68 с. : ил.  
ISBN 978-985-543-477-2.

В учебно-методическом пособии систематизированы химические и физические методы получения тонких пленок, травления твердотельных структур в вакууме и особенности их применения в технологии микроэлектроники для создания ИМС и МЭМС. Представлены характеристики технологических процессов и оборудования для осаждения тонких пленок проводящих материалов, полупроводников и диэлектриков, а также их травления. Показано место процессов формирования пленочных структур и травления твердых тел в технологической цепочке создания ИМС и МЭМС.

Предназначено для студентов всех форм обучения, изучающих дисциплины «Технология изготовления интегральных микросхем», «Технологические процессы в микроэлектронике», «Основы твердотельной электроники».

УДК [621.3.049.77+621.793](076)  
ББК 32.844.1я73

ISBN 978-985-543-477-2

© УО «Белорусский государственный  
университет информатики  
и радиоэлектроники», 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР.....	5
1.1 Химическое осаждение из парогазовой фазы.....	5
1.1.1 Общая характеристика процессов химического осаждения из парогазовой фазы и их классификация.....	7
1.1.2 Перспективные процессы химического осаждения в вакууме.....	12
1.1.3 Оборудование для химического осаждения из парогазовой фазы.....	14
1.2 Физические методы формирования тонкопленочных структур.....	19
1.2.1 Физическое осаждение в вакууме методом испарения.....	19
1.2.2 Оборудование для физического осаждения в вакууме методом испарения.....	23
1.2.3 Физическое осаждение в вакууме методом распыления.....	32
1.2.4 Осаждение методом магнетронного распыления.....	36
1.2.5 Методы ионно-лучевой обработки в вакууме.....	45
2 МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР.....	50
2.1 Основные характеристики плазмохимического травления.....	50
2.2 Механизмы плазмохимического травления.....	54
2.3 Оборудование плазмохимического травления.....	61
ЛИТЕРАТУРА.....	66

## ВВЕДЕНИЕ

Создание радиоэлектронной аппаратуры современных поколений не возможно без применения последних разработок технологического оборудования в области создания микро- и наноструктур, где вопросы получения тонкопленочных слоев и их травления для формирования различных функциональных элементов и компонентов являются определяющими в большинстве современных микроэлектронных производств. В твердотельных ИС (на основе кремния, арсенида галлия), дискретных полупроводниковых приборах (на основе кремния, германия, арсенида галлия, теллурида висмута, кадмий-ртуть-теллура) используются четыре типа технологических слоев: проводящие (на основе алюминия и меди), резистивные (на основе кремния, вольфрама, титана и др.), полупроводниковые (на основе эпитаксиального кремния, поликремния, эпитаксиального арсенида галлия и др.) и диэлектрические (на основе оксида и нитрида кремния). Эти же слои являются определяющими и для микроэлектромеханических систем, твердотельных сенсоров и изделий микро- и нанофотоники.

В настоящем учебно-методическом пособии рассматриваются основные принципы и методы создания пленочных структур и слоев методами осаждения и травления в вакууме как в наиболее контролируемой технологической среде.

В первом разделе представлен краткий анализ и описание технологии получения пленочных структур методами химического и физического осаждения при атмосферном давлении и в вакууме. Рассмотрены особенности процессов осаждения из парогазовой фазы, преимущества таких процессов с применением плазмы, их перспективные разновидности и направления развития. Приведена классификация методов испарения и распыления, описаны перспективные конфигурации этих процессов, сделан акцент на ключевых параметрах технологических операций и их влияние на параметры формируемых слоев. Также приведено описание конструкций разрядных систем и особенностей их применения.

Во втором разделе рассмотрены различные методы «сухого» травления (микрогравировки) технологических слоев в вакууме. Дана классификация технологических процессов травления и устройств для их реализации. Приведено описание источников плазмы высокой плотности, позволяющих осуществлять процесс глубокого плазмохимического травления.

# 1 МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

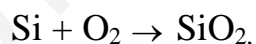
Проблема нанесения тонкопленочных покрытий включает в себя научно-технические аспекты, относящиеся к физике, химии, механике, и является едва ли не самой обширной среди современных актуальных направлений технологии. Существующие методы нанесения тонких пленок подразделяются на химические (CVD – Chemical Vapor Deposition) и физические (PVD – Physical Vapor Deposition).

Простота аппаратной реализации метода и высокие скорости осаждения слоев химическим методом позволили этой технологии найти широкое распространение в современной микроэлектронике, а также, благодаря перспективным решениям, активно развиваться и в области нанотехнологий. Физические методы требуют средств создания и поддержания высокого вакуума, но обеспечивают воспроизводимое формирование ультратонких покрытий в процессах ионного распыления.

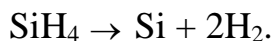
## 1.1 Химическое осаждение из парогазовой фазы

В микроэлектронике наряду с высокотемпературными процессами получения оксида кремния и испарения таких металлов, как алюминий, широко используются и методы химического осаждения из парогазовой фазы в широком диапазоне температур и давлений, с активацией реакций излучением и плазмой из одного или нескольких рабочих веществ на основе реакций пиролиза, восстановления, окисления и др.

Например, слой оксида кремния получают по известной реакции



которая происходит при температурах 950–1100 °С (если кремний в твердой фазе) и при температурах от 400 до 600 °С (если кремний вступает в реакцию в газообразном состоянии), из кремнийсодержащего газа, например моносилана, по реакции



Такой метод незаменим при создании пассивационного слоя уже полностью сформированной интегральной схемы (ИС) с алюминиевой металлизацией, где недопустимы температуры выше температуры эвтектики алюминий – кремний (573,5 °С).

Этим же методом можно создавать конформные слои (слои, полностью повторяющие рельеф нижележащего слоя), что сложно осуществить высокотемпературным окислением.

Такое химическое осаждение из паровой (газовой) фазы на практике чаще называют устоявшимся англоязычным термином CVD, что в русскоязычной терминологии определяется как химическое осаждение из парогазо-

вой смеси. Сущность процесса CVD состоит в том, что в герметичном рабочем объеме реактора в результате химических реакций в парогазовой фазе и/или на поверхности нагретых подложек осаждаются слои твердого продукта, а остатки непрореагировавших исходных реагентов и газообразные продукты реакций удаляются из реактора с потоком газоносителя или откачиваются вакуумным насосом.

Протекание процесса осаждения слоев твердого продукта из парогазовой фазы (кинетика CVD) зависит от ряда параметров: температуры, давления, концентрации реагентов в газовой смеси, соотношения этих реагентов, скорости газового потока, природы веществ и др. Для интенсификации этих процессов могут использоваться дополнительные источники энергии, такие, например, как плазма, ультрафиолетовое и когерентное лазерное излучение.

Очевидно, что основной процесс CVD подчиняется ряду ограничений, например, зависит от типа возможных реакций и минимальной температуры подложки, которую нужно поддерживать. Эти обстоятельства накладывают ограничения на возможную конфигурацию системы подложка – покрытие и на характер управления процессом. Существующие промышленные методы позволяют расширить набор сочетаний продуктов, существенно снизить температуру процесса, практически устранить несоответствие в морфологических параметрах при зарождении и росте, изменять физико-химические свойства в желательном направлении и т. д. Это наиболее технологичный метод в современной промышленности, соответствующий требованиям «гибкой» технологии.

С точки зрения технологии микро- и нанoeлектроники CVD-методы обеспечивают следующие достоинства:

- 1) широкий интервал эпитаксиальных толщин и электросопротивления кремния (эпитаксия является высокотемпературным CVD);
- 2) низкая стоимость и большая производительность процесса осаждения поликристаллического кремния, нитрида кремния и диоксида кремния, а также многих других полупроводниковых и диэлектрических материалов и соединений на их основе;
- 3) возможность осаждения слоев из тугоплавких металлов и сплавов при температурах, значительно ниже температур их плавления;
- 4) относительно простая техническая реализация процесса в промышленном масштабе.

CVD-процессы относительно новые в полупроводниковой промышленности, но они более столетия используются в машиностроении, авиации и кораблестроении (для нанесения тугоплавких покрытий на лопатки турбин); в стоматологии (износостойкие покрытия для режущего инструмента); для синтеза керамических и композитных соединений с уникальными прочностными, защитными от агрессивной химии, высокоадгезионными свойствами. Таким образом, накоплен огромный научно-технический опыт, позволяющий относительно легко адаптировать известные технические решения в индустрию микро- и нанoeлектроники.

### 1.1.1 Общая характеристика процессов химического осаждения из парогазовой фазы и их классификация

Большинство процессов CVD являются процессами открытого типа, при которых химические реагенты после осаждения удаляются из реактора. В открытых реакторах оптимизация процесса осаждения очень важна для того, чтобы реактор был эффективным и безопасным. Практически все реагенты и продукты реакций в методе CVD токсичны, провоцируют коррозию, легко окисляются, воспламеняются и т. д. Многие из них по своему воздействию на организм человека аналогичны боевым отравляющим веществам. Это означает, что при работе с такими реагентами нужно строго выполнять все требования техники безопасности, санитарных норм, защиты окружающей среды и т. д.

В CVD продукты реакции переходят из газовой фазы в твердую вблизи подложки, где они распадаются и осаждаются на ней в виде пленки. Газообразные побочные продукты реакции откачиваются в вакуумную магистраль. Последовательность процесса иллюстрируется на рисунке 1.

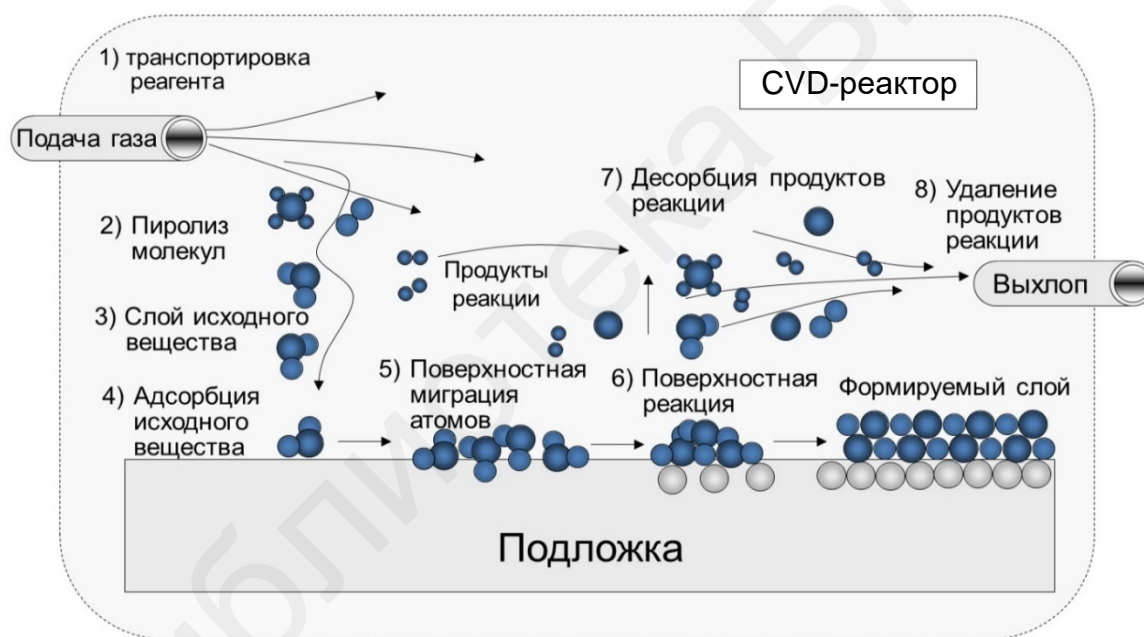


Рисунок 1 – Процессы, проходящие в реакторе CVD при осаждении оксида кремния из смеси моносилана и кислорода

Процессы осаждения из парогазовой фазы классифицируют по рабочему давлению, виду активационного воздействия, виду рабочего вещества, физическим характеристикам пара и другим особенностям процесса. Наиболее распространена классификация, разграничивающая CVD-процессы по давлению в реакторе:

- CVD при атмосферном давлении (англ. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD) и Subatmospheric (Pressure) Chemical Vapor Deposition (SACVD)) – CVD-процесс проходит при атмосферном и субатмосферном давлении;

- *CVD при пониженном давлении* – в вакууме (англ. Low Pressure Chemical Vapor Deposition (LPCVD)) – CVD-процесс при давлении ниже атмосферного, обычно ниже  $10^2$  Па. Пониженное давление снижает вероятность нежелательных реакций в газовой фазе и ведет к более равномерному осаждению пленки на подложку;

- *CVD при высоком вакууме* (англ. Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition (UHVCVD)) – CVD-процесс проходит при ультравысоком вакууме, обычно более  $10^{-6}$  Па;

- *ALD – модернизированный процесс CVD в вакууме* (англ. Atom Layer Deposition), при котором реагенты наносят на поверхность за счет эффекта газовой адсорбции методом короткой прокачки через рабочую камеру, а реакция происходит благодаря короткому нагреву при давлении в реакторе ниже  $10^2$  Па, что позволяет формировать ультратонкие покрытия.

Большинство современных CVD-установок по давлению относятся либо к LPCVD, либо к UHVCVD, в которых и происходят реакции различных типов, применяемых в микроэлектронике, а именно:

- пиролиз  $\text{SiH}_4(\text{газ}) \rightarrow \text{Si}(\text{мв}) + 2\text{H}_2(\text{газ});$
- восстановление  $\text{WF}_6(\text{газ}) + 3\text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{W}(\text{мв}) + 6\text{HF}(\text{газ});$
- гидролиз  $\text{SiCl}_4(\text{газ}) + 2\text{H}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{мв}) + 4\text{HCl}(\text{газ});$
- образование сложного соединения  
 $3\text{SiH}_2\text{Cl}_2(\text{газ}) + 4\text{NH}_3(\text{газ}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{мв}) + 6\text{H}_2(\text{газ}) + 6\text{HCl}(\text{газ}).$

Ряд широко распространенных процессов приводится в таблице 1.

Таблица 1 – Материалы функциональных слоев, получаемые в микроэлектронике методом CVD

ВИД МАТЕРИАЛА	ПЛЕНКИ	ИСХОДНЫЕ РЕАКТИВЫ
Полупроводники	Si (поли)	SiH <sub>4</sub> (моносилан)
	Si (эпит.)	SiCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (дихлорсилан) SiCl <sub>3</sub> H (тетрахлорсилан) SiCl <sub>4</sub>
Диэлектрики	SiO <sub>2</sub> (кварцевое стекло)	LPCVD SiH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub>
		PECVD SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O
		PECVD Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> – TEOS, O <sub>2</sub>
	Оксинитрид	LPCVD TEOS (тетраэтоксисилан)
		APCVD&SACVD TEOS, O <sub>3</sub> (озон)
		SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	PECVD SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	
	LPCVD SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	
	LPCVD C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Si (BTBAS)	
Проводники	W (вольфрам)	WF <sub>6</sub> (фтористый вольфрам), H <sub>2</sub>
	WSi <sub>2</sub>	WF <sub>6</sub> (фтористый вольфрам), SiH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>
	TiN	Ti[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
	Ti	TiCl <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>
	Cu	(hfac)Cu(PMe <sub>3</sub> )



Разложение исходных газов производится либо под действием высокой температуры (поэтому изначально CVD относится к высокотемпературным процессам), либо в плазме (англ. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)). Как правило, процессы термического CVD для кремниевой технологии проводят в диапазоне температур от 500 до 1250 °С, а для усиленного плазмой процесса CVD – от 200 до 500 °С. Обычно скорость процесса экспоненциально повышается с ростом температуры.

Однородность получаемого методом CVD покрытия по толщине на всей площади подложки во многом определяется характером подводимого газового потока. Идеальным является ламинарный поток, однако его практически невозможно реализовать непосредственно у поверхности подложки. Поэтому на практике часто достигают равномерности толщины высокотурбулентным потоком (эффективным перемешиванием реагирующих газов). В каждом конкретном случае используют один из этих вариантов. Известно, что критерием ламинарности (или турбулентности) газового потока является число Рейнолдса ( $R_e$ ):

$$R_e = D_r V K / d,$$

где  $D_r$  – диаметр реактора;

$V$  – скорость газового потока реагента;

$K$  – плотность газа-реагента;

$d$  – вязкость газа-реагента.

При  $R_e > 2000$  поток турбулентный, при  $R_e < 2000$  – ламинарный. Эта формула, известная из гидро- и газодинамики, позволяет вариацией указанных параметров получать нужный поток. Однако такой расчет не является достаточно точным, поэтому здесь, как правило, проводят моделирование с учетом реальных габаритов реактора, коэффициента загрузки подложкодержателя рабочими поверхностями подложек, характером массопереноса. В свою очередь, характер массопереноса определяется толщиной слоя Гельмгольца  $Y$  (рисунок 2):

$$Y = (D_r X / R_e)^{1/2},$$

где  $X$  – расстояние от поверхности подложки до входа газового потока вдоль оси реактора.

Поток реагента определяется зависимостью  $J = D_r dN/dY$ , где  $N$  – концентрация газа-реагента непосредственно на поверхности подложки.



Рисунок 2 – Формирование пограничного слоя (слоя Гельмгольца) у стенок реактора

Химическая реакция определяет характер нагрева и интервал рабочих температур. Поэтому в процессах CVD необходимо учитывать следующие характеристики: 1) термодинамику системы, которая может быть определяющим фактором химической реакции, а также эндотермические и экзотермические эффекты реакции должны быть скомпенсированы надлежащим образом; 2) основной химический механизм процесса, определяющий скорость реакции; 3) характер тепло- и массопереноса, на который влияют тип реактора, размер подложки и конструкция системы.

Фундаментальное соотношение термодинамики выглядит следующим образом:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT \ln K,$$

где  $\Delta G^{\circ}$  – изменение свободной энергии реакции;

$\Delta H^{\circ}$  – энтальпия реакции;

$\Delta S^{\circ}$  – энтропия реакции;

K – константа равновесия;

T – температура реакции в кельвинах.

Базируясь на нем, Шэфер [19] сформулировал десять правил прогноза химических транспортных реакций. Позже Алкок и Джеффес описали применение  $G^{\circ} - T$ -диаграмм к переносу паров [20]. Основными аспектами термодинамики процесса CVD являются следующие:

1 Определяющим фактором системы является отношение числа молей реагирующего газа к числу молей входящего газа (своеобразный коэффициент использованного газа).

2 Для переноса пара вследствие изменения константы равновесия  $K$  требуется, чтобы энтальпия реакции была отлична от нуля, и максимальный перенос достигался при  $K = 1$  и парциальном давлении продукта  $P = 0,5$  атм.

3 Для протекания процесса CVD изменение энтропии  $\Delta S^\circ$  должно быть отрицательным для экзотермических реакций и положительным для эндотермических реакций.

4 Экзотермические реакции CVD предпочтительны при уменьшении объема реактора, тогда как эндотермические протекают эффективнее при возрастании объема реактора.

5 Мультипликативность 1/1 не идеальна для переноса паров; контроль параметров слоев осуществим тем лучше, чем больше это отношение.

6 На общее давление в системе CVD влияет константа равновесия  $K$ , равная  $10^n$ , где  $n$  – мультипликативность.

Кинетика процесса тесно связана с термодинамикой системы, массо- и теплопереносом. Она выражается количественно скоростью роста продукта CVD в зависимости от изменяемых полного и парциального давлений, активностей реагентов и температуры системы. Толщина покрытия и равномерность его распределения по подложке определяется геометрическими параметрами и типом CVD-реактора.

Основными преимуществами процесса CVD перед другими методами нанесения покрытий являются следующие:

1) технологическая гибкость, позволяющая осаждать покрытия разной природы на различных подложках;

2) легкая автоматизация процесса;

3) относительно простое оборудование и возможность осаждения в широком интервале температур и давлений;

4) наличие выбора химических систем и реакций, позволяющих устранить явления повышения хрупкости поверхности при поглощении водорода во время реакции;

5) широкая сфера применения (осаждение и покрытие в закрытых от действия прямого потока областях) за счет диффузного проникновения газа в полости с различным аспекральным отношением на подложке;

6) возможность получить покрытия с меняющимся по толщине содержанием компонентов – градиентным составом – подбором химического состава реагентов;

7) возможность контролировать структуру покрытия и размер зерна.

В то же время процесс химического осаждения из парогазовой смеси обладает и рядом существенных недостатков:

1) загрязнение формируемого покрытия продуктами реакции;

2) структура и плотность слоев, отличные от необходимых параметров для объемного материала, и, соответственно, невысокое качество и свойства;

3) инертность и, как следствие, сложная оперативная управляемость процесса;

4) опасность экологического загрязнения окружающей среды;

5) ограничения по формированию качественных слоев при низких температурах и др.

Различные достоинства и недостатки несвойственны в равной мере всем разновидностям процессов CVD.

### 1.1.2 Перспективные процессы химического осаждения в вакууме

Перспективным является разработка процессов CVD с активацией физико-химических реакций, например применением плазмы. Снижение температуры осаждения в этих процессах может быть достигнуто использованием подходящих реагентов, таких, как металлоорганические соединения и химически активные атомы, которые можно формировать с помощью плазмы. Оба эти метода CVD позволяют снизить рабочие температуры ниже 200 °С. Система PECVD работает с использованием плазмы низкого давления, поддерживаемой высокочастотным электрическим полем. Плотности ионов и электронов в данной плазме составляют  $10^8$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Температура окружающего газа обычно находится в интервале 25–300 °С, но электронная температура может достигать  $10^4$  К. Поддерживается низкое давление газа ( $\sim 10^2$  Па), чтобы сохранять высоким соотношение ионной и газовой температур. Скорость образования продуктов в газовой фазе связана с несколькими параметрами следующим образом: коэффициент скорости реакции в газовой фазе  $k$  равен произведению электронной плотности  $n_e$  и плотности реагента  $n_r$ , где  $k$  – функция сечения реакции и средней электронной энергии. Однако она есть функция напряженности электрического поля, деленная на давление газа (оба параметра легко измеряются);  $n_e$  и  $n_r$  пропорциональны соответственно плотности мощности и произведению давления газа на длину реактора.

Взаимодействие происходит между веществами, адсорбированными на поверхности твердофазной подложки, а также ионами и электронами плазмы. Ионы при подходе имеют кинетическую энергию  $10$ – $10^3$  эВ и нейтрализуются оже-электронами, после чего происходит столкновение. Удар вызывает повреждение решетки, распыление и инициируемые ионами химические реакции. Электроны оказывают сходное действие, за исключением того, что у них меньше импульс.

В процессе PECVD могут быть выделены четыре стадии: 1) получение плазмы; 2) химическая диссоциация и разложение в результате столкновений с электронами; 3) транспортная реакция; 4) поверхностный химический эффект и разложение.

При технической реализации PECVD высокочастотный разряд является наиболее распространенным. При низких частотах (начало килогерцевого диапазона) для поддержания разряда необходима эмиссия вторичных электронов. При повышении частоты до мегагерцевого диапазона и далее достигается достаточная энергия и плотность электронов для того, чтобы не только поддержать разряд, но и достаточно эффективно ионизировать молекулы газа. Выделение энергии электронов происходит за счет неупругих столкнове-

ний и молекулярной диссоциации. Электроны рекомбинируют, когда они нейтрализуют или восстанавливают ионы на поверхности подложки. В отличие от установок для распыления в реакторах PECVD осаждение происходит на заземленных, незаземленных или обладающих электрическим потенциалом подложках. Положительные ионы бомбардируют все такие подложки. Процесс PECVD характеризуется разложением реагентов преимущественно в плазме и почти не зависит от температуры подложки. Основным механизмом разложения молекул является диссоциация при столкновениях с быстрыми электронами. Ионизация и диссоциация приводят к тому, что скорости реакций в плазме значительно выше скоростей химических процессов в электрически нейтральной системе даже при высоких температурах.

Транспортная кинетика PECVD сравнима с кинетикой термического CVD при низких давлениях. Однако концепции обычного CVD, основанные на реакциях на поверхности и диффузии из пограничного слоя, применимы с сильными ограничениями, поскольку реагенты в PECVD образуются преимущественно в разряде в виде диссоциированных фрагментов. Доминирующим фактором в PECVD является пространственное распределение свободных радикалов, получаемых в разряде.

Образование пленки происходит посредством адсорбции нейтрализованных радикалов и их связывания, роста пленки полностью в соответствии с теорией зародышеобразования и островкового роста пленки. Подложка является не только реципиентом. Имеет место ее абляция (стравливание), если процесс PECVD происходит на заземленных или незаземленных подложках. При этом стравливание является конкурирующим процессом осаждению. Бомбардировка электронами, ионами и фотонами может давать значительный локальный нагрев. Ни электроны, ни фотоны не могут вызвать таких повреждений, какие порождаются ионами. Электроны имеют такую же энергию на поверхности подложки, как в тлеющем разряде, а ионы могут бомбардировать с достаточно высокими скоростями, чтобы привести к распылению. Управляя соотношением этих процессов, можно получать приемлемые скорости осаждения на очень чистых поверхностях, что существенно повышает адгезию, воспроизводимость параметров пленки и стехиометрию состава.

Метод CVD отличается от распыления тем, что используемые газы состоят из многоатомных молекул. В отличие от распыления ионами аргона при давлении около 0,1 Па в UHVCVD используются процессы при давлениях вплоть до  $10^{-10}$  Па, что обеспечивает большую длину свободного пробега, эффекты формирования мономолекулярных слоев на поверхности подложек, а циклическое чередование подачи реагентов и температурного воздействия обеспечивает формирование моноатомных слоев с высокой чистотой – такой метод представляет на сегодня предельные возможности процессов CVD и называется «послойным атомарным осаждением» (англ. Atom Layer Deposition (ALD)). Он активно используется для формирования тонких и ультратонких функциональных слоев в микро- и нанoeлектронике.

Следует отметить, что в настоящее время интерес представляет объединение передовых методик физико-химического осаждения, одним из примеров которого является метод активированного плазмой послойного осаждения атомов (англ. Plasma activated Atom Layer Deposition (PALD)).

### **1.1.3 Оборудование для химического осаждения из парогазовой фазы**

Реакторы CVD классифицируются по рабочим температурам и давлениям. Более того, реактор для процесса CVD может иметь холодные или горячие стенки в зависимости от требуемых оптимальных параметров процесса. Когда стенки реактора, окружающие нагретую подложку, относительно холодны по сравнению с ней, считается что такой реактор имеет «холодные» стенки. Подложка нагревается непосредственно, и осаждающееся вещество оказывается наиболее нагретым компонентом. В реакторе с горячей стенкой осаждающийся продукт может зарождаться и на стенке, и на нагретой подложке, хотя и в разной степени, если их температуры различаются. Подложка может нагреваться или не нагреваться, но реактор обязательно нагревается для проведения процесса осаждения.

К подложке предъявляются следующие требования: отсутствие органических или неорганических загрязнений и пыли, которые могут влиять на адгезию, вызывать побочные реакции с высокоактивными системами продуктов-реагентов, являться центрами кристаллизации нежелательных фаз, включений и т. д. Поэтому подложка проходит стандартный цикл подготовки поверхности: гидродинамическую мойку, обезжиривание, отмывку и сушку и уже непосредственно в камере, «мягкую» ионную очистку (для PECVD).

Конструкция реактора определяется типом CVD-процесса и его назначением. Реакторная установка для процесса CVD состоит из трех компонентов: система подачи реагентов (газа или пара); непосредственно реактор, в котором происходит осаждение; система удаления продуктов и реагентов из реактора.

Реакторы различаются на основе принятой схемы течения газа, то есть радиального или продольного потока. Газообразные реагенты могут быть подведены по отдельности или предварительно смешаны в емкостях; их подача может быть проконтролирована с помощью датчиков давления и расходомеров. Газы должны быть в достаточной степени осушены, обезвожены (например, водород пропусканием через палладий и серебряные мембраны, аргон и гелий – над цирконием при 900 °С, через медные змеевики и титановые геттеры с предварительной осушкой, графитовые трубки и т. д.) и в должной мере разбавлены нейтральными газами для контроля их парциальных давлений.

Наиболее распространенными в промышленности рабочими камерами (реакторами) являются:

- Реактор для процессов осаждения при атмосферном давлении (рисунк 3).

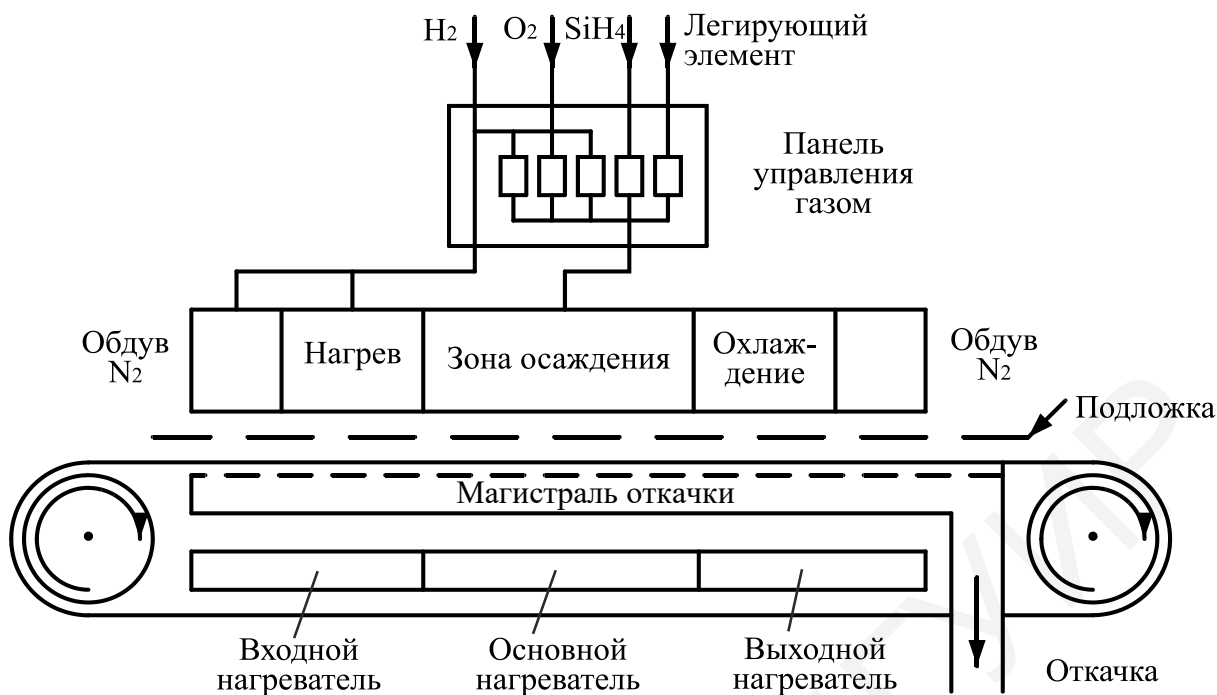


Рисунок 3 – Схема установки APCVD с реактором конвейерного типа

- Реактор горизонтального типа (рисунок 4) с ламинарным потоком. Постоянство концентрации рабочей смеси поддерживается уменьшением сечения потока по мере продвижения потока путем наклона поверхности пьедестала (подложкодержателя) на угол  $5-10^\circ$  по отношению к оси реактора. Нагревателем является сам пьедестал, выполненный из особоуплотненного графита и разогреваемый токами высокой частоты ВЧ-индуктора.

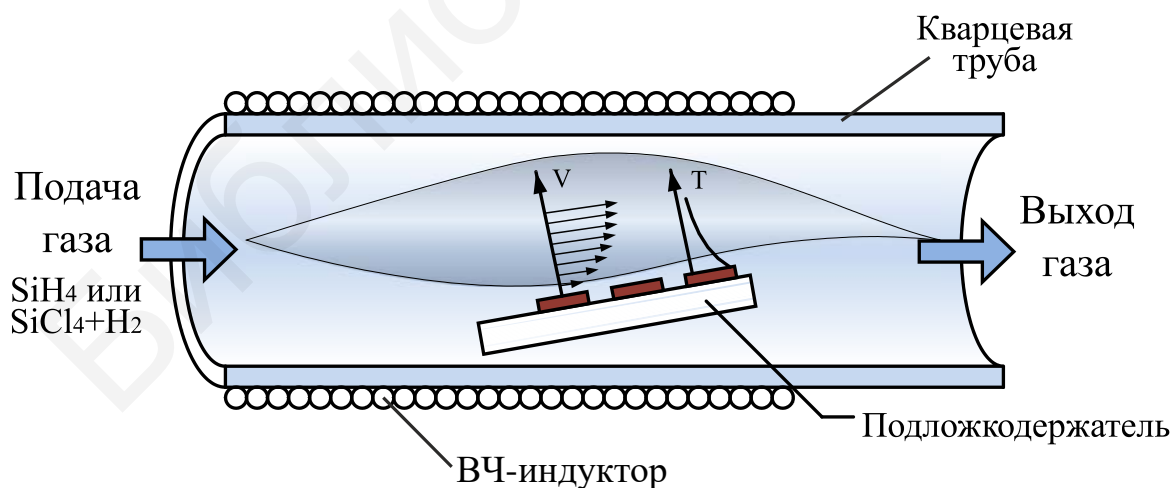


Рисунок 4 – Реактор горизонтального типа

- Вертикальный цилиндрический реактор баррельного типа (англ. barrel – бочка) (рисунок 5). Обеспечивает создание высокотурбу-

лентного потока за счет перемешивания смеси посредством вращения графитового пьедестала, нагреваемого вихревыми токами ВЧ-индуктора (подложкодержателя).

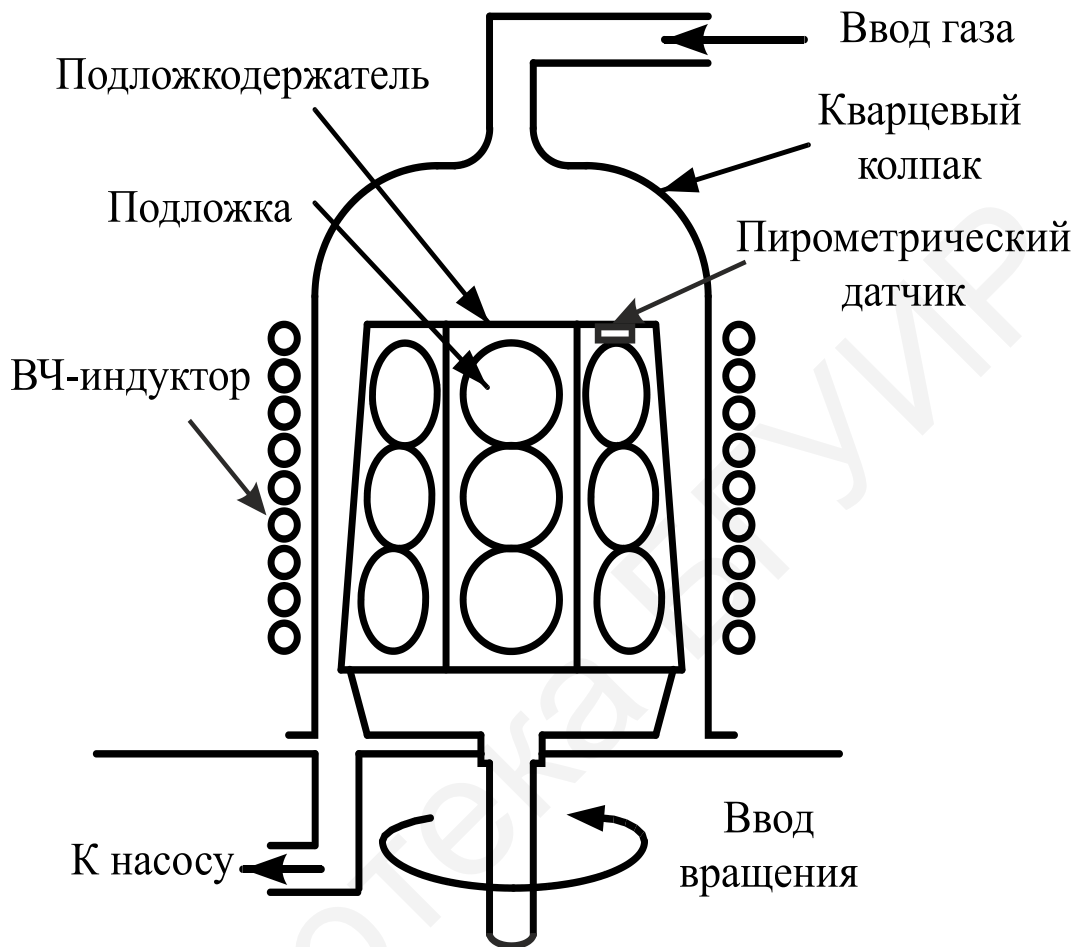


Рисунок 5 – Вертикальный цилиндрический реактор с ВЧ-индуктором для нагрева графитового подложкодержателя

- Плазменный реактор для PECVD группового процесса (рисунок 6). Ламинарный поток газа течет из центра к периферии круглого заземленного электрода-подложкодержателя. Влияние потока очень важно для контроля однородности, но условия плазмы разряда оказывают доминирующее влияние. Плотность плазмы (функция ее радиальной координаты в реакторе) возрастает к центру из-за диффузии электронов к стенкам реактора. В результате скорость реакции увеличивается к центру, компенсируя снижение концентрации реагентов.



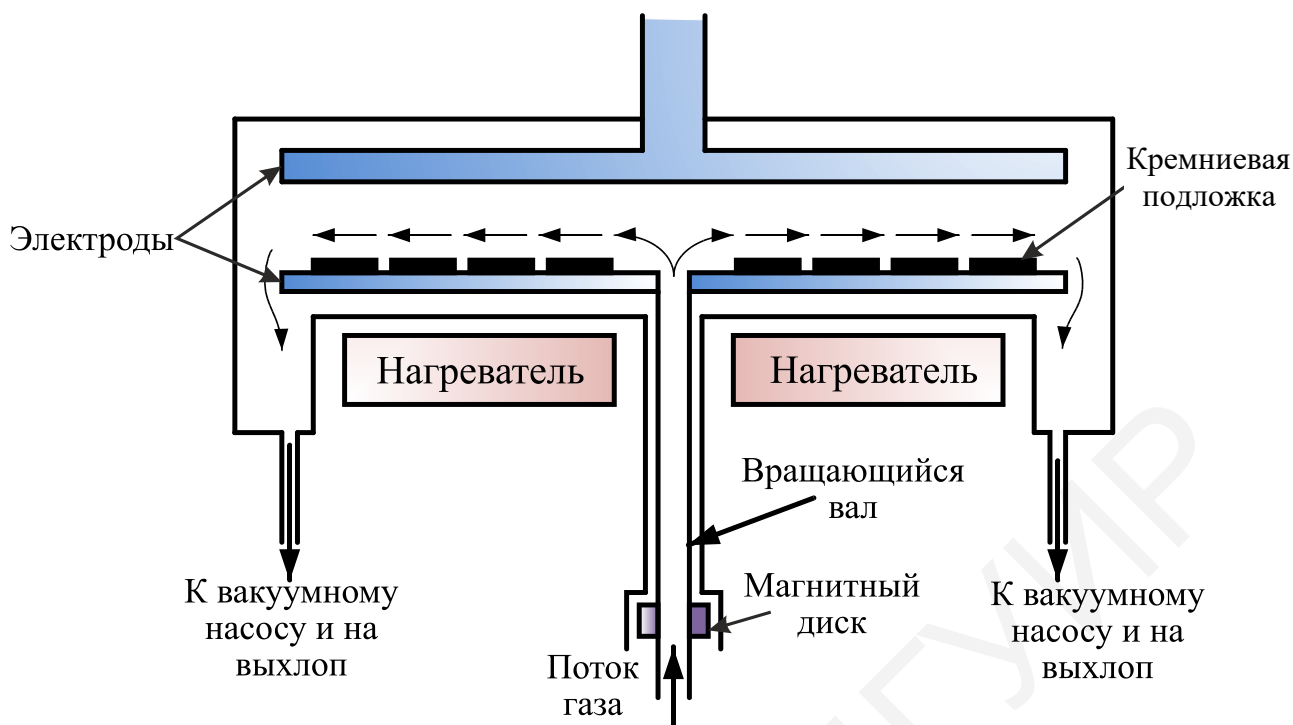
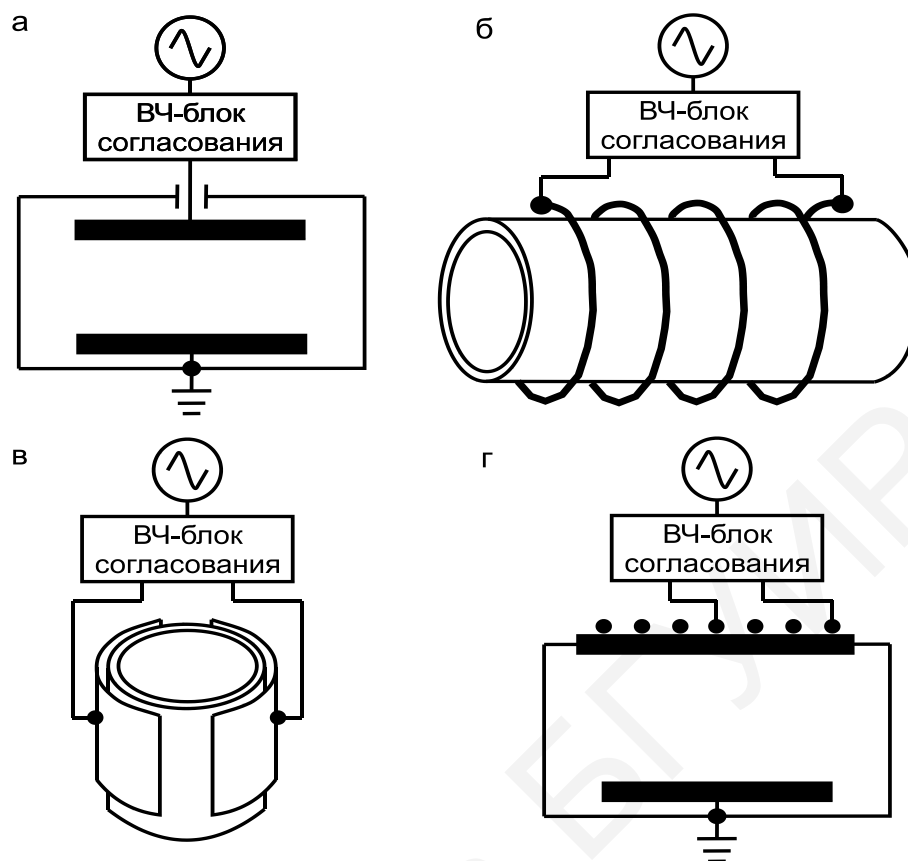


Рисунок 6 – Плазменный реактор для PECVD группового процесса

- Реакторы для PECVD- и HDPCVD-процессов с применением плазмы, генерируемой ВЧ-системами питания (рисунок 7). Эти и другие конструкции реакторов используются в полупроводниковой промышленности. Плазменные реакторы для CVD процессов различаются по частоте разрядного тока – от 50 кГц до 13,56 МГц (полоса промышленных частот). Высокочастотное напряжение может подаваться либо на подложку, либо на противоположный электрод с «плавающей» или заземленной подложкой. Оказывается, что в режиме с малой мощностью скорость осаждения лимитируется плотностью мощности, а не концентрацией газа. Эти факторы определяют интенсивность ионной бомбардировки пленки и позволяют управлять составом и структурой покрытия.

- Реактор кластерной установки CVD (рисунок 8). Реактор используется в кластерных системах для осаждения нескольких функциональных слоев из разных материалов в массовом производстве при соблюдении индивидуальной обработки.

Рабочие давления для LPCVD находятся в области умеренного вакуума ( $(10-6) \cdot 10^2$  Па). Обычно требуется высокая скорость откачки (2000–5000 л/мин), чтобы достичь указанного давления при приемлемых скоростях потока. Многие из газов, используемых или получаемых в реакторе PECVD, являются воспламеняющимися ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.) или токсичными. Поэтому для обеспечения безопасности при работе с этими газами на выходе вакуумной системы обязательно устанавливают скрубберы и сжигатели.



а – диодный реактор; б – горизонтальный реактор; в – вертикальный реактор; г – реактор с плоским индуктором

Рисунок 7 – Схематические изображения ВЧ плазменных реакторов

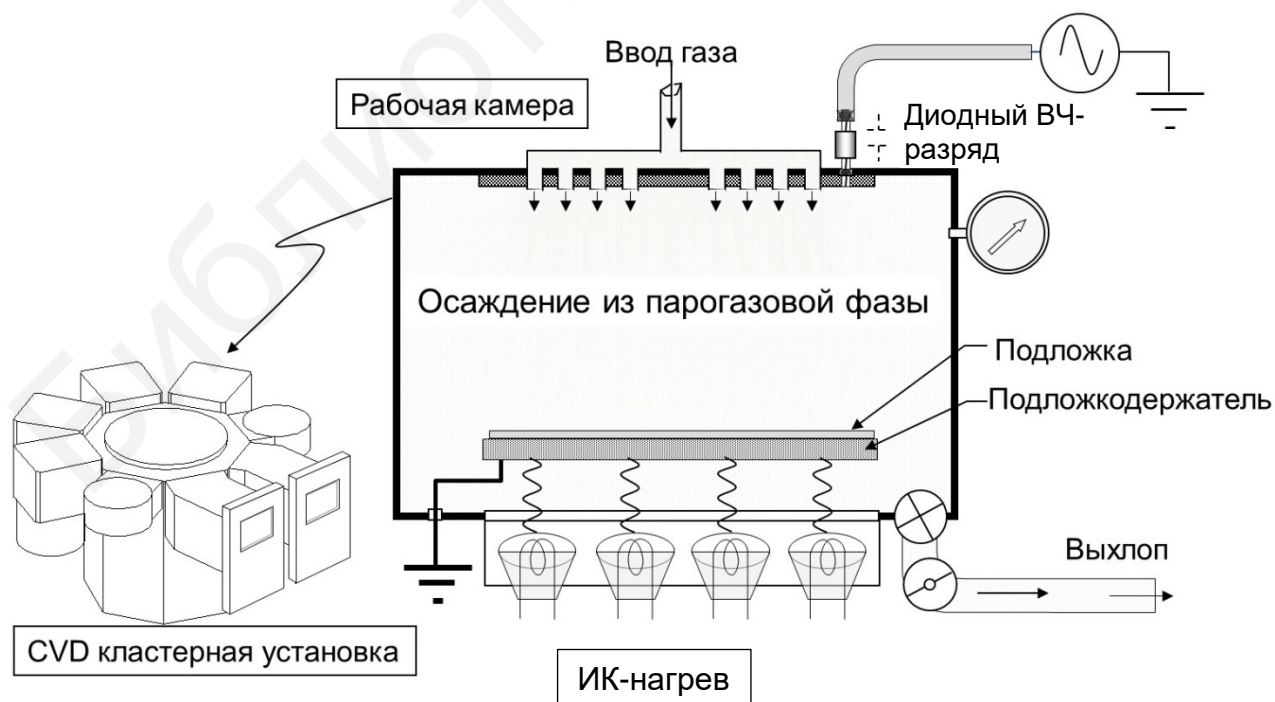


Рисунок 8 – Реактор кластерной установки CVD

## 1.2 Физические методы формирования тонкопленочных структур

Традиционные химические методы осаждения имеют большую производительность, но зачастую требуют применения ядовитых, взрыво- и пожароопасных газообразных рабочих веществ, более того, в них сложно оперативно управлять структурой и стехиометрией формируемых слоев, а также получать слои из особо чистых материалов. В связи с этим особый интерес представляют физические методы нанесения тонких пленок. Это обусловлено их экологической безопасностью, высокой чистотой технологических процессов и качеством получаемых слоев. Также известно, что в ионизованном или возбужденном состоянии атомы и молекулы легче взаимодействуют друг с другом, делая процесс синтеза сложных соединений гораздо эффективнее.

### 1.2.1 Физическое осаждение в вакууме методом испарения

Метод генерации потока осаждаемого материала термическим испарением заключается в нагреве исходных материалов с помощью какого-либо источника энергии до температуры испарения. Испарение вещества происходит, когда с повышением температуры средняя колебательная температура его частиц возрастает настолько, что становится выше энергии связи с другими частицами, и они покидают поверхность. В результате испарения или сублимации вещества переходят в паровую фазу.

Условной температурой испарения считается температура, при которой давление насыщенного пара вещества составляет приблизительно 1,3 Па. Температуры плавления и испарения наиболее важных элементов приведены в таблице 2, из которой видно, что условная температура испарения большинства элементов выше их температуры плавления, то есть испарение происходит из жидкого состояния.

Скорость испарения, то есть количество вещества (в граммах), покидающее 1 см<sup>2</sup> свободной поверхности за 1 с при условной температуре  $T_y$ , рассчитывается по формуле

$$v_{\text{и}} = 6 \cdot 10^4 \sqrt{M/T_y},$$

где  $M$  – молекулярная масса, г/моль.

Скорость испарения большинства элементов при  $T_y$  составляет 10<sup>-4</sup> г/(см<sup>2</sup>·с) Для получения приемлемых скоростей роста пленки, а также экономного расходования материала (нередко дорогостоящего) следует создавать условия движения частиц испаряемого вещества преимущественно по направлению к подложке. При этом необходим достаточно глубокий вакуум, при котором исключается столкновение молекул остаточного газа с молекулами вещества и рассеивание их потока на пути к подложке.

Энергия испаренных атомов определяется температурой испарителя и составляет 0,1–0,3 эВ, а ионизация частиц практически отсутствует. Движущей силой переноса частиц является различие давлений насыщенных паров над поверхностью испарения и вблизи поверхности конденсации. С повышением температуры нагрева испарение интенсифицируется.

При давлении  $10^{-2}$  Па средняя длина свободного пробега испаренных атомов, определенная по формуле

$$\lambda = 5 \cdot 10^{-1} / \rho,$$

составляет 50 см, что превышает реальное расстояние от испарителя до подложки (обычно не более 30 см). Таким образом, для создания прямолинейных траекторий движения атомов вещества в пространстве между испарителем и подложкой необходимо давление порядка  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Па.

Таблица 2 – Температуры плавления и испарения элементов

Элемент	Атомная масса	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{и}, ^\circ\text{C}$	Рекомендуемые материалы тигля испарителя
Ag	107,9	961	1047	Mo, C
Al	27	660	1150	C, BN
Au	197	1063	1465	Mo, C
Cr*	52	1800	1205	–
Cu	63,5	1083	1273	Mo, C,
Ge	72,6	959	1251	W, C, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mg*	24,3	651	443	FeC
Mn*	54,9	1244	980	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo*	95,9	2622	2533	–
Ni	58,7	1455	1510	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Pt	195	1774	2090	ZrO <sub>2</sub>
Si*	28	1415	1342	BeO, ZrO <sub>2</sub>
Ta**	181	2996	3070	–
Ti*	47,9	1725	1546	–
W**	183,9	3382	3309	–

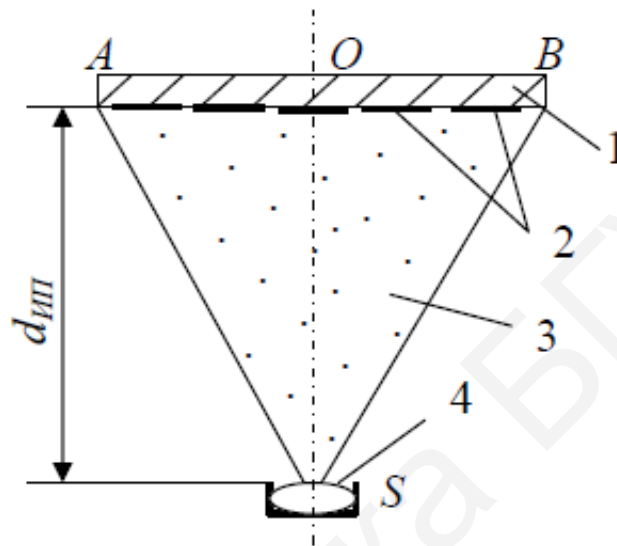
\* Испаряется из твердого состояния (сублимируется).

\*\* Рекомендуется испарение электронно-лучевым нагревом или распыление ионной бомбардировкой.

Кроме того, важно обеспечивать равномерность распределения толщины пленки на подложке. Толщина пленки в данной точке подложки определяется количеством частиц, достигающих ее в единицу времени. Если бы поток частиц, наносимых на всю поверхность подложки, был одинаков, пленка получалась бы одинаковой толщины. Однако площадь испарителей во много раз меньше площади подложкодержателей. Поэтому первые часто называют точечными. Для системы, изображенной на рисунке 9, скорость

нанесения пленки будет неодинакова в точке  $O$  и точках  $A$  и  $B$ : чем дальше от оси  $OS$  эти точки, тем ниже скорость нанесения пленки и тем меньше ее толщина за данное время нанесения. При плоском подложкодержателе неравномерность толщины пленки составляет около  $\pm 20\%$ .

Наиболее простым способом снижения неравномерности распределения пленки по толщине является увеличение расстояния  $d_{\text{ип}}$ . Но это уменьшает скорость конденсации пленки, что отрицательно сказывается на ее свойствах. Максимально возможное расстояние  $d_{\text{ип}}$  ограничено размерами рабочей камеры установки.



1 – подложкодержатель; 2 – подложки; 3 – поток осаждаемых частиц;  
4 – источник осаждаемых частиц

Рисунок 9 – Схема осаждения пленок испарением из точечного источника на плоский подложкодержатель

Для снижения неравномерности толщины пленки используют систему с двойным вращением, так называемую планетарную карусель. Планетарные карусели стоят довольно дорого, но при их использовании неравномерность пленок по толщине может составлять не более  $\pm(3-4)\%$ .

В зависимости от наличия в рабочей камере плазмы или химически активных газов можно реализовать различные способы испарения, как указано в таблице 3. Во всех случаях камера, в которую помещаются обрабатываемые подложки, откачивается примерно до вакуума  $10^{-3}$  Па и только затем при необходимости в нее вводится любой нужный газ до давления от 0,1 до 10 Па. Способы испарения классифицируются по виду испарителя, используемого для перевода твердого или жидкого испаряемого материала в паровую фазу.

Метод реактивного испарения был разработан в 70-х годах прошлого столетия для нанесения тонких пленок соединений. Процесс испарения осуществляется так же, как при прямом испарении, за исключением того, что в рабочей

камере находится химически активный газ. Вследствие низкого парциального давления реагирующих частиц ( $<10^{-3}$  Па) средняя длина их свободного пробега больше расстояния между испарителем и подложкой, следовательно, реакция между атомами металла и газа происходит только на подложке, например:

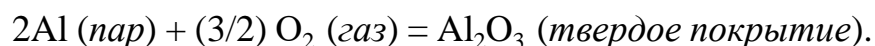


Таблица 3 – Характеристики процесса испарения

Метод	Прямое испарение		Испарение в газе	
Тип	Вакуумное испарение	Активированное плазмой испарение	Реактивное испарение	Активированное плазмой реактивное испарение
Атмосфера	Вакуум	Плазма	Химически активный газ	Химически активный газ и плазма
Материал покрытия	Простые элементы, сплавы	Сплавы, соединения	Соединения	Тугоплавкие соединения
Способ испарения	Любой подходящий источник	Любой источник	Обычно электронный пучок	Обычно электронный пучок

Основным недостатком метода является низкая энергия конденсирующихся частиц, что обычно приводит к получению покрытий с низкой прочностью сцепления конденсата с поверхностью подложки. Структура и физико-механические свойства покрытий зависят от температуры подложки, скорости конденсации пара (степени пересыщения) и степени вакуума. Термическими методами получают покрытия из металлов, полупроводников и других соединений. Низкая адгезия и необходимость нагрева подложки до температуры не ниже  $(0,3-0,5)^\circ$  от температуры плавления покрытия  $T_{пл}$  существенно ограничивают применение этих методов.

Равномерное осаждение испаренного материала на группу подложек возможно при использовании геометрии рабочей камеры, представленной на рисунке 10. Подложки должны располагаться по дугам, обозначенным пунктирными линиями и указывающим угол отклонения от центральной оси от источника испарения до подложки.

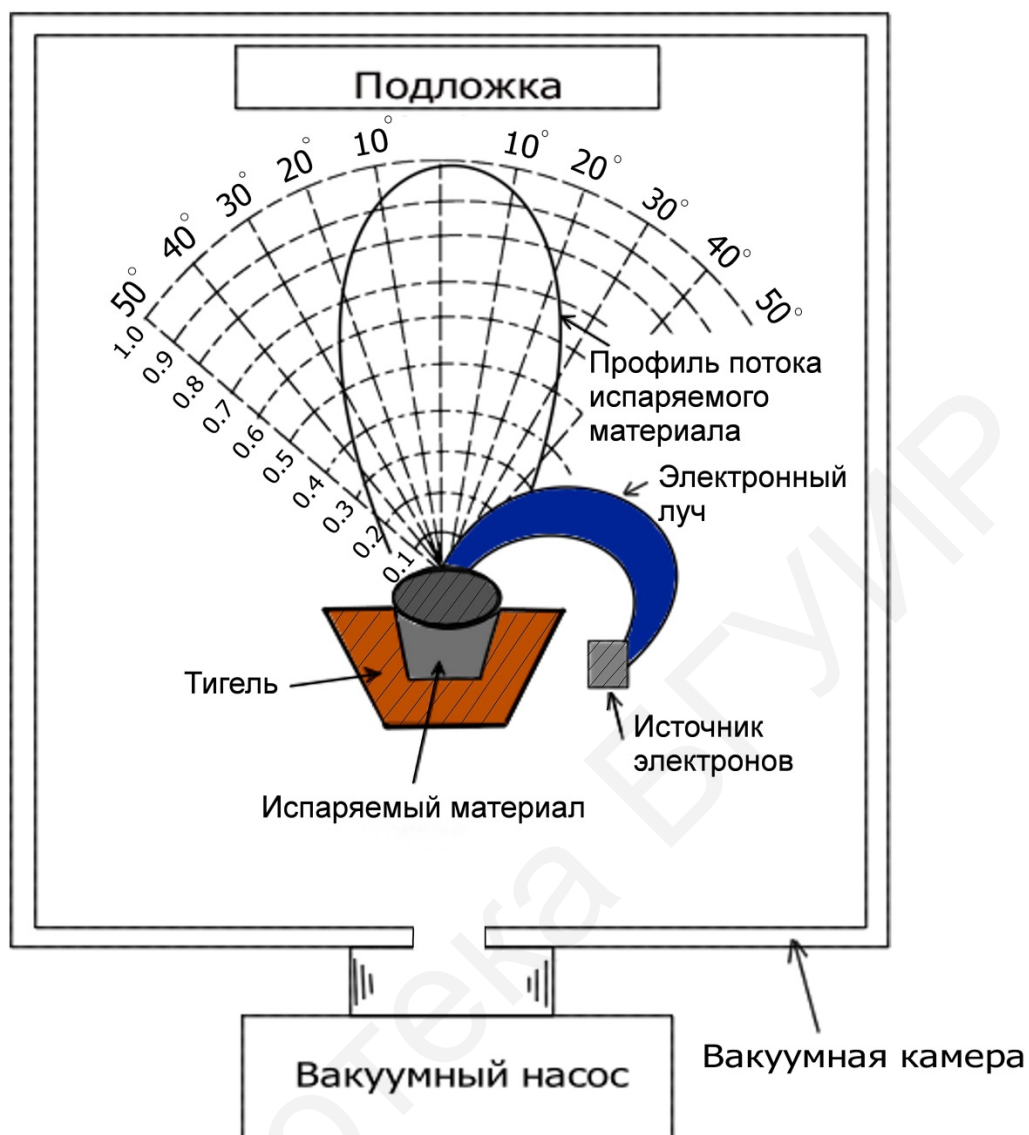


Рисунок 10 – Визуализация закономерности распределения потока испаряемого вещества от тигля до подложки

### 1.2.2 Оборудование для физического осаждение в вакууме методом испарения

Нагрев резистивным способом обеспечивается за счет тепла, выделяемого при прохождении электрического тока непосредственно через напыляемый материал или через испаритель, в котором он помещается. Конструктивно резистивные испарители подразделяются на проволочные, ленточные и тигельные. Для испарения больших количеств материалов используются тигельные испарители, изготовленные из тугоплавких металлов, керамических материалов и графита. Для получения пленок заданной толщины следует либо загружать в нагреватель строго фиксированную навеску испаряемого материала и проводить процесс до ее полного испарения, либо непрерывно контролировать скорость испарения или толщину

осаждаемой пленки, а возможно, и то и другое одновременно. Способ применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С. Скорость осаждения покрытий данным способом доходит до 12 мкм/мин. Однородность толщины этих покрытий невелика.

Достоинства резистивного нагрева – высокий КПД, низкая стоимость оборудования, безопасность в работе (низкое напряжение на зажимах) и малые габаритные размеры. Факторами, ограничивающими применение испарителей с резистивным нагревом, являются возможность загрязнения наносимой пленки материалом нагревателя, а также малый ресурс работы из-за старения (разрушения) нагревателя, что требует его периодической замены.

Оксидные или нитридоборидные тигли могут нагреваться индукционным методом. Применение водоохлаждаемых проволочных спиралей с соответствующим образом подобранным числом витков и подводимой мощностью позволяет регулировать размеры зоны высокочастотного нагрева и температуру в ней.

В испарителях с нагревом излучением химически активные материалы помещаются в оксидные тигли, вокруг которых намотан проволочный спиральный нагреватель. Нагрев тигля происходит тепловым излучением проволочного нагревателя.

### ***Испарители с резистивным электронно-лучевым нагревом***

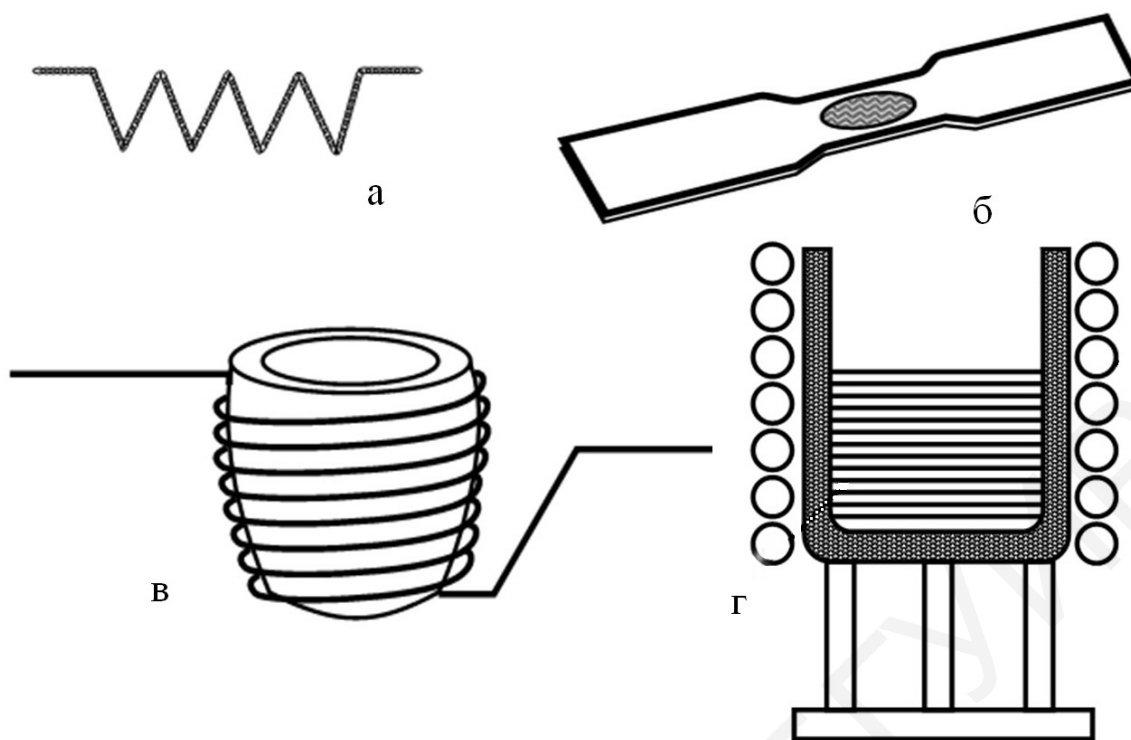
Термовакuumный метод – это испарение и конденсация вещества в высоком вакууме. Является наиболее простым и распространенным способом получения тонких пленок.

Широкому распространению термовакuumного метода способствовали:

- низкая стоимость и простота аппаратной реализации процесса;
- универсальность, позволяющая в одной и той же установке получать пленки самых различных материалов;
- стерильность процесса, позволяющая при наличии высокого или сверхвысокого вакуума получать пленки, практически свободные от загрязнений;
- высокая скорость испарения веществ и возможность регулирования ее в широких пределах путем изменения подводимой к испарителю мощности;
- возможность вести процесс в высоком вакууме и в окислительной или восстановительной среде разреженного газа;
- высокая производительность при групповой загрузке и обработке подложек.

Первоначально для реализации термовакuumного метода использовали, главным образом, испарители поверхностного типа с резистивным нагревом в виде проволоки, лент, лодочек, спиралей, а также испарители тигельного типа с косвенным нагревом. Тигель изготавливают из тугоплавких металлов, керамических материалов и графита. На рисунке 11 представлены конфигурации испарительных элементов.





а – испарители поверхностного типа с резистивным нагревом в виде проволоки; б – испаритель-лодочка; в – испарители тигельного типа с косвенным резистивным нагревом; г – испарители тигельного типа с ВЧ индукционным нагревом

Рисунок 11 – Варианты тигелей для процесса термовакuumного испарения

Основными ограничениями термовакuumного метода являются требования к испаряемым материалам:

- давление пара материала лодочки при температуре испарения должно быть пренебрежимо мало по сравнению с упругостью пара испаряемого вещества;
- материал испарителя должен хорошо смачиваться расплавленным напыляемым металлом с целью обеспечения хорошего теплового контакта и равномерного потока пара;
- химическое взаимодействие между контактирующими материалами, обуславливающее загрязнение покрытий и разрушение испарителей, должно отсутствовать.

Такой способ формирования покрытий применяется при испарении материалов, температура нагрева которых не превышает 1500 °С. Примеры таких материалов показаны в таблице 2.

К достоинствам этого метода относится низкая стоимость оборудования, сравнительно высокая степень использования испаряемого материала (порядка 50 %), отсутствие радиационных дефектов в создаваемой структуре, низкий уровень загрязнений, возможность осаждения пленок сплавов с различными точками плавления компонентов.

Однако данный метод обладает и рядом недостатков, таких, как жесткие требования, ограничивающие список испаряемых материалов, наличие капельной фазы (разбрызгивания испаряемого материала на подложки), жесткие требования к качеству материала испарителя, а также невозможность получения сплошных слоев с наноразмерными толщинами из-за низкой энергии конденсируемых частиц.

Начиная с 1970-х годов широкое распространение получили электронно-лучевые испарители (ЭЛИ), в которых нагрев испаряемого вещества происходит за счет кинетической энергии электронов, бомбардирующих поверхность испарения. Практически точечная фокусировка электронного пучка позволяет получать большую удельную мощность (до  $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>) и температуру до 10 000 °С, что обеспечивает возможность испарения любых, даже самых тугоплавких материалов с достаточно высокой скоростью (рисунок 15).

Кинетическая энергия потока ускоренных электронов при бомбардировке ими поверхности вещества превращается в тепловую энергию, в результате чего оно нагревается до температуры испарения. Для образования электронного пучка необходим источник свободных, то есть не связанных с другими частицами, электронов. Одним из способов получения свободных электронов является использование термоэлектронных катодов, которые испускают электроны при нагреве до высокой температуры за счет термоэлектронной эмиссии. Материалом таких катодов обычно служит вольфрамовая проволока. Для накала катода, помещенного в вакуумную камеру, через него пропускают электрический ток. Простейшая схема формирования электронного пучка показана на рисунке 12.

Электроны, испускаемые термокатодом 4, ускоряются и приобретают направленное движение благодаря электрическому полю между термокатодом и анодом, имеющим отверстие для выхода пучка электронов. Обычно используется ускоряющее напряжение от 5 до 10 кэВ.

Скорость (километров в секунду), которую приобретает электрон под действием разности потенциалов  $U$  между двумя точками поля, равна

$$v_e = 593\sqrt{U}.$$

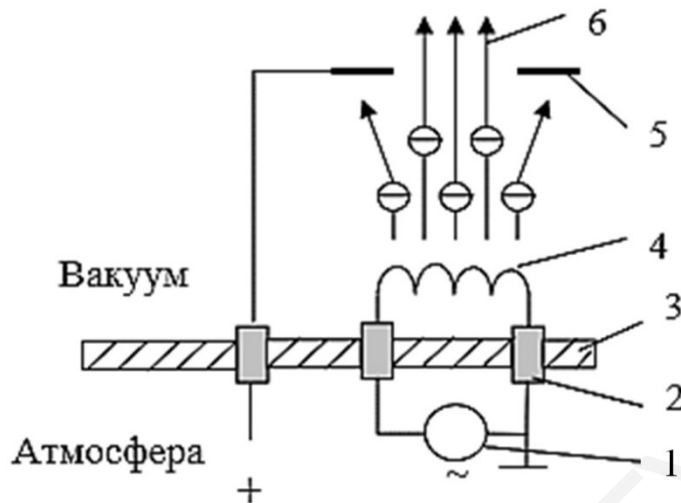
При этом кинетическая энергия (электрон-вольт) электрона равна  $w_k = m_e v_e^2 / 2$ , где  $m_e$  – масса электрона.

Плотность мощности электронного пучка диаметром  $d_0$  определяется по формуле

$$p_0 = \frac{4V_B I_B}{\pi d_0^2} = V^2 j.$$

Фокусировка электронного пучка позволяет получать большую концентрацию мощности на сравнительно малой поверхности ( $5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>), а следо-

вательно, испарять любые (даже самые тугоплавкие материалы) с достаточно большой скоростью.



1 – источник питания термокатада; 2 – изоляторы; 3 – стенка вакуумной камеры; 4 – термокатод; 5 – анод; 6 – электронный пучок

Рисунок 12 – Схема формирования электронного пучка

При взаимодействии электронного пучка с испаряемым материалом происходит ряд процессов (рисунок 13). Часть ускоренных электронов отражается назад в пространство. Такие электроны называются обратнорассеянными.

Количество таких электронов зависит от атомного числа  $Z$  испаряемого материала и угла падения электронного пучка. Обратнорассеянные электроны имеют энергию, сравнимую с энергией электронов пучка. Другая часть электронов, совершив несколько столкновений с атомами твердого тела, покидает его с уменьшенной энергией. Такие электроны называются вторичными. Обычно вторичные электроны имеют энергию менее 20 эВ. Также существует часть электронов, которые покидают испаряемый материал за счет термоэмиссии. Основная доля кинетической энергии электронного пучка превращается в тепло. Во время торможения электронов происходит также генерация электромагнитного излучения. Минимальная длина волны этого излучения определяется по формуле

$$eVB = hv_{\max} = hc/\lambda_{\min}.$$

При используемых для ускорения электронных пучков напряжениях электромагнитное излучение является рентгеновским. Это необходимо учитывать при конструировании систем с электронным пучком, для того чтобы обеспечить безопасность работы обслуживающего персонала.

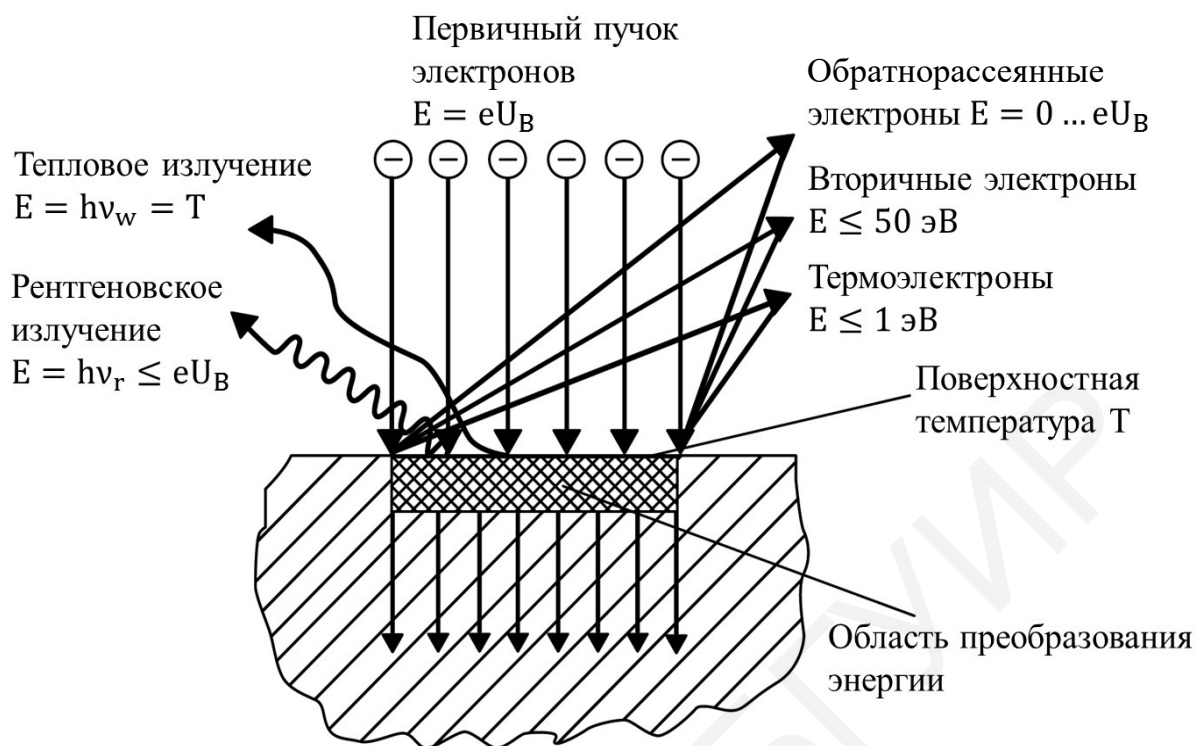
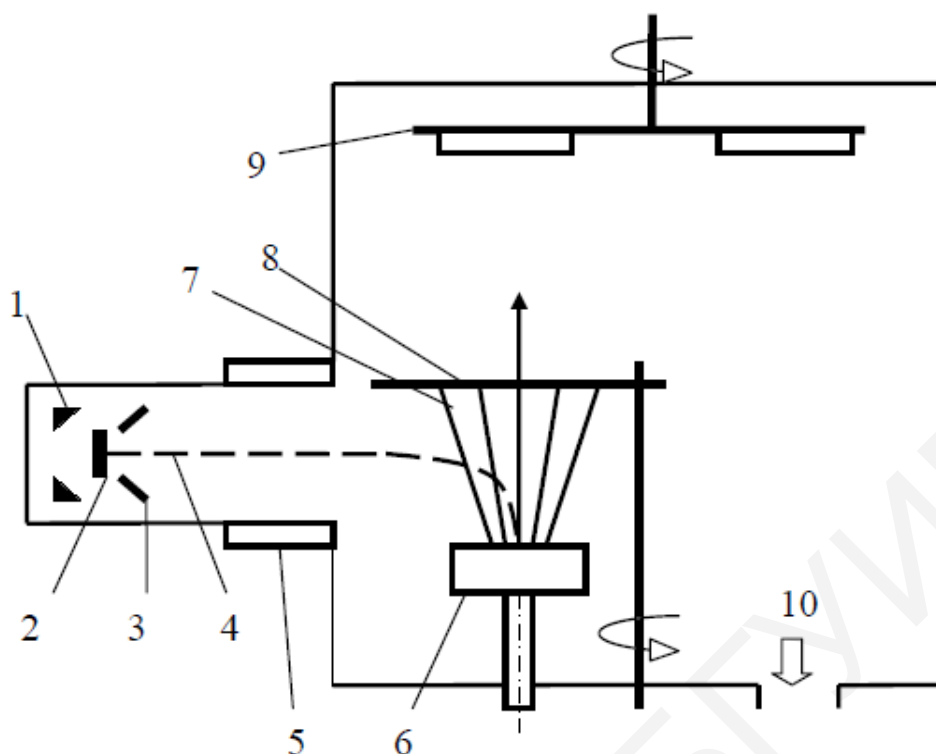


Рисунок 13 – Процессы, происходящие при взаимодействии электронов с испаряемым материалом

В электронно-лучевых испарителях электронный пучок из электронной пушки направляется на испаряемый материал, который обычно помещается в водоохлаждаемый тигель. Это исключает проблему загрязнения осаждаемого материала элементами, входящими в состав материала тигля. Оборудование для нанесения покрытий с помощью электронно-лучевого нагрева схематически показано на рисунке 14. Преимущество нагрева электронным пучком заключается в очень высокой плотности мощности, подводимой к материалу, и возможности управления скоростью испарения при изменении этой мощности. Использование электронно-лучевого метода с непрерывной подачей материала было реализовано в промышленном масштабе для нанесения пленок оксида индия, легированного оловом, на широкоформатные подложки со скоростью 1,2 мкм/мин. На рисунке 15 приведена схема процесса со стержневой подачей материала. Ограничением данного метода является однородность толщины получаемых пленок, равная  $\pm(5-10) \%$ . К недостатку этого метода можно отнести низкий энергетический КПД, поскольку непосредственно на процесс испарения расходуется от 1 до 5 % подводимой энергии.



- 1 – прикатодный, формирующий электрод; 2 – термоэлектродный катод;  
 3 – анод; 4 – поток электронов; 5 – система магнитной фокусировки;  
 6 – водоохлаждаемый тигель; 7 – поток пара; 8 – заслонка; 9 – подложкодержатель;  
 10 – система создания вакуума

Рисунок 14 – Принципиальная схема применения электронно-лучевого нагрева при вакуумном напылении

Другими недостатками являются сложность аппаратуры питания и управления, трудность испарения металлов высокой теплопроводности (Cu, Al, Ag, Au) из водоохлаждаемого тигля, необходимость частой замены и юстировки катода, а также питание высоким напряжением.

ЭЛИ также можно применять для получения многокомпонентных покрытий, используя два и более источников материала. Однако, как показано на рисунке 16, компоненты материала осаждаются неравномерно по всей длине подложки или требуют вращения мишени.

Быстрое перемещение нагретой зоны при отклонении потоков электронов и вместе с тем легкость регулирования и контроля мощности нагрева и скорости испарения также относится к достоинствам ЭЛИ. Недостатками данной системы являются малый срок службы испарителей, значительное изменение их молекулярно-кинетических характеристик по мере испарения осаждаемого материала и трудность его непрерывной или дозированной подачи, необходимость использования сложных внутрикамерных устройств с планарным вращением подложкодержателей для выравнивания равномерности пленки по толщине. Все это не позволяет использовать ЭЛИ в устройствах и линиях непрерывного действия.

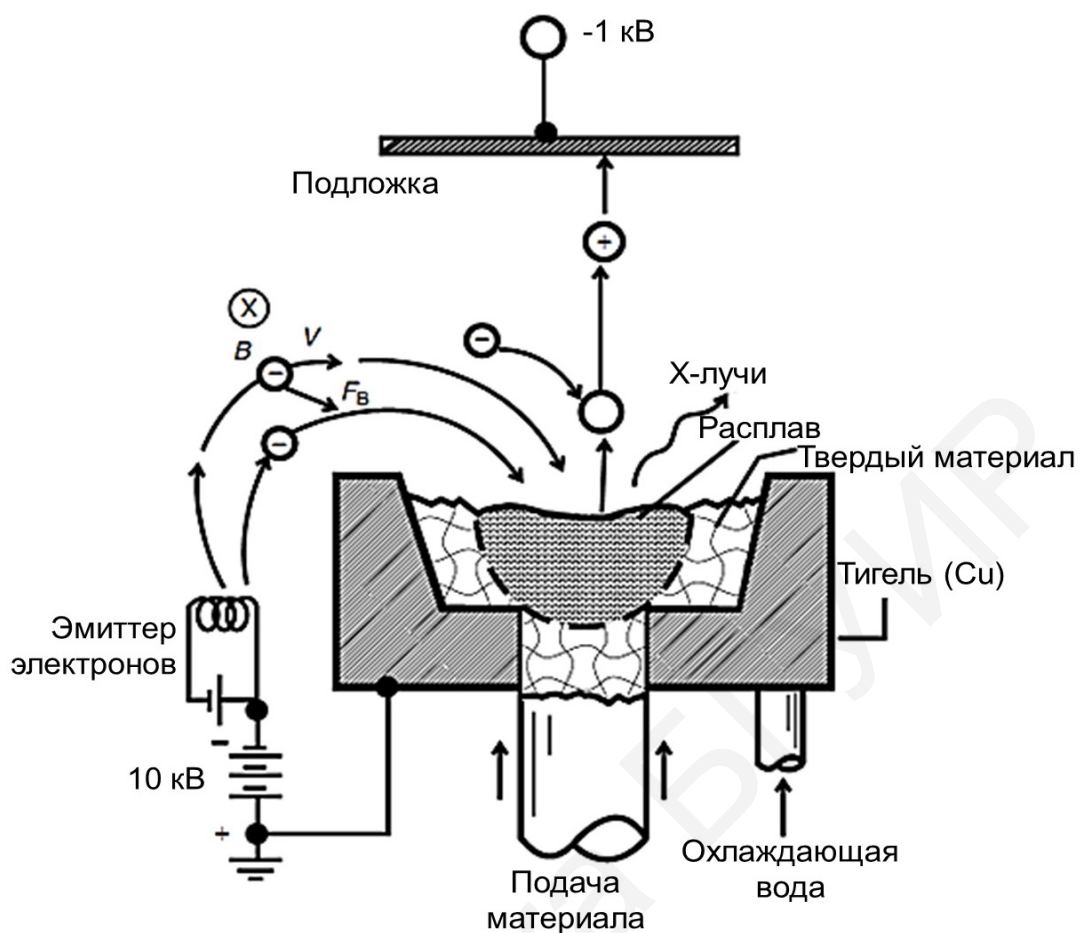


Рисунок 15 – Схема процесса электронно-лучевого испарения

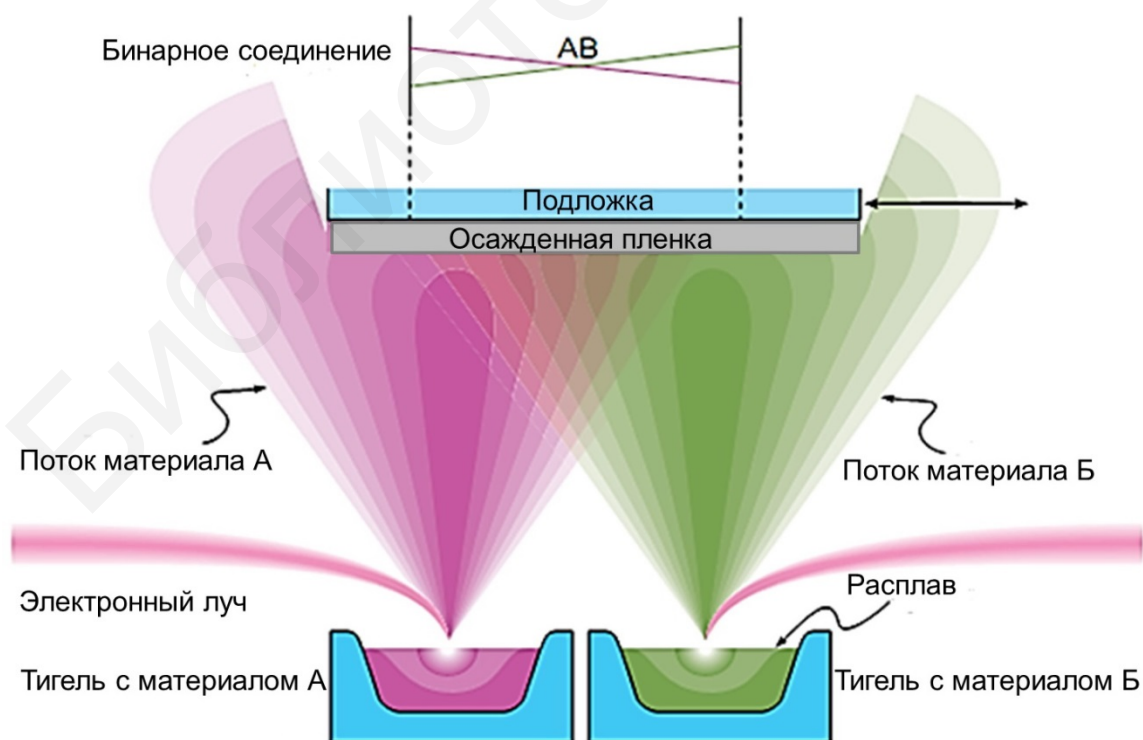


Рисунок 16 – Электронно-лучевое испарение двух компонентов

## Лазерное испарение

Данная методика получения различного рода сложных пленочных структур приобрела популярность после первого удачного ее применения для роста тонких пленок сверхпроводников YBCO в 1987 году.

Схема установки для проведения лазерного испарения (ЛИ) изображена на рисунке 17. Мощный лазер располагается снаружи установки. При помощи оптической системы лазерный луч направляется в камеру и фокусируется на мишени. Говоря простыми словами, ЛИ – это процесс быстрого плавления и испарения материала мишени с использованием высокоэнергетического лазерного излучения, с последующим переносом материи от мишени к подложке в вакууме.

Глубина проникновения лазерного луча в поверхность мишени мала (приблизительно 10 нм). Это означает, что только тонкий поверхностный слой материала подвержен воздействию излучения в то время, как оставшаяся часть мишени остается незатронутой. Таким образом, ЛИ является неравновесным процессом.

Говоря о достоинствах ЛИ, можно отметить, что ЛИ – один из наиболее быстрых методов получения тонкопленочных покрытий, он предоставляет четко ориентированное направление распространения плазмы наряду со стехиометрическим переносом материи от мишени к подложке.

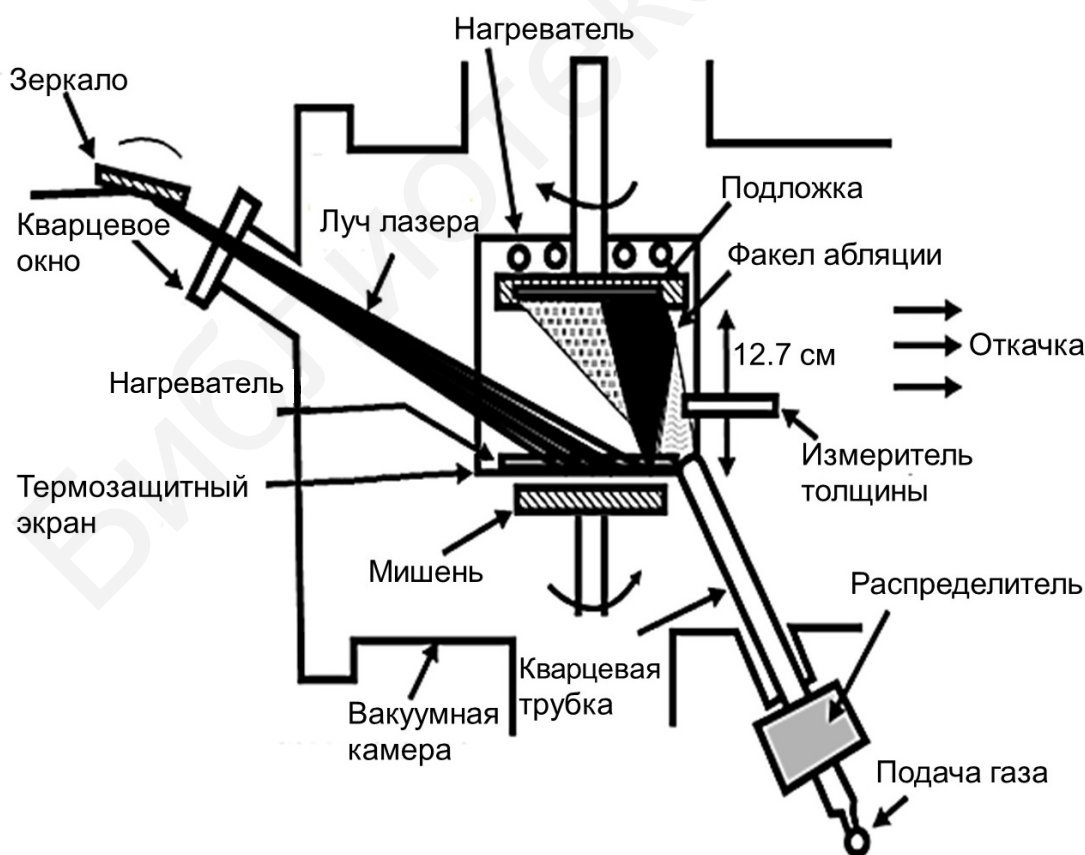


Рисунок 17 – Схема процесса лазерного испарения



Основное преимущество процесса лазерного испарения заключается в возможности нанесения пленок металлов (в том числе тугоплавких), сплавов, полупроводниковых соединений и диэлектрических пленок с хорошим переносом стехиометрии мишени и формированием ультратонких слоев.

### *Молекулярно-лучевая эпитаксия*

Предельным случаем метода испарения материалов в сверхвысоком вакууме для получения тонких и ультратонких функциональных слоев является молекулярно-лучевая эпитаксия, которая осуществляется посредством специализированного испарителя – ячейки Кнудсена (рисунок 18), позволяющей формировать монокромный поток испаряемого материала с узкой диаграммой направленности.

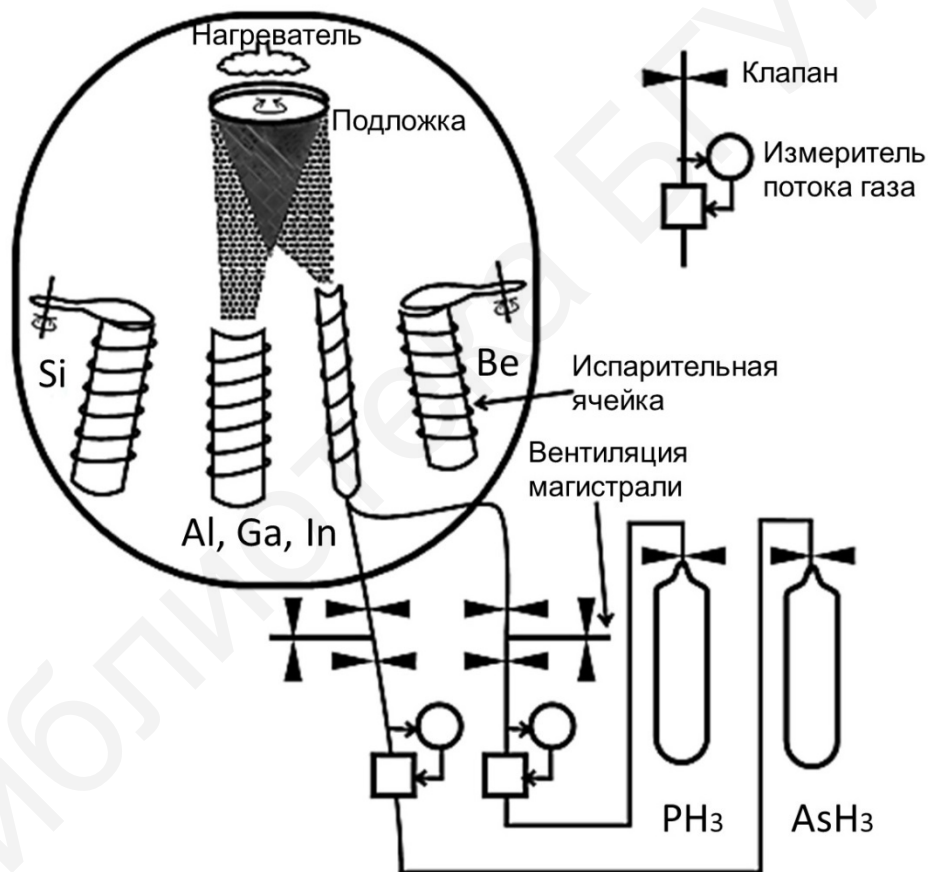


Рисунок 18 – Схема процесса молекулярно-лучевой эпитаксии

### **1.2.3 Физическое осаждение в вакууме методом распыления**

Стремление перейти к полностью автоматизированным непрерывным технологическим процессам существенно повысило интерес к получению пленок путем распыления материалов ионной бомбардировкой. Распыление является низкотемпературным процессом и может применяться для



получения пленок металлов, сплавов, полупроводников и полупроводниковых соединений, а при использовании источника питания переменного сигнала и(или) при добавлении реактивного газа появляется возможность получать диэлектрические пленки, то есть почти все материалы, применяемые в микроэлектронной технике и других областях хозяйства.

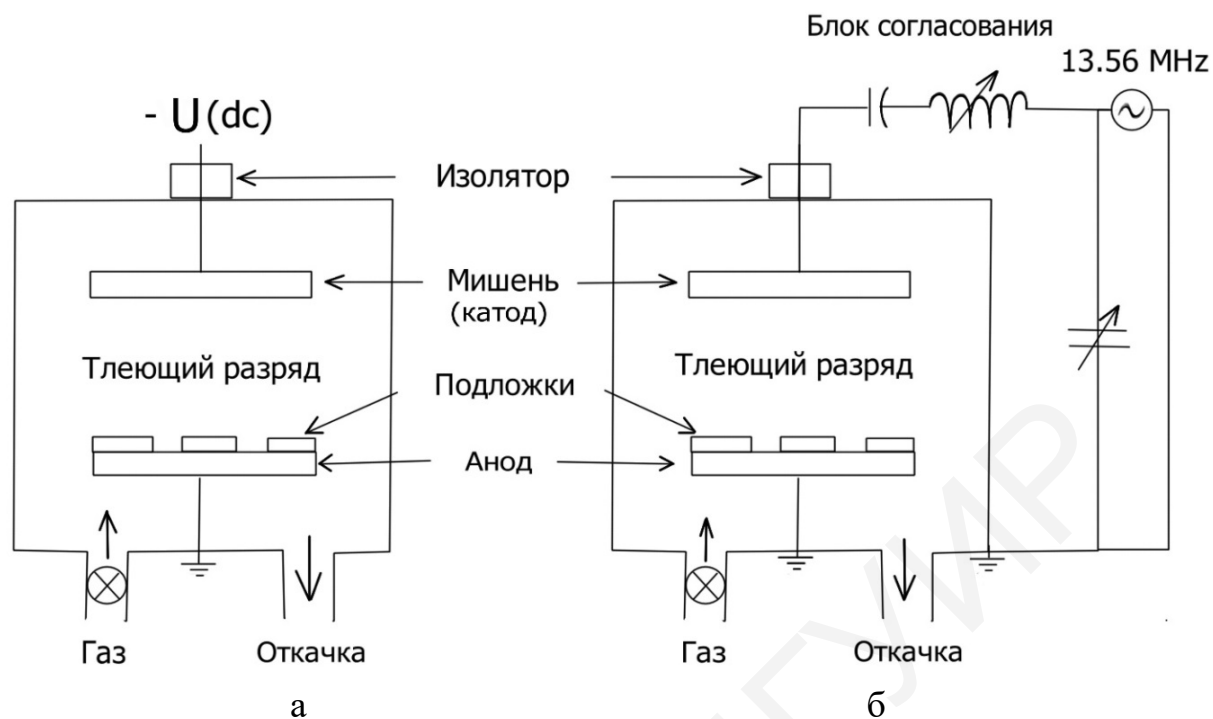
Распылительные системы на постоянном токе диодного, триодного и магнетронного типов применяются, главным образом, для распыления металлов и сплавов, в отличие от систем с переменным питанием, используемых в основном для распыления диэлектрических мишеней.

Установка для диодного распыления (рисунок 19) состоит из двух плоских электродов, расположенных параллельно и отстоящих друг от друга на расстоянии 5–15 см. Катод изготавливают из напыляемого материала. Он электрически изолирован и соединен с отрицательным полюсом высоковольтного выпрямителя. Анод, он же и подложкодержатель, обычно находится под потенциалом земли. Камера предварительно вакуумируется до  $10^{-3}$  Па, и на катод подается потенциал 1–5 кВ. При определенном напряжении, которое зависит от геометрии электродов, расстояния между ними и давления газа, происходит пробой и возбуждается в аргоне тлеющий разряд постоянного тока. Положительные ионы, ускоренные в прикатодной области до энергий нескольких сот электронвольт, бомбардируют и распыляют поверхность катода, материал которого транспортируется к подложке, расположенной на аноде. Поток распыленных атомов осаждается на подложке в виде пленки.

Модернизацией данного метода является триодное распыление, где добавлен эмиттер электронов, позволяющий на полпорядка повысить плотность электронов и тем самым увеличить скорость распыления.

Однако все эти устройства обладают рядом недостатков: незначительная скорость осаждения (0,01 мкм/мин), низкая плотность ионного тока на катоде и невысокий вакуум (плохие условия транспортировки распыленного материала), ограничивающих применение метода и создают сложные условия для управления структурой и стехиометрией пленки. Кроме того, эмитированные катодом и ускоренные в электрическом поле (2–5 кэВ) электроны интенсивно бомбардируют анод и размещенные на нем подложки, вызывая их перегрев и радиационные дефекты в структуре.

Проблемой существующих физических методов нанесения покрытий является либо высокая стоимость оборудования и сравнительно небольшие скорости осаждения покрытий, как в случае ВЧ- или СВЧ-разрядов, либо плохая однородность наносимых покрытий, как при использовании дугового распыления, либо небольшие площади обрабатываемых поверхностей, как при лазерной абляции, либо низкая адгезия, как при термическом испарении.



а – система на основе диодного разряда на постоянном токе;  
 б – система на основе ВЧ-распыления

Рисунок 19 – Схема процесса осаждения методом ионно-плазменного распыления

Только метод магнетронного распыления в значительной степени лишен этих недостатков, поскольку использующийся в нем дрейфовый ток электронов в скрещенных электрическом и магнитном полях дает возможность получать протяженные потоки достаточно плотной плазмы с контролируемыми параметрами в широком диапазоне характеристик.

Устройство, которое обеспечивает этот процесс, называется магнетронной распылительной системой (МРС). МРС – это диодная система, в которой взаимодействие электрического и магнитного полей в сочетании с формой распыляемой поверхности мишени создает такую конфигурацию магнитных ловушек для электронов, при которой электроны начинают двигаться по траектории неравномерной циклоиды.

Популярность данного метода нанесения тонкопленочных слоев связана с рядом достоинств: возможность получения пленок различных материалов; сравнительно высокая скорость нанесения пленки при возможности оперативного управления параметрами процесса, высокая чистота и плотность создаваемых слоев, хорошая масштабируемость технологии, что позволяет создавать линии непрерывного действия, и др. Планарные магнетронные распылительные системы достаточно просты по конструкции и надежны в эксплуатации, обладают хорошими функциональными характеристиками и недороги в обслуживании. Более того,

такие устройства имеют разнообразные конструктивные реализации, позволяющие применять их как для экспериментальных исследований технологических процессов, так и для промышленного производства на подложках с линейными размерами в несколько метров.

Однако несмотря на вышеуказанные достоинства, имеется ряд проблем, касающихся повышения коэффициента использования мишени, однородности наносимых покрытий, плотности генерации плазмы и другие, которые остаются не решенными полностью.

В настоящее время широкое распространение получил процесс реактивного распыления – это распыление мишени в присутствии газа, реагирующего с материалом мишени для формирования пленки, отличной от материала мишени. В результате данного процесса можно получать бинарные соединения оксидов, нитридов, боридов, карбидов и др., а также многокомпонентные пленки.

Пленки, полученные с помощью реактивного магнетронного распыления, широко используются в микро-, опто- и наноэлектронных устройствах (барьерные слои, high-k диэлектрики, резистивные пленки, оптические слои), микроэлектромеханических системах (МЭМС), для получения оптических покрытий, прозрачных проводящих оксидов, покрытий на автомобильные ветровые стекла и зеркала, при изготовлении архитектурного стекла, в качестве защитных покрытий режущего инструмента и др.

Магнетронные устройства относятся к низковольтным системам ионного распыления (рисунок 20). Напряжение поджига источника питания постоянного тока не превышает 1200 В. При подаче отрицательного потенциала на катод между электродами возбуждается аномальный тлеющий разряд в среде рабочего газа. Наличие магнитной ловушки обеспечивает при одних и тех же давлениях газа возникновение разряда при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение разряда составляет 300–700 В.

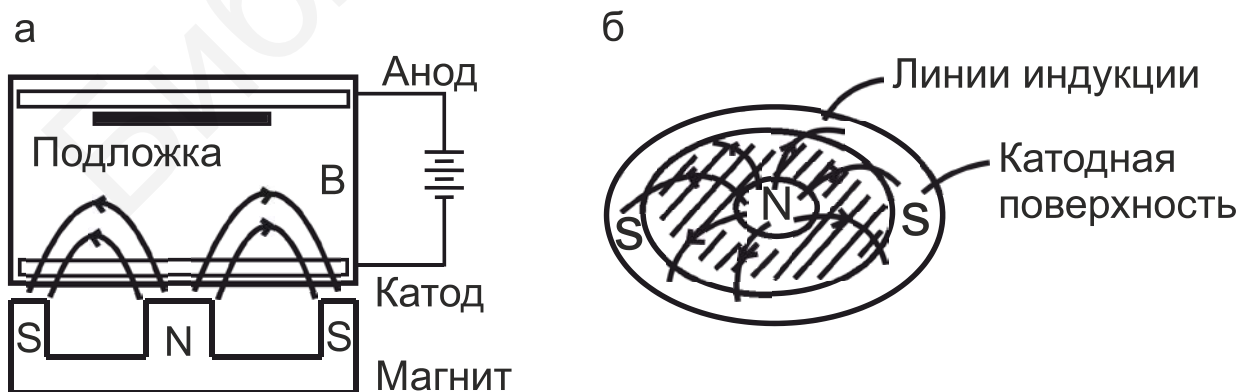


Рисунок 20 – Схема процесса магнетронного распыления (а) и вид магнитной ловушки над плоским катодом-мишенью (б)

Магнетронная распылительная система может работать в диапазонах давления рабочего газа от  $10^{-2}$  до 10 Па и выше. Давление газа и индукция магнитного поля оказывают значительное влияние на вольт-амперные характеристики разряда, и, как следствие, на скорость распыления. Понижение давления обуславливает повышение рабочих напряжений. В то же время для каждой магнетронной системы существует определенный промежуток, в котором колебание давления не оказывает существенного влияния на изменение параметров разряда. Действие магнитного поля аналогично повышению рабочего давления газовой среды. Поэтому низкие рабочие давления в магнетронах обеспечивают повышение индукции магнитного поля, величина которой у поверхности катода составляет 0,02–0,1 Тл. Повышение удельной мощности способствует стабилизации разряда в области низких давлений.

Преимущества метода:

- высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (300–700 В) и при небольших давлениях рабочего газа ( $2 \cdot 10^{-1}$ –10 Па);
- отсутствие перегрева подложки;
- малая степень загрязнения пленок;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на большей площади подложек.

Рассмотрев изложенный материал о физических методах нанесения пленок, учтя все положительные и отрицательные моменты каждого метода, выделим магнетронное распыление как самый оптимальный метод, позволяющий достичь наилучших результатов.

#### **1.2.4 Осаждение методом магнетронного распыления**

Магнетронные распылительные системы получили свое название от СВЧ-приборов М-типа (магнетронных устройств), однако, кроме наличия скрещенных электрического и магнитного полей, ничего общего с ними не имеют. Магнетронные системы относятся к системам распыления диодного типа, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в газе аномально тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности генерируемого ионного тока за счет локализации плазмы у поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля.

Принцип действия магнетронной распылительной системы показан на рисунке 21. Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или отрицательный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле и возбуждает аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем, им сообщается сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой, с одной стороны, магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны – поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны перемещаются по циклоидальной траектории в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности катода. Это в свою очередь обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и значительный рост скорости распыления, следовательно, и скорости осаждения пленки.

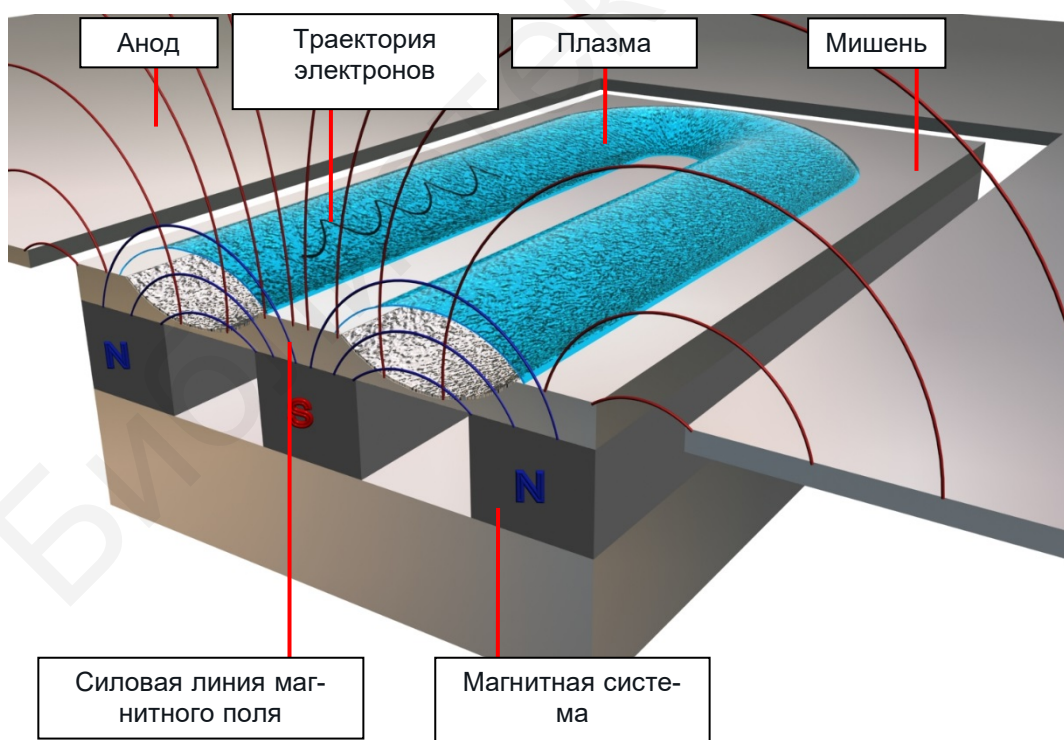


Рисунок 21 – Схема протяженной магнетронной распылительной системы с плоской мишенью

Следует отметить, что плазма разряда существует только в области магнитной ловушки в непосредственной близости от мишени, и ее форма определяется геометрией и величиной магнитного поля. Одним из преимуществ магнетронных распылительных систем является то обстоятельство, что захват вторичных электронов магнитной ловушкой у поверхности мишени препятствует интенсивному перегреву подложки, что позволяет увеличить скорость распыления материалов, следовательно, и скорость их осаждения. Источниками нагрева подложки в этих системах служит энергия конденсации распыленных атомов, кинетическая энергия осаждаемых атомов, энергия отраженных от мишени нейтрализованных ионов, а также излучение плазмы. Энергия конденсации составляет 1–4 эВ/атом, кинетическая энергия в зависимости от распыляемого материала – от 3 (для легкоплавких материалов) до 10 эВ/атом (для тугоплавких материалов), а излучение плазмы – 2–10 эВ/атом. Нагрев подложки в магнетронных системах ниже, чем при методе термического испарения. Это дает возможность использовать магнетронные распылительные системы для нанесения пленок на подложки из материала с низкой термостойкостью.

В настоящее время известно множество конструктивных вариантов магнетронных распылительных систем на постоянном токе, но наибольшее распространение в промышленности получили системы с мишенями конической и плоской форм. Конструкции магнетронных систем должны обеспечивать высокую скорость распыления, минимальное отрицательное воздействие на обрабатываемые структуры, высокий коэффициент использования материала мишени, возможность распыления разнообразных материалов, нанесение пленочных покрытий на большие площади с минимальной неравномерностью по толщине, высокую надежность работы, большой срок службы и др. Большинство из этих требований удовлетворяется правильным выбором конструкции магнитной системы и формой мишени.

Рабочее напряжение МРС составляет 200–700 В, на мишень обычно подается отрицательный потенциал, а на анод – нулевой потенциал. Однако в магнетронных системах с плоским катодом для более полного улавливания вторичных электронов рекомендуется на анод подавать небольшое положительное смещение (40–50 В). В некоторых системах предусматривается подача отрицательного смещения на подложку (100 В) для реализации распыления со смещением. Ток разряда зависит от многих факторов, например от рабочего напряжения, давления, рабочего газа, индукции магнитного поля, конфигурации магнетронной системы, распыляемого материала, и определяется мощностью источника питания. Плотность тока на мишень может достигать величины 200 мА/см<sup>2</sup>, причем максимальные плотности тока в центральной части распыления могут быть значительно выше. Значение удельной мощности в магнетронных системах с плоским катодом – 100 Вт/см<sup>2</sup>.

Одной из основных характеристик разряда является вольт-амперная характеристика (ВАХ). Существенное влияние на нее оказывают рабочее

давление ( $p$ ) и индукция магнитного поля ( $B$ ). При увеличении индукции магнитного поля происходит линеаризация зависимости. Близкие к линейной зависимости наблюдаются при больших значениях индукции магнитного поля. На ВАХ разряда влияют также материал мишени и ее форма, которая изменяется по мере распыления материала. Образование выемки в плоской мишени приводит к сдвигу ВАХ в область меньших рабочих напряжений из-за улучшения условий локализации плазмы, причем этот сдвиг растет с увеличением давления. В этом случае определяющим является не только геометрический фактор, но и переход зоны разряда в область более сильного магнитного поля по мере распыления мишени.

В настоящее время активно развиваются несколько конфигураций магнетронных распылительных систем. Это плоские круглые и протяженные устройства, цилиндрические с внешним и внутренним расположением мишени, а также несколько конфигураций устройств с перемещаемыми магнитными системами, так называемые *moving magnetron*.

Одним из направлений развития методов магнетронного распыления является ионно-ассистированное формирование пленок с использованием автономных ионных источников низких энергий (20–250 эВ). Реализация такого процесса позволяет точно контролировать состав и энергию, а также угол падения бомбардирующих частиц на подложку; расширять диапазон энергий обрабатываемых ионов от десятков электрон-вольт до единиц килоэлектрон-вольт, обеспечивать режимы ионного ассистирования независимо от режимов МРС (например для предварительной очистки), что позволяет в широких пределах оказывать воздействие на физические параметры пленок, а также допускает высокий уровень контролируемости процесса фазообразования.

Скорость осаждения в жидкофазной магнетронной распылительной системе складывается из двух факторов: распыления и испарения, что позволяет значительно увеличить скорость нанесения покрытий, так как при высоких температурах процесс испарения становится доминирующим [15]. Энергию, идущую на нагрев катода, не нужно отводить из катодного узла системой охлаждения, что позволяет значительно увеличить мощность, вкладываемую в разряд. Максимальная скорость осаждения меди для классических МРС на расстоянии  $\sim 5$  см не превышает 2 мкм/мин [1]. Скорость осаждения меди из жидкой фазы составляет 5,6 мкм/с (по данным [13]), а также 2 мкм/мин на расстоянии 50 см (что по оценкам в 30 раз больше, чем для аналогичных магнетронов с твердой мишенью). На рисунке 22 приведено сравнение рассмотренных типов МРС по величине коэффициента использования материала мишени.

Можно представить две классификации МРС:

- классификация магнетронных распылительных систем (рисунок 23), в которой все магнетронные распылительные системы были разделены по пяти основным признакам, таким как рабочее давление, вид охлаждения мишени, вид магнитной системы, вид магнитной ловушки, вид питающего сигнала;

- классификация конфигураций мишеней магнетронных распылительных систем (рисунок 24).

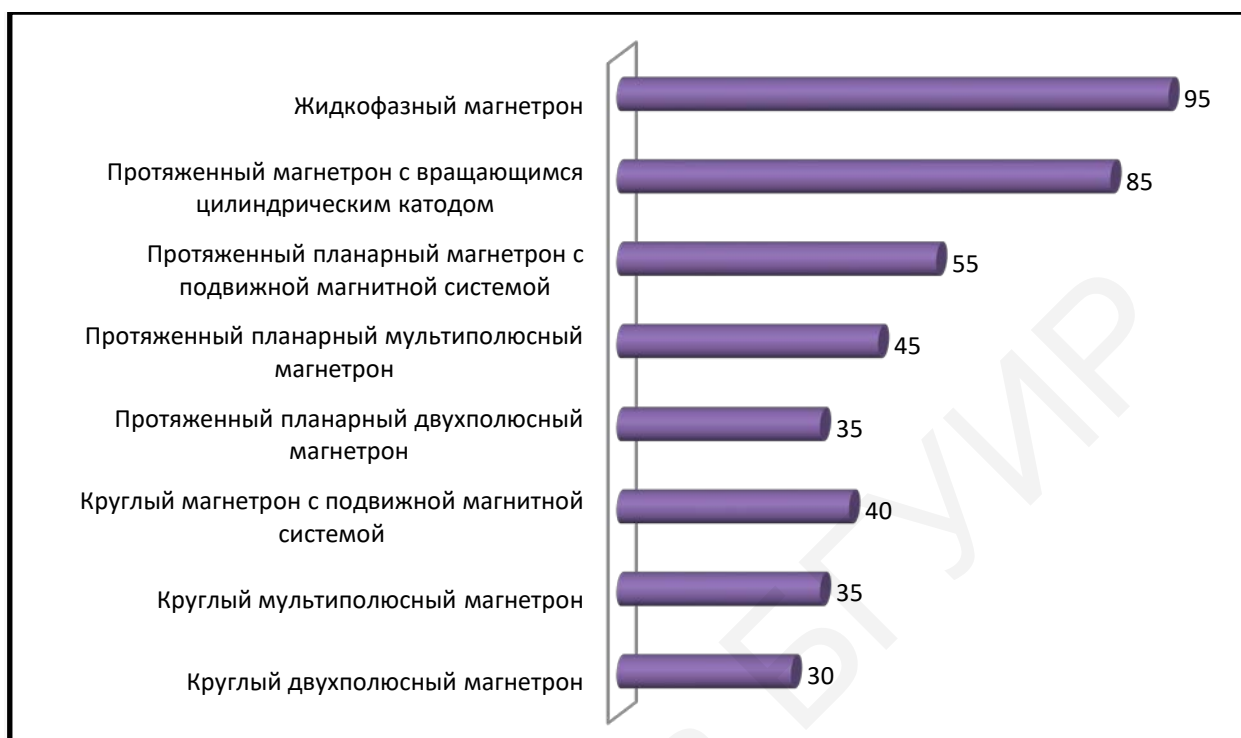


Рисунок 22 – Коэффициент использования материала мишени для различных типов МРС

Основной системой магнетронных распылительных устройств является магнитная система, обеспечивающая реализацию катодного разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, поэтому именно моделирование магнитных систем требует значительных временных затрат. Именно конфигурацией магнитной системы определяются основные параметры МРС и особенности ее технологического применения. Моделирование магнитной системы МРС позволяет оценить степень сбалансированности МРС, предполагаемую зону эрозии мишени и равномерность распределения потока конденсируемого материала.

Прогнозирование зоны выработки мишени при магнетронном распылении имеет важную практическую значимость для эффективного использования материала мишени и оптимизации равномерности нанесения пленок. Так как в настоящее время в микроэлектронике широко используются мишени из драгоценных металлов, металлов платиновой группы, редких металлов и многокомпонентных сплавов и составов, эффективное использование материала мишени во многих случаях является главным критерием при разработке промышленных магнетронных распылительных систем.



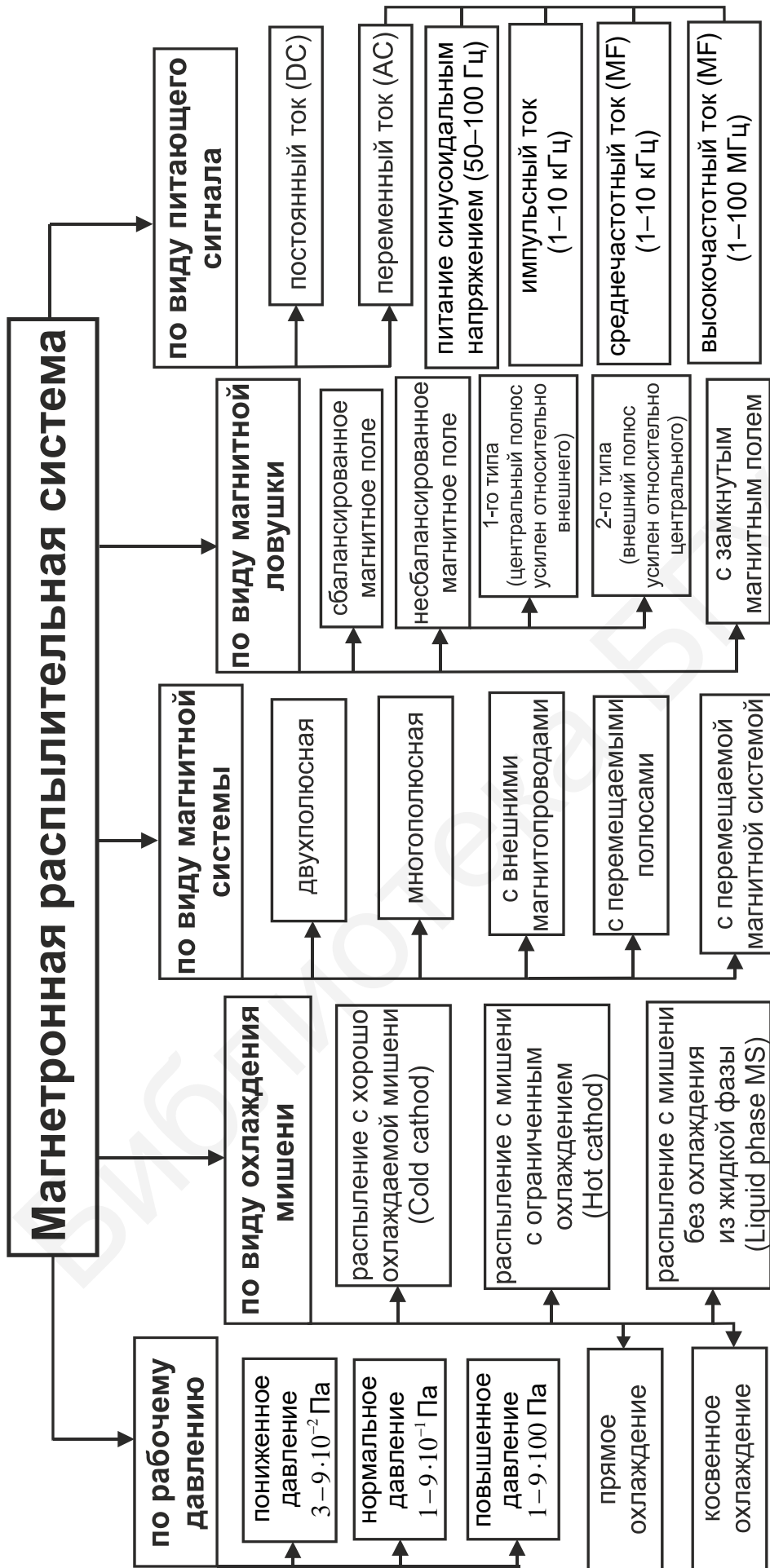


Рисунок 23 – Классификация магнетронных распылительных систем

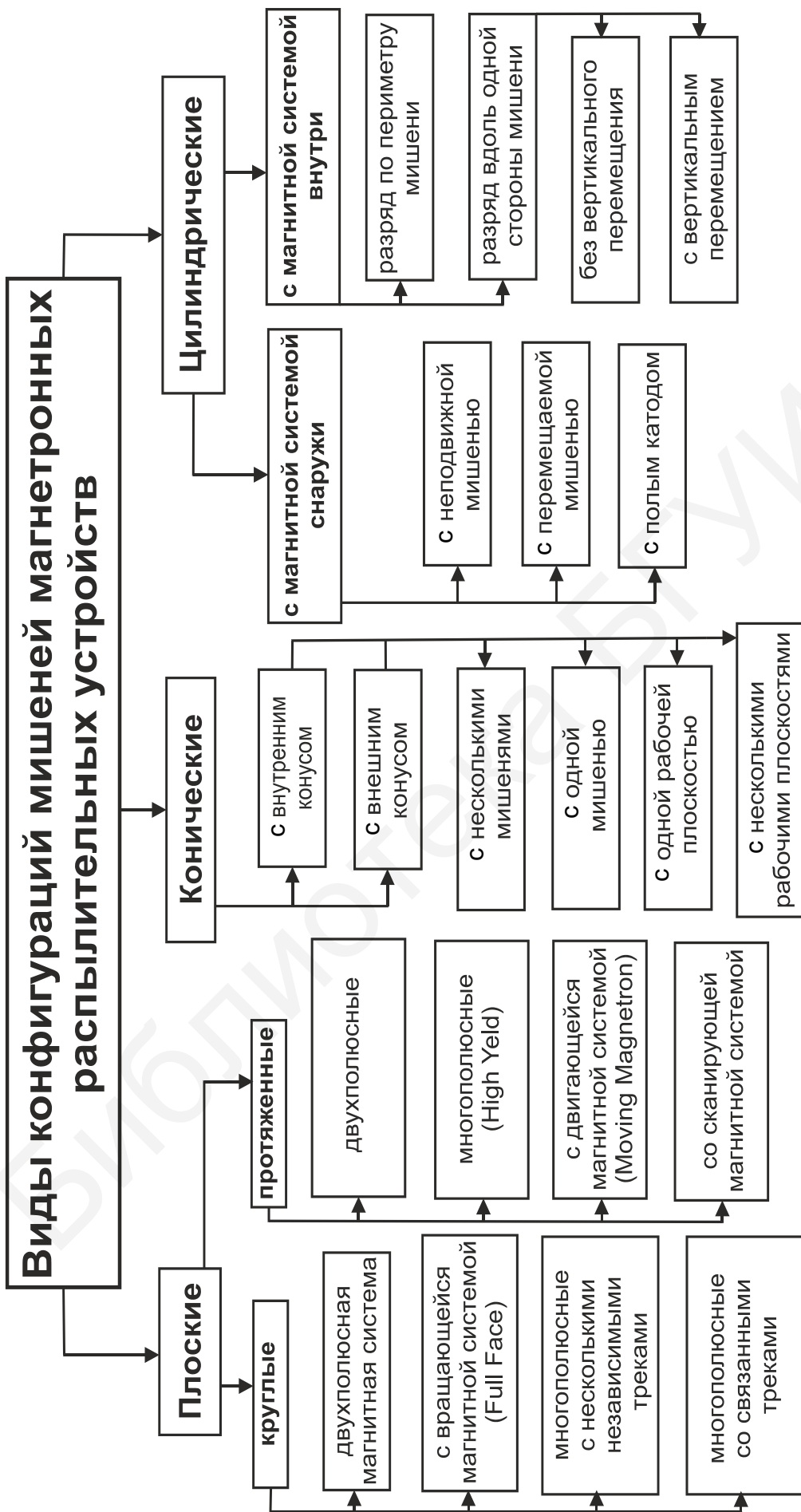


Рисунок 24 – Классификация конфигураций мишеней магнетронных распылительных систем

Эффективность МРС характеризуется коэффициентом использования материала мишени [1, 4]:

$$k_{\text{исп}} = \frac{m_{\text{нач}} - m_{\text{кон}}}{m_{\text{нач}}} \cdot 100 \%,$$

где  $m_{\text{нач}}$  – начальная масса мишени;

$m_{\text{кон}}$  – конечная масса мишени при ее предельной выработке.

Практическая оптимизация коэффициента  $k$  является сложной задачей, поскольку требует проведения ряда экспериментов с разными комбинациями взаимного расположения магнитов и мишенями различной толщины до их предельной выработки. Методы компьютерного моделирования позволяют уменьшить время и стоимость оптимизации и во многих случаях являются единственным способом найти приемлемое решение [16, 17]. В настоящее время известно несколько методов моделирования зоны выработки мишени [18–22]. Самым простым и приближительным является метод, при котором на основе распределения магнитных полей определяется положение линий магнитного поля на поверхности мишени параллельных поверхностей, что и соответствует зоне максимальной эрозии [18, 19]. Границы зоны можно примерно оценить, определив положение, в котором замкнутые над поверхностью мишени линии магнитного поля практически перпендикулярны ее поверхности.

Кроме этого, применяются и другие подходы, в частности, метод, основанный на определении зоны ионизации рабочего газа в разрядной зоне магнетрона [20–22], который базируется на моделировании кинетики движения заряженных частиц Монте-Карло. Популярность метода Монте-Карло обусловлена относительно простой его компьютерной реализацией, при возможности использования как двухмерных, так и трехмерных моделей [20, 21]. Этот метод позволяет с достаточной точностью прогнозировать профиль зоны эрозии мишени, однако не дает количественных характеристик ее выработки, поскольку базируется на математическом моделировании движения отдельных тестовых частиц в анализируемых структурах, на основе чего делается вывод об общем состоянии «системы». Причем точность получаемых результатов зависит от числа моделируемых траекторий, поэтому для получения достаточного количества информации необходим расчет значительного числа траекторий, что требует больших вычислительных ресурсов и значительных затрат времени.

С другой стороны, чаще всего на этапе разработки МРС необходимо иметь простой «аппарат», который позволял бы оценить с погрешностью порядка  $\pm 5\%$  профиль зоны эрозии, время работы и коэффициент использования материала мишени, что дает возможность уменьшить затраты на разработку и исключить ошибки при проектировании магнетронов. При этом в качестве исходных данных желательно использовать реальные параметры разряда МРС и результаты моделирования электрических и магнитных полей.

В работе [23] установлено, что форма профиля эрозии мишени косвенно зависит от материала мишени и плотности мощности в процессе распыления. Коэффициент использования материала мишени является характери-

кой определенной МРС и зависит в основном от параметров магнитной системы магнетрона. Это позволяет при моделировании эрозии мишеней производить один расчет для заданной конфигурации магнитной системы и масштабировать полученный профиль в зависимости от времени распыления. В режиме стабилизации тока разряда магнетрона при увеличении зоны эрозии мишени напряжение разряда постепенно снижается, что ведет к уменьшению средней энергии ионов и, как следствие, снижению коэффициента распыления.

Метод магнетронного распыления различных материалов для нанесения высококачественных тонких пленок и покрытий является одним из важнейших для электроники, оптики, машиностроения и других отраслей, включая автомобилестроение и архитектуру. Метод хорошо освоен в промышленности и часто применяется в научных исследованиях. Имеется большой парк магнетронного оборудования, который постоянно обновляется и совершенствуется. Многие технологические установки полностью автоматизированы и являются системами непрерывного действия. Из-за большой потребности в установках магнетронного распыления их общемировой объем продаж составляет сотни миллионов долларов в год.

Накоплена значительная информация о физических процессах в магнетронном разряде и связи параметров технологического процесса с характеристиками получаемых пленок и покрытий. Созданы физические и математические модели разряда и технологических процессов.

Несмотря на большие успехи в магнетронной технологии нельзя сказать, что решены все проблемы, характерные для этого метода. Например, в некоторых случаях применению магнетронного распыления препятствует относительно неравномерное покрытие сложного профиля подложки или относительно невысокая скорость осаждения покрытий, далеко неполное использование материала мишеней, присутствие распыляющего газа в составе конденсатов. Для преодоления этих и других недостатков требуются дополнительные исследования и разработки. Также нельзя сказать, что уровень понимания физики магнетронного разряда и его математическое описание полностью удовлетворяют инженеров-разработчиков нового технологического оборудования. Поэтому необходимо продолжать изучение этого вида разряда, главным образом, его физики и химии на микроскопическом уровне. Макроскопические параметры и характеристики уже известны. Актуальным является создание программного обеспечения для проектирования МРС (расчетов электрических, газовых и тепловых характеристик, переноса распылённого вещества на подложку, выработки мишеней). Также в настоящее время является востребованной разработка технологических устройств под конкретное вакуумное оборудование. Таким образом, из всего сказанного можно сделать вполне обоснованное заключение о перспективности процесса магнетронного распыления и важности дальнейшего развития оборудования и технологических приемов его реализации.

### 1.2.5 Методы ионно-лучевой обработки в вакууме

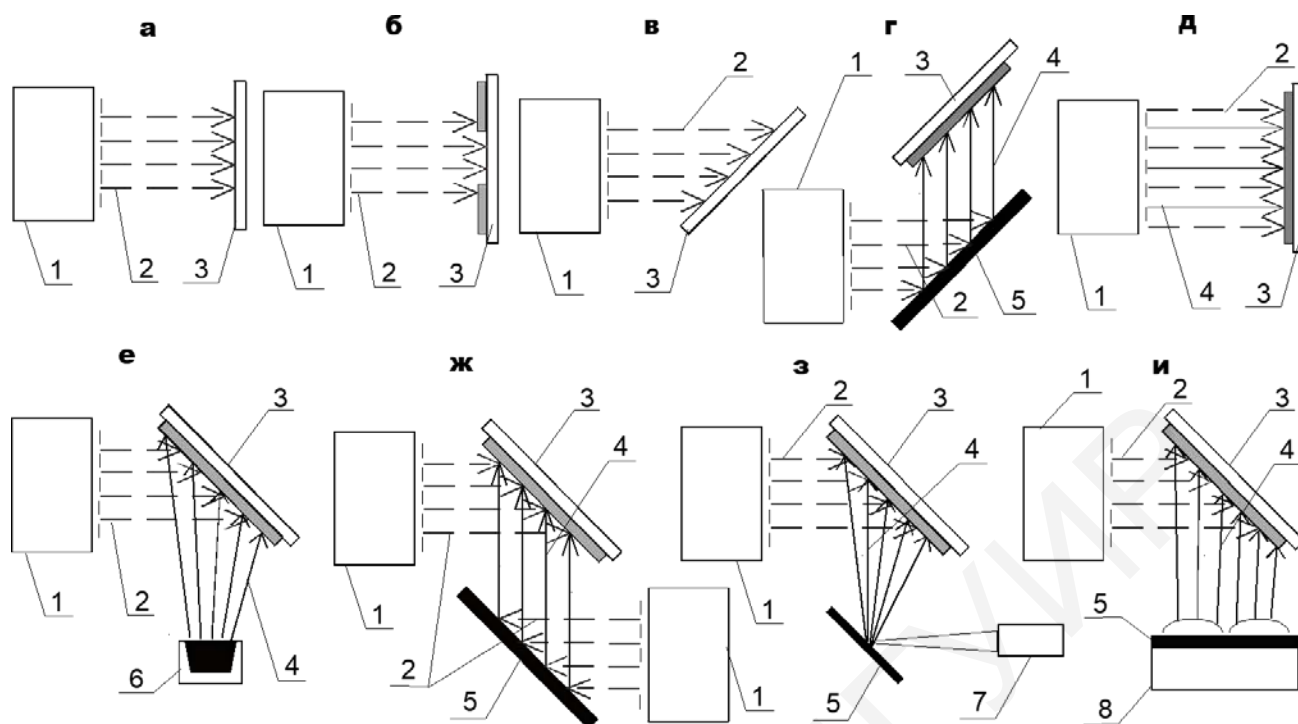
Методы ионно-лучевой обработки (ИЛО) нашли применение в различных технологических процессах, связанных с очисткой, полировкой и активацией поверхности, прецизионным ионно-лучевым травлением материалов, нанесением пленок на подложку, ионным ассистированием различными методами нанесения (рисунок 25). Процессы ионно-лучевой обработки определяются соответственно явлениями и эффектами, происходящими в результате воздействия пучка ионов определенной природы с заданной энергией и плотностью потока на обрабатываемый объект. На рисунке 26 приведена диаграмма, составленная на основе анализа литературных данных, представляющая диапазоны энергий и плотностей тока для различных ионно-плазменных и ионно-лучевых процессов.

Технология нанесения ионно-лучевым распылением заключается в бомбардировке мишени заданного состава пучком ионов с энергией от 300 до 5000 эВ с последующим осаждением распыленного материала на подложку. При этом стехиометрия формируемого покрытия при определенных условиях процесса может быть идентична мишени.

Эта современная технология предназначена для нанесения слоев и структур с прецизионной точностью от единиц нанометров до нескольких десятков микрометров с высокой плотностью и низкой шероховатостью. Пленки, получаемые методом ионно-лучевого распыления, имеют абсолютную величину шероховатости  $R_{pv} = 4,0$  нм со среднеквадратичным отклонением  $R_{ms} = 0,19$  нм.

Отличительным достоинством технологии является получение покрытий без эффекта дрейфа во времени при воздействии атмосферы и различных климатических условий, что является одним из важнейших требований к современным элементам микро-, наноэлектроники и оптическим и функциональным покрытиям.

Дополнительными преимуществами технологии ионно-лучевого распыления являются возможность проведения реактивных и неактивных процессов в одной камере без переналадки (например, из мишени Si можно получать покрытия Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), возможность нанесения покрытий на термочувствительные подложки (пластики и т. д.), так как процесс нанесения характеризуется низкими температурами до 90 °С. А также перенос нанокompозитных материалов мишени на подложку без изменения их свойств.



- а – очистка; б – травление; в – полировка; г – распыление;  
 д – прямое осаждение из ионного пучка; е – ионно-ассистированное электронно-лучевое осаждение; ж – двойное ионно-лучевое распыление;  
 з – ионно-ассистированное лазерное осаждение;  
 и – ионно-ассистированное магнетронное распыление:  
 1 – источник ионов; 2 – поток ионов; 3 – подложка;  
 4 – поток материала; 5 – мишень; 6 – испаритель; 7 – лазер;  
 8 – магнетронная распылительная система

Рисунок 25 – Процессы ионно-лучевой обработки

Основные достоинства этого метода нанесения пленок по сравнению с методом ионно-плазменного распыления состоят в следующем:

- возможность нанесения пленок материалов сложного состава с сохранением компонентного состава мишени;
- малое рабочее давление в технологической камере, ограниченное лишь быстрой откачки вакуумной системы, а не условиями поддержания разряда;
- отсутствие электрических полей в области подложки, что особенно важно при нанесении диэлектрических пленок на подложки из проводящих материалов;
- возможность управления зарядами в осаждаемой диэлектрической пленке с помощью электронов, эмитируемых катодом нейтрализации.

Ионно-лучевой метод наиболее эффективен для нанесения пленок многокомпонентных материалов, различных диэлектриков, магнитных материалов.



Рисунок 26 – Сравнительная диаграмма диапазонов энергий и эквивалентных плотностей тока для различных ионно-лучевых и ионно-плазменных процессов

Основные достоинства и ограничения методов ИЛО определяются характеристиками направленного ионного потока, который формируется в автономных разрядных системах – ионных источниках, отделенных от объектов обработки. Как видно из диаграммы на рисунке 26, наибольший интерес для процессов осаждения представляют ионные потоки с энергиями 0,1–10 000 эВ при плотностях тока 0,01–10  $\text{mA/cm}^2$ , что дает высокую эффективность проведения процессов распыления и ассистирования осаждению, при этом автономные ионные источники обеспечивают максимальную конструктивную гибкость, высокую токовую эффективность, возможность работы с активными газами, высокую равномерность обработки и встраиваемость в существующие комплексы оборудования.

В заключение следует отметить, что на современном уровне развития технологий микро- и нанoeлектроники наблюдается устойчивая тенденция развития комбинированных методов и методик CVD и PVD, позволяющая объединить достоинства обеих технологий.

Лишены ограничения по плотности тока ускорители с анодным слоем (УАС). Благодаря этому, а также простоте и надежности конструкций, они имеют широкое практическое применение. УАС используются для получения пучков ионов различных веществ с энергией ионов от десятков электрон-

вольт до нескольких десятков килоэлектрон-вольт при токе ионов до нескольких ампер, причем величину ионного тока можно изменять на несколько порядков без снижения эффективности ускорения, что делает их особенно привлекательными для различных физических исследований и приложений [16].

Основные ограничения использования методов – низкая производительность и высокая энергоемкость.

Достоинствами ионно-лучевого распыления по сравнению с магнетронным является:

- низкое рабочее давление ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Па);
- отсутствие электрического и магнитного полей в области подложки;
- точный перенос стехиометрического состава материала мишени;
- возможность управления энергией ионов;
- возможность существенного повышения скорости распыления мишени за счет бомбардировки ионами под углом к ее поверхности, что невозможно при магнетронном распылении [17].

Дополнительными преимуществами технологии ионно-лучевого распыления являются получение пленок с высокой плотностью материала (приближающихся по этому параметру к объемным образцам материала), обеспечение высокой адгезии к подложке, которую не удастся получить другими методами, а также возможность проведения реактивных и неактивных процессов в одной камере путем изменения рабочего газа (например, из мишени Si можно получать покрытия Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), возможность нанесения покрытий на термочувствительные подложки (пластики и т. д.), так как процесс нанесения характеризуется низкими температурами до 40–90 °С.

Эти преимущества ионно-лучевого распыления особенно важны в связи с переходом от микроструктур к наноструктурам, для формирования которых требуются однослойные или многослойные диэлектрические пленки существенно меньшей толщины, высокого качества и различного состава.

К достоинствам самих УАС относятся: простота и прочность конструкции, приемлемые требования к допускам отдельных элементов, высокая общая износоустойчивость по сравнению с сеточными источниками, что делает УАС более подходящим для промышленного применения [18].

Из всего многообразия типов технологических источников УАС представляются наиболее конкурентноспособными в стремительно развивающейся области ИЛО благодаря ряду бесспорных достоинств, позволяющих наиболее полно удовлетворять требования к промышленным источникам, а именно:

- невысокая стоимость и максимальная простота изготовления и эксплуатации самих технологических устройств и систем их питания;
- разработка конструкций осесимметричной и протяженной конфигураций с различной геометрией пучка ионов;
- высокая надежность и стабильность работы при возможности использования любых, в том числе химически активных газов;
- высокая (до 95 %) токовая эффективность;



- возможность управления плотностью тока и химическим составом пучка;

- отсутствие ограничений, обусловленных законом Чайльда – Ленгмюра, что позволяет формировать ионные пучки с плотностью тока до  $10 \text{ mA/cm}^2$  при относительно низких давлениях порядка  $10^{-2} \text{ Па}$  в технологической камере.

- изменение энергии ионов в диапазоне от 400 эВ до 3 кэВ;

- возможность напыления диэлектрических пленок при работе в стационарном режиме на постоянном токе;

- простота встраивания в существующие технологические процессы и обеспечения электромагнитной совместимости с существующим в промышленности оборудованием для нанесения тонкопленочных структур испарением или распылением (магнетронная распылительная система (MPC)).

Библиотека БГУИР

## 2 МЕТОДЫ ТРАВЛЕНИЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

Химическое жидкостное травление поверхности полупроводниковой пластины является эффективным и простым методом на начальном этапе, когда в ней отсутствуют диффузионные и другие слои, особенно при удалении нарушенного слоя после механической обработки. Однако для формирования рисунков субмикронных размеров в слоях фоторезистов, диэлектриков и самого полупроводника травление жидкостными травителями уже непригодно. Его необходимо заменять методами обработки в вакууме с использованием низкотемпературной газоразрядной плазмы низкого давления. В этом случае поверхностные слои материала удаляются только в результате химических реакций между химически активными частицами (ХАЧ) и поверхностными атомами материала.

Плазмохимическое травление с применением источников плазмы высокой плотности – единственный коммерчески приемлемый способ (простая автоматизация для массового производства и высокая скорость) анизотропного удаления материала с поверхности – является незаменимым в современных и перспективных технологиях создания интегральных схем, дисплеев, солнечных элементов и МЭМС.

### 2.1 Основные характеристики плазмохимического травления

Процесс плазменного травления характеризуется скоростью, анизотропией, селективностью, однородностью по поверхности, воспроизводимостью, загрузочным эффектом и текстурой поверхности. Свойство материала травиться с разной скоростью по разным направлениям называется анизотропией. В отличие от принятой в физике и физической химии твердого тела кристаллографической анизотропии, показатель которой определяется отношением скоростей травления в разных кристаллографических направлениях, в технологии плазменного травления показатель анизотропии определяется отношением скоростей травления в вертикальном и горизонтальном направлениях относительно поверхности материала. Селективность – это отношение скоростей травления двух различных материалов, например Si и SiO<sub>2</sub>, в одной и той же плазме. Понятие «загрузочный эффект» отображает степень обеднения газовой фазы активным травителем вследствие его расхода в процессе травления. В зависимости от вида травителя, присутствующего в плазменной среде, исходная гладкая поверхность может сохраняться или становиться текстурированной. Газ для плазменного травления может быть выбран в соответствии с типом материала, подвергаемого травлению, и требованиями к селективности по отношению к другим материалам, находящимся в плазме, а также с учетом анизотропии, заданной поверхностной текстурой, степени влияния загрузочного эффекта и предотвращения осаждения продуктов реакции. Различие между изотропным и анизотропным травлением поясняет рисунок 27.

В реальных процессах вытравленная область простирается за границы отверстия в маске. Маска постепенно разрушается и становится более тонкой на границе отверстия, поэтому отверстие постепенно расширяется ( $W > W_{m0}$ ). Химическое разрушение (изотропное травление) пленки под маской будет приводить к размыванию деталей рельефа. Если травление маски пренебрежимо мало (высокая селективность), то степень анизотропии определяется выражением (см. рисунок 27) [1]

$$\alpha = \frac{E_v}{E_h},$$

где  $E_v$  – вертикальная скорость травления;  
 $E_h$  – горизонтальная скорость травления.

Чтобы компенсировать размывание рельефа (подтравливание) во время изотропного травления, диаметр отверстий в маске уменьшают. Минимальный размер элементов топологии, достижимый при использовании метода изотропного травления, ограничен толщиной пленки, лежащей под маской и составляющей обычно несколько микрон. Следовательно, для изготовления строго заданного рельефа необходимо анизотропное травление.

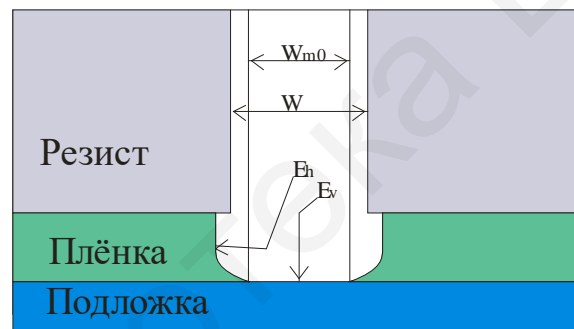


Рисунок 27 – Профили структур в случае изотропного и анизотропного травления

Однако изотропное травление имеет свою область применения. Так, операции селективного удаления фоторезиста, травления топологических элементов больших размеров в кремнии и удаления оксидируемых нитридных масок просто и экономично выполняют, используя изотропные травители. Эти травители также применяют для травления диэлектрических пленок под созданными фоторезистивными масками. В этом случае между металлом, впоследствии напыляемым на маску, и металлом на подложке остается зазор, который облегчает удаление маски и находящегося на ней слоя металла с помощью растворителя методом взрывной литографии. Изотропное травление используют для удаления толстой вертикальной части слоя (например, поликремния) на краю ступеньки и для сглаживания рельефа, что облегчает осаждение покрытия на ступеньку. Если материал верхнего покрытия не травится, а многие элементы топологии необходимо удалить или уменьшить их ширину, то существенным становится

подтравливание, например, для удаления поликремниевых проводников, лежащих под оксидом при создании металл-оксид-полупроводников (МОП) – оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) [2], и уменьшения толщины слоя Mo под золотым контактом при изготовлении высокочастотных полевых МОП-транзисторов с узким затвором используют изотропное травление в плазме  $\text{ClF}_3$ .

Селективность травления можно обеспечить путем логически обоснованного подбора типа радикалов, образующихся в разряде. Скорость газификации поверхности с помощью радикалов при отсутствии плазмы служит хорошим индикатором селективности и часто согласуется со скоростью изотропного плазменного травления. Например, отношение скоростей травления поверхности (100) кремния и термического оксида ( $\text{SiO}_2$ ) атомами фтора составляет 41:1 при комнатной температуре и 26:1 при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Сравнимые соотношения скоростей наблюдаются для фторсодержащей плазмы. Подобным образом атомы кислорода при отсутствии и наличии плазмы селективно удаляют органический резист [1]. При анизотропном травлении необходимо учитывать роль ионной бомбардировки, а скорости собственных реакций следует трактовать качественно.

Изотропным травителям присущ загрузочный эффект, который обусловлен истощением активного травителя вследствие взаимодействия с подложкой. Перед окончанием травления площадь обрабатываемой поверхности уменьшается, концентрация активных веществ возрастает, вызывая резкое увеличение скорости травления. Так как травление изотропное, происходит быстрое боковое подтравливание элементов топологии с замкнутым контуром.

При использовании плазменного травления возникают и другие проблемы. Перенос травителя из объема плазмы к поверхности может ограничиваться диффузией при неблагоприятном сочетании давления, скоростей потока и реакций. Тогда локальная концентрация травителя вблизи обрабатываемого материала вследствие обеднения при протекании реакции будет отличаться от объемной концентрации. Степень обеднения будет изменяться локально в зависимости от того, какую долю площади пластины занимает поверхность, участвующая в реакции. Размеры и плотность элементов рельефа влияют на локальную скорость травления, что ведет к различию скоростей травления при разных видах топологии. Ограничения переноса также изменяют скорость травления вследствие обеднения потока травителя при протекании вдоль пластины (эффект «бычий глаз») или вдоль реактора, загруженного пластинами, вызывая более быстрое травление края, на который поток набегает, по сравнению с краем, с которого он сходит.

Такую неоднородность можно свести к минимуму или устранить путем выбора подходящей конструкции реактора, давления и скорости потока. Своевременное прекращение травления уменьшает влияние этих ограничений, поэтому используют различные приборы для обнаружения момента его окончания.

Текстура поверхности после травления зависит от вещества травителя, условий проведения процесса и предварительной обработки поверхности (обезжиривания и/или удаления исходного оксида). Поверхность кремния после травления в плазме фтора или фторсодержащих веществ оказывается тусклой и зернистой, тогда как поверхность оксида травится более равномерно. Метод резерфордовского обратного рассеяния и другие методы анализа поверхности показывают, что подобное текстурирование существует и на микроскопическом уровне, причем тонкие поверхностные слои кремния становятся аморфными. Макроскопическая неровность более заметна после травления в  $F_2$  при отсутствии плазмы [1]. Если бомбардировка высокоэнергетичными ионами не производится, то хлорсодержащая плазма ( $CF_3Cl$  или  $Cl_2$  при высокой частоте и при давлении выше 10 Па) сохраняет поверхность кремния гладкой, тогда как наличие ионной бомбардировки при низком давлении ( $\leq 10$  Па) или низкой частоте ( $\leq 1$  МГц) ведет к появлению микроскопических неровностей поверхности.

### ***Кинетика изотропного травления кремния***

Плазмохимическое травление (ПХТ) представляет собой гетерогенную химическую реакцию, происходящую на границе двух фаз: твердой и газообразной (или плазмообразной). Это позволяет при анализе ПХТ использовать общие физико-химические положения, разработанные в теории гетерогенных реакций с учетом специфики процесса.

В ПХТ можно выделить следующие стадии:

- доставка молекул активного газа в зону разряда;
- превращение молекул газа в реакционноспособные радикалы под воздействием электронов разряда;
- доставка радикалов к поверхности материала, подвергаемого травлению;
- адсорбция радикалов на поверхности материала;
- химическая реакция радикалов с поверхностными атомами;
- десорбция продуктов реакции с поверхности материала;
- отвод продуктов реакции из реактора.

### ***Образование радикалов в газоразрядной плазме***

В зоне ВЧ-разряда молекулы галогеносодержащих соединений, которые в обычном состоянии при температурах до 1000 °С не способны травить материалы, под воздействием неупругих ударов электронов диссоциируют и превращаются в реакционноспособные радикалы. Скорость диссоциации молекул газа в электрическом разряде определяется числом столкновений молекул с электронами, энергия которых превышает некоторую пороговую энергию  $\varepsilon_i$ , необходимую для диссоциации молекул. Однако даже электрон с энергией  $\varepsilon > \varepsilon_i$  не всегда способен вызвать диссоциацию молекулы, существует лишь некоторая вероятность диссоциации  $d\omega$ , зависящая от энергии электрона

$$\omega_d = C(\omega - E_d),$$

где  $C$  – константа, связанная с родом газа;

$\omega$  – энергия электрона;

$E_d$  – энергия диссоциации молекул газа.

При наличии максвелловского распределения электронов по энергиям скорость диссоциации молекул газа определяется выражением

$$G = \left(\frac{8}{\pi m_e}\right)^{\frac{1}{2}} n_r n_e \frac{C \varepsilon^2 (kT_e)^{\frac{3}{2}}}{\lambda_e} \left(2 + \frac{E_d}{kT_e}\right) \exp\left(-\frac{E_d}{kT_e}\right), \quad (1)$$

где  $m_e$  – масса электрона;

$\lambda_e$  – средняя длина пробега электронов в газе;

$n_r, n_e$  – соответственно концентрация молекул газа и электронов;

$T_e$  – температура электронного газа.

Из выражения (1) следует, что скорость диссоциации молекул газа увеличивается с ростом концентрации электронов  $n_e$ , их температуры  $T_e$  и уменьшается с увеличением средней длины свободного пробега электронов  $\lambda_e$  и энергии диссоциации молекул газа  $E_d$ . При относительно низких давлениях, когда  $kT_e \ll E_d$ ,

$$\left(\frac{E_d}{kT_e}\right) \approx 0 \text{ и } \exp\left(-\frac{E_d}{kT_e}\right) \approx 1.$$

При дальнейшем понижении давления уменьшение  $n_r, n_e$ , и увеличение  $\lambda_e$  преобладают над увеличением  $T_e$ , в результате скорость диссоциации падает. При относительно высоких давлениях, когда  $kT_e \sim E_d$ , с дальнейшим ростом давления множитель  $\exp(-E_d/kT_e)$  стремится к нулю с наибольшей скоростью, скорость диссоциации также уменьшается. Таким образом, зависимость скорости образования радикалов от давления должна иметь максимум. Образование радикалов в газоразрядной плазме является лимитирующей стадией ПХТ. Скорость диссоциации молекул газа зависит от многих факторов, поэтому образование радикалов происходит гораздо медленнее, чем протекание других процессов в плазме.

## 2.2 Механизмы плазмохимического травления

Плазменные процессы травления можно разделить на четыре основные группы по механизмам их протекания: физическое распыление; химическое травление; травление, стимулированное ионной бомбардировкой; плазмохимическое травление, стимулированное низкоэнергетической ионной бомбардировкой [3].

### *Физическое распыление*

Физическое распыление – это процесс удаления атомов с поверхности под воздействием потока высокоэнергетических ионов. Схематически процесс распыления представлен на рисунке 28.

Установлено, что диапазон энергий, характерных для процессов ионно-плазменной обработки, определяется пороговыми значениями коэффициента распыления материалов. Процесс ионного распыления начинается при пороговых значениях энергий ионов в диапазоне 3–30 эВ в случае падения иона по нормали к поверхности, хотя на производстве общепринято относить к распылению процессы, в которых энергия ионов  $\geq 100$  эВ [4].

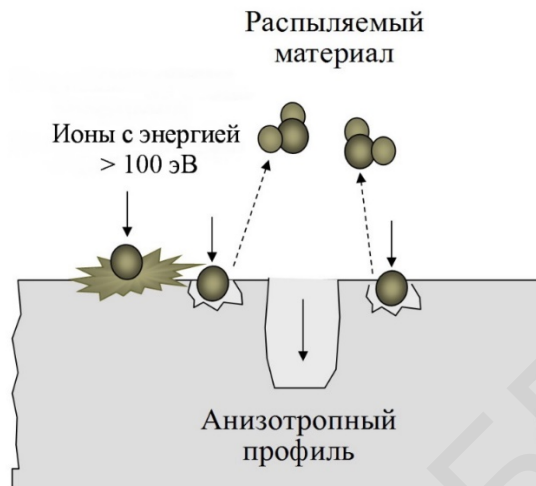


Рисунок 28 – Схематичное изображение процесса физического распыления

Данный процесс не обладает селективностью. Коэффициент распыления зависит только от энергии связи, массы ионов и ориентации поверхности (угла падения) и обычно не больше чем в два раза отличается для различных материалов [3]. Повышение скорости распыления осуществляется увеличением энергии бомбардирующих ионов и изменением угла их падения к поверхности (рисунок 29), что при энергиях свыше 250 эВ приводит к повреждению обрабатываемой поверхности. Поэтому при производстве кристаллов интегральных микросхем такие процессы могут использоваться очень ограниченно. Распыление – это *единственный* из четырех механизмов, обеспечивающий удаление нелетучих компонентов, что широко используется в процессах нанесения тонкопленочных структур методом распыления.

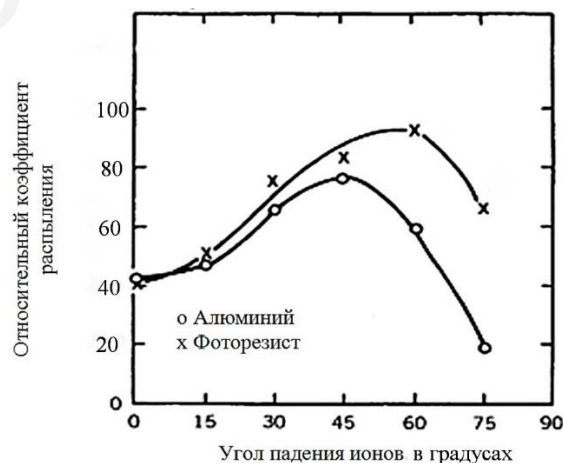


Рисунок 29 – Схематичное изображение процесса физического распыления

### *Химическое (изотропное) плазменное травление*

Химическое травление в плазме (рисунок 30) обусловлено протеканием реакций газификации между частицами травителя и материалом поверхности. Низкоэнергетическая плазма (энергия ионов ниже 15 эВ) является только источником травящего вещества. При отсутствии каких-либо кристаллографических дефектов [5] этот вид травления может быть приравнен к изотропному вследствие закругленного профиля стенок структуры [1], который образуется, если травление происходит с одинаковой скоростью по всем направлениям.

Классическим примером химического травления является газификация кремния атомами фтора, как чистого, так и в смесях, например  $\text{CF}_4\text{-O}_2$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{SF}_6\text{-O}_2$ . Если производится травление углублений через маску, и стенки углублений подвергаются травлению в боковом направлении в течение длительного времени, то наблюдается подтравливание. Стенки приобретают закругленный профиль [1] радиусом, примерно равным глубине травления.

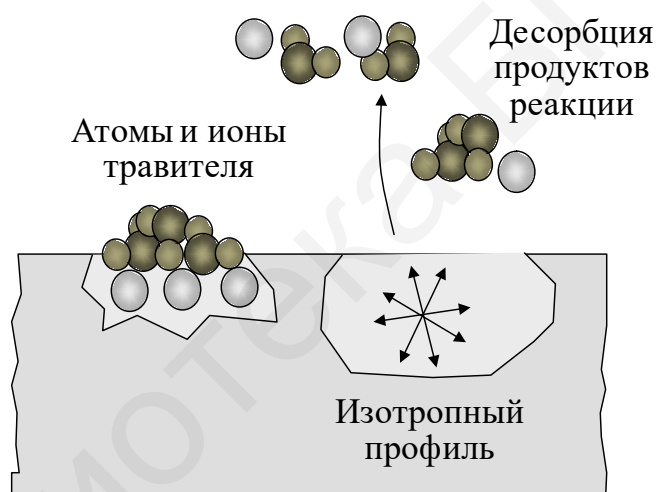


Рисунок 30 – Химическое (изотропное) травление

Следует отметить, что химическое травление необязательно является изотропным. Примером этого может служить травление GaAs в плазме брома: оно осуществляется с помощью химического механизма, однако боковые стенки рельефа могут быть получены вертикальными, параллельными друг другу или наклонными [5]. Это объясняется ориентационной зависимостью травления кристаллографических плоскостей с малыми индексами. Такие явления также присутствуют при плазменном травлении монокристаллического кремния в хлор- и бромсодержащей плазме.

### *Анизотропное травление, стимулированное ионной бомбардировкой*

Анизотропное травление стимулируют бомбардировкой обрабатываемой поверхности положительными ионами (рисунок 31). Например, при травлении кремния в плазме фтора и аргона выход атомов из подложки на один падающий ион аргона с энергией 1 кэВ превышает



25 атомов кремния (100 атомов фтора) [3]. Эти значения намного больше типичных коэффициентов распыления (менее 2 для большинства материалов при энергии ионов аргона 400 эВ) [6].

Для объяснения взаимодействий между ионами, нейтральными частицами и подложкой, подвергаемой травлению, предложены различные механизмы. Ионы могут распылять адсорбированные продукты реакции; примером такого механизма является травление InP в плазме  $\text{Cl}_2$  очень низкого давления [1].

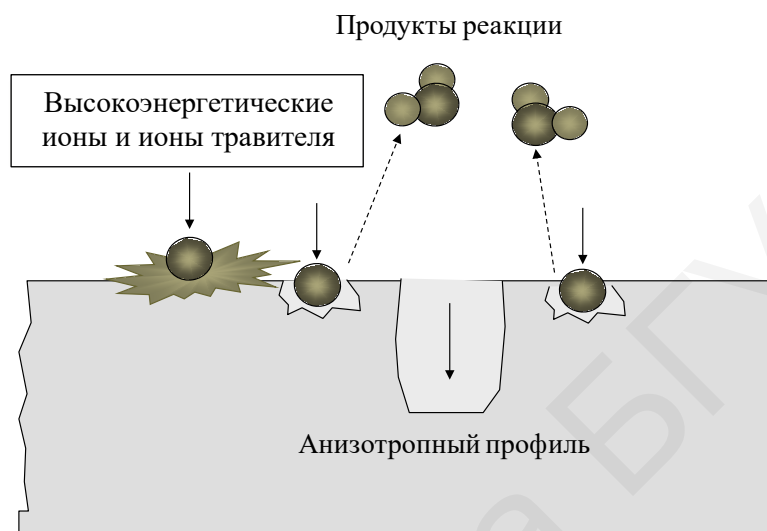


Рисунок 31 – Плазменное травление, стимулированное ионной бомбардировкой

Термин «химическое распыление» для частного случая десорбции продуктов распыления был предложен с целью объяснения повышенной химической активности взаимодействия  $\text{XeF}_2$  с кремнием, одновременно бомбардируемым ионами Ag (рисунок 32) [7, 8]. Полагают, что ионы распыляют или «счищают» продукты взаимодействия фтора с поверхностью, вызывая селективное химическое диспропорционирование  $\text{SiF}_4$ . Несмотря на то что кинетические и термодинамические условия не благоприятствуют селективному диспропорционированию [9], существование аналогичного механизма «очистки» подтверждается экспериментальными данными по травлению  $\text{SiO}_2$  атомами фтора, стимулированного ионной бомбардировкой. При обычных параметрах плазмы последний механизм эквивалентен механизму радиационных нарушений поверхности, в частности, экспериментальные данные по анизотропному травлению  $\text{SiO}_2$  атомами F подтверждают действие механизма радиационных нарушений.

Ионы, бомбардирующие кремний, создают радиационные нарушения в кристаллической решетке, простирающиеся в глубину на несколько монослоев от поверхности. Химическая реакция с нарушенной областью кристалла протекает с повышенной скоростью, причем глубина и количество радиационных нарушений зависят от вида, угла падения, энергии и плотности потока ионов. В связи с переходом отечественных предприятий к субмикрон-

ным технологиям (0,5 мкм и менее) для изготовления интегральных микросхем толщина функциональных слоев может составлять десятки нанометров, что значительно ограничивает использование процессов плазменного травления с бомбардировкой поверхности высокоэнергетическими ионами (с энергиями 100–500 эВ), так как это приводит к созданию заведомо нерабочей структуры.

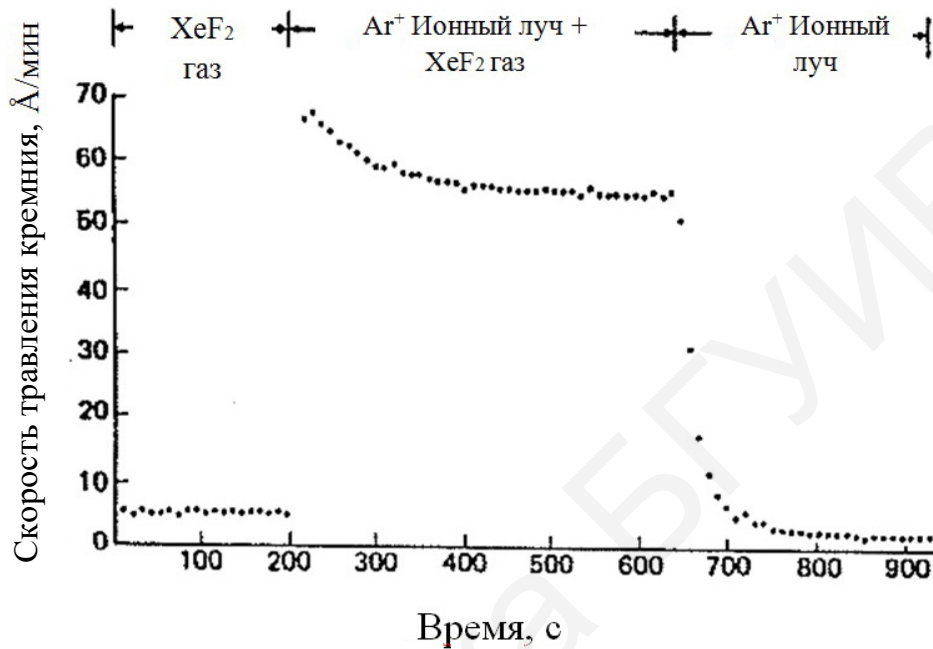


Рисунок 32 – Синергетический эффект ионного пучка аргона с потоком атомов фтора из горячего XeF<sub>2</sub>

Кроме этого, в некоторых случаях сложно обеспечить строгую вертикальность стенок, получаемых канавок, так как при угле падения ионов, близком к 90°, происходит их отражение, и реакция происходит только на дне структуры. В результате получается профиль структуры, изображенный на рисунке 33. Поэтому требуются механизмы, обеспечивающие высокую скорость и анизотропию удаления материала с поверхности, в которых энергия ионов не превышает 20 эВ.



Рисунок 33 – Профиль структуры, обусловленный отражением ионов от стенок

Для решения такой задачи необходимо оборудование, которое обеспечит создание плазмы высокой плотности (концентрация ионов более  $10^{11}$  см<sup>-3</sup>), что даст высокую скорость травления, а также специально организованная контролируемая химическая среда и электрические потенциалы, которые обеспечат анизотропию травления. Примером такого процесса является плазмохимическое травление, стимулированное низкоэнергетической ионной бомбардировкой с использованием источника плазмы высокой плотности.

Существование этого механизма следует учитывать для объяснения анизотропии травления, обусловленной бомбардировкой низкоэнергетичными ионами ( $< 50$  эВ). Определенные газы (например, CHF<sub>3</sub>, CClF<sub>3</sub>) или смеси газов (CF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>) распадаются в плазме, образуя частицы с ненасыщенными связями и радикалы, способные к полимеризации. Эти частицы, ударяясь о поверхность, формируют адсорбированный слой, а в некоторых случаях – сплошную пленку. В частности такая пленка активно образуется на боковых поверхностях вытравливаемых канавок, что значительно (в десятки раз) снижает скорость бокового подтравливания. Адсорбированный слой замедляет травление, взаимодействуя с частицами травителя (рекомбинационный механизм) либо препятствуя доступу частиц травителя к подложке. Травление дна канавки, стимулированное низкоэнергетической ионной бомбардировкой (до 20эВ) вследствие подаваемого на подложку ВЧ-смещения, происходит благодаря постоянному разрушению слоя из ингибиторов, что и обеспечивает высокую анизотропию травления (рисунки 34, 35).

Данный процесс имеет анизотропию, сравнимую с процессом физического распыления, и высокую селективность (хотя и ниже, чем при химическом травлении) [3].

Рассмотренные процессы имеют свои особенности в применении: при изготовлении изделий субмикронной и наноразмерной электроники, а также в МЭМС существует потребность в применении как анизотропного, так и изотропного плазменного травления с промышленно приемлемыми скоростями процессов. Причем последнее определяется концентрацией плазмы, что требует применения источников плазмы высокой плотности. Для обеспечения направленности процесса травления кроме добавки специальных веществ в плазменную среду, также оперативно управляют ВЧ-смещением на подложке.

В настоящее время в промышленном производстве используется ряд сложных процессов плазменного травления. При их проведении используются достоинства изотропного механизма (высокая селективность) и стимулированного ионной бомбардировкой механизма (высокая анизотропия). Основная идея таких процессов заключается в циклическом последовательном изменении химического состава реактивной среды с одновременным изменением энергии ионов плазмы.

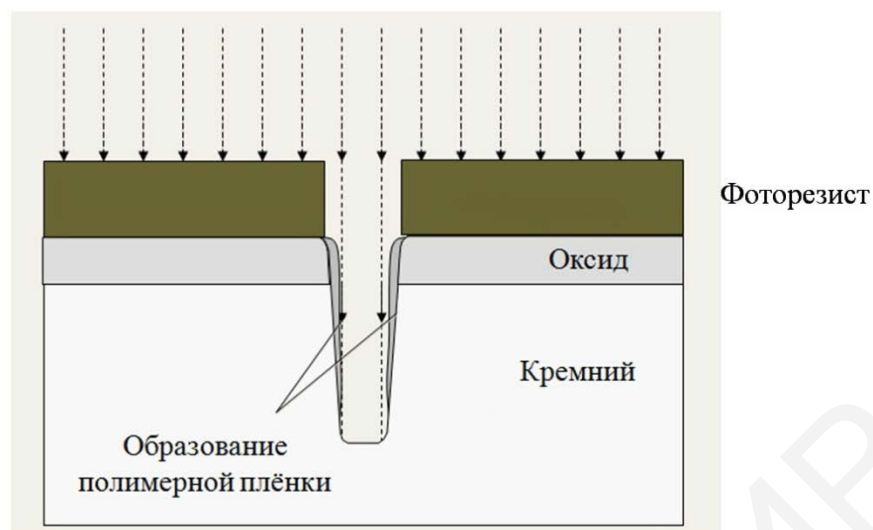


Рисунок 34 – Плазмохимическое травление, стимулированное низкоэнергетической ионной бомбардировкой

Процесс травление проводится в два этапа: на первом этапе проводится анизотропное травление, стимулированное ионной бомбардировкой, длящееся несколько секунд, затем изменяется состав газовой смеси и отключается подача электрического смещения на подложку, энергия ионов, бомбардирующих подложку, сильно уменьшается, и начинается процесс осаждения полимерной пленки, преимущественно в области, подверженной травлению, затем подается смещение, и ионы распыляют полимерную пленку преимущественно на дне канавки (из-за анизотропности процесса распыления), опять изменяется состав газовой смеси и производится травление по изотропному механизму. Реализация такого процесса стала возможна благодаря появлению безынерционных вибрационных регуляторов расхода газа, и источникам плазмы высокой плотности на основе индукционного разряда с подачей ВЧ-смещения на подложку.

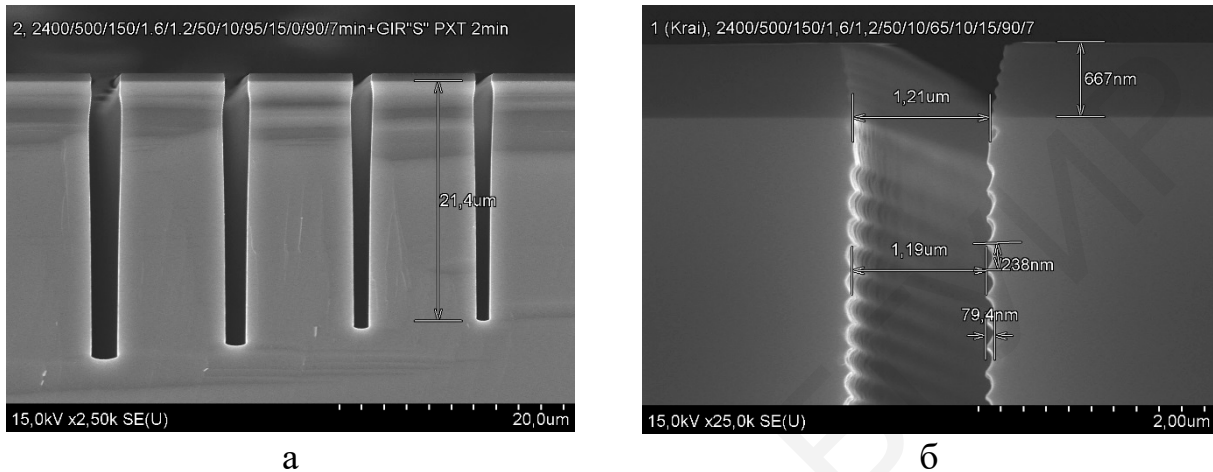
*Преимущества сухого травления:*

- исключение оперирования с опасными травителями и растворителями;
- использование малого количества химикатов;
- возможность получения изотропного и анизотропного профиля;
- независимость скорости травления кремния от кристаллографической ориентации;
- строгая передача литографического рисунка на поверхность образца;
- высокая точность и чистота;
- хорошая контролируемость;
- возможность автоматизации для кассетной загрузки.

*Недостатки сухого травления:*

- токсичность используемых газов;
- перенапыление нелетучих компонентов;
- дорогостоящее оборудование.

Для плазмохимического травления, стимулированного низкоэнергетической ионной бомбардировкой, характерны: гребешковое искажение краев (может быть уменьшено оптимизацией параметров (рисунок 35, б)), микрозагрузочный эффект (узкие канавки травятся медленнее широких (рисунок 35, а)), черный кремний (микромаскировочные, небольшие области Si, защищенные от травления, формируют сталактитовую структуру, поглощающую свет (рисунок 36) [10].



а – микрозагрузочный эффект; б – гребешковое искажение краев

Рисунок 35 – Структура, полученная плазмохимическим травлением, стимулированным низкоэнергетической ионной бомбардировкой

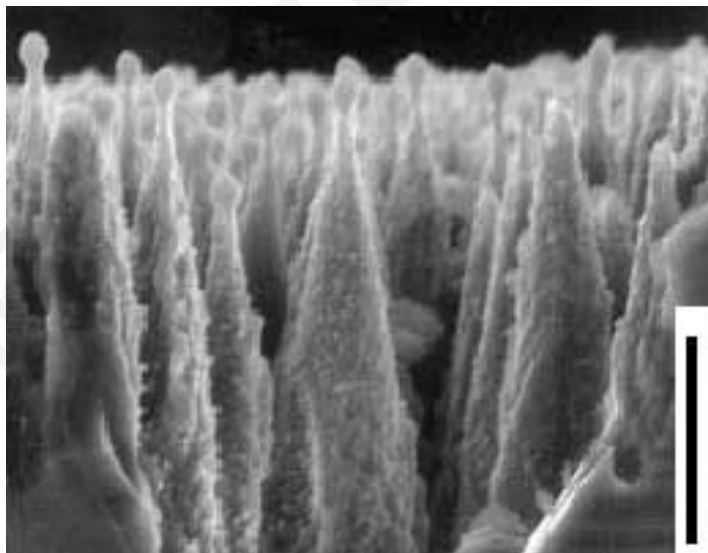


Рисунок 36 – Сталактитовая структура на поверхности, защищенной ингибитором

### 2.3 Оборудование плазмохимического травления

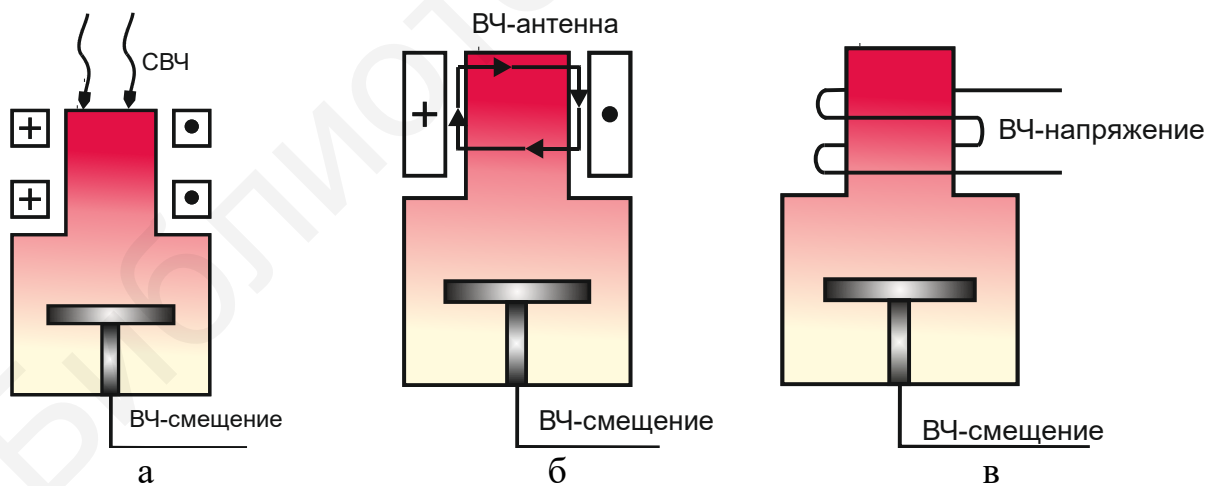
Для обеспечения успешного проведения процесса глубокого плазмохимического травления необходима генерация плазмы с плотностью вплоть

до  $10^{11}$ – $10^{13}$  см<sup>-3</sup> при соблюдении однородности  $\pm 3\%$  на подложках диаметром более 200 мм, снижение рабочего давления в реакционной камере до 0,1–10 Па [10].

Требованиям к процессам глубокого травления удовлетворяют безэлектродные системы плазмообразования (то есть плазма генерируется без прямого соприкосновения с электродами), например: СВЧ-системы на основе электронного циклотронного резонанса (ЭЦР); ВЧ-системы, использующие плазму «геликонового» разряда; ВЧ индуктивно связанные (трансформаторные) разряды [11] (рисунок 37).

СВЧ-системы дорогостоящи, имеют высокие требования по согласованию нагрузки и СВЧ-источника, а также требуют больших значений внешних магнитных полей (1–2 кГс), что приводит к неравномерности формируемой плазмы. Менее сложны устройства «геликонового» разряда, однако они также требуют наличия внешнего источника магнитного поля и цилиндрической формы разрядного реактора, что затрудняет равномерность обработки по большой площади. Обеспечить высокую скорость и однородность процесса травления позволяют устройства, использующие плазму ВЧ емкостного и индуктивного газового разряда низкого давления [12].

ВЧ-разряд – это разряд, в котором плотность ионов в плазме и слоях не меняется за период поля ( $f \geq 1$  МГц), но длина волны в плазме превышает размеры системы. К разрядам низкого давления относятся разряды, в которых не происходит релаксации энергии электрона за время пробега разрядного промежутка [12]. Первой промышленно применяемой системой генерации ВЧ-разряда из-за простоты конструкции стала диодная система (рисунок 38).



а – на основе электронно-циклотронного резонанса; б – на основе геликоновой волны; в – на основе индуктивно связанной плазмы

Рисунок 37 – Разрядная система

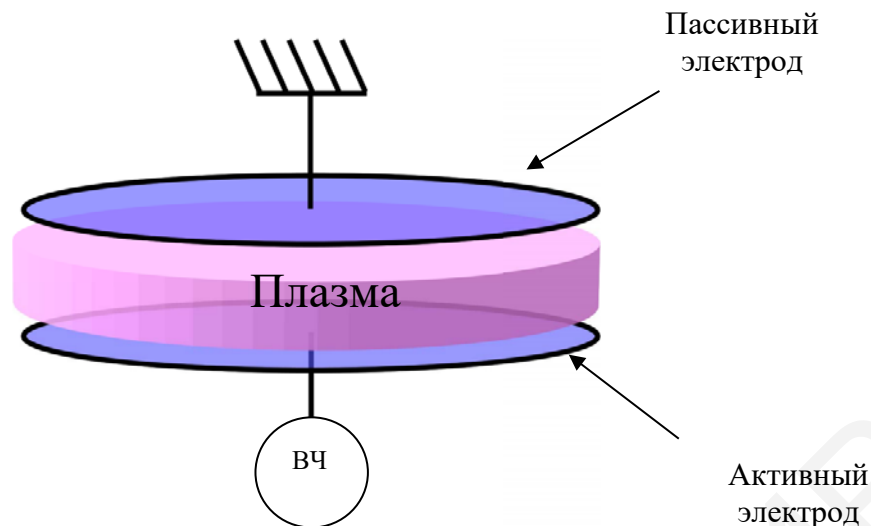


Рисунок 38 – Диодная ВЧ-система для получения ВЧЕ-разряда

Для получения высокочастотного емкостного разряда (ВЧЕ) переменное напряжение прикладывается к плоскопараллельным электродам. Между ними зажигается разряд. Электроды либо помещают в разрядную камеру, наполненную рабочим газом или смесью газов при давлении 0,1–10 Па, либо располагают снаружи камеры с диэлектрическими стенками. При проведении травления расстояние между электродами 4–8 см, ВЧ-напряжение 1–5 кВ,  $f = 1,76\text{--}13,56$  МГц, скорость травления 0,1–1 мкм/с. В отличие от постоянного, для переменного тока присутствие диэлектрика в цепи не препятствие, поскольку ток протекает через такое устройство и при отсутствии разряда. Система электродов в этом случае представляет собой конденсатор, что и определило название такого типа разряда – емкостный [13].

Важнейшей областью применения, обуславливающей интерес к ВЧЕ-разрядам, является их использование при низком давлении ( $p \sim 0,1\text{--}100$  Па) для травления и нанесения тонких пленок в микро- и наноэлектронике. Большой интерес вызывает разряд в метане и смесях метана с инертными газами, в котором возможно получение алмазоподобных тонких пленок, применяемых в электронике, оптике и оптоэлектронике [14]. Существуют три основных способа подключения ВЧЕ разрядных систем. В первом случае ВЧ-смещение подается на верхний электрод, пластина кладется на заземленный электрод. В данной ситуации энергия бомбардируемых на подложку ионов минимальна, травление может осуществляться только по изотропному механизму. Во втором случае ВЧ подается на подложкодержатель, энергия бомбардирующих ионов увеличивается, осуществляется анизотропный режим травления. В третьем случае ВЧ-смещение подается как на верхний, так и на нижний электрод, в результате на верхнем электроде задается вкладываемая в разряд мощность и, следовательно, концентрация плазмы, а на нижний электрод подается смещение, которое определяет энергию ионов, бомбардирующих подложку.

Однако ВЧЕ разрядная система имеет ряд недостатков [15–18].



Во-первых, плотность плазмы пропорциональна энергии ионов. Это значит, что увеличение плотности активных частиц (при неизменной концентрации (давлении) рабочего газа) происходит посредством увеличения мощности разряда. А увеличение вкладываемой в разряд мощности приводит к росту как концентрации заряженных частиц, так и энергии ионов в плазме, из-за чего увеличивается количество дефектов на обрабатываемой подложке.

Увеличение рабочего давления приводит к росту концентрации активных частиц, одновременно снижая концентрацию и энергию ионов плазмы. В результате в ВЧЕ-разряде можно получать химически активную низкоэнергетичную плазму, пригодную только для проведения травления по химическому (изотропному) механизму, или плазму низкой плотности с высокой энергией ионов, которая травит по физическому механизму и обладает малой селективностью и скоростью травления. Поэтому повышение скорости даже изотропного травления в таких системах невозможно исходя из физических ограничений системы генерации плазмы.

Во-вторых, системы ВЧЕ-разряда работают при форвакууме 1–100 Па, рабочее давление ниже 1 Па практически не используется, (конечно-предельное рабочее давление определяется конструкцией реактора, давлением, мощностью и т. д.). Концентрация ионов при давлении 1 Па достигает величины  $10^9 \text{ см}^{-3}$ . Для повышения скорости травления и управления направленностью процесса необходимо отсутствие соударений в «темной» приэлектродной области, то есть увеличение длины свободного пробега активных частиц, что достигается снижением рабочего давления до 0,1–1 Па и при этом повышение концентрации ионов низкой энергии до  $10^{10}$ – $10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

В-третьих, системы ВЧЕ-разряда из-за большого рабочего давления, обычно в диапазоне 10–100 Па, требуют повышенного расхода дорогостоящих рабочих газов, коэффициент использования которых достигает 65 %.

В-четвертых, системы ВЧЕ-разряда подразумевают наличие электродов в рабочей камере, что требует юстировки их параллельности и постоянной очистки, которая усложняет замену и наладку таких промышленных систем.

В связи с изложенными недостатками начиная с конца 80-х годов прошлого столетия на передовых производствах микроэлектроники в США и странах Европы стали внедряться системы травления на основе безэлектродного высокочастотного индукционного разряда (ВЧИ), в которых реализована генерация и поддержание низкоэнергетичной (энергия ионов  $E_i < 25 \text{ эВ}$ ) плазмы с концентрацией ионов до  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  при рабочем давлении 0,1–10 Па.

Существует два основных типа систем ВЧИ-разряда: с цилиндрическим и плоским (для равномерной обработки больших площадей) индуктором (рисунок 39). ВЧ-мощность, приложенная к индуктору, создает вихревое электрическое поле и генерирует плазму в реакторе.



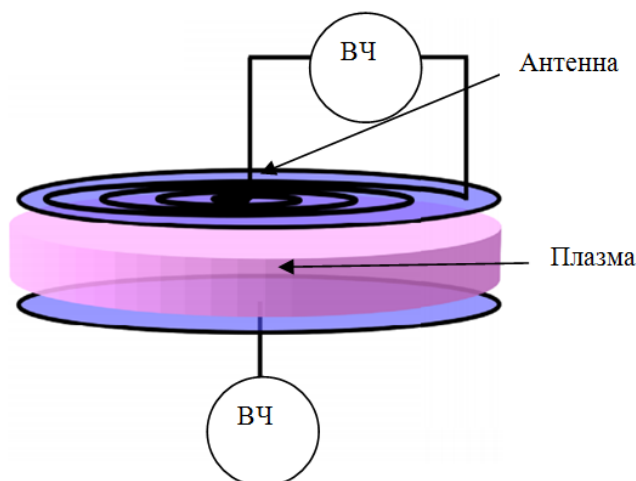


Рисунок 39 – Схема разрядной системы плоского источника индуктивно связанной плазмы

Дополнительно к подложке можно подключить ВЧ- или постоянное смещение, что увеличивает интенсивность ионной бомбардировки обрабатываемой поверхности и позволяет либо увеличивать скорость изотропного травления, либо осуществлять анизотропное травление. Это напряжение не обеспечивает генерацию плазмы, а только управляет энергией ионов. В результате появляется возможность независимого управления плотностью плазмы и энергией ее ионов.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Musil, J. Chen. Low-pressure magnetron sputtering / J. Chen Musil // *Vacuum*. – 1998. – Vol. 50, №3–4. – P. 363–372.
- 2 Arnell, R. D. Recent advances in magnetron sputtering / R. D. Arnell, P. J. Kelly // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 112. – P. 170–176.
- 3 Recent Developments in Magnetron Sputtering / Yu Xiang [et al.] // *Plasma Science & Technology*. – 2006. – Vol. 8, №3. – P. 230–234.
- 4 Musil, J. Chen. A perspective of magnetron sputtering in surface engineering / J. Chen Musil // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 112. – P. 162–169.
- 5 Sproul, W. D. High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings / W. D. Sproul // *Vacuum*. – 1998. – Vol. 51, №4. – P. 641–646.
- 6 Characterisation of DC unbalanced magnetron deposition of Ni/C :H composite films / M. Zeuner [et al.] // *Vacuum*. – 1998. – Vol. 51, №3. – P. 417–426.
- 7 Komath, M. Studies on the optimisation of unbalanced magnetron sputtering cathodes / M. Komath, G. Mohan Rao, S. Mohan // *Vacuum*. – 1999. – Vol. 52. – P. 307–311.
- 8 Schulte J. Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas. / J. Schulte // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 324. – P. 19–24.
- 9 Kelly, P. J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P. J. Kelly // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 56. – P. 159–172.
- 10 Performance of MoS<sub>2</sub>/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications / N. M. Renevier [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 123. – P. 84–91.
- 11 Influence of the process gas, gas pressure, r.f. power and geometrical arrangement on the magnetron plasma parameters for various film materials of the systems Ti-N and B-C-N / A. Kratzsch [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116–119. – P. 949–955.
- 12 Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Б. С. Данилин, В. Ю. Киреев. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 204 с.
- 13 Плазменная технология в производстве СБИС / под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 469 с.
- 14 Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для распыления материалов / Б. С. Данилин, В. Ю. Киреев ; пер. с англ. – М. : Энергоатомиздат. – 1987. – 264 с.
- 15 Распыление под действием бомбардировки частицами / под ред. Р. Бериша и К. Витмака ; пер. с англ. – М. : Мир, 1998. – 551 с.
- 16 Айнспрук, Н. Плазменная технология в производстве СБИС / Н. Айнспрук, Д. Браун ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 469 с.
- 17 Mucha, J. A. Plasmaless dry etching of silicon with fluorine-containing compounds / J. A. Mucha, D. L. Flamm, V. M. Donnelly // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 52. – P. 3833.

18 Michael, M. A. Principles of plasma discharges and materials processing / M. A. Michael, A. J. Lichtenberg. – QC, 2007.

19 Ibbotson, D. E. Crystallographic etching of GaAs with bromine and chlorine plasmas / D. E. Ibbotson, D. L. Flamm, V. M. Donnelly // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 543. – P. 5974.

20 Laegreid, N. Sputtering Yields of Metals for Ar<sup>+</sup> and Ne<sup>+</sup> Ions with energies from 50 to 600 eV / N. Laegreid, G. K. Wehner // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32. – P. 365.

21 Tu, Y. Y. Chemical sputtering of fluorinated silicon / Y. Y. Tu, T. J. Chuang, H. F. Winters // Phys. Rev. – 1981. – Vol. 23. – P. 832.

22 Geriach-Meyer, U. Surface science aspects of etching reactions / U. Geriach-Meyer, J. W. Coburn, E. Kay // Surf. Sci. – 1981. – Vol. 103. – P. 177.

23 Donnelly, V. M. The design of plasma etchants // Solid State Technol. – 1981. – Vol. 24(4). – P. 317–363.

24 Inductively Coupled Plasma Etching of Bulk Titanium for MEMS Applications / E. R. Parker [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – Vol. 152(10). – P. 675–683.

25 Сысун, В. И. Источники плазмы высокой плотности на основе индукционно-связанного разряда / В. И. Сысун // Известия вузов. – 2000. – №4–5. – С. 101–131.

26 Фортов, В. Е. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / В. Е. Фортов. – М. : Наука, 2000. – 633 с.

27 Райзер, Ю. П. Физика газового разряда / Ю. П. Райзер. – М. : Наука, 1987. – 592 с.

28 Райзер, Ю. П. Высокочастотный емкостный разряд и его приложение // Соровский образовательный журнал. – 1999. – №8. – С. 90–96.

29 Wu, Y. The influence of antenna configuration and standing wave effects on density profile in a large-area inductive plasma source Plasma Sources Sci./ Y. Wu // Technol. – 2000. – Vol. 9. – P. 210.

30 Colpo, P. Hysteresis and the E-to-H transition in radiofrequency inductive discharges J. Vac. Sci / P. Colpo, T. Meziani, F. Rossi // Technol. A, 23. – 2005. – P. 270.

31 Godyak, V. A. In situ simultaneous radio frequency discharge power measurements. J. Vac. Sci / V. A. Godyak, R. B. Piejak // Technol. A, 8. – 1990. – P. 3833.

32 Turner, M. M. Plasma Sources Sci / M. M. Turner, M. A. Lieberman // Technol. 8. – 1999. – P. 313.

33 Шефер, Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер. – М. : Мир, 1964. – 194 с.

34 Das, J. Thermodynamics and kinetics of the carbonyl process for the refining of nickel / J. Das, S. Srikanth and Premchand // Proceedings of the International Conference on «Recent Advances in Metallurgical Processes» Golden Jubilee Celebrations, Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, Bangalore Eds. D. H. Sastry and others. New Age International Publishers, New-Delhi. – 1998. – P. 171–175.

35 Технология СБИС. В 2 т. / под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1986 – 2 т.

36 Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М. : Техносфера, 2006. – 378 с.

37 Рындин, Е. А. Субмикронные интегральные схемы: элементная база и проектирование / Е. А. Рындин, Б. Г. Коноплев. – Таганрог : Изд-во ТРТУ 2001. – 146 с.

Библиотека БГУИР