



Министерство образования и науки Российской Федерации



Государственная корпорация
«Российская корпорация нанотехнологий»



Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

Т.И. Данилина, И.А. Чистоедова

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Учебное пособие

В-Спектр
Томск, 2011

УДК 621.382.049.77.002 (07)

ББК 32.852

Д 18

Д 18 Данилина Т.И., Чистоедова И.А. Оборудование для создания и исследования свойств объектов нанoeлектроники: Учебное пособие. – Томск: В-Спектр, 2011. – 96 с.
ISBN 978-5-91191-202-3

Освещаются следующие разделы в области создания и исследования объектов нанoeлектроники: нанолитография, оптическая литография, УФ-, КУФ-, ЭУФ- диапазоны, литография сканирующими электронными и ионными пучками, оборудование для получения остросфокусированных пучков электронов и ионов, наноиmпринтиnговая литография, технология наноразмерных структур и методы исследования с помощью сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), оборудование и методики применения СЗМ для технологических целей, технологии изготовления наноструктур с помощью сфокусированного ионного пучка (FIB-технология), технология наноструктурирования, самоформирующиеся 3D-наноструктуры для приборов нанoeлектроники и наномеханики.

Для слушателей программы переподготовки в области промышленного производства наногетероструктурных монолитных интегральных схем СВЧ-диапазона и дискретных полупроводниковых приборов.

УДК 621.382.049.77.002 (07)

ББК 32.852

ISBN 978-5-91191-202-3

©Данилина Т.И., Чистоедова И.А., 2011

© ТУСУР, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ КВАНТОВЫХ НАНОСТРУКТУР	6
1.1. Два подхода к изготовлению структур в нанотехнологиях	6
1.2. Методы получения упорядоченных наноструктур	8
1.2.1. Эпитаксиальные методы получения наноструктур	8
1.2.2. ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ОСАЖДЕНИЕ (ИЛО)	12
1.2.3. Распылительное осаждение	13
1.2.4. Методы химического осаждения пленок	14
1.2.5. Химическое осаждение из растворов	16
1.2.6. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (Л-Б).....	17
1.3. Искусственное наноморфообразование	20
1.3.1. Напряженные полупроводниковые гетероструктуры и приготовление из них нанотрубок	20
1.3.2. Метод изготовления нанотрубок самосворачиванием полупроводниковых гетерослоев	21
1.3.3. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей	24
2. НАНОЛИТОГРАФИЯ	27
2.1. Проекционная фотолитография.....	27
2.2. Иммерсионная литография КУФ-диапазона	33
2.3. Установки с преломляющей и отражающей оптиками	34
2.4. Литография ЭУФ-диапазона.....	35
3. ЛИТОГРАФИЯ СКАНИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ИОННЫМИ ПУЧКАМИ	37
3.1. Электронно-лучевая литография.....	37
3.2. SCALPEL	41
3.3. Применение ЭЛЛ для изготовления структур нанoeлектроники	42
3.4. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)	44
3.5. Безмасочная литография (direct writing).....	46
4. НАНОИМПРИНТИНГОВАЯ ЛИТОГРАФИЯ	47
5. СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ЗОНДАМИ СЗМ	50
5.1. Основные понятия	50
5.2. Основы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)	50
5.2.1. Сканирующая туннельная микроскопия	51
5.2.2. Технологическое применение СТМ.....	56
5.3. Атомно-силовая микроскопия	59
5.3.1. Основы работы АСМ.....	59
5.3.2. Методики работы АСМ.....	66
5.3.3. Электросиловая микроскопия	68
5.3.4. Магнитно-силовая микроскопия	70
5.3.5. Анализ химсостава	71
5.3.6. Локальное анодное окисление зондом АСМ	71

5.3.7. Локальная зарядка поверхности	74
5.4. СЗМ-наноитография	74
5.4.1. Силовая литография (plowing lithography)	74
5.4.2. Перьевая наноитография (Dip-pen nanolithography)	75
5.4.3. Электронно-лучевая СЗМ литография	77
5.4.4. Ближнеполюная литография	77
5.4.5. Термическая наноитография	78
6. ИССЛЕДОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННОГО ИОННОГО ПУЧКА (FIB-ТЕХНОЛОГИЯ)	79
6.1. Основы FIB-технологии	79
6.2. Анализ технологии и топологии ИМС с помощью остросфокусированного ионного пучка	85
6.3. Воздействие сфокусированным пучком заряженных частиц, FIB-литография	94
ЛИТЕРАТУРА	95
ПРИЛОЖЕНИЕ	96

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие подготовлено в рамках выполнения проекта ГК «РоснаноТех» «Разработка и апробация программы опережающей профессиональной переподготовки и учебно-методического комплекса (УМК), ориентированных на инвестиционные проекты ГК «РоснаноТех» в области производства конкурентоспособной продукции нанoeлектроники на основе наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем СВЧ-диапазона длин волн и дискретных полупроводниковых приборов». Пособие предназначено для слушателей программы переподготовки, ориентированных на формирование компетенций в области новых технологий формирования наноструктур. Цель изучения дисциплины – формирование знаний в области технологий создания наноструктур и изучения их свойств. Задачей курса служит расширение научного кругозора и эрудиции слушателей для последующего использования их при создании и исследовании объектов в нанoeлектронике.

В результате изучения дисциплины слушатель должен:

Знать:

- методы исследования наноструктур с помощью сканирующей зондовой микроскопии;
- технологии и оборудование оптической литографии и литографии с помощью сканирующих электронных и ионных пучков;
- оборудование и технологии формирования наноструктур.

Уметь:

- осуществлять анализ технологии и выбирать требуемое оборудование для исследований и изготовления наноструктур.

Владеть:

- методами анализа технологий и выбора оборудования.

Общий объем аудиторных занятий составляет 22 часа и 11 часов самостоятельной работы. Слушателям рекомендуется в процессе переподготовки по мере освоения учебного модуля пройти самоконтроль по вопросам, сформулированным в приложении к данному пособию.

1. СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ КВАНТОВЫХ НАНОСТРУКТУР

1.1. Два подхода к изготовлению структур в нанотехнологиях

Проблема создания и исследования наноструктур с контролируемыми размерами и заданными свойствами входит в число важнейших проблем нашего времени, прежде всего потому, что ее решение приведет к революционным изменениям в нанoeлектронике, наномеханике, биологии, медицине, материаловедении и других областях.

Окружающая нас природа дает прекрасные примеры создания функциональных наноструктур (фуллерены, углеродные нанотрубки). Она строит свои объекты из отдельных прецизионных объектов – молекул и атомов, используя процессы самоформирования и самоорганизации.

Существует два основных подхода к изготовлению наноструктур, которые условно называются технологиями «top-down» («сверху вниз») и «bottom-up» («снизу вверх»).

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

Такой подход иллюстрируют рис. 1.1 и 1.2, на которых показано, как четырехслойная конструкция квантовых ям с помощью литографии превращается в массив квантовых точек из 6 столбиков, в каждом из которых друг на друга уложены 4 квантовые точки. По сути, изготовление квантовых точек этим методом происходит путем их поперечного вырезания из структуры с квантовыми ямами.

В технологиях по принципу «снизу вверх» производится сборка макроструктуры из элементарных «кирпичиков» – атомов, молекул, кластеров, нанотрубок, нанокристаллов. Эти элементы в процессе сборки или самосборки должны укладываться в требуемом порядке. Пример – поштучное перемещение и укладка атомов зондом СТМ.



Рис. 1.1. Четырехслойная конструкция из квантовых ям на подложке, покрытой чувствительным слоем. Сверху показана маска для облучения при литографии

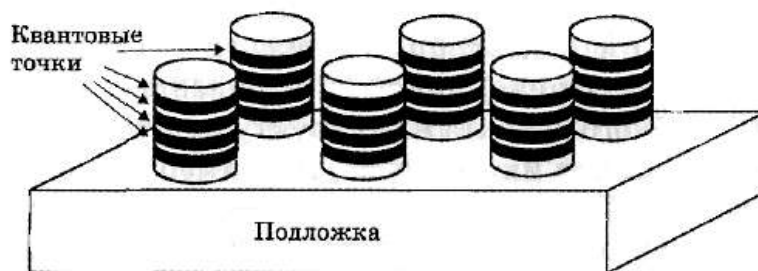


Рис. 1.2. Массив квантовых точек, полученных с помощью литографии из квантовых ям

Однако сборка макроскопического объекта поштучной укладкой атомов с помощью сканирующего туннельного микроскопа или даже нанороботов в условиях массового производства нереальна, это потребовало бы слишком большого времени. Методами создания макрообъектов по принципу «снизу вверх» должны стать управляемая самосборка и самоорганизация, когда атомы или молекулы сами выстраиваются в заданном порядке, как это имеет место, например, в биологических системах.

Движущая сила самосборки – это стремление системы к минимуму энергии. Если энергия системы уменьшается при соединении молекул друг с другом, то молекулы будут соединяться. Если энергия системы уменьшается при переориентации молекул, они будут переориентироваться без технологического воздействия извне. Процессы самосборки идут под действием сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, химических связей и других взаимодействий. Пример – получение счетного количества монокристаллических слоев и упорядоченных массивов нанокристалликов (квантовых точек) при молекулярно-лучевой эпитаксии.

В твердотельной нанотехнологии в настоящее время наиболее перспективный метод формирования массива квантовых точек основан на эффектах самоорганизации полупроводниковых наноструктур в гетероэпитаксиальных системах. Движущей силой, вызывающей образование массива однородных напряженных островков на кристаллической поверхности, являются релаксация упругих напряжений на краях граней и взаимодействие островков посредством напряжений, создаваемых в подложке.

Идея использования морфологических изменений поверхности в процессе роста рассогласованных гетероэпитаксиальных систем для формирования массива наноразмерных атомных кластеров при переходе от двумерного роста к трехмерному по механизму Странски–Крастанова оказалась весьма плодотворной. Впервые эта идея была реализована в 1992 г. в системе Ge/Si. Большинство экспериментальных работ по самоорганизующимся квантовым точкам было проведено в системах InAs/GaAs и Ge/Si. Проявление эффекта упорядочения в массивах островков нанометровых размеров в гетеросистеме Ge/Si позволило получать бездефектные квантовые точки относительно малых размеров (10–100 нм) с плотностью 10^{10} – 10^{11} см⁻².

На рис. 1.3 показано СТМ-изображение островка в виде пирамиды, образованной атомами германия на поверхности кремния. Длина основания пира-

миды 10 нм, высота 1,5 нм. Пирамида сложена из скругленных элементов, каждый из которых представляет собой атом германия. Такая пирамида образуется самопроизвольно за несколько секунд в результате процесса, названного «самосборкой».

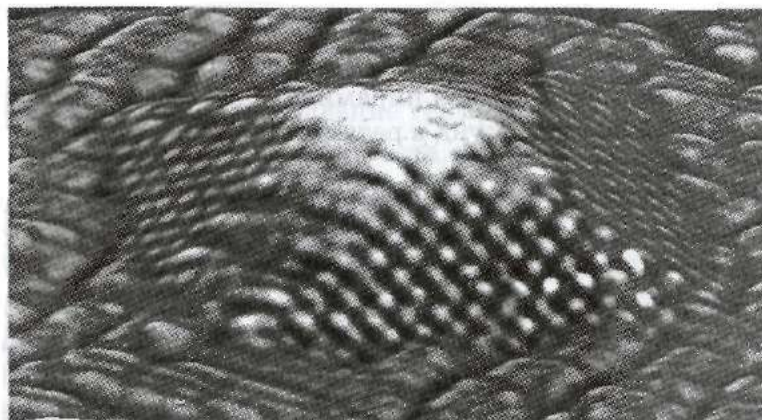


Рис. 1.3. СТМ-изображение квантовой точки, образованной самосборкой атомов Ge («германиевая пирамида») [1]

Как только на кристаллической поверхности кремния осаждается достаточное количество атомов германия, они начинают взаимодействовать друг с другом, в результате чего спонтанно формируются структуры типа пирамиды. В настоящее время такая склонность некоторых материалов к образованию наноструктур «самосборкой» является одним из главных направлений исследований. Их цель – изучение механизмов управления самосборкой для того, чтобы получать из атомов на поверхности материалов более сложные структуры с заданными свойствами (например, электрические цепи). Технологические процессы, основанные на управляемой самосборке (атомов, молекул, надмолекулярных соединений), обещают быть чрезвычайно дешевыми.

Методы получения упорядоченных наноструктур с механизмом самоорганизации, формирование квантовых ям, проволок и квантовых точек с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), газофазной эпитаксии слоев из металлоорганических соединений (ГФЭ МОС) и ионного синтеза рассмотрены ниже.

1.2. Методы получения упорядоченных наноструктур

1.2.1. Эпитаксиальные методы получения наноструктур

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (molecular beam epitaxy, MBE) появился в результате усовершенствования метода термического испарения с применением технологий сверхвысокого вакуума. Принципиальная схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии изображена на рис. 1.4 и включает в себя несколько источников, необходимых для контролируемого нанесе-

ния сложных по составу соединений. Как правило, установка МЛЭ состоит из источников, шторок, закрывающих выходы, камеры и средств контроля и анализа *in situ*.

Для введения в систему осаждаемого вещества можно применять ячейки Кнудсена, электронные испарители, газовые или паровые ячейки. Наибольшее распространение получили источники на основе ячеек Кнудсена, состоящие из тигля с веществом-прекурсором, испаряемым при повышенной температуре, и шторок, которые можно открывать и закрывать по мере необходимости.

Скорость испарения можно выразить уравнением

$$N_e = \frac{p_e \cdot A_e}{\sqrt{2\pi k_b T}},$$

где p_e – равновесное давление паров; A_e – площадь щели шторки. Таким образом, количество осаждаемого компонента можно точно контролировать путем изменения только одного параметра – температуры.

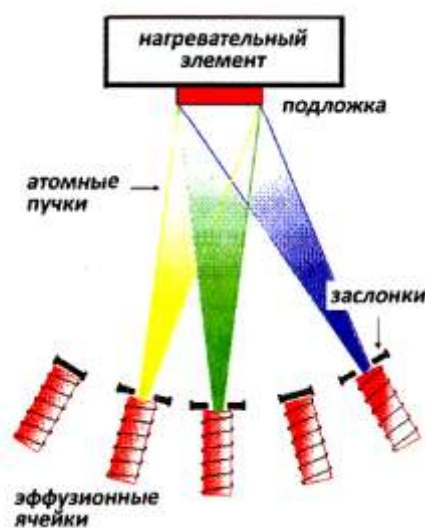


Рис. 1.4. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии

Молекулярно-лучевая эпитаксия является, пожалуй, самым совершенным методом получения тонких пленок, так как позволяет контролировать состав осаждаемой пленки и скорость осаждения даже в пределах одного монослоя. Кроме того, контроль процесса осаждения может осуществляться любыми методами, совместимыми с условиями сверхвысокого вакуума (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракцией низко- или высокоэнергетических электронов и т.д.), позволяющими детектировать отдельные монослои.

Путем поочередного напыления полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров можно создавать так называемые полупроводниковые сверхрешетки, обладающие уникальной электронной структурой в результате эффектов размерного квантования. В настоящее время полупроводниковые

сверхрешетки находят все более широкое применение в электронике. Одним из примеров является создание высокочастотных устройств на основе полупроводников класса $A^{III}B^V$.

Так, на основе соединений GaAs, GaP, $Al_{1-x}Ga_xSb_{1-x}$ были созданы высокочастотные транзисторы и оптические устройства, позволяющие работать на терагерцовых частотах при размерах всего в несколько нанометров.

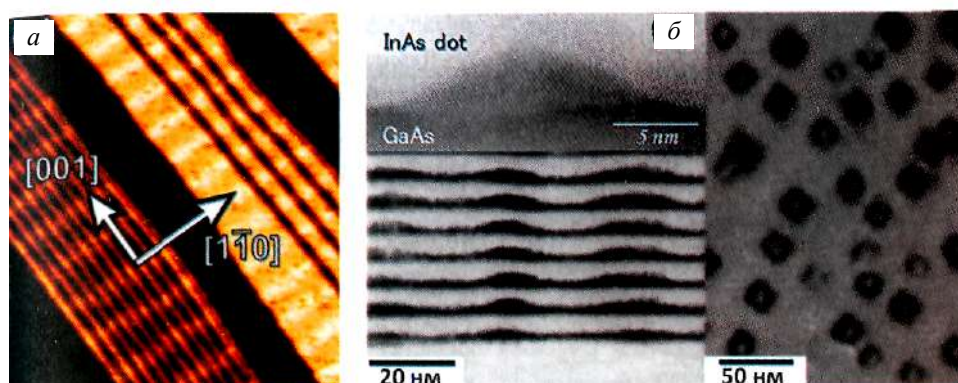


Рис. 1.5. Квантовые нити Fe/Ir(111) (а) и квантовые точки InAs на GaAs (б) [2]

Метод МЛЭ оказывается применим для формирования двумерных массивов квантовых нитей и квантовых точек на основе металлических или полупроводниковых материалов (рис. 1.5). Использование подходов самоорганизации ростовых поверхностей позволяет преодолеть фундаментальные ограничения литографии по уменьшению размеров элементов ниже 50 нм. В частности, двумерные массивы квантовых нитей можно получить нанесением долей атомного слоя полупроводника на профилированную поверхность монокристалла. Так как профилированная поверхность (с малым отклонением от кристаллографической плоскости с низкими индексами) обладает высокой энергией, она может самопроизвольно перестраиваться в систему пространственно-упорядоченных ступеней с параметром периодичности от единиц до десятков нанометров. Например, поверхность кристалла арсенида галлия с отклонением на 2° от плоскости (100) к плоскости (110) состоит из ступеней, ориентированных вдоль направления [110] со средним расстоянием между ними 8 нм. Осаждение атомов полупроводника на такую поверхность методом МЛЭ позволяет сформировать изолированные квантовые нити на краях ступеней.

Упорядоченные двумерные и квазитрехмерные массивы квантовых точек могут образовываться в результате релаксации упругих напряжений, возникающих при больших рассогласованиях параметров элементарных ячеек пленки и подложки. Например, при нанесении слоя InAs на поверхность GaAs наблюдается образование упорядоченных пирамид InAs, что отвечает минимуму свободной энергии системы.

Кроме того, в ряде случаев при релаксации упругих напряжений в подобных структурах могут возникать системы впадин – так называемых анти-точек.

В настоящее время основными производителями установок МЛЭ и сопутствующего оборудования являются фирмы RIBER (Франция) (рис. 1.6 и 1.7), VG Semicon (отдел Oxford Instruments Plasma Technology, Великобритания) и фирма Veeco Applied Epi (США). Эти три компании, возникшие практически одновременно в середине – конце 1970-х годов, делят мировой рынок исследовательского и высокопроизводительного промышленного оборудования молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), оставляя на долю остальных мелких фирм Германии, Японии и Франции менее 5–10%.

Veeco (35–40% рынка, США и Азия) производит также АСМ, СТМ, БПОС и др., установки МО ГФЭ (Emcore), компоненты оптимизированной конструкции.

RIBER (~30–35% рынка, Европа, Россия и Азия) имеет 450 установок МПЭ по всему миру, создает совместные исследовательские и промышленные лаборатории с французским национальным центром научных исследований CNRS для развития технологии в приборно-ориентированных направлениях.

VG Semicon (~15–20% рынка, Великобритания, Европа) имеет более 250 МПЭ установок по всему миру, в данный момент вошла в состав Oxford Instruments Plasma Technology.

В 2003 г. ЗАО «Научное и технологическое оборудование» (Санкт-Петербург, Россия) зарегистрировало торговую марку «SemiTEg». На сегодняшний день «SemiTEg» – единственный в России брэнд, под которым производится законченный комплекс высоковакуумного и сверхвакуумного оборудования мирового уровня для эпитаксиального выращивания полупроводниковых наногетероструктур.

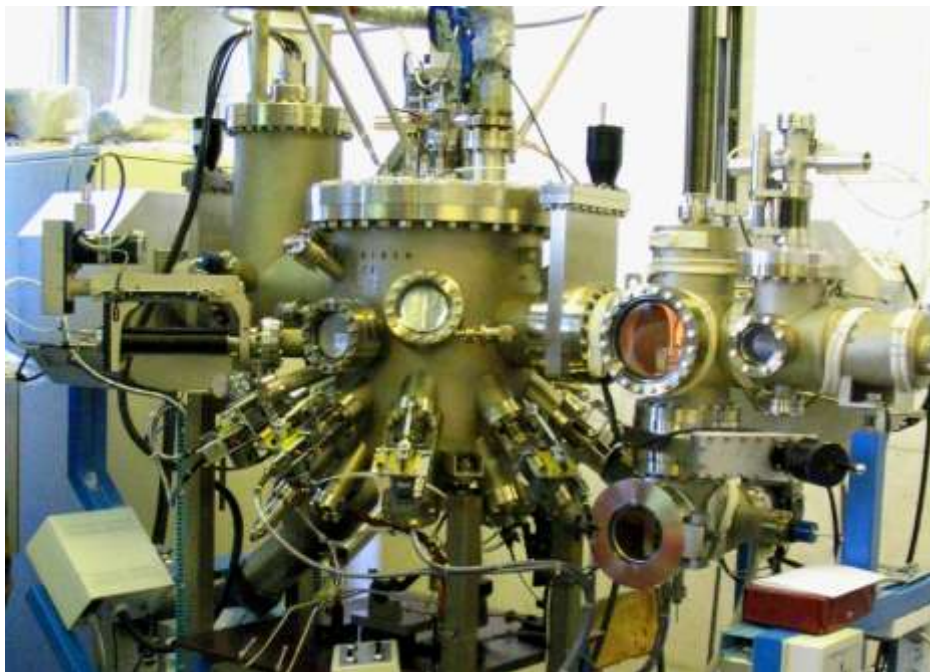


Рис.1.6. Установка молекулярно-пучковой эпитаксии Compact 21T, RIBER, France.
Промышленный уровень – 7×150 мм пластин в одном процессе

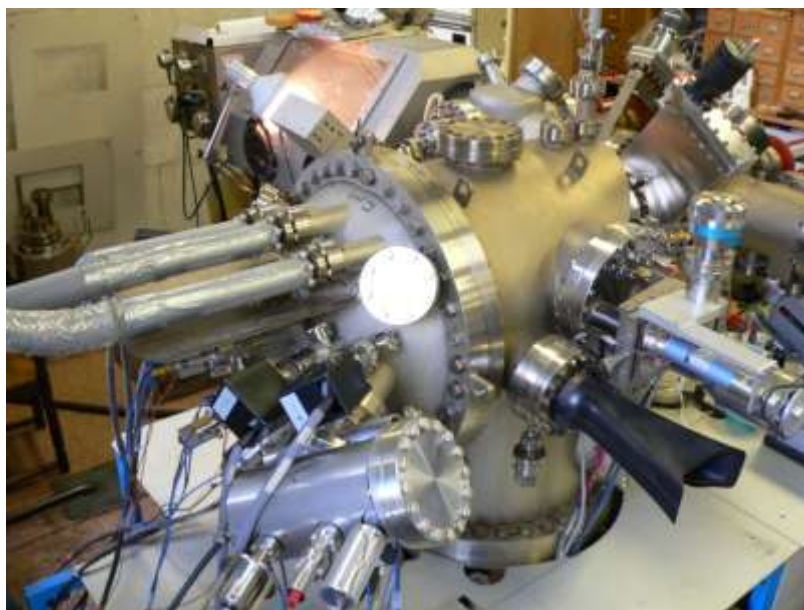


Рис. 1.7. Установка молекулярно-пучковой эпитаксии RIBER 32P с 8 эффузионными твердотельными источниками

1.2.2. Импульсное лазерное осаждение (ИЛО)

Схема установки, используемой для импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition, PLD sputtering) пленок, приведена на рис. 1.8. Экцимерный лазер с короткими импульсами, имеющими энергию порядка 1 Дж, фокусируют на поверхности мишени, что приводит к образованию высокоэнергетической плазмы с плотностью энергии 3–5 Дж/см². Образующаяся плазма состоит из нейтральных атомов, молекул и ионов, которые, достигая поверхности подложки, имеют широкое распределение по энергиям (от 0,1 до 10 эВ). Основной проблемой данного метода является образование достаточно крупных кластеров в газовой фазе, что отрицательно сказывается на качестве пленки. Чтобы свести это явление к минимуму, используют установки с времяпролетным разделением частиц.



Рис. 1.8. Схема установки для получения пленок импульсным лазерным осаждением

Импульсное лазерное осаждение представляет собой универсальный метод, позволяющий осаждать многокомпонентные соединения, в том числе сложные оксиды. Наиболее важным фактором при этом является возможность точно контролировать химический состав пленки, подбирая необходимый состав мишени. Кроме того, данный метод не требует сверхвысокого вакуума, что не только делает технологию ИЛО доступной, но и позволяет проводить процесс при высоких парциальных давлениях кислорода, достаточных для образования оксидов.

Чтобы увеличить покрываемую поверхность, в некоторых случаях подложку располагают параллельно направлению распространения плазмы, что позволяет получать пленки большой площади, но требует непрерывного вращения образца для однородности формируемого покрытия.

1.2.3. Распылительное осаждение

Одним из простейших методов распылительного осаждения является (катодное) распыление на постоянном токе (DC sputtering). Общая схема установки приведена на рис. 1.9. Обычно напыление ведут в вакууме $10^{-1} - 10^{-3}$ мбар. Мишень и подложка выступают в качестве электродов с разностью потенциалов в несколько сотен вольт, между которыми возбуждают плазменный разряд. Мишень выступает в качестве катода, и ее материал подвергается разрушению положительно заряженными ионами плазмы. Распыленные таким образом атомы мишени осаждаются на подложку. При этом разряд в плазме поддерживается за счет ионизации атомов распыляемого газа быстрыми электронами.

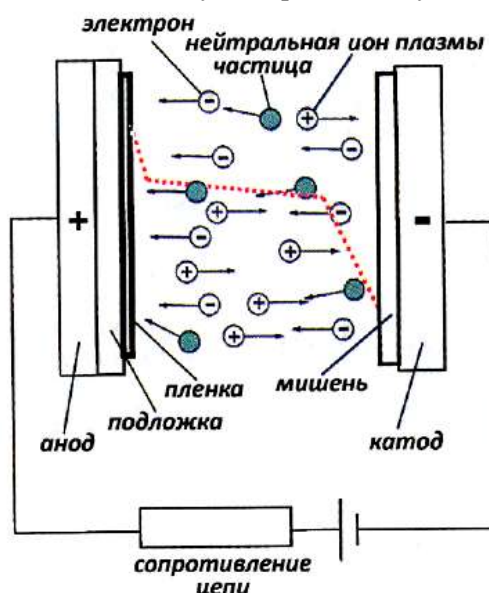


Рис. 1.9. Схема установки распылительного осаждения при постоянном токе

Степень ионизации плазмы в этом методе составляет около 1%, что существенно ограничивает скорость роста пленки. Чтобы увеличить степень ионизации плазмы, используют принцип магнетронного распыления. Во внешнем магнитном поле движение электрона происходит по спирали, что значительно повышает вероятность ионизации атомов вблизи катода. Это позволяет снизить давление рабочего газа, однако применимость метода магнетронного распыления ограничивается невысокой однородностью травления материала мишени.

Другое ограничение метода распылительного осаждения состоит в требовании хорошей электропроводности подложки. Для осаждения на непроводящие подложки необходимо использовать высокочастотный плазменный разряд, чтобы избежать накопления избыточного заряда на поверхности. Однако применение переменного тока ограничивает скорость роста пленок в связи с испарением атомов с поверхности при приложении обратного потенциала. В этом случае контроль скорости роста осуществляют, варьируя площадь рабочих электродов.

Распылительное осаждение широко используют для получения комплиментарных металл-оксидных полупроводников (CMOS) при напылении слоев металла. Распространенность этой технологии в первую очередь связана с простотой реализации, не требующей условий сверхвысокого вакуума.

1.2.4. Методы химического осаждения пленок

Методы химического осаждения подразделяют на две группы – осаждение из растворов и из газовой фазы. Для обеих групп характерно осаждение пленок при протекании химической реакции. Особняком стоят методы электрохимического осаждения и метод Ленгмюра–Блоджетт, которые также будут рассмотрены в этом разделе.

Химическое осаждение из газовой фазы (СУП)

Благодаря широкому применению химического осаждения из газовой фазы технологии тонкопленочных материалов, общие принципы этого метода в настоящее время достаточно хорошо разработаны. В ходе химического осаждения из газовой фазы рост пленок происходит в результате химической

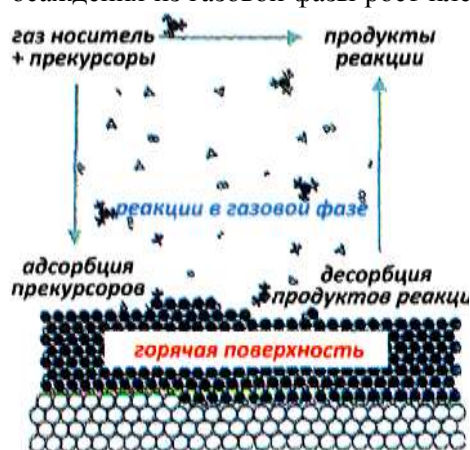


Рис. 1.10. Схема процессов, протекающих при химическом осаждении из газовой фазы

реакции прекурсоров в газовой фазе вблизи поверхности подложки (рис. 1.10). При этом прекурсоры и продукты реакции в газовой фазе находятся в термодинамическом равновесии с адсорбированными на подложке формами. Подвод энергии, необходимой для протекания реакции, осуществляют нагреванием подложки. Некоторые разновидности метода CVD включают в себя микроволновое воздействие или облучение ультрафиолетовым светом, что позволяет снизить температуру реакции. Кроме реактора, в котором происходит осаждение, установка также включает систему подвода прекурсоров

и системы отвода газов. Осуществление метода требует подбора соединений, стабильных в газовой фазе и легко разлагающихся при нагревании. Технология CVD широко используется для формирования слоев изолирующих материалов CMOS, например Si, SiN_x, SiO₂.

Прекурсоры

Использование вещества в качестве прекурсора для химического осаждения пленок предполагает наличие высокого давления паров над твердой фазой (высокую летучесть), что необходимо как для хорошего смешения исходных компонентов, так и для их массопереноса к подложке. Нижнюю границу давления паров в методе CVD определяют как 0,1 мбар при 100 °С. Дополнительные требования включают достаточно высокую стабильность соединений, во избежание их разложения вне области подложки, и полноту протекания реакции без загрязнения пленки посторонними элементами. Таким образом, условия стабильности и летучести прекурсоров задают диапазон параметров синтеза, используемых при осаждении пленок.

Прекурсоры, как правило, содержат один или несколько атомов металла и органическую составляющую. Чаще всего используют алкоголяты, кетонаты или карбоксилаты, в которых присутствуют связи «металл–кислород». Для получения пленок соединений, не содержащих кислорода, например полупроводников, применяют бескислородные лиганды. Металлоорганические соединения тяжелых элементов оказываются достаточно летучими только при полном заполнении координационной сферы металла объемными органическими лигандами. В кристаллической структуре таких соединений присутствуют слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между отдельными молекулами комплекса. Для металлов, не склонных образовывать ионные связи, можно использовать алкоксиды или алкильные соединения, которые имеют достаточно высокую летучесть.

Использование гетерометаллических комплексов, содержащих несколько различных ионов металлов, позволяет повысить однородность осаждения пленок и применяется при создании сложных оксидных структур. Смешаннолигандные комплексы и различного рода аддукты применяют для четкой регуляции температуры испарения и разложения, а также для повышения устойчивости комплекса к полимеризации и к гидролизу при хранении.

Основной движущей силой разложения прекурсоров в методе CVD является тепловая энергия подложки. В зависимости от температуры возможно доминирование одного из двух факторов, ограничивающих скорость роста пленки: при низкой температуре подложки таким фактором является вероятность разложения прекурсоров, а при высокой – скорость массопереноса.

Процесс осаждения пленки состоит из нескольких стадий, начиная с разложения прекурсора, которое может включать промежуточные реакции, и заканчивая ростом двумерного кристалла, что усложняет описание кинетики осаждения.

Нанесение тонких пленок на сложный рельеф

Нанесение тонких пленок, повторяющих сложный рельеф поверхности, широко используется в технологии изготовления интегральных схем, например при напылении слоев диэлектрика в производстве динамической оперативной памяти (DRAM). Получение тонких пленок на подложках со сложным рельефом возможно исключительно в условиях кинетического режима. Поэтому осаждение ведут при низких температурах и низких давлениях, несмотря на значительное снижение скорости роста. При этом диапазон усло-

вий, удовлетворяющий как приемлемую точность повторения рельефа, так и достаточную скорость роста, обычно весьма узок, что приводит к необходимости дополнительной оптимизации процесса осаждения.

Послойное осаждение пленок

Аналогично методу молекулярно-лучевой эпитаксии послойное химическое осаждение из газовой фазы является своего рода вершиной технологического развития процесса CVD. И хотя при химическом осаждении возможности анализа фаз *in situ* сильно ограничены, с помощью данного метода удается успешно получать тонкие пленки большой площади, предназначенные для производства светоизлучающих диодов на основе допированных полупроводников класса $A_{III}B_V$.

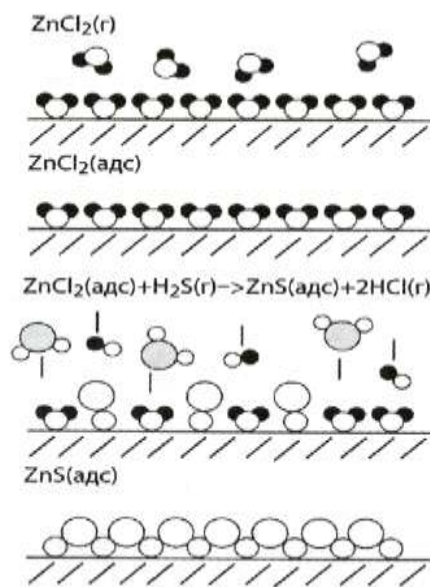


Рис. 1.11. Послойный рост ZnS

Достоинны упоминания и модификации метода послойного химического осаждения из газовой фазы, включая импульсное лазерное осаждение из металлоорганических прекурсоров; атомную эпитаксию (atomic layer epitaxy, ALE) и атомное осаждение (atomic layer deposition, ALD), в основе которых лежит хемосорбция полярных молекул на поверхности подложки. Так были получены моно- и мультислой сульфида цинка, используемые для изготовления флуоресцентных экранов. Процесс формирования пленки включает адсорбцию монослоя молекул $ZnCl_2$ из газовой фазы и последующую обработку сероводородом с образованием ZnS (рис. 1.11). Многократное повторение процедуры позволяет получить пленку с заданным количеством монослоев.

1.2.5. Химическое осаждение из растворов

Общая схема процесса химического осаждения из растворов приведена на рис. 1.12. Основная сложность в формировании пленок заданного состава этим методом состоит в выборе состава и соотношения химических реагентов в маточном растворе. Кроме того, следует учитывать кинетику реакций, эффекты адгезии и смачивания подложки, что приводит к необходимости введения дополнительных компонентов – стабилизирующих агентов или поверхностно-активных веществ. Непосредственно нанесение раствора на подложку проводят с использованием следующих методов:

- нанесение на вращающуюся подложку (*spin-coating*), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет центробежной силы (широко применяется для нанесения пленок на гладкие подложки);

- вытягивание из раствора (dip-coating), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет адгезионных сил (широко применяется для нанесения пленок на крупные детали сложной формы);
- нанесение из аэрозоля (spray coating), основанное на осаждении капель аэрозоля под действием гравитационных или электростатических сил.

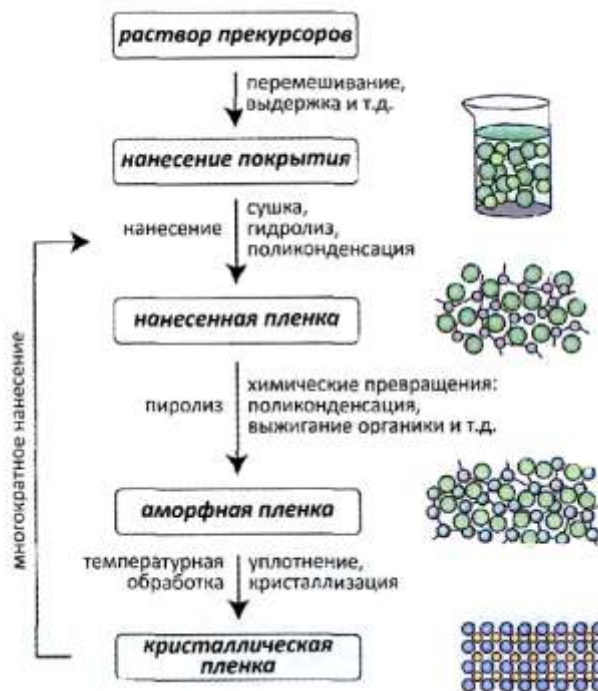


Рис. 1.12. Стадии нанесения пленок химическим осаждением из растворов

После нанесения пленку подвергают высушиванию, гидролизу или полимеризации в зависимости от выбранного состава и метода получения. Термическая обработка приводит к разложению прекурсоров и образованию кристаллической фазы путем гетерогенной или гомогенной нуклеации. Микроструктура пленок сильно зависит от кинетики и термодинамики твердофазных реакций, происходящих при переходе от промежуточной аморфной или нанокристаллической фазы к кристаллической пленке, что зависит непосредственно от химического состава покрытия. Многократное повторение этих процедур позволяет увеличить толщину пленки или формировать многослойные покрытия.

Благодаря простоте реализации и низкой стоимости, метод химического осаждения из растворов широко применяется в современной микро- и нанoeлектронике, например при изготовлении устройств памяти FeRAM.

1.2.6. Пленки Ленгмюра–Блоджетт (Л-Б)

Метод формирования молекулярных слоев с использованием самосборки молекул на границе раздела фаз был разработан в 30-х годах прошлого века

И. Ленгмюром и его сотрудницей К. Блоджетт. На долгое время забытый, метод Л-Б стал активно развиваться в последней трети XX-го века. Сегодня этот метод широко применяется для нанесения моно- и полислоев органических молекул, молекулярных комплексов, пространственно-организованных массивов наночастиц и даже фотонных кристаллов.

Классический метод Л-Б использует так называемые амфифильные молекулы, которые состоят из гидрофильной части (содержащей полярную органическую группу, например карбоксилатную, аминную, спиртовую и т.д.) и гидрофобной части – углеводородной цепи. В разбавленных растворах такие соединения формируют мономолекулярные пленки на поверхности растворителя. При этом, в зависимости от его полярности, ориентация молекул на границе раздела «жидкость – газ» оказывается различной: в воде гидрофобные части молекул находятся над поверхностью жидкости (рис. 1.13), а в масле гидрофобная часть, наоборот, ориентируется к жидкой среде. Для получения конденсированных монослоев рабочая площадь ванны ограничивается подвижными барьерами, изменяющими эффективную поверхность раздела. Первоначально количество ПАВ рассчитывается таким образом, чтобы его молекулы только частично заполняли поверхность. При сдвиге барьера давление в монослое возрастает, а молекулы ПАВ собираются в плотноупакованный слой на границе раздела фаз. Перенос мономолекулярной пленки на твердую подложку возможен с помощью вертикального погружения (или подъема) подложки через сжимаемый монослой (метод Ленгмюра–Блоджетт, вертикальный лифт, рис. 1.14, а) или горизонтального касания его поверхности (метод Ленгмюра–Шеффера, горизонтальный лифт, рис. 1.14, б). Эти подходы позволяют проводить осаждение ориентированных монослоев молекул ПАВ на гладкие поверхности. Для контроля процесса осаждения давление в монослое контролируют с помощью специальных датчиков – пластинок Вильгельми, что дает возможность получать однородные монослои.

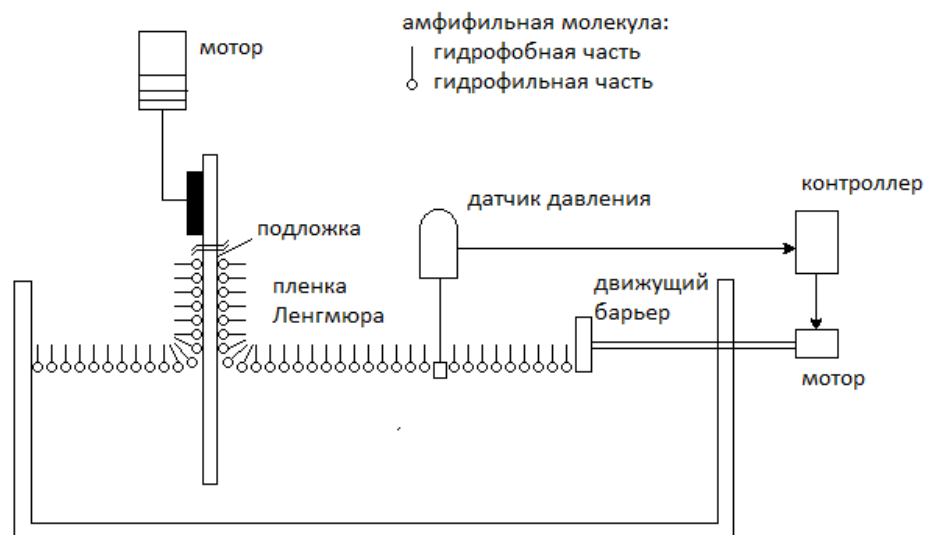


Рис. 1.13. Схема нанесения пленок методом Ленгмюра–Блоджетт

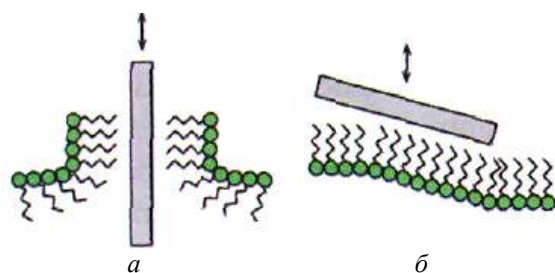


Рис. 1.14. Перенос монослоя на твердую подложку вертикальным (а) и горизонтальным (б) лифтом

Следует отметить, что идеальность формируемой структуры во многом зависит от степени гидрофобности и структуры подложки. Очевидно, что полярные головки молекул ПАВ будут лучше координироваться к гидрофильной поверхности, а неполярные углеводородные «хвосты» – к гидрофобной. Большинство обычно используемых подложек, таких как стекло, кварц, кремний, алюминий, хром и их оксиды, имеют гидрофильную поверхность. Получение гидрофобных подложек (например, кремния) часто требует снятия приповерхностного оксидного слоя или ее терминирования неполярными группами.

Последовательный цикл «вытягивания–погружения» позволяет получить чередующиеся монослои молекул, ориентированных «голова к голове» и «хвост к хвосту» (пленки Y типа, рис. 1.15). Циклы «погружение–погружение» или «вытягивание–вытягивание» приводят к формированию пленок типа «голова к хвосту» (пленки X и Z типов, рис. 1.15). Очевидно, что такие пленки обладают низкой упорядоченностью и стабильностью, причем дефектность и устойчивость пленок должны расти с увеличением полярности гидрофильной части молекулы.

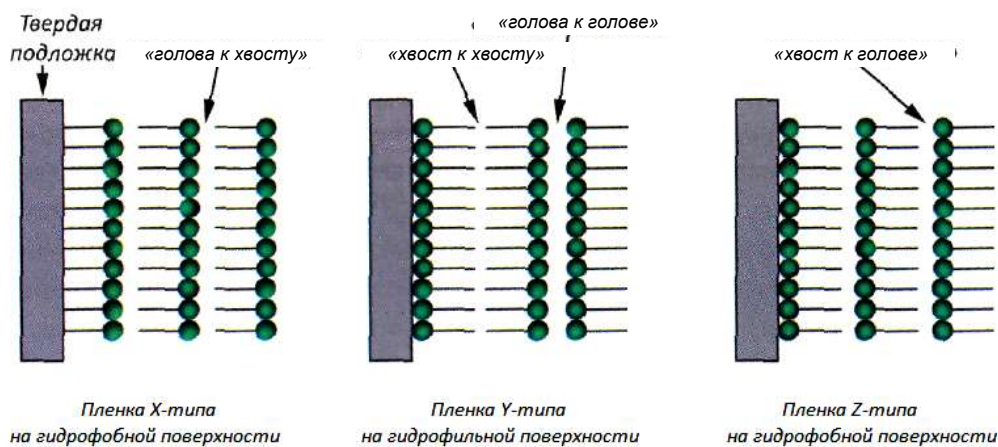


Рис. 1.15. Типы (X, Y, Z) формируемых структур при переносе нескольких монослоев на подложку (гидрофильную (Y) или гидрофобную (X, Z))

Кроме того, обычно они обладают нецентросимметричным строением, а следовательно, могут проявлять нелинейные оптические свойства.

Адсорбционный слой не обязательно должен быть сформирован из молекул одного типа. Возможно и получение смешанных монослоев. Структура многокомпонентного монослоя зависит от взаимного соотношения количеств веществ, размера и строения составляющих его молекул. При одинаковых длинах главных осей молекул и близком строении длинноцепочечных фрагментов можно получить практически равномерный смешанный слой.

Метод Л-Б позволяет наносить разнообразные органические моно- и полислои с хорошо контролируемой структурой на молекулярном уровне. Несмотря на ограниченность выбора наносимых систем, метод Л-Б все более широко используется в технологии для реализации процессов фотолитографии с повышенной однородностью для плоских дисплеев, оптических сенсоров, нелинейно-оптических устройств, являясь ключевым методом молекулярной электроники.

В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), атомно-силового микроскопа (АСМ), электросилового микроскопа (ЭСМ), ближнепольного оптического микроскопа (БОМ) и многих других приборов, имеющих сходные принципы работы и называемых сканирующими зондовыми микроскопами (СЗМ). Они являются основными инструментами, с помощью которых создаются и исследуются низкоразмерные структуры и более сложные образования на их основе.

1.3. Искусственное наноморфообразование

1.3.1. Напряженные полупроводниковые гетероструктуры и приготовление из них нанотрубок

Проблема создания и исследования наноструктур с контролируемыми размерами и заданными свойствами входит в число важнейших технологических проблем, прежде всего потому, что ее решение приведет к революционным изменениям в нанoeлектронике, наномеханике, биологии, медицине, материаловедении и других областях. В настоящее время достигнуты большие успехи в уменьшении размеров активных областей и создании наноструктур. Однако для перехода от микро- к нанoeлектронике недостаточно только уменьшения размеров элементов, необходимо достичь прецизионности в изготовлении этих элементов. Кроме того, нужно иметь в виду, что с уменьшением размеров многие характеристики, играющие ключевую роль в работе приборов микроэлектроники, такие как подвижность электронов и другие, перестают играть свою роль и на первое место выходят совсем другие характеристики – длина волны электрона, длина фазовой когерентности, длина свободного пробега и др. Если в микроэлектронике для переключения прибора из одного состояния в другое требуется прохождение тока из порядка миллиона электронов, то в нанoeлектронике для осуществления переключения будет достаточно одного электрона. Необходим новый подход к созданию

действительно квантовых приборов, использующих квантовые явления – резонансное туннелирование, интерференцию электронных волн, квантование проводимости, кулоновскую блокаду, спиновые явления и т.д.

В последние годы идет активный поиск методов, позволяющих использовать стандартные технологии и процессы самоорганизации для создания твердотельных наноструктур.

Недавно был опубликован метод изготовления полупроводниковых наноболочек сложной формы, предложенный и реализованный сотрудниками Института физики полупроводников Сибирского отделения РАН. Этим сделаны первые шаги в области прецизионного наноструктурирования, позволяющего достичь молекулярной точности в конструировании трехмерных объектов. В основе метода формирования нанобъектов лежит процесс изгиба и сворачивания освобожденных от связей с подложкой напряженных полупроводниковых пленочных гетероструктур. Заметим, что напряженные пленочные гетероструктуры (а также напряженные сверхрешетки) образуются тогда, когда составляющие эту структуру материалы имеют большое несоответствие параметров решетки (более 1%). Например, для гетеросистемы InAs/GaAs это несоответствие достигает 7,2%. Поэтому создание гетероструктуры на основе этих материалов с когерентными границами сопряжения возможно только тогда, когда толщина InAs на GaAs не будет превышать критическую величину. При этом несоответствие параметров решеток будет аккомодироваться упругой деформацией слоев InAs, а гетероструктура будет напряженной. Предложенным методом можно создать целый класс полупроводниковых наноструктур: трубки, спирали, кольца и т.д. Получены свободные твердотельные нанотрубки с диаметром до 2 нм. Предложены методы направленного сворачивания пленок, позволяющие формировать сложные конструкции, организованные массивы нанотрубок и нанобъектов, которые могут применяться в качестве строительных элементов для создания приборов нанoeлектроники, наномеханики.

1.3.2. Метод изготовления нанотрубок самосворачиванием полупроводниковых гетерослоев

Сверхтонкие гетероструктуры (с минимальной толщиной в два монослоя) с напряженными слоями можно создать с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Такие освобожденные от подложки структуры самоформируются в нанотрубки диаметром до 2 нм.

Рисунок 1.16 демонстрирует метод формирования нанотрубок на примере полупроводниковой гетеропленки GaAs/InAs с толщиной в два монослоя. Постоянные решеток слоев GaAs и InAs, как уже отмечалось, значительно различаются (7,2%). В процессе эпитаксиального выращивания данных слоев, например на подложке InP, образуется напряженная гетеропленка, в которой решетки материалов подстраиваются под решетку подложки, и слой InAs оказывается сжат, а слой GaAs растянут (рис. 1.16, *а*, *б*). При освобождении пленки GaAs/InAs от связи с подложкой межатомные силы будут стремиться увеличить расстояния между атомами в сжатом слое InAs и уменьшить их в

растянутом слое GaAs. Возникающие в слоях InAs и GaAs силы межатомного взаимодействия F_1 и F_2 противоположно направлены и создают момент сил M , изгибающий пленку GaAs/InAs (рис. 1.16, в). В результате этого изначально плоская гетеропленка сворачивается в трубку (рис. 1.16, з). Для освобождения пленки GaAs/InAs от связи с подложкой использовалось селективное травление жертвенного слоя AlAs, дополнительно выращенного между пленкой и подложкой (рис. 1.16, в, з). Этот слой селективно удаляется в слабых растворах плавиковой кислоты, которые не травят GaAs и InAs. Высокое качество выращенных методом МЛЭ гетероструктур позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками.

Информация о структурном совершенстве и размерах созданных нанотрубок была получена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ). Трубки с небольшим диаметром, сформированные из пленок GaAs/InGaAs толщиной менее 6 монослоев, имеют сплошные монокристаллические стенки с четко регистрируемыми атомными плоскостями, что свидетельствует о сращивании слоев [3].

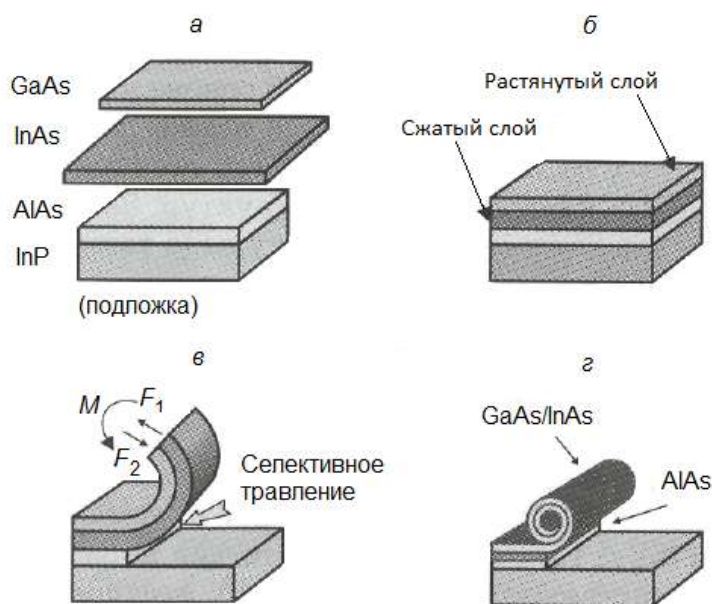


Рис. 1.16. Схематическая иллюстрация метода формирования нанотрубок: а – слои GaAs и InAs с разными постоянными решеток в свободном состоянии (каждый слой содержит два молекулярных монослоя); б – слои GaAs и InAs, выращенные на подложке InP. Кристаллические решетки тонких слоев подстраиваются под решетку подложки в ходе эпитаксиального роста (условие псевдоморфного роста); в – изгиб пленки GaAs/InAs при ее освобождении от связи с подложкой после селективного удаления жертвенного слоя AlAs; з – самосворачивание пленки GaAs/InAs в трубку-свиток (масштаб рисунка изменен)

Несомненным достоинством развиваемой технологии наноструктур является возможность достижения высокой точности в соблюдении размеров,

причем для практических применений важна возможность задания не только диаметра трубок, но и их длины и количества витков. Авторами метода предложен способ, позволяющий задавать эти параметры на стадии молекулярно-лучевой эпитаксии. Монокристаллические нанотрубки с контролируемой длиной были изготовлены на боковых стенках V-канавок (рис. 1.17), полученных с помощью анизотропного травления многослойных структур. Боковые стенки данных канавок содержат прецизионные полоски GaAs, разделенные полосками AlGaAs. В такой структуре полоски AlGaAs покрыты оксидом и эпитаксия возможна только на полосках GaAs. Селективно выращивая на полосках GaAs жертвенный слой AlAs и напряженный бислой AlGaAs/GaAs, получаем структуру, пригодную для формирования трубок. Возможны два направления сворачивания выращенных бислойных полосок – вдоль направления V-канавок и поперек. При сворачивании полосок вдоль канавок получится трубка, длина которой равна ширине полоски GaAs. При сворачивании данных полосок в перпендикулярном направлении были получены трубки со строго заданным количеством витков [3].

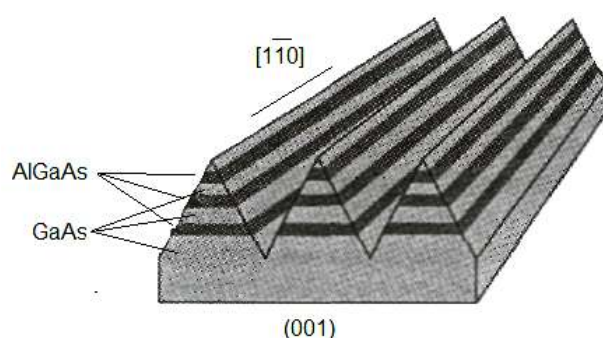


Рис. 1.17. Схема многослойной гетероструктуры GaAs/AlGaAs/GaAs/AlGaAs с V-канавками. Боковые стенки канавок содержат полоски GaAs, разделенные полосками AlGaAs. В таких структурах возможна эпитаксия только на полосках GaAs

Однако не только внутренний диаметр трубки, ее длина и количество витков, но и другие параметры могут быть заданы с высокой точностью до начала сворачивания пленок. На рис. 1.18 схематично иллюстрируется метод, позволяющий создавать периодическую в радиальном направлении структуру с расстоянием между витками, прецизионно задаваемым длиной молекул, формирующих пленку Ленгмюра–Блоджетт (Л-Б). Пленки Л-Б наносились на поверхность исходной структуры стандартным методом. Экспериментально были сформированы гибридные микро- и нанотрубки на основе бислоев InGaAs/GaAs и пленок Л-Б, содержащих 2, 4, 6 и 20 монослоев, каждый толщиной $3,04 \pm 0,04$ нм. Внутренний диаметр трубки изменялся в диапазоне от 80 нм до 8 мкм [4].

Рассматриваемая технология позволяет формировать самые разнообразные нанооболочки с прецизионными размерами (диаметр, длина, толщина): трубки, кольца, спирали, волокна, иглы, структуры с вертикальными стенками, открытые оболочки, а также собирать на их основе сложные функциональные конструкции.

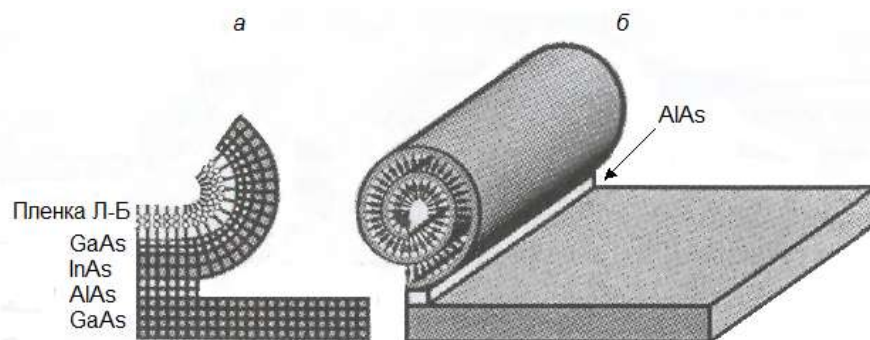


Рис. 1.18. Схема процесса формирования гибридных нанотрубок: *а* – освобождение от связи с подложкой и изгиб исходной гибридной пленки Ленгмюра–Блоджетт (InAs/GaAs); *б* – самосворачивание пленки в рулон. Расстояние между витками рулона задается толщиной пленки Л-Б

Развитие данного метода позволило создать: наногфрированные квантовые системы с прецизионно контролируемыми параметрами, квантовые точки, сверхрешетки, нановолокна и композиционные материалы на их основе, полупроводниковые, металлические, гибридные наноструктуры. Основные достоинства свернутых гетеропленок:

- диаметр D свернутых гетероструктур задается в процессе МЛЭ исходной структуры с высокой точностью от сотен микрометров до нескольких нанометров; высокое качество гетероструктур, выращенных методом МЛЭ, позволяет получать свернутые гетероструктуры длиной до нескольких сантиметров с гладкими, однородными по толщине стенками;
- свернутые гетеропленки могут быть изготовлены из широкого набора материалов, включая InGaAs/GaAs, SiGe/Si, пленки Ленгмюра–Блоджетт, а также металлы и диэлектрики; кроме того, полученные трубки могут быть заполнены полимерами;
- метод формирования свернутых гетероструктур хорошо стыкуется с технологией изготовления интегральных схем и полупроводниковых приборов;
- физические свойства свернутых гетероструктур определяются на этапе выбора материалов синтезируемой гетероструктуры.

1.3.3. Формирование полупроводниковых и металлических нановолокон и спиралей

Для практических применений в наномеханике, магнитоэлектронике, вакуумной электронике и материаловедении необходимы нановолокна не только из полимеров, но и из полупроводников и металлов. Нановолокна из твердых тел привлекательны, прежде всего, целым рядом важных для практики свойств: высокой электропроводностью (сверхпроводимостью), особыми механическими и магнитными свойствами, термостойкостью, прочностью.

Получить нановолокна можно двумя принципиально разными способами. Первый способ предполагает наноструктурирование выращенной тонкой пленки с помощью электронной или механической литографии и ее после-

дующее отсоединение в селективном травителе. Второй предполагает выращивание с помощью селективной эпитаксии массива тонкопленочных нанополосок и их последующее отсоединение от подложки.

Первый способ формирования полупроводниковых нановолокон иллюстрируется на рис. 1.19. В левой части рисунка схематично приведен литографический рисунок, выполненный на тонкопленочной структуре. В правой части демонстрируется электронно-микроскопическое изображение полученных нановолокон. Данные волокна проявляют высокую гибкость и прочность. Попытки сломать это волокно при помощи изгиба не дали результата.

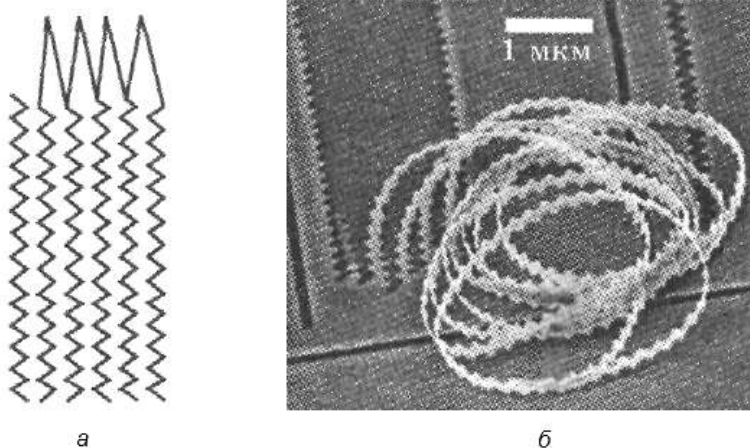
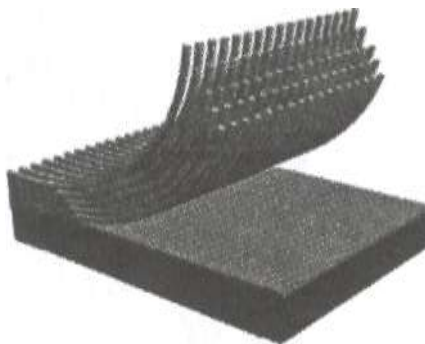


Рис. 1.19. Нановолокна, образованные разрезанием тонкой бипленки Si/SiGe (15 нм/5 нм) с помощью электронной литографии: *а* – литографическое изображение; *б* – электронно-микроскопическое изображение нановолокон Si/SiGe [5]

Для получения нановолокон можно использовать многослойные пленки, содержащие до 300 бислоев с компенсированными напряжениями (чередующиеся сжатые и растянутые слои), что позволяет создать плотный массив нановолокон (рис. 1.20).

Рис. 1.20. Массив нанопроволок. Процесс формирования массива нановолокон включает в себя литографическое структурирование многослойной структуры и происходящие под действием упругих сил отсоединение и изгиб нановолокон [5]



Для создания металлических нанотрубок и нановолокон по вышеописанному методу необходимо изготовить металлическую бипленку, содержащую сжатые и растянутые слои, а также предусмотреть возможность отсоединения ее от подложки, используя жертвенный слой. Для создания нановолокон

можно ориентироваться на дешевый стандартный способ – напыление металлических пленок на подложки большой площади. Известно, что тонкие металлические пленки могут быть созданы либо сжатыми, либо растянутыми, причем величину и знак внутренних напряжений можно задавать во время напыления. Большинство тугоплавких металлов, таких как золото, никель, хром, медь, вольфрам, железо, при напылении в чистых условиях на холодную подложку образуют напряженные растянутые пленки. Присутствие примесей при напылении приводит к формированию сжатых пленок. Например, никелевые и титановые пленки, напыленные в вакуумной системе в присутствии кислорода или водорода, являются напряженно-сжатыми. Многообразие металлов с различными химическими свойствами позволяет обеспечить и процесс отсоединения бипленки от подложки, оптимально выбирая материал для жертвенного слоя (травитель жертвенного слоя не должен взаимодействовать с материалом бипленки). Следует заметить, что особых требований к материалу подложки не предъявляется. Полученные твердотельные нановолокна обладают супергибкостью, прочностью и упругостью. Невозможно разрушить эти волокна, изгибая их. Для того чтобы в результате изгиба пленки возникла деформация, равная 10%, при которой может начаться разрушение, необходимо изогнуть пленку толщиной 1 нм до радиуса порядка 10 нм. Однако столь резкий изгиб невозможно получить в обычных условиях.

2. НАНОЛИТОГРАФИЯ

2.1. Проекционная фотолитография

Вплоть до начала 2000-х годов прогресс в микроэлектронной промышленности практически полностью определялся темпами развития литографии. В настоящее время при переходе от одной топологической нормы к другой её роль хоть и слегка уменьшилась, но тем не менее по-прежнему остаётся определяющей. Согласно прогнозам специалистов ведущих фирм-производителей литографического оборудования, вплоть до достижения топологической нормы 45 нм, основным процессом формирования резистивных масок останется проекционная фотолитография.

Основной параметр, характеризующий совершенство и качество фотолитографии, – это воспроизводимое и стабильно получаемое разрешение, или минимальный размер элемента, b_{\min} . При этом топологическая норма определяется как полуширина линии и пространства между линиями в регулярных плотноупакованных полосчатых структурах. Естественно, что разрешение для изолированных элементов (элементы топологического рисунка, расстояние между которыми в несколько раз превышает их характерный размер, например, затворы транзисторов) может быть в 1,4–1,8 раза меньше топологической нормы.

Проекционная фотолитография заключается в проектировании изображения фотошаблона (ФС) на подложку, покрытую фоторезистом (ФР), с помощью проекционного объектива (рис. 2.1).

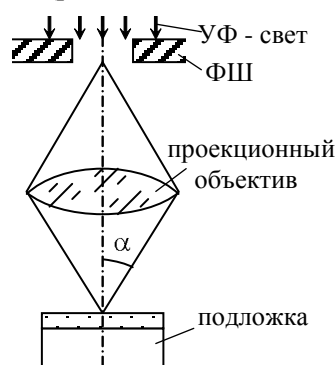


Рис. 2.1. Перенос изображения в проекционной ФЛ

Качество проекционного объектива характеризует такой параметр, как числовая апертура

$$NA = n \cdot \sin \alpha, \quad (2.1)$$

где n – коэффициент преломления среды в пространстве изображения (для воздуха $n \approx 1$); α – половина максимального угла расходимости лучей, входящих в точку изображения на оптической оси проекционной системы.

Разрешающая способность (минимальный передаваемый размер элемента) определяется длиной волны излучения и числовой апертурой проекционного объектива

$$b_{\min} = k_1 \cdot \lambda / NA, \quad (2.2)$$

где k_1 – технологический фактор.

Числовой коэффициент k_1 зависит от параметров оптической системы, а также от свойств ФР, режимов его обработки и др. Желательно, чтобы k_1 был по возможности меньшим.

Для получения максимальной разрешающей способности b_{\min} необходимо уменьшать длину волны экспонирующего излучения λ , уменьшать параметр k_1 , а также увеличивать числовую апертуру NA . Все эти три возможности активно используются для развития метода проекционной литографии.

Уменьшение величины λ является одним из основных направлений увеличения разрешающей способности. Использование в литографических установках излучения со всё более короткой длиной волны определяется скоростью разработки и внедрения новых источников электромагнитного излучения, а также созданием оптических систем из новых прозрачных для короткого ультрафиолетового (КУФ) излучения материалов.

В первых установках оптической литографии использовались источники немонохроматического излучения на основе ртутных дуговых ламп $\lambda = 436$ нм (g -линия), 405 нм (h -линия), 365 нм (i -линия), 250 нм (глубокий УФ). Затем были разработаны источники когерентного монохроматического излучения: KrF лазер ($\lambda = 248$ нм, КУФ, $b_{\min} = 350\text{--}130$ нм), ArF лазер ($\lambda = 193$ нм, КУФ, $b_{\min} = 90\text{--}45$ нм (возможно вплоть до 32 нм)), F2 лазер ($\lambda = 157$ нм, вакуумный УФ). В настоящее время заканчивается разработка и внедрение импульсных источников лазерной плазмы с длиной волны $\lambda \approx 13$ нм (экстремальный УФ (ЭУФ)). Дальнейшая эволюция источников электромагнитного излучения для оптической литографии может пойти по пути использования рентгеновского синхротронного излучения с $\lambda < 1$ нм и менее.

Эволюция длины волны экспонирующего излучения, поставленная в соответствие с реализуемой топологической нормой, представлена в литературе до середины 90-х годов прошлого столетия – λ была меньше топологической нормы. Однако затем ситуация изменилась, и λ стала существенно превышать минимальный размер элемента. В настоящее время топологическая норма в три раза меньше длины волны излучения, и в ближайшее время эта разница возрастет вплоть до четырех раз.

Другой способ улучшения разрешающей способности фотолитографии, согласно выражению (2.2), связан с уменьшением параметра k_1 . Величина k_1 изменилась с 0,8 в 1980 г. до 0,4–0,35 в настоящее время. В ближайшие годы ожидается дальнейшее уменьшение k_1 вплоть до 0,3–0,25. Этот прогресс связан с внедрением:

- внеосевого освещения, когда распределения интенсивности света по сечению пучка неоднородно и имеет специальную форму, получаемую с по-

мощью диафрагм, вырезающих из осевого цилиндрического пучка излучение внеосевых трубчатых (кольцевых в сечении) или квадрупольных (четыре полюса в сечении) пучков;

- фазосдвигающих фотошаблонов, когда осуществляется управление не только амплитудой проходящего через шаблон излучения, но и его фазой, что позволяет за счёт интерференции получать лучшее разрешение в резисте (рис. 2.2 и 2.3);

- коррекции эффекта близости элементов топологического рисунка на фотошаблоне с помощью дополнительных служебных элементов, повышающих точность передачи рисунка в фоторезистивную маску, нарушенную вследствие влияния дифракции (рис. 2.4);

- пленок контрастоусиливающих материалов, наносимых поверх слоя фоторезиста;

- пленок антиотражающих покрытий, формируемых под слоем фоторезиста, что позволяет уменьшить влияние отраженного от подложки излучения на точность передачи топологического рисунка.

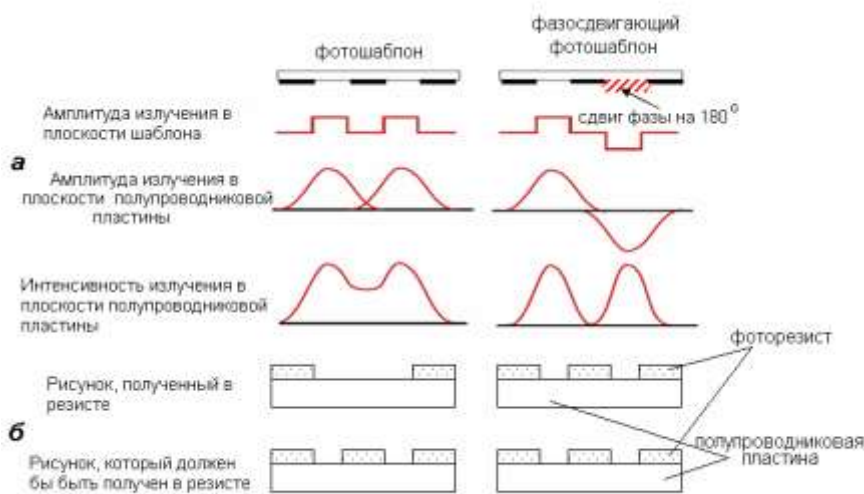


Рис. 2.2. Схема, поясняющая принцип работы фазосдвигающего шаблона: *a* – амплитуда и интенсивность излучения; *b* – рисунок в резисте

Схема, поясняющая принцип работы фазосдвигающих шаблонов, а также две возможные конструкции шаблонов представлены на рис. 2.2 и 2.3. В том случае, когда используется обычный фотошаблон, изображение в резисте от одного окна в фотошаблоне будет несколько размытым за счёт дифракции света (см. рис. 2.2, *a*). В случае двух близкорасположенных окон ситуация усугубляется за счёт сложения амплитуд дифрагированных волн в области между окнами. Интенсивность света на поверхности резиста между двумя окнами становится отличной от нуля, что приводит к засветке резиста в этом месте. В результате в резисте вместо двух линий получится одна более

широкая линия (см. рис. 2.2, б). В случае фазосдвигающего шаблона световые волны, проходящие сквозь рядом лежащие окна, за счёт нанесения специального покрытия на область одного из окон имеют противоположные фазы. В результате в пространстве между окнами происходит не сложение, а вычитание амплитуд волн, что и приводит к росту разрешающей способности и прорисовке в резисте обеих линий (см. рис. 2.2, а, б).

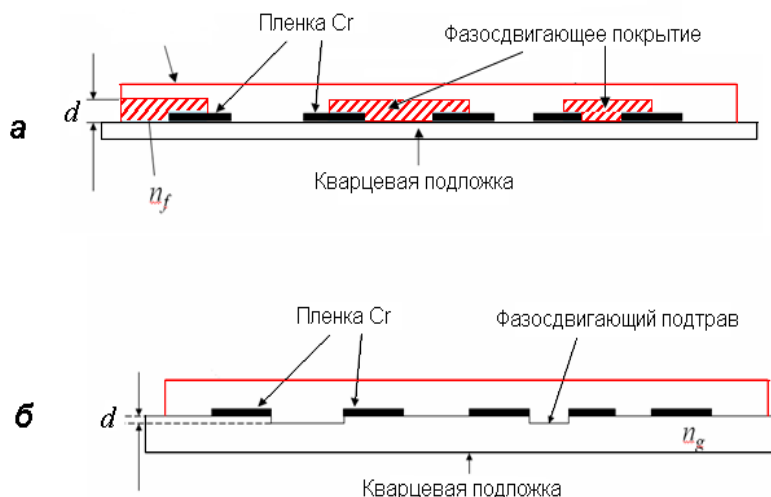


Рис. 2.3. Фазосдвигающие шаблоны, в которых сдвиг фазы световой волны на 180° реализуется за счёт осаждения прозрачной плёнки – а; б – за счёт травления материала фотошаблона

Сдвиг фазы световой волны на 180° реализуется за счёт изменения длины её оптического пути. Это может быть осуществлено за счёт осаждения прозрачной плёнки на поверхность одного из двух рядом лежащих окон (рис. 2.3, а). При этом толщина плёнки выбирается, исходя из выражения

$$d_1 = \lambda / 2 (n_f - 1), \quad (2.3)$$

где d_1 – толщина плёнки; n_f – показатель преломления материала плёнки.

Второй способ создания сдвига фазы – это травление материала фотошаблона (обычно кварца) внутри одного из двух рядом лежащих окон на глубину, задаваемую следующим выражением:

$$d_2 = \lambda / 2 (n_g - 1), \quad (2.4)$$

где d_2 – глубина травления материала шаблона; n_g – показатель преломления материала шаблона (рис. 2.3, б).

Как уже упоминалось выше, для коррекции эффекта близости в рисунок фотошаблона приходится вводить дополнительные служебные элементы, которые частично компенсируют влияние дифракции. На рис. 2.4, а приведено изображение элемента, которое необходимо получить в слое резиста, а на рис. 2.4, б – его изображение в фотошаблоне с корректирующими элементами. Видно, что только для коррекции эффекта близости уже приходится существ-

венным образом усложнять рисунок фотошаблона. Дальнейшее усложнение происходит при добавлении фазосдвигающих элементов.

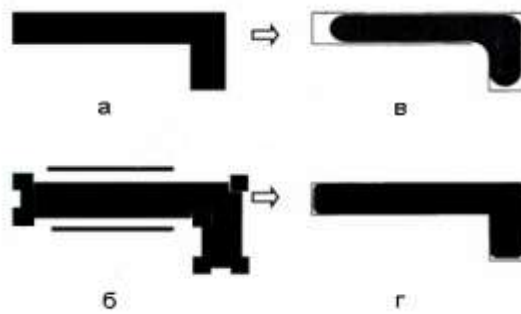


Рис. 2.4. Изображения элементов в фотошаблоне (а, б) и в слое резиста (в, з) без применения элементов коррекции (в) и с их использованием (з)

На рис. 2.5 представлена зависимость роста числа элементов на фотошаблоне от топологической нормы. Данная зависимость имеет ярко выраженный экспоненциальный характер и обусловлена введением дополнительных элементов для коррекции эффекта близости, а также фазосдвигающих элементов.

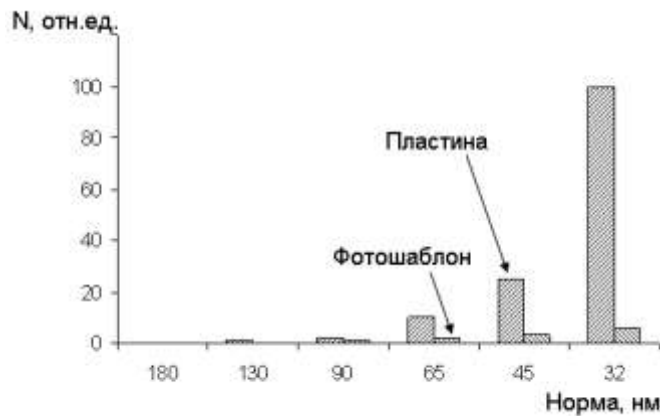


Рис. 2.5. Рост числа элементов на фотошаблоне и на полупроводниковой пластине в зависимости от топологической нормы

Ещё одна возможность уменьшения минимального размера элемента, согласно выражению (2.2), может быть связана с ростом величины NA . Из того, что числовая апертура определяется как

$$NA = r_0 / D, \quad (2.5)$$

где r_0 – радиус линз; D – расстояние от пластины до линзы, следует, что рост NA может быть обеспечен увеличением диаметра линз проекционной системы. Развитие техники в этом направлении привело к тому, что величина NA выросла от 0,5 в 1990 г. до 0,8 в 2004 г. и до $\cong 0,93$ сегодня. Предполагается

дальнейший рост NA вплоть до величины, близкой к единице. Однако на пути совершенствования линз встречаются большие трудности. Так, например, длина, диаметр и масса системы проекционных линз, уменьшающих рисунок шаблона, сегодня составляют около 1 м, 0,5 м и 1000 кг соответственно. Понятно, что изготовление таких больших линз сопряжено с определёнными трудностями. Кроме того, темп роста стоимости линз существенно обгоняет темп уменьшения величины b_{\min} , так как стоимость растёт пропорционально NA^3 (объёму линзы), а b_{\min} уменьшается пропорционально $1/NA$.

Согласно формуле (2.1) другая возможность для увеличения NA связана с ростом показателя преломления среды, находящейся между последней линзой и полупроводниковой структурой. Данное направление является весьма перспективным в связи с достаточной простотой его реализации и ощутимым эффектом от его использования. Это направление развития называется иммерсионной литографией и будет рассмотрено в следующем разделе.

Кроме разрешающей способности, другим важным параметром фотолитографии является глубина фокуса Δf , т.е. вертикальный размер области вблизи фокальной плоскости выходной проекционной линзы, в которой уменьшенное изображение топологического рисунка фотошаблона еще имеет достаточную четкость для реализации процесса литографии. Глубина фокуса определяется из выражения

$$\Delta f = k_2 \lambda / 2 NA^2, \quad (2.6)$$

где k_2 – экспериментально определяемый коэффициент пропорциональности, примерно равный 0,5. В настоящее время глубина фокуса имеет величину меньше одного микрона, что сравнимо с толщиной плёнки резиста. В связи с этим фокальное изображение шаблона проецируется не на поверхность, а внутрь плёнки резиста на расстояние, равное половине толщины плёнки (рис. 2.6).

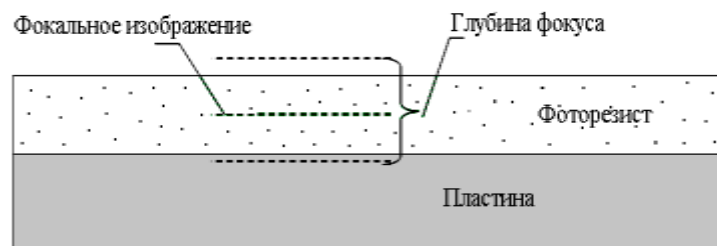


Рис. 2.6. Фокальное изображение рисунка фотошаблона в слое резиста

Анализ связи между глубиной фокуса и разрешением показывает, что чем выше разрешение, тем меньше глубина фокуса и тем более жесткие требования предъявляются к точности системы экспонирования, а также к планарности и рельефу поверхности пластины. Поэтому с точки зрения получения приемлемой глубины фокуса выгоднее уменьшать длину волны экспонирующего излучения, чем увеличивать числовую апертуру.

2.2. Иммерсионная литография КУФ-диапазона

Предел разрешения оптической литографии с использованием эксимерного ArF лазера с длиной волны 193 нм при близких к предельным величинам NA и k_1 (0,93 и 0,25 соответственно) согласно формуле (2.1) составляет 52 нм. Эта величина достаточна для реализации ИС с топологической нормой 65 нм. При этом возможность создания ИС с нормой 45 нм находится под сомнением, а для реализации топологической нормы 32 нм необходимо использовать другие технические решения.

Одним из таких решений является иммерсионная литография. Иммерсионная литография позволяет улучшить разрешающую способность за счёт замены воздуха (показатель преломления $n = 1$) в зазоре между крайней проекционной линзой и полупроводниковой пластиной на жидкую среду с $n > 1$. При этом величина b_{\min} согласно выражениям (2.1)–(2.2) уменьшится пропорционально росту значения n . Так, например, при использовании в качестве иммерсионной жидкости деионизованной воды с $n = 1,43662$ ($\lambda = 193$ нм и температура 21,5 °С), предельное значение b_{\min} уменьшится на 44% и составит 36 нм.

На рис. 2.7 приведено схематическое изображение зазора между последней проекционной линзой и полупроводниковой структурой, заполненного иммерсионной жидкостью. Обычно пластина полностью не покрывается слоем жидкости.

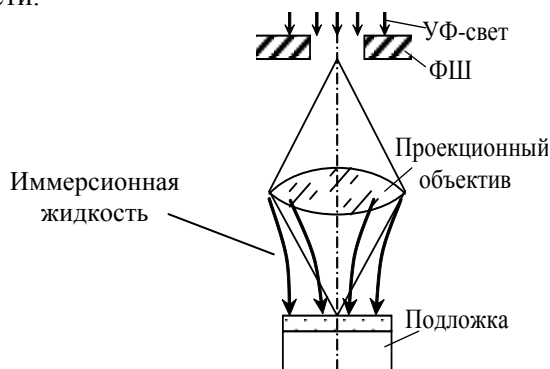


Рис. 2.7. Схематическое изображение зазора между последней проекционной линзой и полупроводниковой структурой, заполненного потоком иммерсионной жидкости; величина зазора около 1 мм

Жидкость в виде непрерывного потока подаётся и отбирается из той области, которая в настоящий момент экспонируется. Затем пластина перемещается и экспонируется следующая область. Так как скорость сканирования обычно равна 500 мм/с, то длительность контакта иммерсионной жидкости с резистом невелика, что минимизирует вероятность их химического взаимодействия.

В ближайшей перспективе в качестве иммерсионной жидкости предполагается использовать деионизованную воду. Это связано с высокой прозрачностью воды (поглощение света с $\lambda = 193$ нм на пути, равном 6 мм, не превышает 5%), неплохой химической совместимостью воды с фоторезистом, полупроводниковой структурой и с материалом линз. Кроме того, ультрачистая деионизованная вода всегда имеется в больших количествах на любом полупроводниковом производстве.

Дальнейшее уменьшение b_{\min} возможно при использовании других иммерсионных жидкостей (например, органических) с более высоким показателем преломления (вплоть до $n = 1,9$). Сложности на этом пути связаны с тем, что такая жидкость не должна менять своих свойств под действием ультрафиолетового излучения, быть для него прозрачной, хорошо совместимой с резистом и с линзами, а также иметь низкую стоимость.

2.3. Установки с преломляющей и отражающей оптиками

Материалы линз и оптических систем обычно подбирают, исходя из величин длин волн используемого излучения и общей геометрии установки. Существуют две принципиально различные схемы проекционной оптической литографии.

Первая схема основана на применении преломляющей оптики – путь луча и его фокусировка определяются системой линз. При такой схеме луч проходит сквозь маску и линзы, что может заметно сказаться на интенсивности излучения. Этот метод требует тщательного подбора материала линз, прозрачных в диапазоне используемых длин волн. Тем не менее даже незначительное поглощение приводит к увеличению температуры, что сопровождается значительным изменением размеров линз вследствие температурного расширения. Так, из кварцевого стекла, используемого в оптических системах на длине волны 193 нм и имеющего коэффициент температурного расширения (КТР) $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (что в 20 раз меньше, чем у большинства силикатных стекол), при изменении температуры на 1° смещение проецируемого изображения может достигать 5 нм, что составляет более 10% предельно допустимого отклонения технологии 0,25 мкм. В качестве альтернативы кварцевому стеклу могут быть использованы кристаллические материалы, например CaF_2 . В этом случае, помимо требования к КТР оптических элементов, накладывается ограничение на количество допустимых дефектов материала. Очевидно, что ошибки проецирования, обусловленные температурным расширением и дефектами структуры оптических материалов, возрастают с увеличением количества линз, что накладывает естественное ограничение на размеры оптической системы. В некоторых случаях эффект температурного расширения линз нивелируют путем подбора материалов с различными КТР.

Другая схема проецирования рисунка на подложку основывается на использовании отражающей оптики – системы выпуклых и вогнутых зеркальных поверхностей (рис. 2.8). В этом случае возможно использование отражающих масок, часть поверхности которых эффективно рассеивает

(редко – поглощает) излучение. Тогда области с высокой отражающей способностью

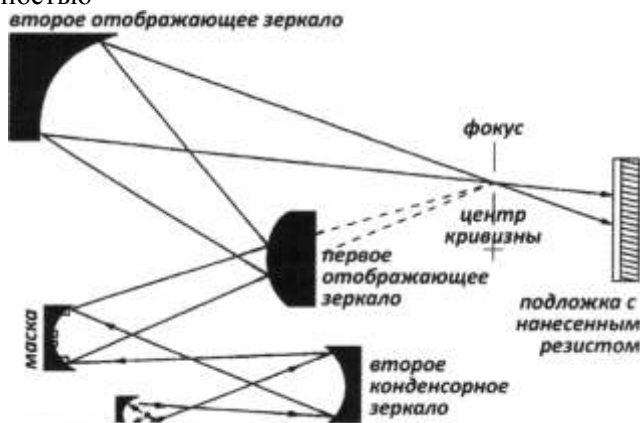


Рис. 2.8. Схемы установки, использующие отражающую оптику

соответствуют освещенным участкам поверхности, а с низкой – затемненным. Преимуществом зеркальной оптической системы является высокая пропускная способность в широком диапазоне длин волн. Однако применение зеркал требует наличия двух и более оптических осей, что делает установку более громоздкой, а ее настройку – более сложной. Кроме применения отражающей и преломляющей оптических схем, возможно создание зеркально-линзовой системы, совмещающей в себе обе методики фокусировки луча.

2.4. Литография ЭУФ-диапазона

Как уже говорилось выше, вероятность использования оптической литографии для реализации ИС с топологической нормой менее 45 нм и иммерсионной литографии для ИС с топологической нормой менее 32 нм весьма не высока. Следующее поколение методов литографии, которое может прийти на смену традиционной фотолитографии, включает в себя литографию ЭУФ-диапазона, импринтинг, а также электронно-лучевую, рентгеновскую и ионно-лучевую литографии.

В настоящее время литография ЭУФ-диапазона рассматривается как наиболее перспективный метод, который промышленно используется в компании Intel для реализации топологической нормы 32 нм с 2009 г., и несколько позже будет использоваться в компании IBM для ИС с топологической нормой 22 нм.

Длина волны излучения, используемого в экстремальной литографии, примерно равна 13 нм. Электромагнитное излучение данной длины волны сильно поглощается не только всеми известными твердыми средами, но и газом (воздухом). Поэтому распространение излучения возможно только в вакууме, а для формирования изображения можно использовать только отражательную оптику. На рис. 2.9 представлена схема установки для экстре-

мальной литографии. Установка выполнена на основе одной или нескольких вакуумных камер, внутри которых располагаются источник импульсного излучения с $\lambda = 13$ нм на основе лазерной плазмы, система зеркал (конденсора) для формирования луча, шаблон отражательного типа, а также система зеркал для формирования уменьшенного изображения рисунка шаблона на поверхности полупроводниковой пластины. В силу недостаточного совершенства оптических систем числовая апертура установок экстремальной литографии пока не так высока, как у проекционных установок. Однако за счёт использования значительно более короткой длины волны излучения на них удаётся получить более высокое разрешение, чем на установках иммерсионной литографии.

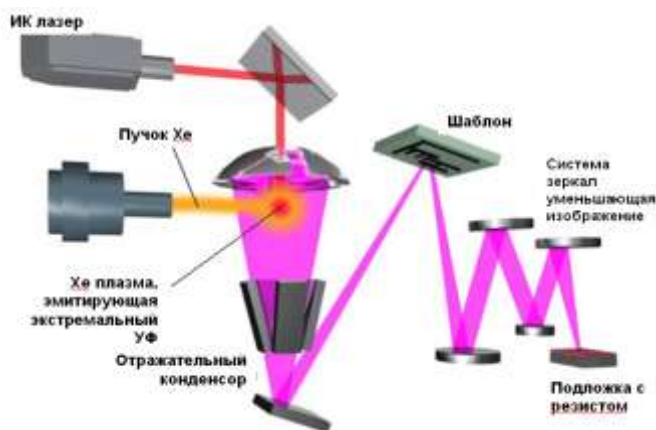


Рис. 2.9. Схема установки для ЭУФ-литографии

Один из вариантов источника излучения на основе лазерной плазмы работает следующим образом. В камеру источника подаётся мишень, которая представляет собой струю, состоящую из капель Хе. Капля Хе сначала нагревается предимпульсом Nd:YAG лазера, а затем с целью образования высокотемпературной лазерной плазмы – мощным сфокусированным импульсом CO₂ лазера. Ксеноновая плазма излучает электромагнитные волны, которые собираются зеркалом и направляются в конденсор.

Оптика установок литографии ЭУФ-диапазона выполнена на основе зеркал, состоящих из большого числа тонких слоёв Mo и Si. Чередующиеся слои материалов с большой и малой удельной плотностью позволяют повысить коэффициент отражения зеркал до $\approx 70\%$. Аналогичным образом изготавливаются и отражательные шаблоны, при этом на их поверхности наносится топологический рисунок из поглощающего излучение материала.

3. ЛИТОГРАФИЯ СКАНИРУЮЩИМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

3.1. Электронно-лучевая литография

В основе электронно-лучевой литографии лежит избирательное экспонирование чувствительного маскирующего покрытия (электронрезиста) потоком электронов. При достаточной энергии электронов они способны разрывать межатомные связи электронрезиста и создавать тем самым условия для перестройки структуры.

Длина волны движущегося электрона λ зависит от его энергии

$$\lambda = \hbar / \sqrt{2 \cdot m \cdot e \cdot U_0}, \quad (3.1)$$

где \hbar – постоянная Планка; m , e – масса и заряд электрона; U_0 – ускоряющее напряжение.

Например, при ускоряющем напряжении 15 кВ длина волны составляет 0,01 нм, т.е. более чем на четыре порядка меньше длины волн УФ-излучения. Поэтому явлениями дифракции в электронолитографии можно пренебречь.

Существует две основные возможности использования электронных пучков для облучения поверхности пластины с целью нанесения рисунка. Это одновременное экспонирование всего изображения целиком (проекционная литография) и последовательное сканирование отдельных участков рисунка (сканирующая литография).

Применение электронно-лучевой литографии (ЭЛЛ) позволяет решить технические (например, повышение разрешающей способности) и экономические (рост выхода годных структур, снижение затрат на изготовление шаблонов) проблемы, сдерживающие прогресс в микроэлектронике. Такие возможности ЭЛЛ обусловлены тем, что она принципиально отличается от фотолитографии – свободна от дифракции и других ограничений, которые действуют в случае использования оптических методов. Определенные фундаментальные ограничения существуют и для ЭЛЛ, но пределы разрешающей способности этого метода таковы, что можно на порядок уменьшить минимальную ширину линий.

Применение электронно-лучевой литографии для изготовления микроэлектронных приборов сводится к созданию маскирующего рельефа резиста на подложке – кремниевой пластине или заготовке шаблона. Этот процесс схематически показан на рис. 3.1.

В основе метода лежит использование остросфокусированного электронного луча, движением которого по поверхности подложки, включением и выключением управляет процессор. Под действием электронного луча происходит экспонирование резиста. Сформированный из резиста рельеф или топологический рисунок и является пригодной для технологических процессов маской.

Электронный луч позволяет экспонировать резист на площади 1–40 мм². Чем выше требуется разрешающая способность, тем меньше должно быть

поле сканирования. При диаметре электронного луча 0,1 мкм можно сканировать поле с размерами 2×2 мм. Большие поверхности можно экспонировать с той же разрешающей способностью, прецизионно перемещая подложку на заданное расстояние и повторяя экспонирование для образования того же рисунка на новом участке. Скорость перемещения рабочего столика с подложкой составляет 2–5 см/с. Время совмещения луча с уже существующим на пластине рисунком для одного поля сканирования составляет 0,25–1 с.

Типичный метод экспонирования предусматривает несколько проходов (2–5) острогофокусированным электронным лучом, экспонирующим линию шириной 0,5–1 мкм (см. рис. 3.1). Время перемещения луча от одного элемента разложения до другого составляет 4 мкс. Время обратного хода луча также составляет 4 мкс. Размер элемента разложения соответствует размеру электронного луча, т.е. его диаметру или поперечному сечению. Тогда для экспонирования линии длиной l и шириной b потребуется время t , равное

$$t = n \cdot t_{\text{опт}} + \Sigma t_{\text{д}},$$

где n – полное число приходящихся на данный участок ($l \cdot b$) элементов разложения; $t_{\text{опт}}$ – оптимальное время экспонирования элемента разложения; $\Sigma t_{\text{д}}$ – время перемещения луча.

Полное время обработки пластины будет складываться из времени обработки всех линий, имеющих на кристалле, и количества кристаллов, которые формируются одновременно на подложке. При этом надо учитывать время перехода от одного поля сканирования к другому, т.е. скорость перемещения рабочего столика и время совмещения для каждого поля сканирования.

В электронно-оптической системе ЭЛУ (см. рис. 3.1) линзы размещены таким образом, чтобы формировать на мишени изображение кроссовера. В идеале кроссовер представляет собой точку. Однако такой идеальный луч не получается. Причиной этого является неравномерное распределение электронов по начальным скоростям и направлениям движения относительно поверхности катода.

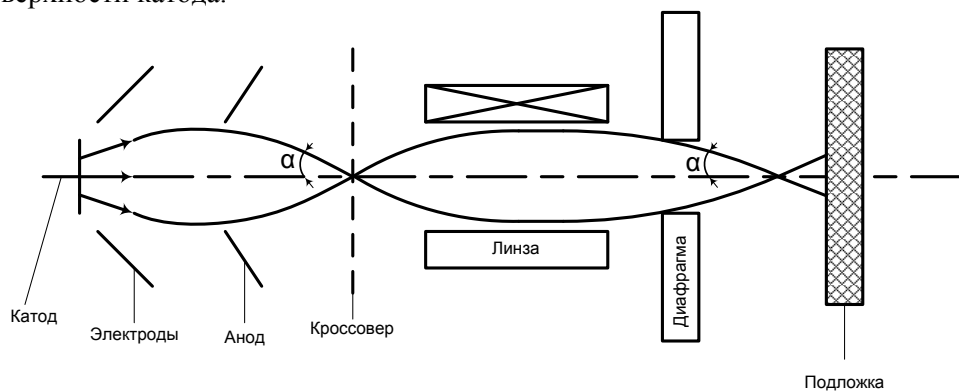


Рис. 3.1. Электронно-оптическая схема ЭЛУ

Это приводит к уширению электронного луча в плоскости кроссовера до гауссовского диаметра.

$$d_G = \frac{1}{\alpha} \cdot \left[\frac{I_0}{3,08 \cdot B} \right]^{1/2}, \quad (3.2)$$

где I_0 – ток луча; B – яркость электронной пушки.

Ток луча для электронной литографии лежит в диапазоне $10^{-6} - 10^{-12}$ А, а угол схождения α – в диапазоне $10^{-1} - 10^{-4}$ радиан. Для получения луча с высокой плотностью тока пушка должна обеспечивать большую яркость. Это означает, что плотность тока у катода (эмиттера) должна быть большой, а площадь эмиттера – малой.

Фокусировка. Проведение ускоренных пучков до объекта обработки требует их фокусировки. Фокусировкой достигаются необходимые размеры зоны обработки и плотности мощности для выполнения операции.

Фокусировку электронных потоков осуществляют с помощью магнитных и электростатических линз. Фокусировка сопровождается появлением различных искажений или аберраций, которые приводят к возникновению в фокусе линзы электронного пятна вместо точки. **Наименьший** возможный диаметр этого пятна d называется кружком рассеяния. Он связан с углом сходимости луча у мишени α соотношением $d \sim C\alpha^n$, $n = 1, 2, 3$.

Сферическая аберрация связана с фокусирующими полями. Сила фокусирующего поля больше у стенок электрода линзы и уменьшается к оси. Аберрация этого вида приводит к тому, что периферийные электроны фокусируются ближе к линзе, чем осевые. Кружок наименьшего рассеяния находится между этими двумя фокусами.

Диаметр кружка наименьшего рассеяния d_s , возникающего вследствие сферической аберрации, равен

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \cdot \alpha^3, \quad (3.3)$$

где C_s – коэффициент сферической аберрации, связанный с фокусным расстоянием линзы f соотношением $C_s = K_s f$, где $0,5 < K_s < 1,5$. Надо, чтобы C_s был минимальным, или уменьшить α . Этого можно достичь путем вырезания пучка диафрагмой, но при этом уменьшается ток и падает производительность ЭЛУ.

Хроматическая аберрация линзы зависит от скорости частиц, входящих в неё. Частицы с большей скоростью будут сфокусированы в точке, отстоящей от линзы дальше, чем точка, в которой сойдутся частицы с меньшей скоростью.

Как и в случае сферической аберрации, возникает кружок наименьшего рассеяния с диаметром

$$d_c = C_c \cdot \alpha \Delta U / U, \quad (3.4)$$

где $C_c = K_c f$ ($K_c = 0,75 - 1$).

Величины ΔU и U означают соответственно средний разброс и среднюю энергию электронов, попадающих в линзу. Хроматическая аберрация зависит не только от характеристики линзы, но и входящих в нее электронов.

Даже самой тщательной стабилизацией источников питания устранить разброс скоростей и энергий электронов, обусловленный действием электронной пушки, невозможно.

Характеристики магнитной линзы также зависят от напряженности магнитного поля H и, следовательно, тока возбуждения. Выражение для d_c часто записывают в виде $d_c = C_c \cdot \alpha (2 \Delta H / H - \Delta U / U)$. Равенство показывает, что колебания магнитного поля $\Delta H / H$ и разброс энергий электронов $\Delta U / U$ оказывают противоположное действие на d_c , причем действие первого фактора вдвое сильнее. Необходимо применять магнитные линзы с минимальным значением C_c .

Дифракция. Проходя через ограничивающую диафрагму (апертуру), луч дифрагирует, образуя пятно диаметром $d_d = 0,6\lambda/\alpha$. Этот эффект сказывается на параметрах лишь тех электронно-лучевых систем, которые обладают самой высокой разрешающей способностью. С учетом уравнения (3.1) для λ и подстановки постоянных получаем

$$d_d = \frac{0,6}{\alpha} \frac{h}{\sqrt{2m \cdot e \cdot U}}. \quad (3.5)$$

Таким образом, минимальный размер электронного луча на мишени d_m зависит от поперечной составляющей тепловой скорости электронов, хроматической и сферической aberrаций линз и дифракции луча на ограничивающей диафрагме. Воздействие этих эффектов до определенной степени можно считать статистически независимыми. В этом случае диаметр луча обычно представляют через среднеквадратическую сумму четырех уравнений (3.2)–(3.5):

$$d_m^2 = d_g^2 + d_s^2 + d_c^2 + d_d^2. \quad (3.6)$$

Наименьший диаметр луча получается при некотором оптимальном значении угла сходимости α .

Современные установки ЭЛЛ обеспечивают получение острофокусированных электронных пучков диаметром до 0,5 нм.

Основными недостатками этого метода являются высокая глубина проникновения электронов в облучаемый материал и процессы генерации вторичных электронов в объеме резиста, что приводит к значительному размытию экспонированных областей (рис. 3.2). Кроме того, поглощение электронов ведет к значительному разогреву маски, что, в конечном счете, отрицательно сказывается на качестве «рисунка». Чтобы уменьшить влияние электронного пучка, приходится либо уменьшать его интенсивность (увеличение экспозиции), либо уменьшать ускоряющее напряжение (уменьшение разрешения).

Существующие проблемы электронной литографии обусловлены неупругим рассеянием электронного пучка в пленке резиста и в полупроводниковой подложке, что приводит не только к снижению разрешения метода, внутреннему и внешнему эффектам близости, но и к таким явлениям, как нагрев подложки и резиста, и, следовательно, к снижению контрастности резиста и накоплению большого отрицательного заряда в резисте, искажающего изображение.

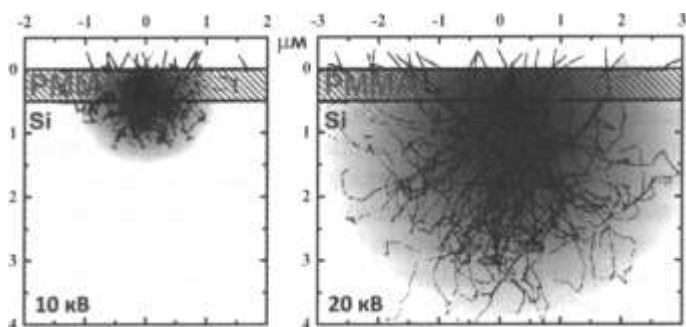


Рис. 3.2. Расчет движения электрона в материале резиста и подложки (кремний) для ускоряющего напряжения 10 и 20 кВ [2]

Частично данные проблемы решаются снижением тока пучка электронов до минимума для данного типа электронного микроскопа (250 пА для S-2A), напылением тонкого (20 нм) слоя чистого алюминия поверх резиста и снижением до 1 кэВ энергии пучка, подбираемой из условия равенства длины пробега электронов пучка в резисте толщине данной пленки резиста [3].

Например, электронный литограф Raith 150 при диаметре электронного луча 2 нм обеспечивает минимальный размер 20 нм, т.е. на порядок больше, чем диаметр.

3.2. SCALPEL

Указанные недостатки можно устранить путем применения специальных рассеивающих масок. В этом случае области маски с высокой рассеивающей способностью соответствуют затемненным участкам поверхности, а области, не рассеивающие электронный пучок, – освещенным участкам. Избыточный фон, образованный рассеянными электронами, можно исключить, расположив диафрагму в фокальной плоскости собирающей линзы (рис. 3.3, а). Данная методика получила название SCALPEL – сокращение от электронной литографии с ограничением угла проекции (Scattering with Angular Limitation Projection Electron Lithography). Принципиальная структура масок для технологии SCALPEL представлена на рис. 3.3, б.

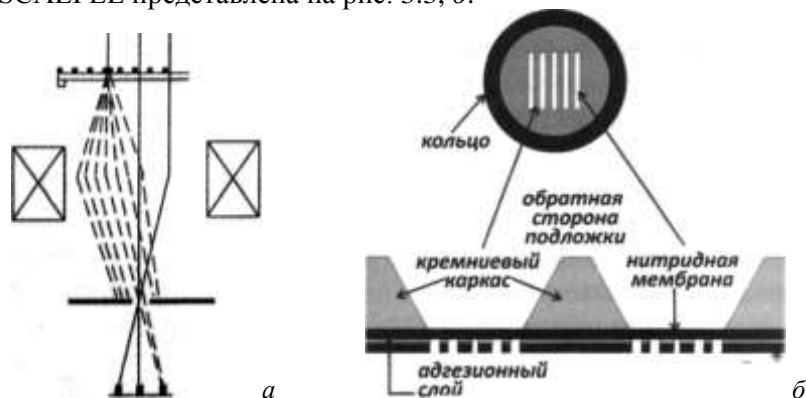


Рис. 3.3. Технология SCALPEL. Схема оптической системы (а) и структура масок (б)

3.3. Применение ЭЛЛ для изготовления структур наноэлектроники

Первые работоспособные структуры металлической наноэлектроники на основе эффекта кулоновской блокады были выполнены в ИФП СО РАН методом электронной литографии сфокусированным пучком электронов. В качестве подложки использовались тонкие (80 нм) мембраны нитрида кремния, позволяющие не только избавиться от эффектов близости, связанных с отражением электронов пучка от кремниевой подложки, но и производить прямой контроль полученных металлических наноструктур в просвечивающем электронном микроскопе, в том числе и в высокоразрешающем (JEM-4000 EX). Методом формирования туннельных переходов в тонких проволоках титана шириной 200 нм (step-edge cut-off, SECO) на ступеньках заданного рельефа пленок нитрида кремния были сформированы металлические одноэлектронные транзисторы, работающие при температуре 4,2 К.

Появление технологии SIMOX (формирование тонких монокристаллических слоев легированного кремния на заглубленном в кристалл оксиде) сделало актуальной задачу создания кремниевых одноэлектронных транзисторов и других приборов кремниевой наноэлектроники. Разработана технология получения сверхтонких (менее 100 нм) слоев КНИ методом 8МАКТ-СИТТ. КНИ-структуры оказались идеальным объектом для исследования предельного разрешения электронной литографии с использованием высокомолекулярного ПММА ($MW = 1000000$ и $MW = 2000000$) в процессе создания кремниевых одноэлектронных транзистора с помощью «сухого» плазмохимического травления КНИ. Известно, что наличие заглубленного диэлектрика приводит к повышению разрешения электронной литографии. Нанометровые пленки КНИ приборного качества позволяют получать новые приборы кремниевой наноэлектроники плазмохимическим травлением на небольшую глубину – до заглубленного диэлектрика. На рис. 3.4 представлен классический активный элемент одноэлектронного транзистора на эффекте кулоновской блокады одноэлектронного туннелирования.

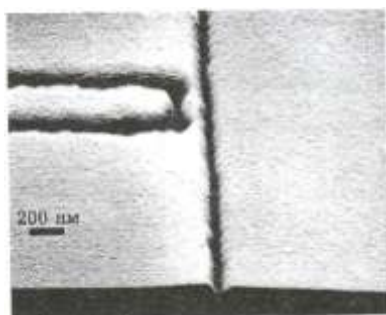


Рис. 3.4. РЭМ-изображение квантовой точки с двумя туннельными контактами на КНИ-структуре и двумя латеральными затворами, расположенными слева (узкий) и справа (полуплоскость) от квантовой точки [3]

В настоящее время разрабатывается КНИ-технология создания полевых транзисторов на основе одиночной кремниевой квантовой проволоки (рис. 3.5, 3.6).

Представляется важным отметить, что применение атомно-силового микроскопа Solver P47H (NT-MDT) для исследований полупроводников, на-

ноструктурированных методом электронной литографии, и приборов полупроводниковой нанoeлектроники позволяет существенно оптимизировать параметры процесса электронной нанолитографии в направлении создания оптимальных, действительно нанометровых электронных устройств.

На рис. 3.5 представлено АСМ-изображение нового полевого нанотранзистора на КНИ с нанометровым каналом и латеральным затвором (IPGFET).

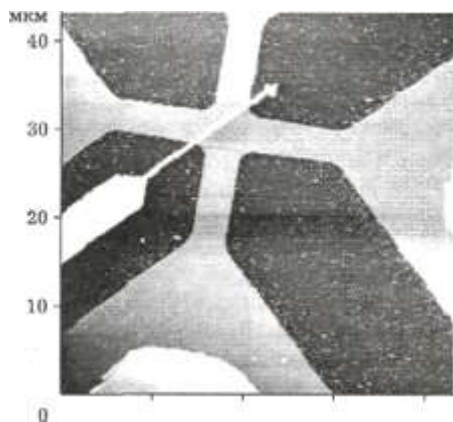


Рис. 3.5. АСМ-изображение многоканального полевого транзистора на КНИ с металлическим затвором (Ti/Au) субмикронной ширины поверх решетки окисленных кремниевых квантовых проволок [3]

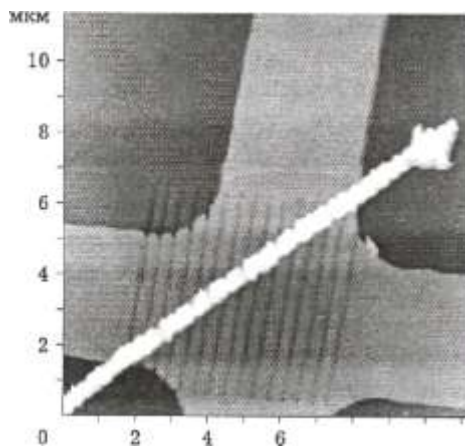


Рис. 3.6. АСМ-изображение активной области многоканального полевого транзистора на КНИ с 3D-затвором [3]

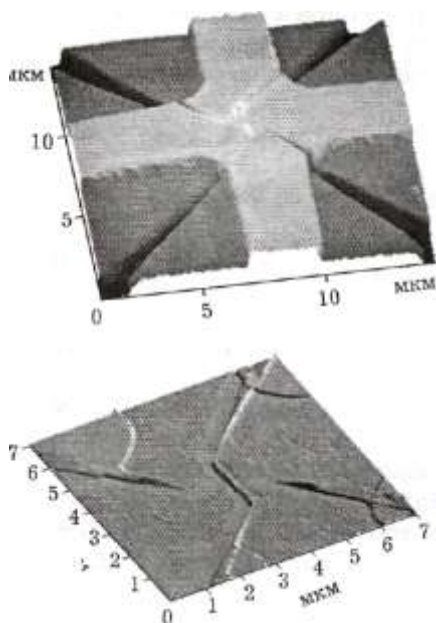


Рис. 3.7. АСМ-изображение полевого транзистора на КНИ с латеральным затвором (IPGFET) [3]

Итак, разработана методика электронной литографии сфокусированным электронным пучком на базе растровых электронных микроскопов Stereoscan (Cambridge Ltd) и BS-350 (TESLA), позволяющая наноструктурировать поверхность полупроводниковых гетероструктур.

Данная методика была применена при создании наноструктур для измерений магнетосопротивления двумерного электронного газа с заданной формой и симметрией рассеивающих центров (антиточек) для исследования интерференции электронных волн в электронных интерферометрах на основе гетероструктур AlGaAs/GaAs с двумерным электронным газом, измерений кулоновской блокады одноэлектронного туннелирования в КНИ-структурах и в металлических квантовых проволоках на тонких мембранах из нитрида кремния на кремнии.

Разработана методика многослойной электронной литографии (Mix & Match) сфокусированными пучками электронов и успешно применена для создания полевых многоканальных транзисторов на КНИ с индуцированным каналом.

Применение атомно-силовой микроскопии для контроля всех стадий электронной литографии, плазмохимического травления и структуры действующих приборных структур с нанометровым пространственным разрешением существенно повышает потенциальные возможности метода электронной литографии в нанoeлектронике и нанотехнологии полупроводниковых материалов.

3.4. Ионно-лучевая литография (ИЛЛ)

Альтернативой методу ЭЛЛ является ионно-лучевая литография. Несмотря на более сложную схему генерации и фокусировки ионного пучка, а также его меньшую интенсивность, этот метод обладает несомненным преимуществом по сравнению с электронно-лучевой литографией ввиду малой глубины проникновения ионов в резист и практически полного отсутствия генерации вторичных ионов. Поскольку ионный пучок фактически является потоком вещества, то, изменяя энергию ионов, можно добиться не только направленной модификации резиста, но и внедрения ионов в приповерхностный слой подложки или создания планарных структур на ее поверхности.

Схема проекционной ионно-лучевой литографии полностью аналогична установкам ЭЛЛ.

По сравнению с методами оптической и электронно-лучевой литографии ионно-лучевая литография может обеспечить более высокое разрешение, поскольку ионы обладают большей массой и, следовательно, меньше подвержены явлениям рассеяния. Ионное облучение вызывает значительные химические превращения в резистивных материалах. Суммарные потери энергии на единицу длины свободного пробега для ионов гораздо больше, чем для электронов, поэтому можно ожидать, что чувствительность к ионному облучению, выраженная через количество падающего заряда на единицу площади, будет очень большая. Разрешающая способность также должна быть достаточно высока, так как боковое рассеяние ионного пучка в резистивных пленках гораздо меньше, чем в случае электронов. Малое обратное рассеяние ионов от подложки также способствует повышению разрешающей способности.

При формировании на поверхности резиста необходимого рисунка требуется остросфокусированный ионный луч. Для определения минимального диаметра ионного луча на мишени d_M можно воспользоваться соотношением

$$d_M = \left(C_s^{2/3} \cdot \frac{16I_0}{3\pi^2 \cdot B} \right)^{3/8},$$

где B – яркость ионного источника; I_0 – сила тока луча; C_s – коэффициент сферической абберации фокусирующей системы.

В существующих источниках протонов и ионов гелия яркость невысока $B=10^5-10^6$ А/(см²·ср). При требуемой силе тока ионного луча ($I_0 \approx 10^{-9}-10^{-10}$ А) минимальный размер составляет 3–5 мкм. Значительно лучшие результаты получены для жидкостных источников тяжелых ионов олова и галлия. Для них получена величина яркости $B > 10^{10}$ А/(см²·ср). С помощью таких источников удастся сформировать ионный луч, у которого диаметр луча менее 0,1 мкм.

Ширина экспонируемой области в резисте будет больше минимального диаметра ионного пучка. Выделим основные причины уширения экспонируемой линии. Во-первых, происходит боковое рассеяние при торможении ионов в материале резиста. Во-вторых, при движении ионы пучка выбивают атомы материала резиста, которые, обладая значительной энергией, сталкиваются с молекулами резиста. Этот эффект эквивалентен зарождению кластера радиационных дефектов при движении быстрого иона. Для тяжелых ионов поперечное отклонение ионов на границе подложка – резист зависит только от толщины пленки резиста

$$\Delta y_1 = h \cdot \sqrt{M_2/3M_1},$$

где h – толщина резиста; M_1, M_2 – масса иона и атома мишени.

Уширение линии при учете только одного механизма – каскада вторичных соударений – обозначим через Δy_k . Расчеты показывают, что Δy_k также пропорционально толщине резиста. Тогда результирующее уширение экспонируемой линии будет равно

$$\Delta y^2 = \Delta y_1^2 + \Delta y_k^2.$$

$$\Delta y = kh,$$

где k – коэффициент пропорциональности.

Расчеты показывают, что наибольший вклад в уширение пучка дает боковое рассеяние Δy_1 , а вклад Δy_k мал.

Поскольку глубина проникновения ионов в материал относительно невелика и даже тонкая мембрана способна значительно снизить интенсивность проходящего пучка, необходимым требованием к маскам ИЛЛ является отсутствие вещества в прорезях. Такая структура маски не позволяет получать циклические структуры на поверхности подложки (например, кольцо). Поэтому в большинстве случаев проекционная ионно-лучевая литография требует применения системы масок для каждого фрагмента рисунка.

В настоящее время проекционная ионно-лучевая литография позволяет достигать разрешения до 50 нм. Поскольку такое разрешение не является теоретическим пределом метода, а дальнейшее его увеличение связано в основном со сложностью технической реализации, предполагается, что в ближайшем будущем минимальные размеры получаемых структур будут планомерно уменьшаться. Помимо применения в микроэлектронике (микросхемы, процессоры, модули оперативной памяти), ионно-лучевая литография является перспективным методом для производства устройств хранения инфор-

мации со сверхвысокой плотностью записи. Уже создан прообраз такого устройства – для получения поверхности с упорядоченным расположением магнитных доменов заданного размера была использована многослойная структура, содержащая кобальт и платину, бомбардировка которой тяжелыми ионами приводила к смещению слоев в экспонированных областях и образованию магнитного сплава CoPt, что позволило контролируемо изменять магнитные свойства подложки.

Другим подходом к формированию заданной структуры на поверхности подложки является непосредственное облучение выбранных областей с использованием сфокусированного пучка ионов.

3.5. Безмасочная литография (direct writing)

Методы безмасочной литографии представляют особый интерес для создания прототипов микро- и наноустройств и, главное, масок для классической литографии. Эти методы не требуют заранее подготовленного «шаблона», а структура поверхности подложки полностью определяется программой, управляющей процессом модификации поверхности. Специфика метода состоит в последовательном «прорисовывании» каждого элемента, аналогично письму пером по бумаге (отсюда и англ. название метода – «direct writing»). В качестве подобного нанометрового «пера» могут выступать направленные пучки заряженных частиц (электроны или ионы) или зонды атомно-силового микроскопа. Заряженный пучок или зонд АСМ скользит по поверхности образца, оставляя след на резисте, после чего материал подвергается обработке, позволяющей растворить модифицированный резист и получить заданный рельеф поверхности. Использование метода безмасочной литографии предполагает большие затраты времени и наличие сложных установок как для нанесения рисунка на поверхность, так и для управления «пером». Поэтому данная методика не получает широкого распространения для изготовления планарных схем в промышленных масштабах. Тем не менее она находит широкое применение для решения научно-исследовательских задач.

Методы безмасочной литографии можно условно разделить по типу воздействия на резист:

- воздействие потоком заряженных частиц (электронов или ионов),
- механическое воздействие (зонд атомно-силового микроскопа),
- пространственно ограниченное химическое воздействие (локальное окисление подложек с помощью зонда сканирующей туннельной микроскопии).

4. НАНОИМПРИНТИНГОВАЯ ЛИТОГРАФИЯ

Импринтинг (imprint lithography) – это метод литографии, предполагающий получение рисунка в резисте посредством вдавливания в него штампа, на поверхности которого заранее сформирован необходимый рельефный трёхмерный рисунок. Метод не предполагает использования света для передачи изображения шаблона в рисунок резиста.

Истоки метода импринтинга, в отличие от всех остальных типов литографии, лежат в глубокой древности. Первое упоминание о применении штампа для создания изображения относится к 1041 г., а право первенства принадлежит Китаю. В Европе аналогичный процесс появился в 1436 г. и связан с именем Гуттенберга – изобретателя первого пресса для печатания книг.

Штамп для импринтинга (аналог фотошаблона в оптической литографии) изготавливается из кварцевой пластины с использованием прецизионной электронно-лучевой литографии и реактивного ионного травления. Именно точность изготовления штампа задаёт разрешение рисунка, получаемого в резисте. Разрешение электронно-лучевой литографии может достигать единиц нанометра, поэтому предельное разрешение импринтинга может быть существенно меньше, чем предел оптической литографии. А так как один штамп используется неоднократно и практически не изнашивается, то достаточно высокие затраты на его изготовление быстро окупаются.

На рис. 4.1 приведена последовательность технологических операций, выполняемых при литографии методом импринтинга.



Рис. 4.1. Типовая последовательность технологических операций, выполняемых при литографии методом импринтинга

Сначала на поверхность полупроводниковой структуры наносится планаризирующий слой органического вещества и производится взаимная ориентация пластины и штампа (совмещение). Затем на поверхность той области, где будет формироваться рисунок, через диспенсер наносится слой специального резиста, производится опускание штампа, выдавливание рисунка в слое резиста и экспонирование сквозь прозрачный штамп всей поверхности резиста ультрафиолетовым излучением. После окончания фотополимеризации (частичного отверждения) резиста штамп поднимается, а на поверхности пластины остаётся слой с точной репликой штампа. По завершении этой операции формирование резистивной маски на данном участке поверхности пластины заканчивается, производится перемещение пластины и повторение вышерассмотренных операций до тех пор, пока вся поверхность пластины не будет покрыта резистивной маской с рисунком. Передача полученного рисунка в нижележащие слои происходит сначала с помощью реактивного ионного травления резиста в галогеносодержащей плазме, которое производится вплоть до вскрытия поверхности планаризирующего слоя, а затем с помощью реактивного ионного травления органического слоя в кислородной плазме (рис. 4.2).

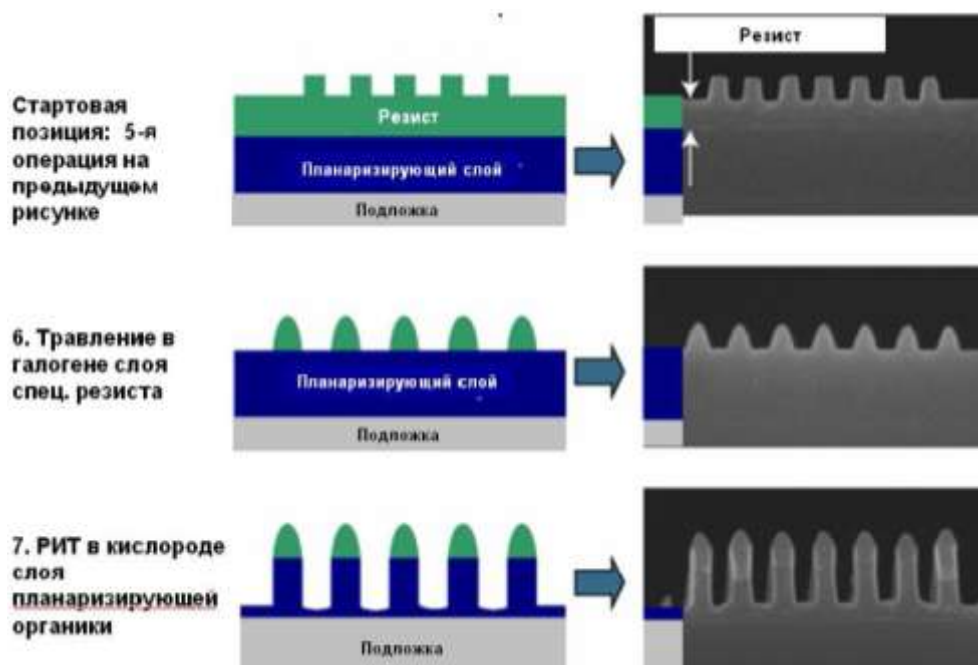


Рис. 4.2. Схема передачи рисунка, полученного в резисте, в нижележащие слои

К преимуществам импринтинга следует отнести:

- низкую стоимость оборудования и технологии, так как не используются дорогая оптика, источники излучения и фотошаблоны;
- возможность перекрытия с помощью одной установки несколько топологических норм;

- широкий спектр размеров элементов, которые можно реализовать данным методом при полной нечувствительности метода к изменению плотности рисунка;

- достаточную простоту реализации метода, так как нет сложностей, характерных для оптической литографии, например не нужна коррекция эффекта близости;

- высокое разрешение (по крайней мере, вплоть до топологической нормы 22 нм);

- возможность реализации позитивного и негативного процессов.

Данные преимущества обуславливают большой интерес к импринтингу и определяют перспективу его скорого внедрения в промышленность.

5. СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ЗОНДАМИ СЗМ

5.1. Основные понятия

Значительный прогресс в структурной диагностике низкоразмерных систем был достигнут с развитием и широким применением методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ): сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и др. Эти методы, основанные на эффектах взаимодействия заостренной иглы с исследуемой поверхностью, в кратчайшие сроки стали основным инструментарием структурных исследований поверхности в физике, геологии, химии, биологии, медицине и т.д. Относительная простота интерпретации полученных изображений, совмещенная с высокой локальностью метода, позволяет решать многочисленные задачи, которые невозможно решить другими экспериментальными методами.

Достоинством методов СЗМ является возможность получения трехмерного изображения рельефа поверхности, что при использовании оптической и электронной микроскопии затруднено и сопряжено со значительными математическими расчетами. Другим преимуществом СЗМ методов является возможность получения карт распределения по поверхности ряда параметров, таких как потенциал, кулоновский заряд, электрическая емкость, намагниченность, твердость, оптические характеристики и др. Возможности проведения локальной спектроскопии, основанной на взаимодействии зонда-острия с поверхностью, продолжают расширяться, превращая СЗМ в важный инструмент многосторонней диагностики поверхности на нанометровом и даже атомном уровне.

Особой привлекательностью методов СЗМ является возможность точного позиционирования нанометрового острия относительно исследуемого образца. В частности, это открывает возможности применения названных методов для создания наноразмерных объектов. В качестве примера можно привести работы по переносу на острие зонда и укладыванию на поверхности единичных атомов, что является предельной возможностью литографии. В современных нанотехнологиях все более широкое распространение получают методы нанолитографии, основанные на взаимодействии острия с поверхностью.

5.2. Основы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)

Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии является взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью. Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца. Так, для сканирующей туннельной микроскопии откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для атомно-силовой микроскопии – ванн-дер-ваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае

магнитно-силовой микроскопии зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в микроскопии ближнего поля оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов, и т.д. В общем случае взаимодействие зонда со сканируемой поверхностью носит сложный характер. Обычно для исследования конкретного образца выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов. Процесс сканирования осуществляется с помощью системы пьезодвигателей.

5.2.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп. Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

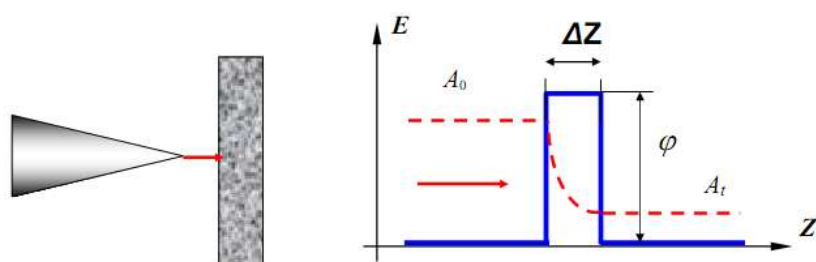


Рис. 5.1. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда ϕ_p и образца ϕ_s . При приложении к туннельному контакту разности потенциалов V между зондом и образцом появляется туннельный ток (рис. 5.2).

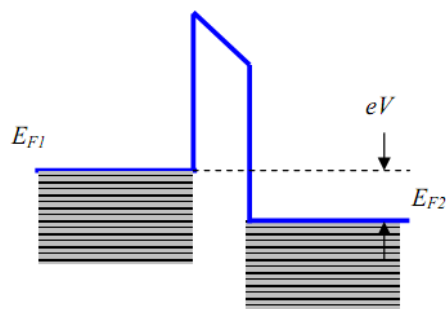


Рис. 5.2. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов

В сканирующем туннельном микроскопе пьезодвигатели приближают атомно-острую металлическую иглу к проводящей поверхности образца (см. рис. 5.1). Между иглой и поверхностью прикладывается напряжение от десятых долей до единиц вольт. На расстоянии порядка 1 нм между атомами иг-

лы и образца начинается протекание туннельного тока. Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца: так, при напряжении между иглой и образцом около 1 В и сближении зонда с поверхностью с 1,5 до 0,8 нм (примерно в 2 раза) ток изменяется от единиц пикоампер до десятков наноампер (в 10 тысяч раз).

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно,

и расстояния зонд–поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента (рис. 5.3).

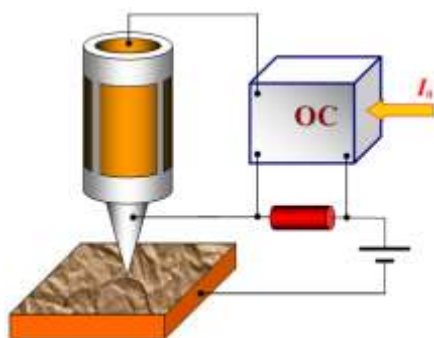


Рис. 5.3. Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу постоянного туннельного тока (рис. 5.4, *a*) зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на Z -электроре пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

При исследовании атомарно-гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = \text{const}$. В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (рис. 5.4, *b*). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в

основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой.

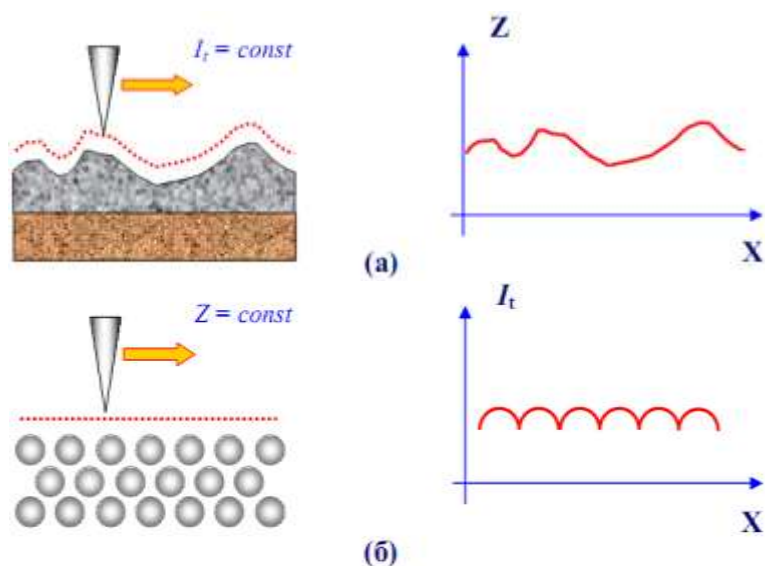


Рис. 5.4. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия.

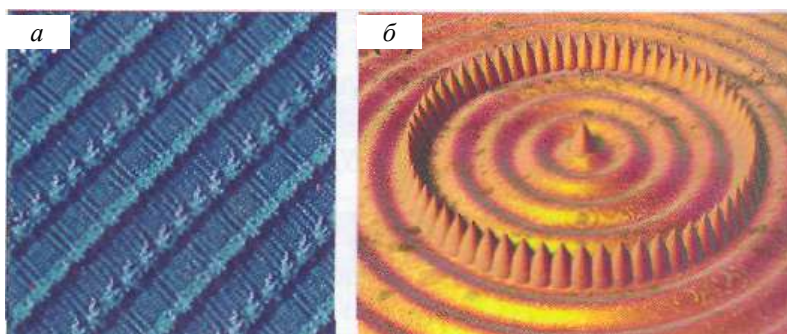


Рис. 5.5. СТМ изображение монослоя 1,3-динонадекан-бензена (а – К. Kim, А. Matzger, Veeco); квантового коралла 48 атомов Fe на поверхности Cu (111) (б – IBM Almaden Research Center) [2]

Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки.

Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда (рис. 5.6).

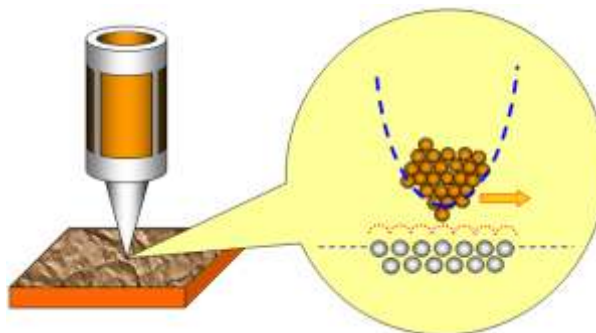


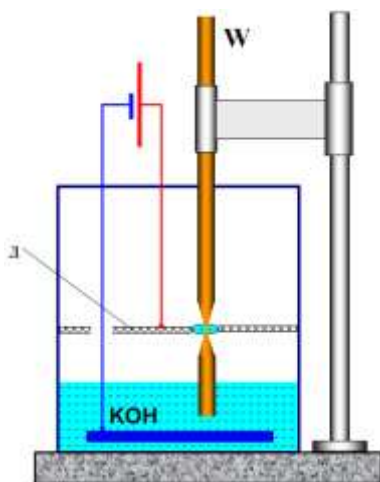
Рис. 5.6. Реализация атомарного разрешения в СТМ

С помощью таких зондов удается получить пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

Метод СТМ широко используется для изучения тонких пленок, квантовых точек, углеродных нанотрубок и т.д. С помощью туннельного микроскопа удается перемещать отдельные атомы и даже выстраивать сложные квантовые структуры. Развитие метода вакуумного СТМ позволило определить атомную структуру поверхностей монокристаллов, пленок Лэнгмюра–Блоджетт, самособирающихся монослоев (рис. 5.5), а спин-поляризационная туннельная микроскопия позволила отследить направления магнитных моментов отдельных атомов.

Зонды для туннельных микроскопов

В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления. Данная технология была хорошо известна и использовалась для приготовления эмиттеров для автоионных микроскопов.



Процесс приготовления СТМ зондов по данной технологии выглядит следующим образом. Заготовка из вольфрамовой проволоки укрепляется так, чтобы один из ее концов проходил сквозь проводящую диафрагму (Д) и погружался в водный раствор щелочи КОН (рис. 5.7). Контакт между диафрагмой и вольфрамовой проволокой осуществляется посредством капли КОН, расположенной в отверстии диафрагмы.

Рис. 5.7. Схема изготовления СТМ зондов из вольфрамовой проволоки с помощью электрохимического травления

При пропускании электрического тока между диафрагмой и электродом, расположенным в растворе КОН, происходит перетравливание заготовки. По мере травления толщина перетравливаемой области становится настолько малой, что происходит разрыв заготовки за счет веса нижней части. При этом нижняя часть падает, что автоматически разрывает электрическую цепь и останавливает процесс травления.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ зондов – перерезание тонкой проволоки из PtIr-сплава с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание производится под углом порядка 45° с одновременным натяжением P проволоки на разрыв (рис. 5.8).

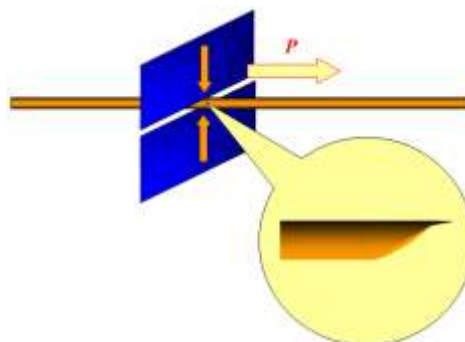


Рис. 5.8. Схематическое изображение процесса формирования СТМ острья при перерезании проволоки из Pt Ir-сплава

Процесс формирования острья в этом случае отчасти сходен с процессом изготовления острья из вольфрама. При перерезании происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия P . В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и оказывается рабочим элементом СТМ зонда. Данная технология изготовления СТМ зондов применяется сейчас практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при СТМ исследованиях поверхности (рис. 5.9).

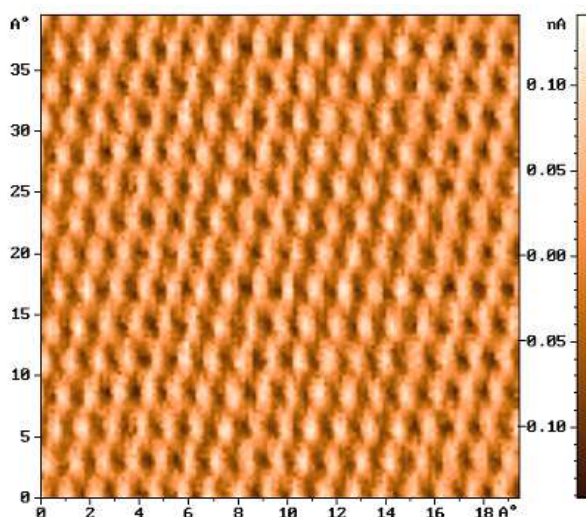


Рис. 5.9. СТМ изображение атомарной структуры поверхности пиролитического графита [2]

5.2.2. Технологическое применение СТМ

Измерение локальной работы выхода в СТМ

Для неоднородных образцов туннельный ток является не только функцией расстояния от зонда до образца, но и зависит от значения локальной работы выхода электронов в данном месте поверхности. Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния зонд–образец ΔZ . С этой целью в процессе сканирования к управляющему напряжению на Z-электроте сканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора на частоте ω .

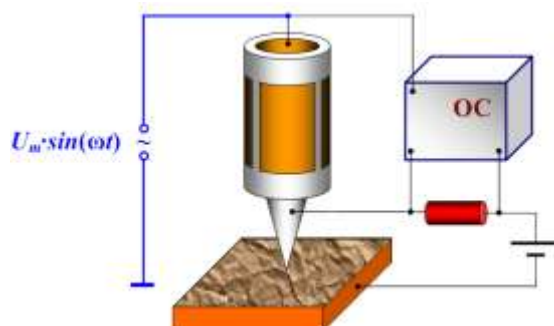


Рис. 5.10. Схема регистрации локальной работы выхода

Детектируя амплитуду колебаний туннельного тока в каждой точке кадра, можно построить одновременно с рельефом $Z = f(x, y)$ распределение величины локальной

работы выхода $\phi(x, y)$ на исследуемом участке поверхности (рис. 5.10).

Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации вольт-амперных характеристик туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается, и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной

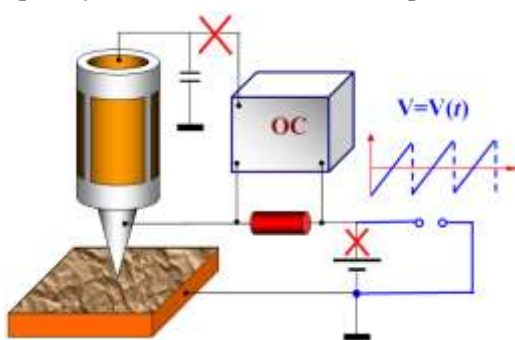


Рис. 5.11. Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом (рис. 5.11).

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

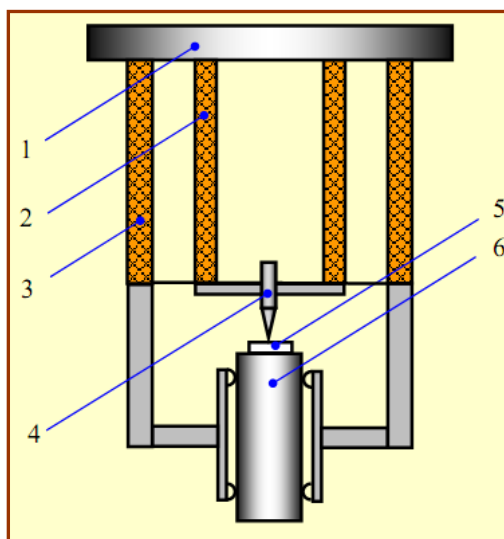
Конструкции сканирующих туннельных микроскопов

В настоящее время в литературе описаны сотни различных конструкций сканирующих зондовых микроскопов. С одной стороны, такое количество разработанных СЗМ обусловлено практической необходимостью, поскольку для решения конкретных задач часто требуется определенная конфигурация СЗМ. С другой стороны, относительная простота механической части СЗМ стимулирует изготовление измерительных головок, максимально адаптированных к условиям конкретного эксперимента непосредственно в научных лабораториях.

Для эффективной работы конструкция измерительной головки СТМ должна удовлетворять целому ряду требований. Наиболее важным из них является требование высокой помехозащищенности. Это обусловлено большой чувствительностью туннельного промежутка к внешним вибрациям, перепадам температуры, электрическим и акустическим помехам. В настоящее время в этом направлении накоплен большой опыт, разработаны достаточно эффективные способы защиты СТМ от воздействия различных внешних факторов. В конечном итоге выбор той или иной системы виброизоляции и термокомпенсации диктуется, в основном, целесообразностью и удобством использования. Другая не менее важная группа требований к дизайну СТМ связана с условиями применения разрабатываемого микроскопа и определяется задачами конкретного эксперимента.

В качестве примера на рис. 5.12 схематически показана конструкция измерительной головки СТМ с компенсацией термодрейфа положения зонда. Основу конструкции составляют две коаксиальные пьезокерамические трубки различного диаметра, закрепленные на общем основании – 1. Внутренняя трубка 2 выполняет роль трехкоординатного пьезосканера. Внешняя трубка 3 является многофункциональной частью конструкции. Во-первых, внешняя трубка выполняет роль компенсатора термодформаций внутренней трубки, стабилизируя положение зонда в направлении нормали к исследуемой поверхности. Во-вторых, она является рабочим элементом шагового пьезодвигателя, служащего для подвода образца к зонду. Вся конструкция СТМ обладает аксиальной симметрией, что уменьшает термодрейф положения зонда в плоскости поверхности исследуемого образца.

Рис. 5.12. Конструкция измерительной головки СТМ: 1 – основание; 2 – трубчатый трехкоординатный пьезосканер; 3 – термокомпенсирующая пьезотрубка, служащая рабочим элементом шагового пьезодвигателя; 4 – металлический зонд; 5 – образец; 6 – цилиндрический держатель образца



Туннельная спектроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп позволяет получать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта зонд–поверхность в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца.

Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка 0,1–1 В и туннельных токов на уровне 0,1–1 нА сопротивление туннельного контакта R_t по порядку величин составляет 10^8 – 10^{10} Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов R_S существенно меньше R_t , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта (рис. 5.13).

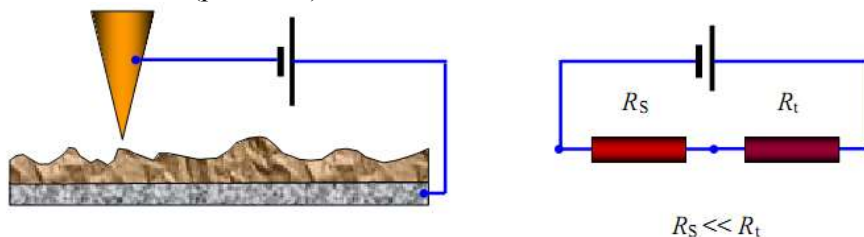


Рис. 5.13. Эквивалентная схема туннельного контакта по постоянному току

Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. На рис. 5.14 приведены энергетическая диаграмма и ВАХ туннельного контакта двух металлов, контакта металл–полупроводник, контакта металл–сверхпроводник.

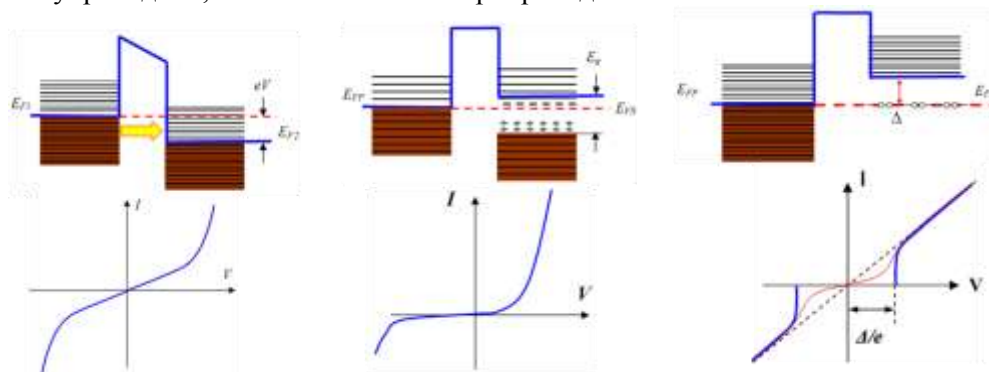


Рис. 5.14. Энергетическая диаграмма туннельного контакта и ВАХ металл–металл, металл–полупроводник, металл–сверхпроводник

Полупроводниковые образцы имеют более сложную структуру энергетического спектра электронов. Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл–полупроводник сильно нелинейной. Существенный вклад в туннельный ток дают также поверхностные состояния и уровни энергии, связанные с адсорбированными на поверхности чужеродными атомами. Поэтому исследования локальных туннельных спектров полупроводниковых материалов проводят в условиях высокого вакуума. Туннельные спектры позволяют

определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а также идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводников.

В сверхпроводящих материалах при температурах ниже критической происходит фазовый переход, сопровождающийся перестройкой энергетического спектра электронов.

Одним из приложений сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии является исследование неоднородности электрических свойств образцов сложного состава. В этом случае совместный анализ морфологии поверхности и вольт-амперных характеристик, снятых в различных точках поверхности, позволяет судить о распределении различных фаз на поверхности композитных структур, исследовать корреляции между технологическими параметрами их получения и электронными свойствами. В частности, снимая ВАХ в различных точках поверхности, можно исследовать распределение сверхпроводящей фазы в образцах неоднородного состава. С этой целью при сканировании одновременно с регистрацией рельефа поверхности в каждой точке производится снятие ВАХ. По локальной ВАХ рассчитывается значение параметра Δ , которое заносится в отдельный файл. В дальнейшем строится распределение $\Delta = f(x, y)$, которое характеризует структуру сверхпроводящего состояния образца.

5.3. Атомно-силовая микроскопия

5.3.1. Основы работы АСМ

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) был изобретён в 1986 г. Гердом Биннигом, Кэлвином Куэйттом и Кристофером Гербером. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 5.15). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.



Рис. 5.15. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

В настоящее время иглу изготавливают из алмаза, кремния или нитрида кремния, используя покрытия из TiN, W₂C, Pt, Au, магнитных материалов Fe-Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr.

При подводе зонда к образцу на расстоянии нескольких ангстрем на иглу действует ван-дер-ваальсова сила притяжения, а при дальнейшем приближении зонда к поверхности за счет перекрытия электронных орбиталей атомов

возникает сила отталкивания. Когда сила отталкивающего взаимодействия превышает силу притяжения, консоль отклоняется в обратную сторону до тех пор, пока давление со стороны зонда (определяемое силой упругости пружины) не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы.

Перемещаясь над поверхностью, консоль изгибается, отслеживая рельеф поверхности. Угол изгиба консоли несет информацию о рельефе исследуемой поверхности. Для регистрации отклонения кантилевера были предложены системы, основанные на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча, пьезоэлектрических датчиков, устанавливаемых на консоли, и т.д. Современным способом регистрации угла изгиба консоли является применение луча лазера, который отражается от обратной стороны консоли и падает на фотодиодный секторный датчик, чувствительный к смещению пятна лазерного луча (рис. 5.16). Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет пьезоэлектрическим преобразователем, поддерживая, таким образом, высоту, на которой находится игла постоянной. По информации, полученной с фотодетектора, выстраивается массив данных, по которому восстанавливается изображение поверхности исследуемого образца.

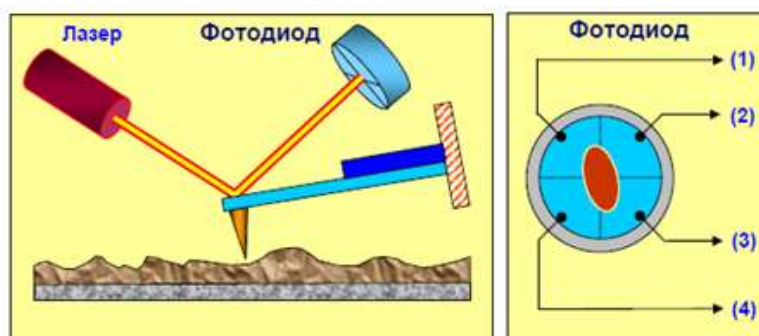


Рис. 5.16. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды (рис. 5.17).

Основные регистрируемые оптической системой параметры – это деформации изгиба консоли под действием Z -компонент сил притяжения или отталкивания (F_z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_l) взаимодействия зонда с поверхностью.

При сканировании образца в режиме $\Delta Z = \text{const}$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z -электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее

время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов (рис. 5.18).

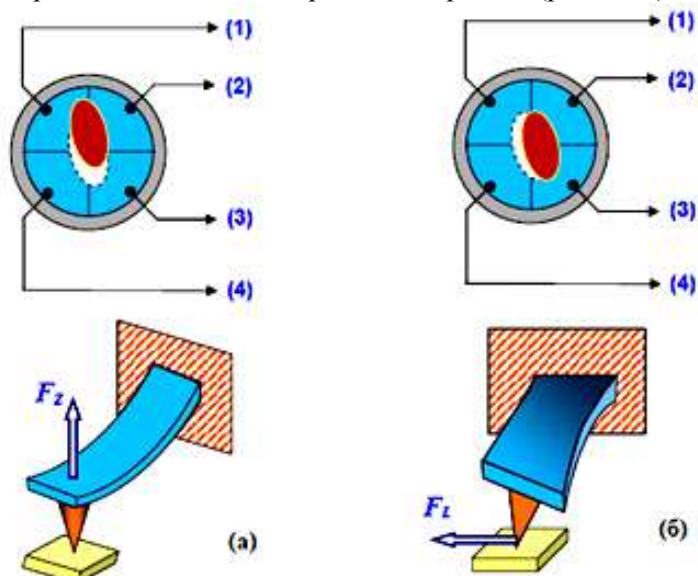


Рис. 5.17. Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде

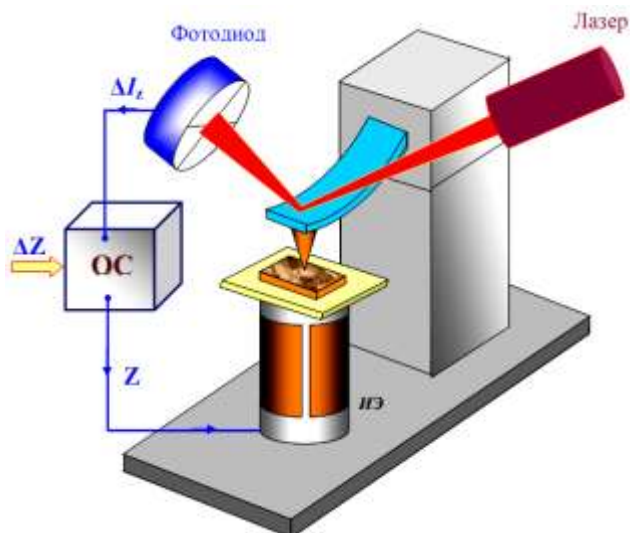


Рис. 5.18. Упрощенная схема организации обратной связи в АСМ

Зондовые датчики атомно-силовых микроскопов

Зондирование поверхности в атомно-силовом микроскопе производится с помощью специальных зондовых датчиков, представляющих собой упругую консоль – кантилевер (cantilever) с острым зондом на конце (рис. 5.19). Датчики изготавливаются методами фотолитографии и травления из кремниевых пластин. Упругие консоли формируются, в основном, из тонких слоев легированного кремния, SiO_2 или Si_3N_4 .



Рис. 5.19. Схематичное изображение зондового датчика АСМ

Один конец кантилевера жестко закреплен на кремниевом основании – держателе. На другом конце консоли располагается собственно зонд в виде острой иглы. Радиус закругления современных АСМ зондов составляет 1–50 нм в зависимости от типа зондов и технологии их изготовления. Угол при вершине зонда – 10–20°. Силу взаимодействия зонда с поверхностью F можно оценить следующим образом:

$$F = k \cdot \Delta Z ,$$

где k – жесткость кантилевера; ΔZ – величина, характеризующая его изгиб.

Коэффициенты жесткости кантилеверов k варьируются в диапазоне 10^{-3} –10 Н/м в зависимости от используемых при их изготовлении материалов и геометрических размеров. При работе зондовых АСМ датчиков в колебательных режимах важны резонансные свойства кантилеверов.

Собственные частоты изгибных колебаний консоли прямоугольного сечения определяются следующей формулой:

$$\omega_n = \frac{\lambda_1}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} , \quad (5.1)$$

где l – длина консоли; E – модуль Юнга; J – момент инерции сечения консоли; ρ – плотность материала; S – площадь поперечного сечения; λ – численный коэффициент (в диапазоне 1–100), зависящий от моды изгибных колебаний.

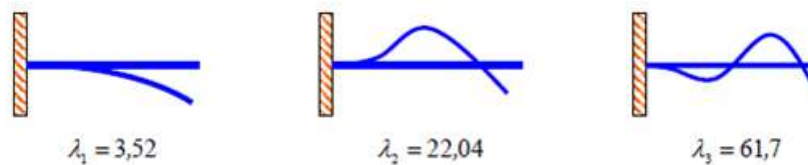


Рис. 5.20. Основные моды изгибных колебаний консоли

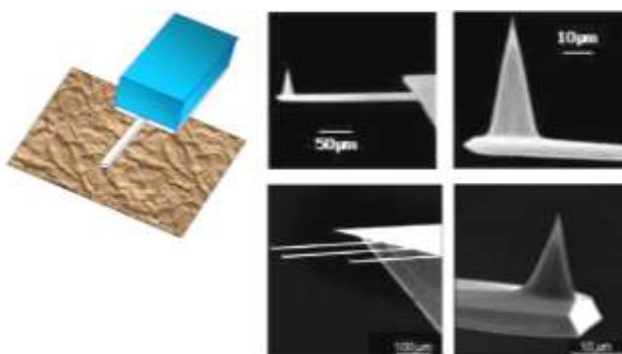
Как видно из выражения (5.1), резонансная частота кантилевера определяется его геометрическими размерами и свойствами материала. Частоты основных мод лежат в диапазоне 10–1000 кГц. Добротность кантилеверов, в основном, зависит от той среды, в которой они работают.

Типичные значения добротности при работе в вакууме составляют 103–104. На воздухе добротность снижается до 300–500, а в жидкости падает до 10–100.

В атомно-силовой микроскопии применяются, в основном, зондовые датчики двух типов – с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения и

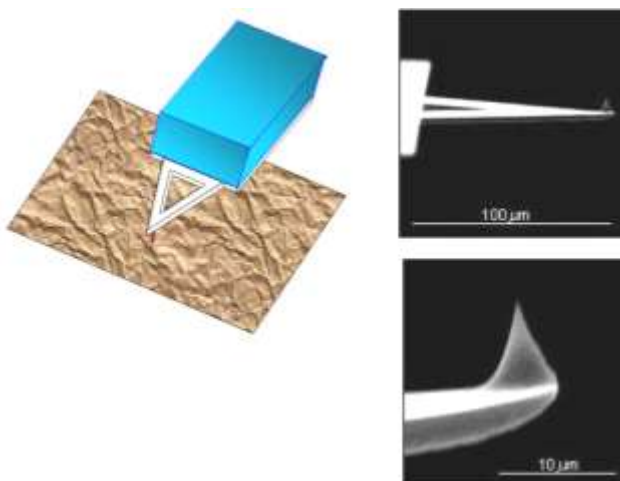
с треугольным кантилевером, образованным двумя балками. Общий вид зондового датчика с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения и его электронно-микроскопические изображения представлены на рис. 5.21.

Рис. 5.21. Общий вид зондового АСМ датчика с одиночной консолью прямоугольного сечения и электронно-микроскопические изображения выпускаемых серийно зондовых датчиков NSG11 с консолью прямоугольного сечения (компания «НТ-МДТ») [6]



Зондовые датчики с треугольным кантилевером имеют при тех же размерах большую жесткость и, следовательно, более высокие резонансные частоты. Чаще всего они применяются в колебательных АСМ методиках. Общий вид и габариты зондовых датчиков с треугольной консолью представлены на рис. 5.22.

Рис. 5.22. Общий вид зондового датчика с треугольным кантилевером и его электронно-микроскопические изображения [7]



Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления.

Контактная атомно-силовая микроскопия

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы – контактные квазистатические и бесконтактные колебательные. В контактных квазистатических методиках острие зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравновешиваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чув-

ствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец (рис. 5.23, 5.24).

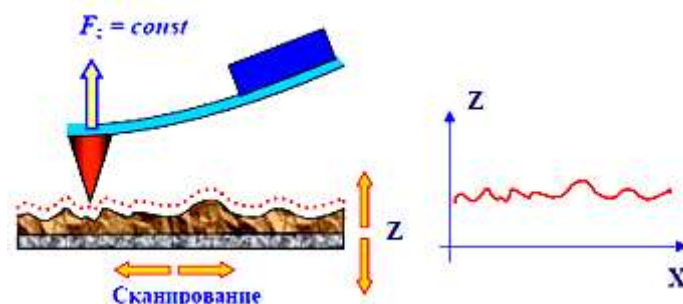


Рис. 5.23. Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

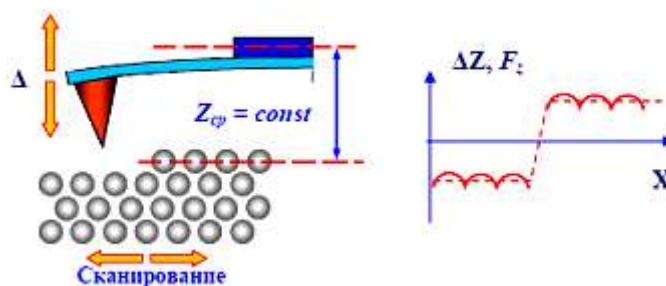


Рис. 5.24. Формирование АСМ изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

Недостаток контактных АСМ методик – непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Зависимость силы от расстояния между зондовым датчиком и образцом

С помощью атомно-силового микроскопа можно изучать особенности локального силового взаимодействия зонда с поверхностью и на основании результатов данных исследований судить о свойствах поверхности различных образцов. С этой целью снимаются так называемые кривые подвода зонда к поверхности и кривые отвода. Фактически это зависимости величины изгиба кантилевера ΔZ (а следовательно, и силы взаимодействия зонда с поверхностью) от координаты z при сближении зондового датчика и образца. Аналогичные измерения проводятся при удалении зонда от поверхности. Характерный вид зависимости $\Delta Z = f(z)$ изображен на рис. 5.25.

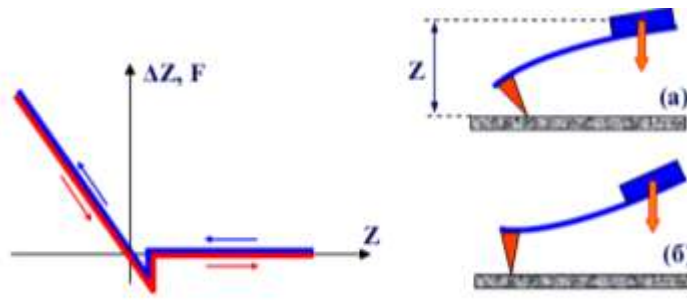


Рис. 5.25. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера от расстояния z между зондовым датчиком и поверхностью образца. Прямой и обратный ход показаны разным цветом

Для мягких (пластичных) образцов, таких как пленки органических материалов, биологические структуры и др., а также для образцов, на поверхности которых находятся адсорбированные слои различных материалов, кривые $\Delta Z = f(z)$ имеют более сложный характер. В этом случае на вид зависимости существенное влияние оказывают эффекты капиллярности и пластичности. В качестве примера на рис. 5.26 показаны кривые подвода-отвода для образца, содержащего на поверхности слой жидкости.

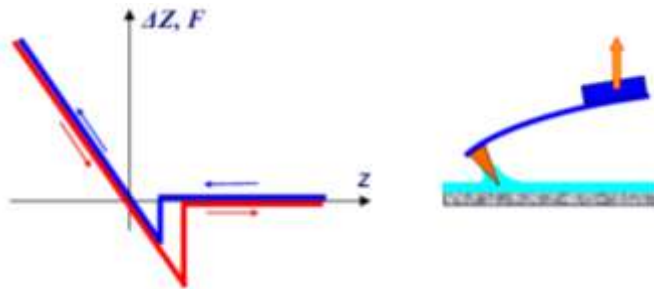


Рис. 5.26. Схематическое изображение зависимости изгиба кантилевера от расстояния z между зондовым датчиком и образцом, содержащим на поверхности адсорбированный слой жидкости

На данных зависимостях наблюдается гистерезис, связанный с эффектами капиллярности. При подводе зондового датчика к образцу происходит смачивание зонда жидкостью, содержащейся на поверхности образца. При этом на границе контакта зонда с жидкостью формируется мениск. На зонд, погруженный в жидкость, действует дополнительная сила поверхностного натяжения. Это приводит к тому, что при отводе зондового датчика точка отрыва кантилевера от поверхности такого образца смещается в область больших Z .

Таким образом, по виду зависимостей $\Delta Z = f(z)$ можно судить о характере взаимодействия зонда с поверхностью, исследовать локальную жесткость в различных точках образца, изучать распределение сил адгезии на поверхности образцов.

5.3.2. Методики работы АСМ

Колебательные методики АСМ

Как указывалось выше, недостатком контактных АСМ методик является непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью (структуры на основе ряда органических материалов и многие биологические объекты). Для исследования таких образцов применяются колебательные АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью. Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов.

Бесконтактный режим колебаний кантилевера АСМ

В бесконтактном режиме кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца F_{ps} . При ван-дер-ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения.

Помимо непосредственного исследования топографии поверхности методом контактной атомно-силовой микроскопии, сегодня АСМ позволяет регистрировать силы трения (направление диагностики – нанотрибология – изучение трения на атомном уровне), магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости и т.д. Следует отметить возможность измерения фазы колебания кантилевера по отношению к фазе сигнала, возбуждающего осцилляцию зонда, изменение которой определяется жесткостью и химическим составом поверхности.

Разработка методов полуконтактного (кантилевер, колеблющийся на некоторой частоте в полосе резонансных колебаний, входит в состояние контакта только в нижней точке траектории колебания) или бесконтактного (электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия ни в одной точке траектории колебаний) сканирования позволила значительно снизить давление со стороны зонда в процессе измерения топографии, а следовательно, увеличить разрешение СЗМ. В высоком вакууме использование атомно-острых зондов позволяет добиться атомного разрешения АСМ (рис. 5.27, а). Расширение возможностей СЗМ для исследования потенциальных полей над поверхностью, равно как и электронной или магнитной структуры образцов, во многом оказалось возможным благодаря разработке многопроходных методов сканирования, когда информация о топографии поверхности, полученная при первом сканировании, используется для измерения неаддитивного силового вклада в процессе последующих сканирований (рис. 5.27, б).

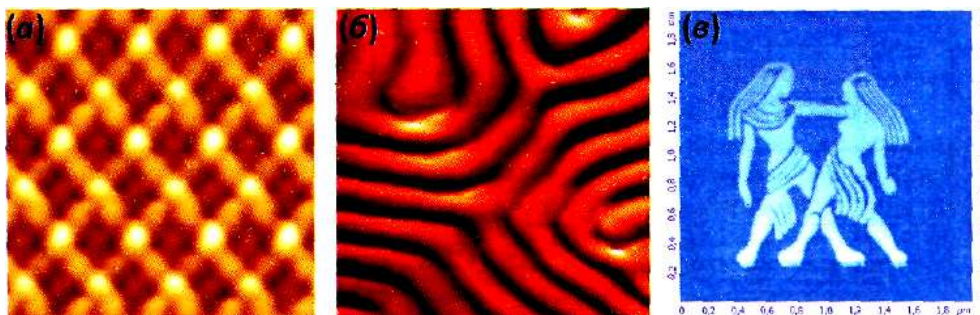


Рис. 5.27. АСМ изображения поверхности Ge/Si (105) (а – Т. Eguchi и др., Omicron); магнитных доменов в монокристалле $BaFe_{12}O_{19}$ (б – А. Wadas, R. Wiesendanger, Omicron); локально окисленной тонкой пленки титана (в – В.А. Смирнов, ТИ ЮФУ, ИТ-МДТ) [2]

Кроме того, исследование поверхности твердых тел стало возможным проводить не только в высоком вакууме или в газовой фазе, но и в жидкостях, что расширило возможности АСМ для исследования границы «твердое тело-жидкость».

Ближнепольная оптическая микроскопия

Еще одной модификацией СЗМ явилась ближнепольная оптическая микроскопия, основанная на взаимодействии оптического излучения с электронной структурой образца. В качестве зонда в этом методе используют остро заточенное оптоволокно, которое в процессе сканирования перемещается вдоль поверхности в соответствии с топографией образца. При этом синхронно регистрируются как топография поверхности, так и ее оптические свойства: отражение и пропускание света, люминесценция, спектральные характеристики излучения, что позволяет говорить о качественном составе поверхности. Разрешение метода определяется не длиной волны оптического излучения, а радиусом кривизны острия зонда, и может достигать 10 нм (рис. 5.28).

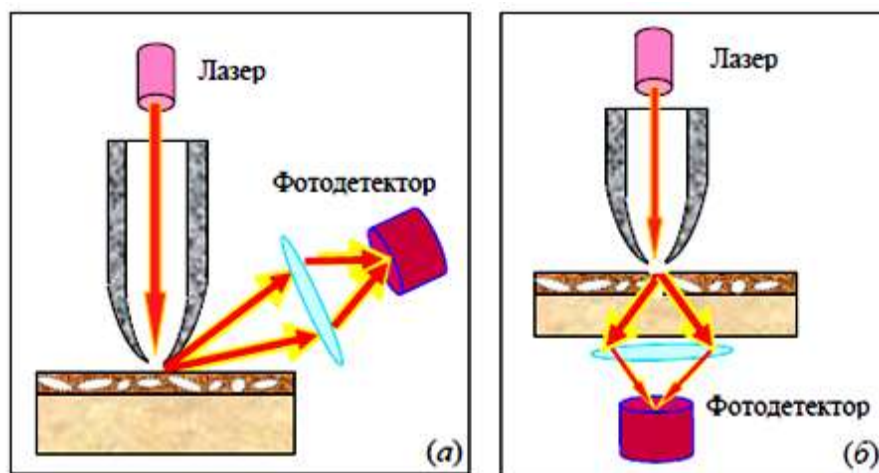


Рис. 5.28 (начало)

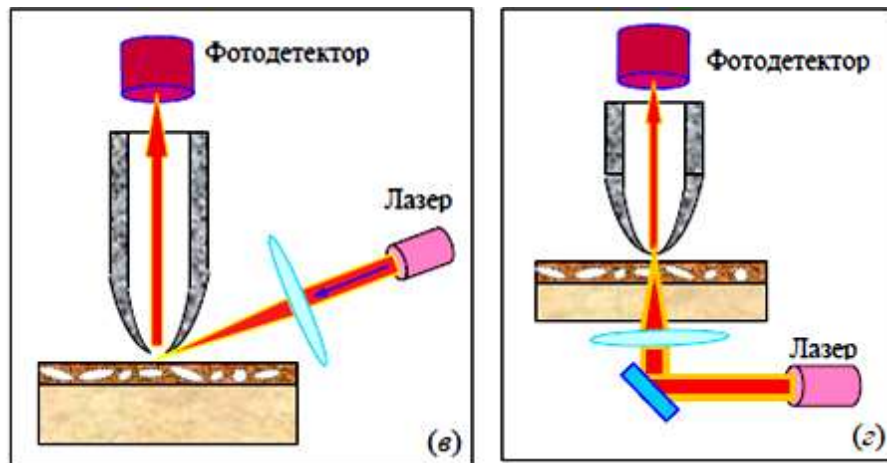


Рис. 5.28 (окончание). Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа

На рис. 5.29 в качестве примера приведено АСМ/БОМ-изображение полупроводниковой структуры InAs/GaAs с квантовыми точками, полученное с помощью микроскопа, работающего по схеме, показанной на рис. 5.28, а.

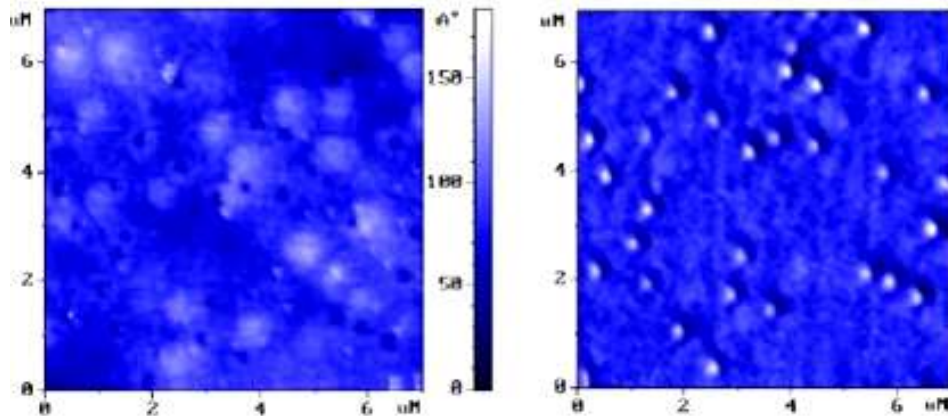


Рис. 5.29. «Shear force» АСМ-изображение рельефа поверхности (слева) и ближнепольное оптическое изображение (справа) образца с квантовыми точками InAs [2]

5.3.3. Электросиловая микроскопия

В электросиловой микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Рассмотрим систему, состоящую из зондового датчика, у которого зонд имеет проводящее покрытие, и образца, представляющего собой тонкий слой материала на хорошо проводящей подложке (рис. 5.30).

Пусть между зондом и образцом подано постоянное напряжение U_0 и переменное напряжение $U_{\sim} = U_1 \sin(\omega t)$. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать по-

верхностный заряд, так что на поверхности образца существует распределение потенциала $\varphi(x, y)$ (рис. 5.31).

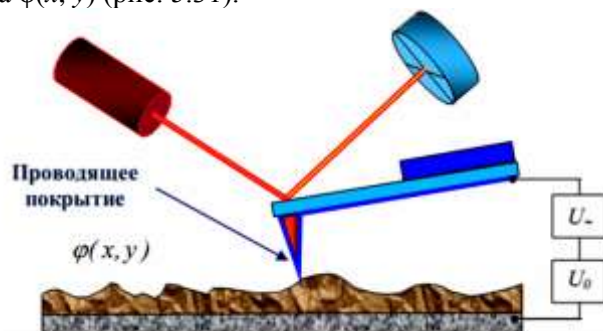


Рис. 5.30. Схема измерения электрического взаимодействия зонда с образцом

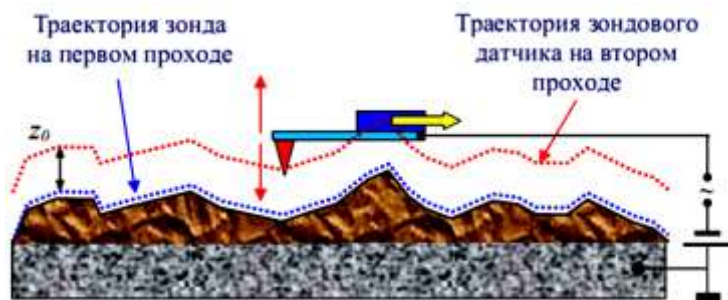


Рис. 5.31. Двухпроходная методика ЭСМ

При использовании в качестве покрытия кантилевера металлической пленки между иглой и образцом подается некоторое напряжение, в то время как кантилевер перемещается над поверхностью, не касаясь ее. Кантилевер отклоняется при прохождении над статическими зарядами (рис. 5.32).

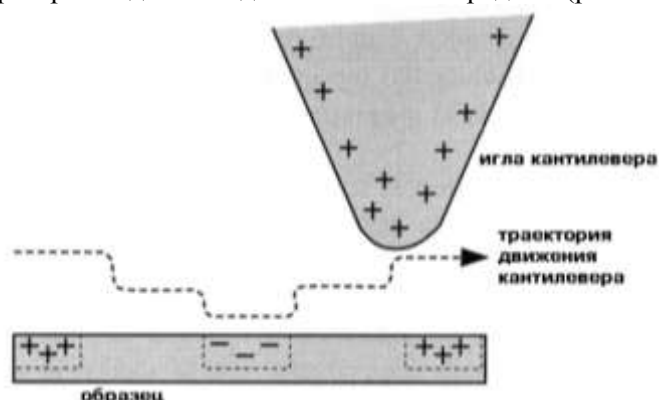


Рис. 5.32. Отклонение кантилевера при прохождении над статическими зарядами

На рис. 5.33 в качестве примера приведены АСМ изображение рельефа поверхности и распределение поверхностного потенциала для композитной пленки, содержащей азобензол. На изображении поверхностного потенциала выделяются молекулы азобензола, имеющие сильный дипольный момент.

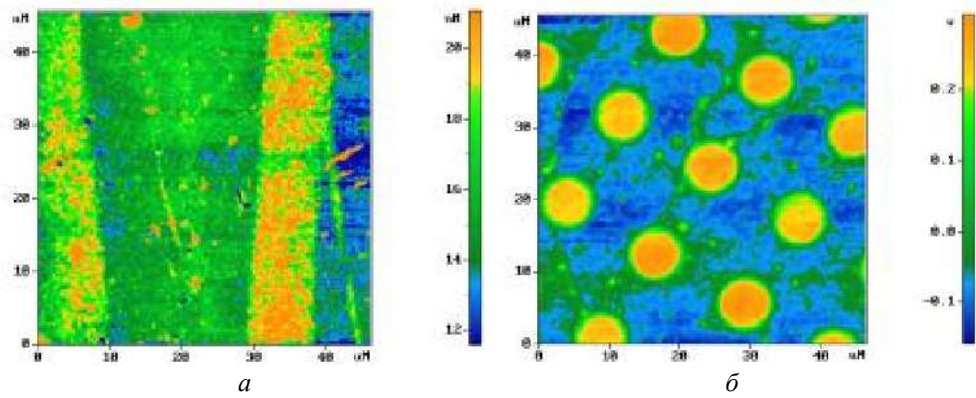


Рис. 5.33. Рельеф поверхности (а) и распределение поверхностного потенциала (б) пленки азобензола [7]

5.3.4. Магнитно-силовая микроскопия

Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) был изобретен И. Мартином и К. Викрамасингхом в 1987 г. для исследования локальных магнитных свойств образцов. Данный прибор представляет собой атомно-силовой микроскоп, у которого игла покрывается тонким ферромагнитным слоем. Система работает в неконтактном режиме, определяя изменения в резонансной частоте кантилевера, вызванные зависимостью магнитного поля от расстояния между иглой и образцом (рис. 5.34).

Изображение, полученное при помощи магнитной иглы, содержит информацию как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. То, какой эффект будет преобладающим, зависит от расстояния между иглой и поверхностью, так как межатомные магнитные силы сохраняются при большем удалении от иглы от образца, чем ванн-дер-ваальсовыя сила. По мере увеличения расстояния между иглой и образцом магнитные эффекты становятся очевидными. Одним из способов разделения магнитных и топографических эффектов является получение ряда изображений при различной высоте расположения иглы (рис. 5.35).

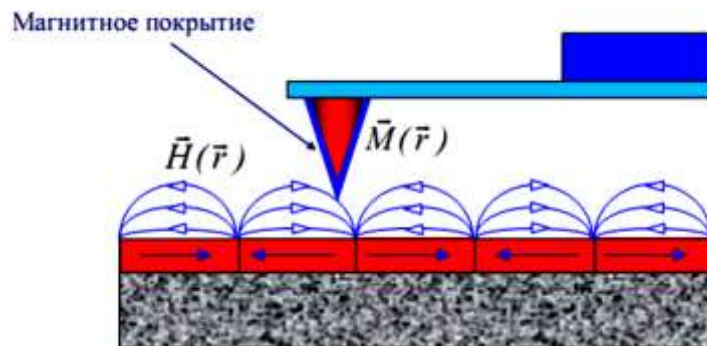


Рис. 5.34. Зонд МСМ в магнитном поле образца

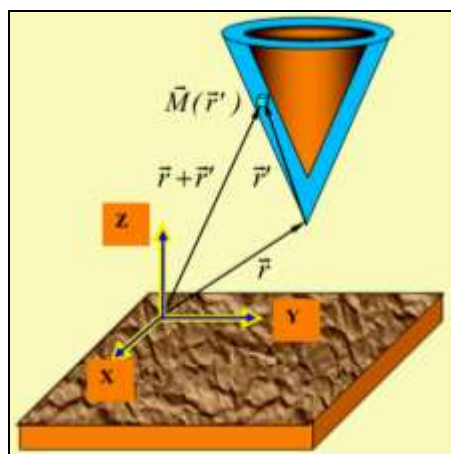


Рис. 5.35. Взаимодействие МСМ зонда с магнитным полем образца

5.3.5. Анализ химсостава

Для анализа химсостава используется нанотрубка с функциональной химической группой как острие кантилевера сканирующего атомно-силового микроскопа. Карбоксилирование осуществляется окислением нанотрубки, амидирование – реакцией с аминами. Показано также движение острия при определении энергии взаимодействия (адгезии) функциональной группы с поверхностью образца (рис. 5.36).

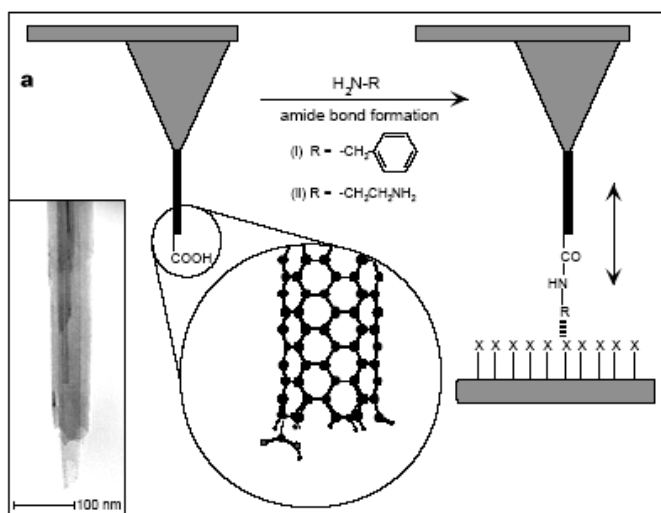


Рис. 5.36. Определение энергии взаимодействия функциональной группы с поверхностью образца

5.3.6. Локальное анодное окисление зондом АСМ

Один из наиболее распространенных методов нанолитографии с помощью зонда СЗМ – локальное анодное окисление поверхности. В этом процес-

се зонд АСМ, находящийся под отрицательным электрическим потенциалом (-10 В), при приближении к заземленной поверхности полупроводника или металла вызывает его локальное окисление во влажной атмосфере. Проводящий зонд АСМ представляется предпочтительнее для этого метода модификации, чем игла СТМ, так как одновременно может еще и диагностировать поверхность.

Данный метод был развит для создания структур на поверхности как металлов, так и полупроводников, и в настоящее время широко используется при изготовлении нанoeлектронных устройств, наномеханических систем, электрооптических структур и пр. Можно выделить два основных направления: «сухое» и жидкостное.

«Сухая» методика локального окисления кремния заключается в удалении атомов водорода с гидрогенизированной поверхности кремния СТМ или АСМ иглой, области, не имеющие более пассивирующего слоя, могут быть легко окислены при комнатных условиях за счет высокой химической активности кремния.

В основу принципа жидкостного локального анодного окисления (ЛАО) положен тот факт, что при работе на воздухе на поверхности образца и иглы всегда присутствует водяная пленка, которая образует мениск между иглой и поверхностью образца за счет капиллярных сил.

Итак, упрощенно механизм ЛАО может быть пояснен следующим образом: отрицательное смещение, прикладываемое к игле (катоде), создает электрическое поле, под воздействием которого происходит диссоциация молекул воды с образованием ионов OH^- . Поле усиливает вертикально направленный поток ионов от иглы к поверхности (аноду), где они реагируют с атомами поверхности, образуя локально окисленный участок: $\text{Si} + 4h^+ + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + V + 2\text{H}^+$, где h^+ – дырка, а V – вакансия. Напряженность поля убывает по мере роста оксида, и процесс прекращается при достижении E критического значения (величины порядка 110 В/м). Рост оксида происходит как вглубь образца, так и наружу, скорость роста сильно зависит от напряжения, приложенного к игле. Относительная влажность окружающей атмосферы оказывает сильное влияние на качество и размеры создаваемых структур: водяная пленка, имеющая конечную проводимость, вносит искажения в электрическое поле, что значительно снижает латеральное разрешение (рис. 5.37).

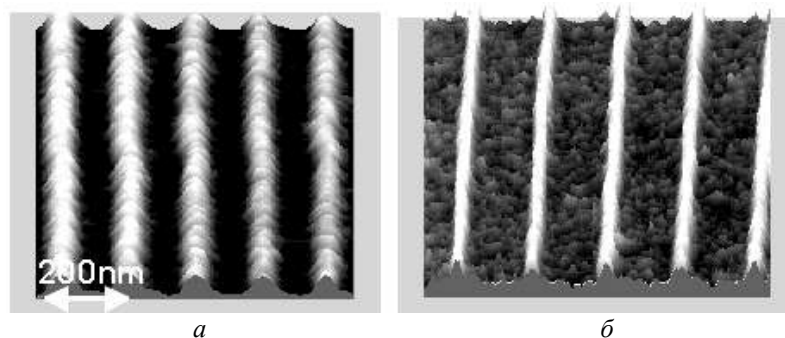


Рис. 5.37. Иллюстрация зависимости ширины линий от относительной влажности: a – 61%; b – 14% [6]

При использовании бесконтактного или тэппинг-режима АСМ уменьшается зависимость размера водяного мениска от радиуса острия иглы, а за счет приложения импульсов напряжения удается повысить разрешение (рис. 5.38).

Рис. 5.38. Схематическое представление процесса локального окисления нитрида кремния



Метод ЛАО также является довольно эффективным для преобразования тонкой (< 5 нм) пленки нитрида кремния в диоксид кремния, что было использовано при эпитаксиальном выращивании кремниевых точек методом химического осаждения из газовой фазы.

На рис. 5.39 представлена затворная наноструктура: на поверхности гетероструктуры Ga(Al)As, методом ЛАО созданы две линии оксида (GaO_x , AsO_x), и таким образом сформирована квантовая нить, ограниченная двумя планарными затворами.

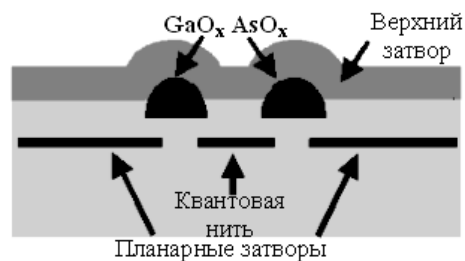
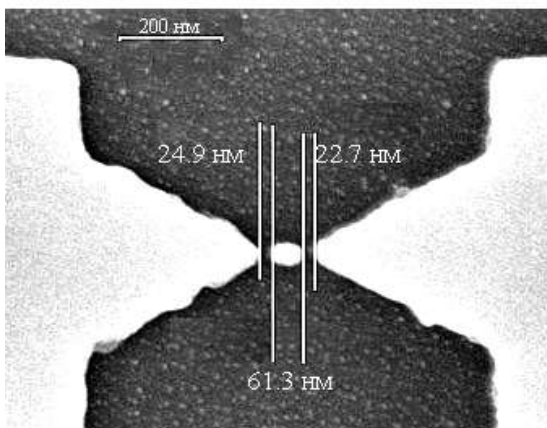


Рис. 5.39. Квантовая нить, ограниченная планарными затворами



Еще одним устройством, в технологическом цикле которого может использоваться метод ЛАО, является одноэлектронный транзистор (рис. 5.40).

Рис. 5.40. Одноэлектронный транзистор [2]

Использование АСМ с проводящей иглой имеет преимущество по сравнению с СТМ, так как процессы «экспозиции» и визуализации получившего

ся рисунка разделены, что гарантирует невнесение искажений (дополнительного «экспонирования») при считывании. Кроме того, при использовании СТМ контроль расстояния игла–поверхность затрудняется по мере нарастания оксидного слоя из-за неоднозначной связи между туннельным током и расстоянием.

5.3.7. Локальная зарядка поверхности

В методе локальной зарядки поверхности, потенциальным применением которого может служить сверхплотная запись информации, АСМ работает в контактном режиме. Запись бита (локальная электризация) осуществляется приложением импульса напряжения (рис. 5.41).

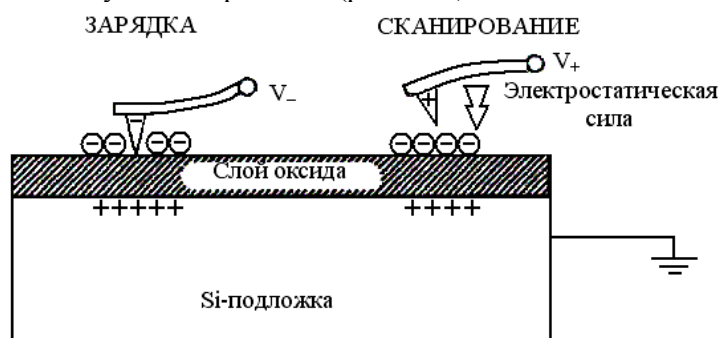


Рис. 5.41. Схематичное представление процесса локальной зарядки поверхности

5.4. СЗМ-наноитография

5.4.1. Силовая литография (plowing lithography)

Следует отметить, что высокое разрешение позиционирования зонда в СЗМ дало возможность применения зондовой микроскопии для нанолитографии. При этом воздействие на поверхность может выражаться приложением внешнего давления со стороны зонда для создания поверхностных напряжений и дефектов (так называемый метод наночеканки), контролируемым перемещением молекул по поверхности подложки или электрическим воздействием, позволяющим локально проводить электрохимические процессы.

Перевод названия этого метода с английского языка точно отражает его суть (plowing/ploughing – вспашка). В нем для модификации поверхности образца напрямую используется силовое воздействие иглы АСМ.

При «статической» плоуинг-литографии игла АСМ, работающего в контактном режиме, вдавливаются в поверхность образца (как правило, резиста толщиной 5–20 нм) с силой порядка нескольких мкН. Форма и глубина отверстия определяются формой иглы и приложенной силой, а также толщиной и упругими свойствами резиста (более тонкий резист позволяет создавать более миниатюрные структуры, но при этом ограничиваются возможности переноса рисунка на подложку). Во избежание искажений профиля вычерчиваемого рисунка (возникающих из-за деформаций кручения кантилевера) бы-

ло предложено использовать так называемую динамическую плоуинг-литографию, основанную на тэппинг-режиме работы АСМ. В этом случае силовое воздействие на образец оказывается за счет увеличения амплитуды колебаний кантилевера (на 15–50% по отношению к текущему значению сет-пойнта). На рис. 5.42 представлены структуры, созданные методами статической (а) и динамической (б) плоуинг-литографии.

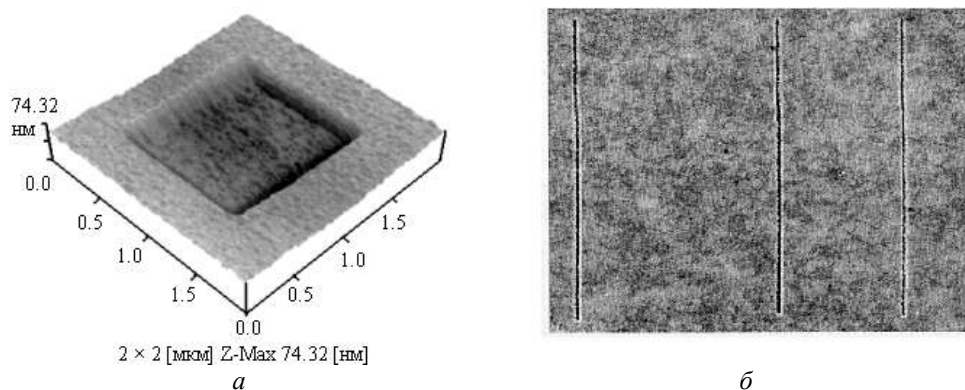


Рис 5.42. Структуры, созданные методами статической (а) и динамической (б) силовой литографии [6]

Выбор кантилевера определяется жесткостью поверхности образца: при работе с резистом упругая постоянная кантилевера составляет величину порядка 40 Н/м, для модификации более твердых поверхностей используются специальные жесткие кантилеверы (100 Н/м) с алмазными иглами.

5.4.2. Перьевая нанолитография (Dip-pen nanolithography)

Впервые была предложена в лаборатории Чада Миркина, этот метод базируется на использовании зонда АСМ с качестве «перьевой ручки», заправленной чернилами. В качестве чернил используются специальные органические составы (например, октадеканэтиол (ОДТ), растворенный в ацетонитриле), молекулы закрепляются на поверхности за счет явления хемисорбции и образуют стабильную структуру, роль «бумаги» может играть поверхность металла или полупроводника. Для того чтобы нанести «чернила» на поверхность иглы, необходимо погрузить ее в насыщенный раствор и затем высушить в потоке газа.

Нанесение рисунка осуществляется транспортировкой молекул с иглы на подложку за счет капиллярных сил, возникающих между острием иглы и тонким слоем воды на поверхности образца (рис. 5.43). Размер водяного мениска, определяющийся относительной влажностью воздуха, влияет на скорость транспорта молекул и размеры наносимого рисунка. Кроме того, ширина линий зависит от скорости сканирования (чем выше скорость, тем более узкие линии могут быть нарисованы).

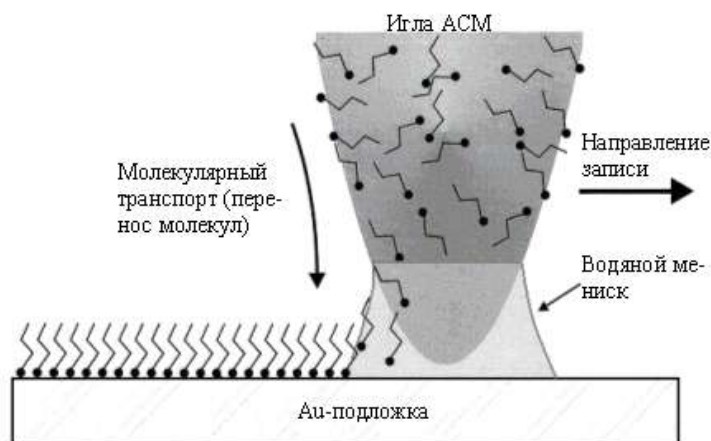


Рис. 5.43. Принцип перьевой литографии

На рис. 5.44, *а* представлены ЛСМ-изображения (латеральная силовая микроскопия) структур, созданных за счет: 1) удержания иглы в контакте с поверхностью в течение нескольких секунд для каждой точки (размеры в этом случае определяются процессом диффузии молекул-«чернил» по поверхности); 2) сканирования иглой поверхности с силой 1 нН. Возможной сферой использования этой технологии может быть создание самоорганизующихся структур-монослоев, что иллюстрируется рис. 5.44, *б*: монослой ОДТ, сформированный на подложке Au (111)/слода.

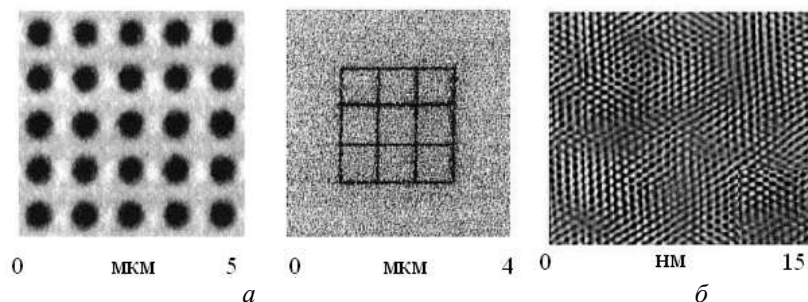


Рис. 5.44. ЛСМ-изображение структур, созданных методом DPN:
а – массив точек и линии; *б* – монослой молекул ОДТ [2]

В сочетании с методом жидкостного травления на поверхности кремния была создана структура с характерной толщиной линий порядка 100 нм (рис. 5.45).

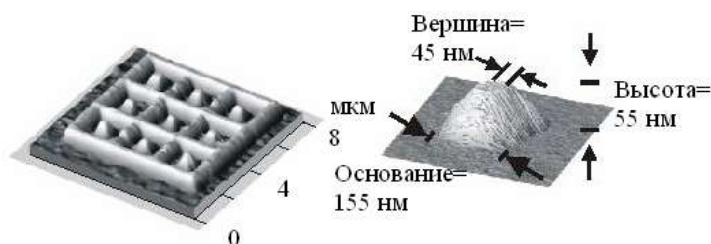


Рис. 5.45. Кремниевая структура, созданная сочетанием метода dippen и жидкостного травление [3]

5.4.3. Электронно-лучевая СЗМ литография

Основным литографическим инструментом, позволяющим работать с разрешением до десятков нанометров, до недавнего времени оставался сфокусированный электронный луч. Однако размер структур, полученных методом электронно-лучевой литографии, лимитирован не столько диаметром луча, сколько эффектом близости, возникающим из-за обратного отражения электронов от подложки в резист и проявляющимся в размытии границ близко расположенных экспонированных участков.

Альтернативой модификации высокоэнергетичным электронным лучом (с энергией 20–100 кэВ и необходимостью использовать дорогостоящее оборудование) может служить использование острия проводящей иглы СЗМ (СТМ или АСМ) в качестве локального эмиттера электронов с энергией 10–100 эВ. Необходимым условием является использование ультратонких пленок резиста (единицы и десятки нанометров), так как низкоэнергетичные электроны имеют малую глубину проникновения.

На рис. 5.46 представлен пример структуры, созданной на поверхности ПММА (полиметилметакрилат-резист, широко использующегося в электронно-лучевой литографии высокого разрешения) в контактном режиме работы АСМ (скорость 0,2 мкм/с, ток 2 нА, напряжение, подаваемое на иглу, варьировалось от –40 до –50 В в зависимости от локального изменения толщины резиста).

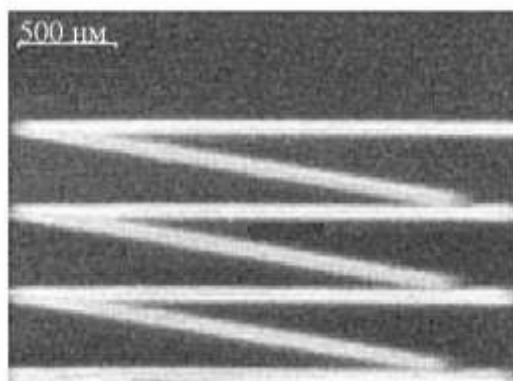


Рис. 5.46. Поверхность ПММА, экспонированная электронами, эмиттированными с острия зонда АСМ [6]

Кроме того, в качестве электроночувствительного резиста могут быть использованы пленки Лэнгмюра–Блоджетт (Л-Б) или самоорганизующиеся слои, формирующиеся за счет хемисорбции функционализированных органических молекул на подложку. Однако, несмотря на то, что эти слои являются более стабильными по сравнению с пленками Л-Б, они требуют точного подбора функциональных групп для образования связей, что ограничивает выбор подложек.

5.4.4. Ближнепольная литография

Базовым устройством, использующимся в этом методе, является БСОМ-микроскоп. В этом методе зонд используется в качестве локального источника света для экспонирования резиста, а рисунок формируется за счет сканирования зонда по поверхности образца.

На рис. 5.47 представлено изображение поверхности гидрогенизированного кремния, на которой с помощью апертурного ближнепольного микроскопа (диаметр апертуры 100 нм, расстояние «зонд–образец» порядка 5–20 нм) создана структура благодаря оптически индуцированному удалению атомов водорода и наращиванию естественного оксида.

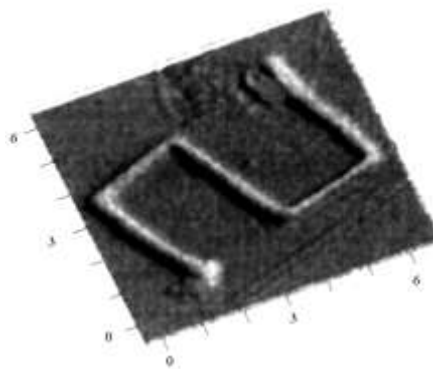


Рис. 5.47. Топография поверхности, модифицированной с помощью апертурного БПМ [3]

5.4.5. Термическая нанолитография

В методе термической литографии, первоначально разработанном для сверхплотной записи информации (phase-change data storage), используется нагретый зонд.

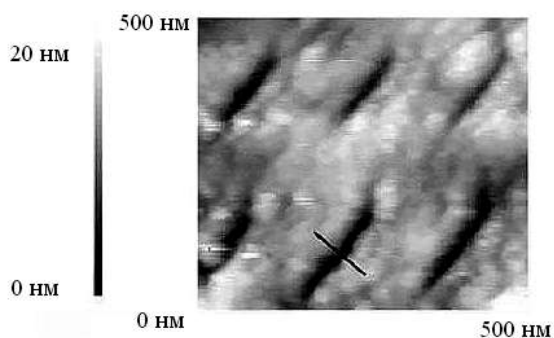


Рис. 5.48. АСМ-изображение поверхности, модифицированной зондом, нагретым до 200°C [7]

На рис. 5.48 представлено изображение поверхности поликарбонат-индиевой структуры, модифицированной зондом, изготовленным из одномодового оптического волокна (радиус закругления острия порядка 100 нм) и покрытым слоем ванадия толщиной 10–20 нм. Мощность источника света, разогревающего зонд, составляет величину порядка 300 мкВт.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОСТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННОГО ИОННОГО ПУЧКА (FIB-ТЕХНОЛОГИЯ)

6.1. Основы FIB-технологии

Технология фокусированного ионного пучка (FIB – Focused Ion Beam) в последнее время получает всё более широкое распространение [9, 10]. Возможности прецизионного травления и наблюдения оказываются востребованными при работе с такими микро- и нанообъектами, как интегральные микросхемы (ИМС), МЭМС, сенсоры, разнообразные покрытия и многослойные структуры [8, 11, 12]. При этом решаются задачи по исследованию внутренней структуры, определению дефектности, реконструкции и настройке приборов. Оборудование FIB-технологии последнее время стало доступным многим исследовательским учреждениям России (рис. 6.1) и в основном представлено установками Strata 200, Quanta 3D, Helios Nanolab.



Рис. 6.1. Установка фокусированного ионного пучка Strata FIB 205

Современная технология фокусированного ионного пучка характеризуется такими особенностями, как способность фокусировки ионного зонда до диаметра 5 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ. Достаточно эффективное распыление $N_{i2} / N_{i1} > 2$ и относительно малая глубина проникновения ионов в твёрдое тело 25 ± 8 нм позволяют сохранять свойства обрабатываемого материала. Возникновение при взаимодействии ионного пучка с веществом вторичных ионов и электронов позволяет вести микроскопическое наблюдение. Причём по сравнению с электронной микроскопией область рассеяния пучка внутри твёрдого тела оказывается значительно меньше, что повышает разрешение при просмотре. Способность ионного пучка взаимодействовать с веществом в газообразном состоянии

дало возможность проводить ионно-стимулированное химическое травление и осаждение. Автоматизация управления позволила реализовать сложные алгоритмы травления 3D-структур и произвольного рельефа.

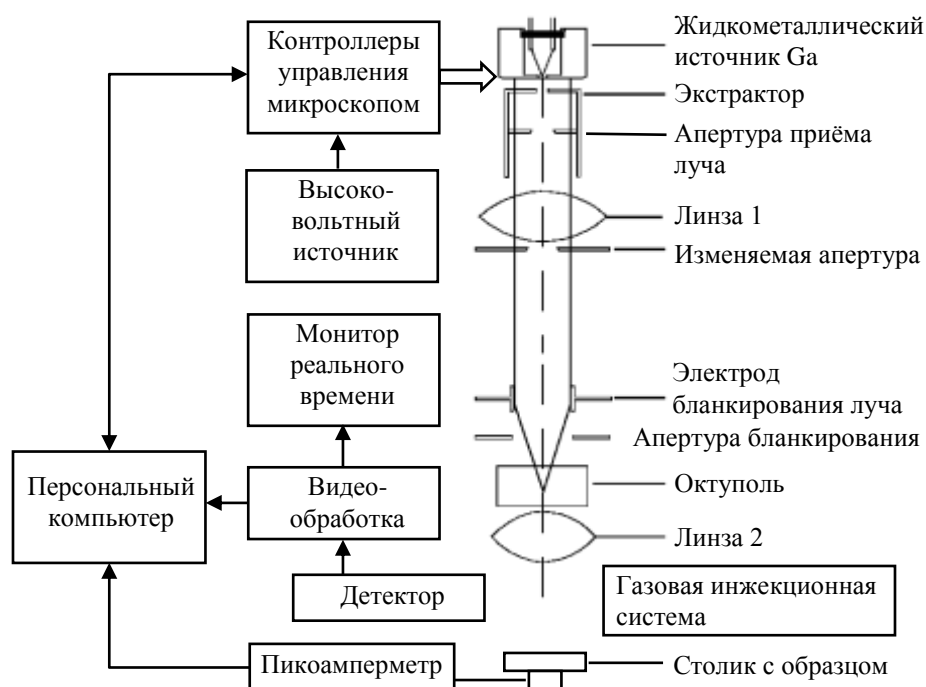


Рис. 6.2. Схема установки острогофокусированного ионного пучка

На рис. 6.2 представлена обобщённая схема установки FIB. Основной установкой является галлиевый жидкометаллический источник ионов. Разрешающая способность технологических операций травления и осаждения находится на уровне 25–100 нм. Переход от просмотрового (микроскопического) режима к технологическому осуществляется варьированием величины ионного тока в диапазоне от 1 до 20 000 пА. Базовый автоматически управляемый механический стол, на котором закрепляется образец, обеспечивает точность позиционирования 0,1 мкм.

Создание поперечных сечений (кросс-секций) исследуемых образцов является одной из основных технологических операций. Последовательность действий показана на примере препарирования интегральной микросхемы (ИМС) (рис. 6.3). Изображение формируется во вторичных электронах при сканировании ионным пучком. При формировании изображения потенциальный контраст создаёт светлое свечение металлических шин и проводящих участков (рис. 6.3, б). Диэлектрические области выглядят тёмными, так как ушедшие вторичные электроны оставляют сильный положительный заряд. Кристаллоориентационный контраст, основанный на эффекте каналирования, позволяет различать кристаллиты с различной ориентацией (на рис. 6.3, в видны в слоях металлизации).

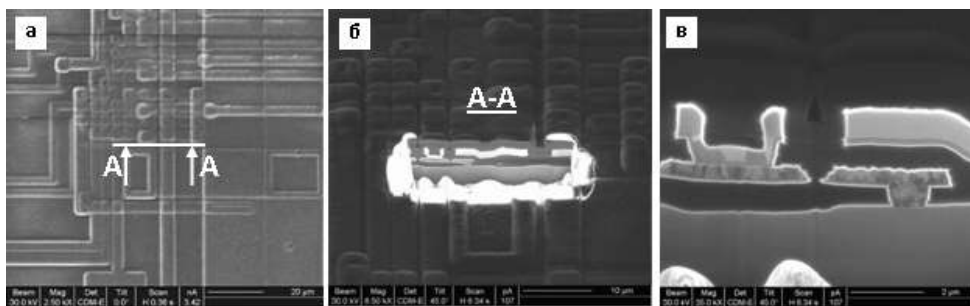


Рис. 6.3. Последовательность препарирования ИМС: *а* – выбор места для реза, *б* – травление поперечного сечения, *в* – просмотр деталей [11]

Технология острогофокусированного ионного пучка предоставляет широкие возможности по созданию разнообразных элементов микросистемной техники. Двумерное (2D) и трёхмерное (3D) ионно-лучевое микрофрезерование является гибким оперативным процессом. Так называемый «шаблон» травления создаётся встроенными программными средствами и задаётся в векторной или растровой форме. Микростерёнка (рис. 6.4) вытравлена на глубину в подвешенной балке толщиной 5 мкм из карбида кремния – алмазоподобного материала, чрезвычайно устойчивого к внешним воздействиям. Время, затраченное на изготовление, не превышает 30 мин.

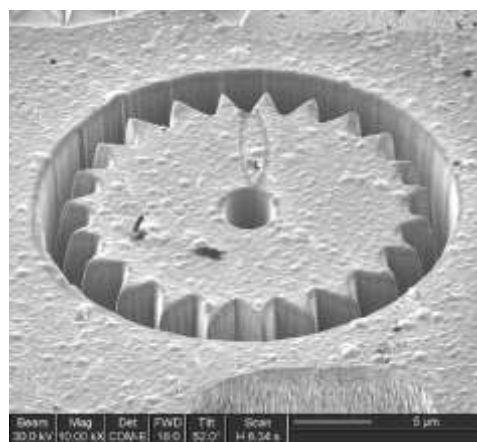


Рис. 6.4. Карбидокремниевая микростерёнка диаметром 20 мкм [12]

Также изготавливались капилляры, подвешенные балки, струны, эмиссионные острия [10, 11].

Была поставлена задача определить максимальную точность, получаемую при обработке фокусированным ионным пучком. В первую очередь точность зависит от диаметра ионного пучка, который определяется задаваемым током, т.е. выбираемой апертурой. На рис. 6.5 показана зависимость диаметра пучка d от тока и получаемая при этом точность обработки L для структур – минимально узких канавок и L' для

прямоугольных ямок. Экспериментально установлено, что точность обработки 50–70 нм достигается при минимальных рабочих токах 10–30 пА, но это может привести к большим временным затратам. Поэтому целесообразно разбивать процесс на две стадии: грубой и быстрой обработки, а затем прецизионной. Кроме того, точность травления очень сильно зависит от настроек фокусировки, стигматора и соосности апертур.

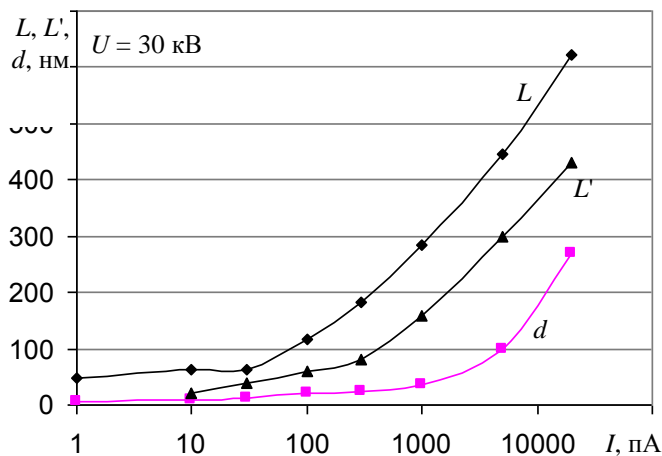


Рис. 6.5. Зависимость разрешения L и диаметра ионного пучка d от тока пучка

Примером достижения высокой точности обработки может служить заострение зонда атомно-силового микроскопа (рис. 6.6). Объект обработки представляет собой отдельно стоящую кремниевую структуру в виде иглы. Из серии образцов минимальный получаемый диаметр составлял 70 нм.

Изготавливались также Si- и SiC-структуры для автоэлектронной эмиссии (рис. 6.7, 6.8). Измеренный ток одиночного острья, сформированного в SiC подложке, находился на уровне 400 мкА при приложенном напряжении 30 В, расстоянии до анода 0,5 мкм и радиусе закругления острья 35 нм.

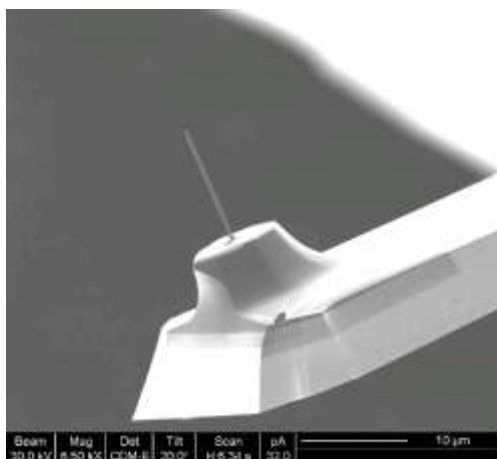


Рис. 6.6. Заострение зонда АСМ [10]

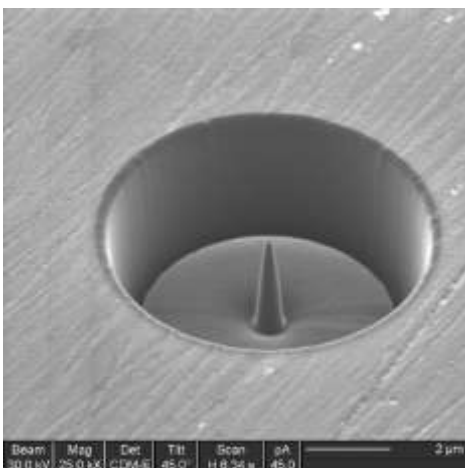


Рис. 6.7. Автоэмиссионное остриё, сформированное на Si [11]

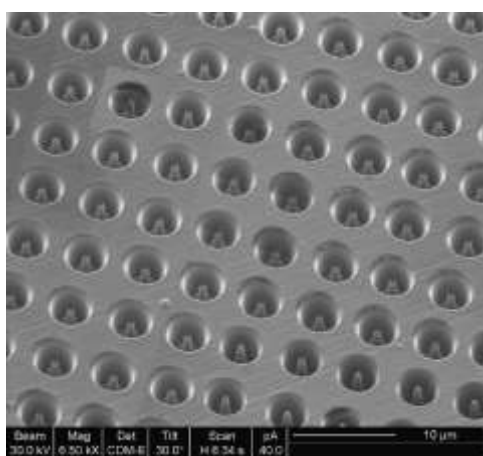


Рис. 6.8. Матрица 10×10 автоэмиссионных острий [11]

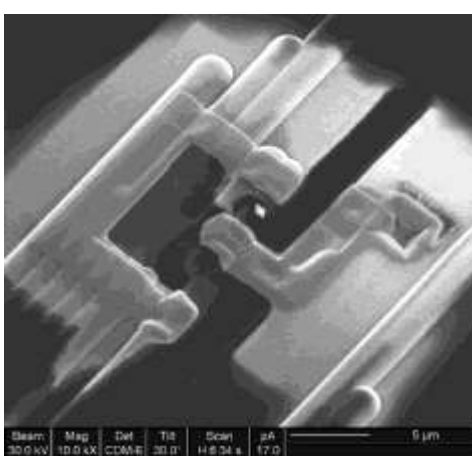


Рис. 6.9. Измерение разводки ИМС [11]

Одним из важных применений FIB является реконструкция ИМС [8, 12]. При разработке и производстве ИМС иногда возникают ошибки, которые могут быть устранены путём перекоммутации электрической схемы (рис. 6.9). В этом случае восстанавливается работоспособность исправленных блоков ИМС или меняется их режим работы, позволяя провести дальнейшее тестирование. Выведение тестовой контактной площадки и измерение внутреннего сигнала также позволяют определить неисправность. В итоге удаётся уменьшить количество циклов отладки и пробных изготовлений ИМС.

Добавление различных химических реагентов в область воздействия ионного пучка позволяет получить избирательное химическое травление или осаждение [13]. Вещество в газообразном виде подаётся через тонкую трубку непосредственно к месту реакции, что позволяет сохранять в камере с образцом вакуум на уровне 10^{-2} – 10^{-3} Па, достаточный для растровой ионной мик-

роскопии (ионная колонна остаётся всегда при 10^{-6} Па). Реализуется селективное травление диэлектриков с участием реагента XeF_2 . При этом избирательность травления SiO_2 по сравнению с Al составляет 2–4 раза. Характерным примером процесса является снятие пассивации с ИМС (рис. 6.10). Противоположным процессом является селективное травление металлов с участием I_2 , где селективность достигает 20/1 для Al/ SiO_2 .

Максимальная избирательность достигается при определённой оптимальной плотности тока, когда все молекулы реагента активируются ионным пучком, но составляющая чистого ионного травления ещё мала. Например, для указанных процессов плотность тока выбирается 3–10 пА/ мкм^2 при типичной области обработки 10×10 мкм.

Локальное осаждение Pt позволяет создавать металлические шины (рис. 6.11) или участки с проводящим покрытием. Осаждение осуществляется разложением металл-органического соединения. Типичное сопротивление составляет 10–20 Ом/□ при толщине 1 мкм, что вполне достаточно для создания коммутации микроприборов.

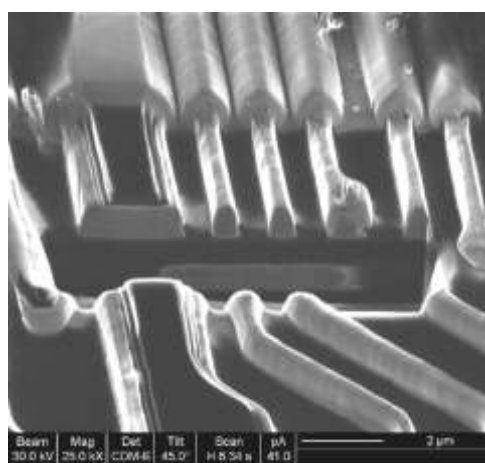


Рис. 6.10. Селективное удаление диэлектрика между металлическими проводниками [13]

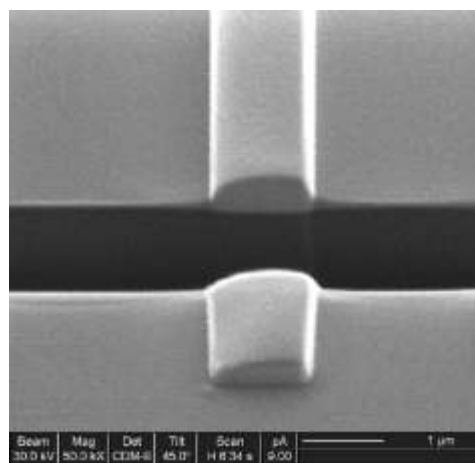


Рис. 6.11. Локальное осаждение Pt и её поперечный срез [13]

Состав получаемого слоя Pt включает до 60 ат.% углерода и до 10 ат.% галлия. Режим осаждения диэлектрика SiO_x позволяет формировать локальные электрически изолирующие слои, объёмные структуры, пассивировать поверхность.

Воздействие фокусированного ионного пучка на поверхность полупроводникового материала заключается в аморфизации приповерхностного слоя толщиной до 50 нм и внедрении ионов галлия до уровня 1%. Шероховатость не превышает 10 нм при определённых режимах (травление по касательной).

Использование технологии фокусированного ионного пучка даёт значительные преимущества при создании экспериментальных образцов приборов,

отработке конструкции и проверке работоспособности изделий, а также при единичном или мелкосерийном производстве.

Процессы обработки, проводимые ионно-лучевыми методами, позволяют достичь высокой локальности и селективности, при гибкости процесса управления в пространстве и во времени. Кроме того, имеется возможность подвергать обработке любые материалы (карбид кремния, алмаз) и их композиции с другими материалами, что позволяет получать структуры с ранее недостижимыми эксплуатационными параметрами в твёрдости, теплопроводности, химической стойкости и других свойств.

6.2. Анализ технологии и топологии ИМС с помощью остросфокусированного ионного пучка

С помощью установки Strata FIB 205 можно получить изображения поперечного сечения ИМС и выявить её внутреннее строение. Препарирование поверхности проводится пучком ионов галлия, ускоренных напряжением 30 кВ. Изображение во вторичных электронах имеет минимальное разрешение до 7 нм, что позволяет детально анализировать ИМС практически любой топологической нормы. Ток ионного пучка, т.е. мощность его воздействия на образец, может варьироваться в диапазоне 1–20000 пА, что позволяет использовать его как при растровом сканировании изображения, так и при травлении.

Получение изображений поперечного сечения различных образцов, в том числе ИМС, является одной из основных задач, для выполнения которых оптимизирована установка. Срез выполняется перпендикулярно к поверхности на глубину, соответствующую толщине разводки слоёв металлизации, т.е. от 1 до 10 мкм, и представляет собой вытравленное прямоугольное углубление, одна из стенок которого аккуратно срезана и отполирована. Остальные грани имеют хаотичный вид, как результат процесса травления. Затем образец наклоняется на угол 30–50° для наблюдения среза растровым сканированием ионным пучком (рис. 6.12, 6.13). Получение изображения производится во вторичных электронах.

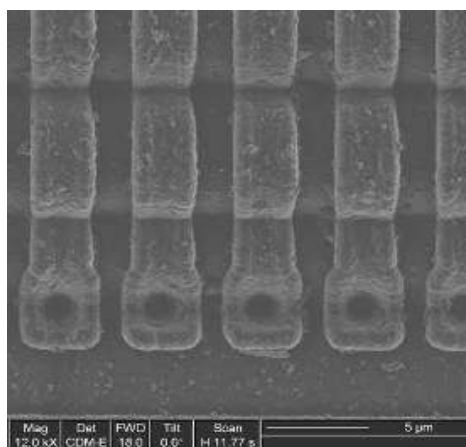


Рис. 6.12. Топология поверхности [15]

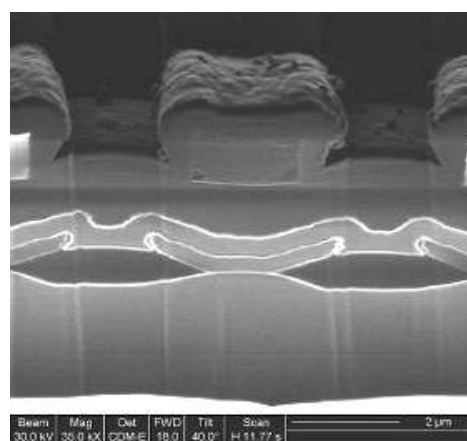


Рис. 6.13. Поперечное сечение [15]

Время выполнения среза составляет около 10 минут и зависит от его размеров. По сравнению с другими способами подготовки образцов для анализа внутренней структуры, такими как скалывание, резка или шлифование, имеет преимущества в точности позиционирования места сечения абсолютная независимость от механических и прочностных свойств образца.

Яркость областей изображения зависит от количества вторичных электронов, выбитых ионным пучком, т.е. от коэффициента вторичной эмиссии, а также от величины работы выхода электрона из материала. Кроме того, более светлыми оказываются области металлов и материалов с высокой проводимостью, а темными – диэлектрические области, что происходит из-за положительной зарядки электрически изолированной поверхности, вызванной невозможностью восполнить заряд выбитых вторичных электронов. Таким образом, изображение формируется как суперпозиция вещественного и потенциального контраста.

На получаемых изображениях поперечного сечения ИМС достаточно чётко можно наблюдать слои металлизации и изоляции, границы между материалами, полученными на разных технологических этапах, что даёт основную информацию о применяемой для изготовления ИМС технологии, последовательности проводимых операций и параметры получаемых структур. Наблюдение локальных неоднородностей и посторонних включений или их отсутствие позволяет судить о качестве технологии изготовления ИМС, выявлять причины потенциальных или уже имеющих сбоев.

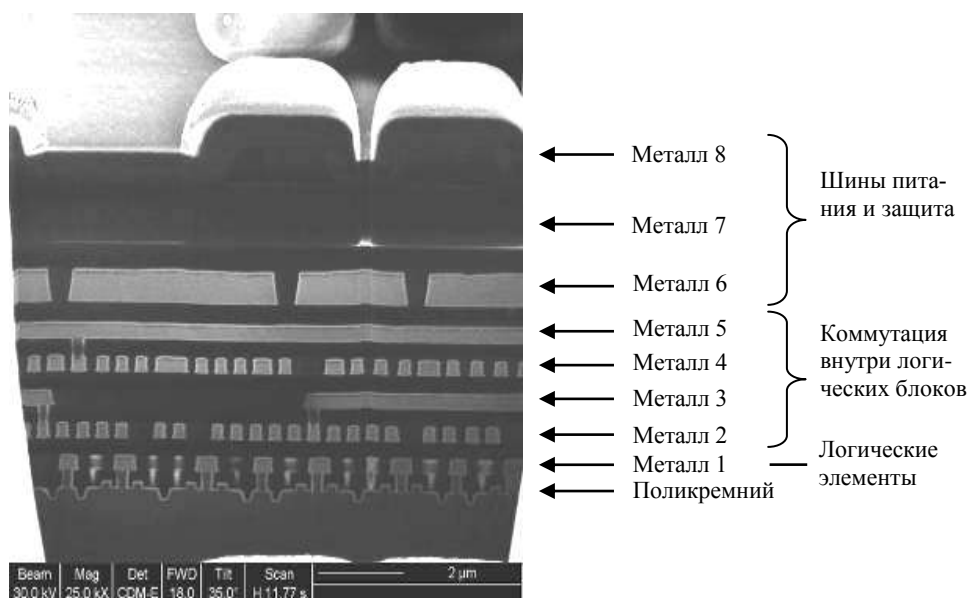


Рис. 6.14. Поперечное сечение микросхемы ПЛИС [15]

Комплекс Strata FIB 205 позволяет достаточно точно (до 1%) определять линейные размеры отдельных элементов микросхемы, в том числе благодаря встроенным программным средствам измерения. Для исследуемых ИМС были определены размеры элементов, включая такой параметр, как минимальная топологическая норма, обычно соответствующая длине канала МДП-транзистора. Минимальная исследованная топологическая норма составила 0,13 мкм для ИМС программируемой логики (ПЛИС). Также определено количество слоёв металлизации, их толщины и проведена классификация по уровням иерархии шин внутри ИМС (рис. 6.14).

При исследовании ряда микросхем было установлено использование при их изготовлении следующих технологических особенностей. Проводилась качественная планаризация после нанесения каждого слоя металла либо диэлектрика, что является необходимым для субмикронных топологических норм и помогает устранить ступеньки в рельефе, влияющие на качество последующих слоёв.

Присутствует слой барьерного металла, располагающийся под и над слоями металлизации (рис. 6.15). Для его напыления обычно используется тантал или молибден. Он служит для увеличения разрешающей способности процесса фотолитографии, защищая слой основного металла при плазмохимическом травлении. Также барьерный слой препятствует диффузии алюминия и, что особенно актуально, меди в соседние области в процессе эксплуатации микросхемы. В итоге достигается достаточно большое аспектное отношение элементов топологии (отношение глубины к ширине) до четырех.

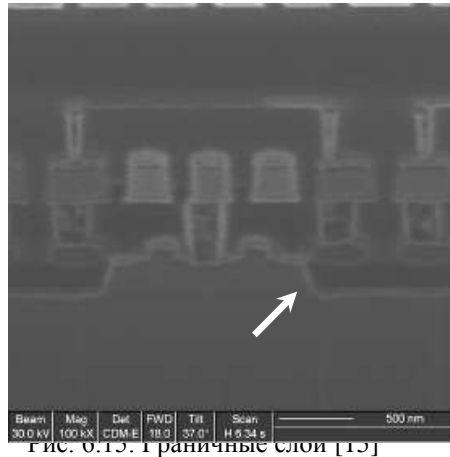


Рис. 6.15. Граничные слои [15]

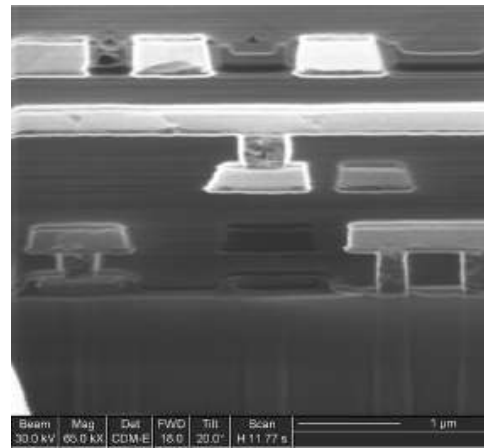


Рис. 6.16. Локальное окисление подложки [15]

На рис. 6.16 можно наблюдать структуры технологии локального окисления LOCOS, которая формирует характерные приподнятые участки кремниевой подложки, окружённые оксидом. Данный процесс применяется для изготовления диффузионных карманов, выделяющих отдельные элементы или их группы, и пригоден для субмикронных ИМС.

Для полевого транзистора одной из исследованных ИМС была определена толщина затворного диэлектрика (рис. 6.17). Она составила 20 нм, что технологически согласуется с размерами минимальной топологической нормы данной ИМС 0,3 мкм.

На периферийных участках микросхемы, как видно из рис. 6.18, располагаются мощные цепи питания и выходные транзисторные, имеющие большую протяжённость – ширину канала. Некоторые из них имеют продольные разрывы шин, которые служат для разделения протекания тока по силовым и сигнальным шинам, что значительно увеличивает помехоустойчивость.

С помощью поперечных сечений, выполняемых остросфокусированным ионным пучком, можно выявить дефекты, возникающие при производстве или эксплуатации микросхемы [8, 9]. К примеру, в процессе исследований были выявлены такие недостатки в одной из микросхем, как нарушения в расположении слоёв металлизации (рис. 6.19).

Критически близкое расположение дорожек (рис. 6.20) может вызвать смыкание участков металлизации либо значительно увеличить паразитные ёмкости и утечки. Данные замечания хотя и не ухудшают работу при нормальных условиях, но являются нежелательными.

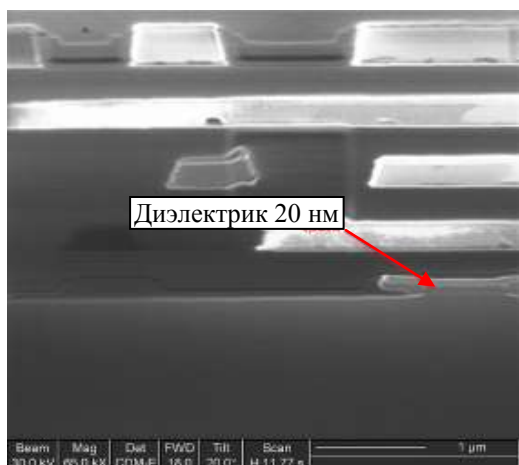


Рис. 6.17. Затворный диэлектрик [15]

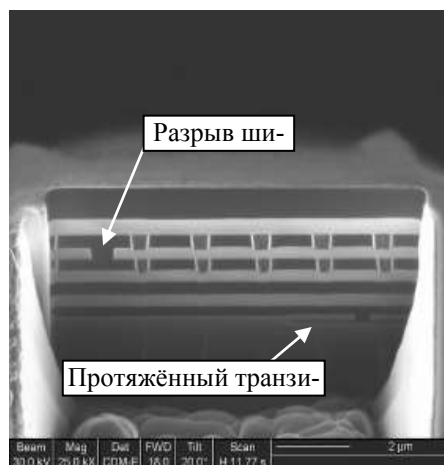


Рис. 6.18. Мощные выходные цепи [15]

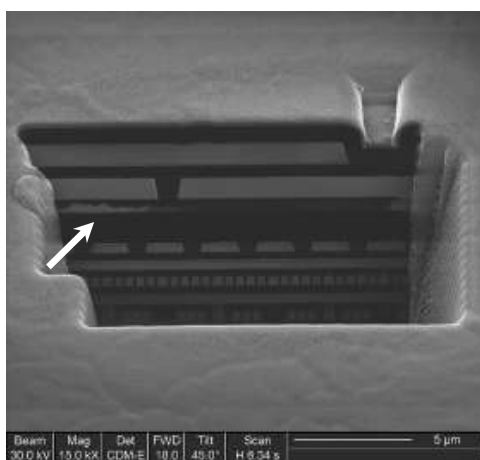


Рис. 6.19. Нарушение слоев, близкое металлизации [15]

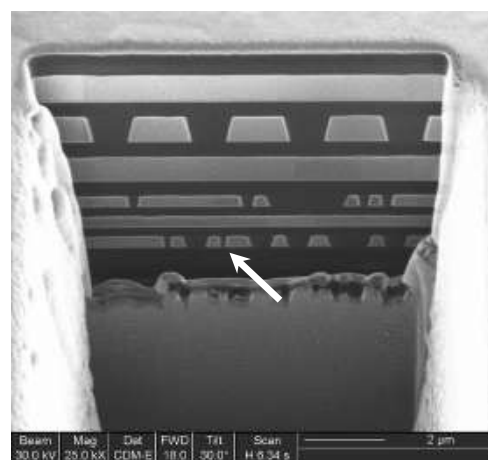


Рис. 6.20. Критическое расположение дорожек [15]

Другими способами исследования ИМС невозможно зафиксировать подобные недостатки, особенно если они не вносят искажений в работу ИМС. Однако возможности поиска дефектов по всему кристаллу ограничены малыми размерами выполняемых сечений, которые составляют ничтожно малую часть от всей ИМС. Поэтому целесообразно предварительно определять местонахождение дефекта с помощью оптического микроскопа или схемотехнически, если это возможно.

Возможности установки позволяют проводить восстановление топологии ИМС – полное или локальное. Для этого выполняется ряд поперечных срезов с шагом, соответствующим минимальной топологической норме (рис. 6.21).

Полученные результаты переводятся в программу моделирования топологии L-Edit (рис. 6.22). Затем можно вычислять физические параметры либо проводить моделирование работы схемы. Однако восстановление даже отдельных блоков ультрабольших интегральных схем требует довольно больших временных затрат и является довольно сложной задачей.

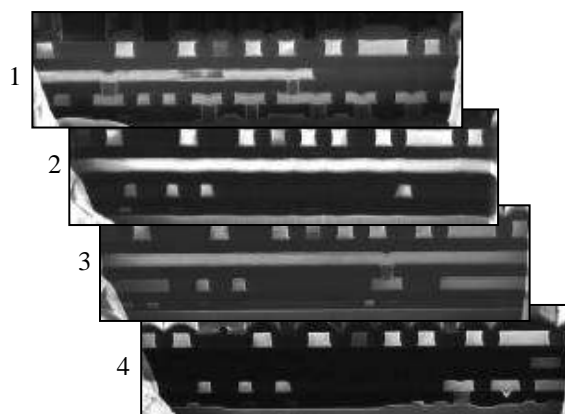


Рис. 6.21. Последовательность срезов поперечных сечений [15]

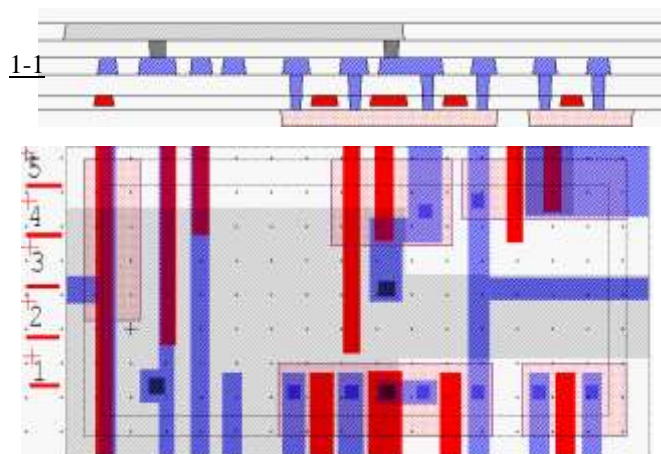


Рис. 6.22. Восстановленная топология фрагмента СБИС

В настоящее время в используемую установку Strata FIB 205 добавлена возможность работы с системой прецизионных микрозондов «Mailbox» Prober Module, полностью интегрированных с рабочей камерой (рис. 6.23, 6.24).

Система имеет точность позиционирования каждого из четырёх зондов 4 нм при диаметре зонда до 100 нм, что позволяет осуществлять их контактирование к токоведущим элементам практически любой минимальной топологической нормы. Это даёт широкие возможности исследования электрических параметров микросхемы. Некоторым недостатком данной системы является высокая ёмкость зондов и их электрических соединений, доходящая до 10 пФ и более, что затрудняет снятие характеристик микросхемы на высоких частотах. Кроме того, зонды будут вносить значительные искажения в

работу интегральных элементов, которые имеют низкую нагрузочную способность, – измеряемые переходные процессы будут сильно замедленными.



Рис. 6.23. Система микрозондов интегрированная в камеру [15]

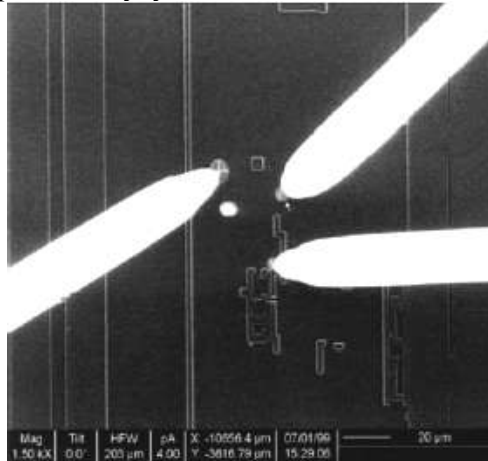


Рис. 6.24. Контактное зондирование микрозондов к элементам ИМС [15]

Газовые инжекционные системы (ГИС) опционально входят в состав установки Strata FIB 205 и представляют собой резервуар с веществом, поддерживаемым при определённой температуре давления паров. К месту взаимодействия ионного пучка с поверхностью подводится химически активный газ, и происходит локальная ионно-стимулированная химическая реакция.

С помощью источника XeF_2 можно осуществлять селективное травление диэлектрика (рис. 6.25), удаляя диэлектрик и практически не трогая металл. Таким образом, получается доступ к токоведущим шинам без их разрушения. Ускоренное или селективное травление ряда материалов проводится с помощью источника паров йода. Осаждать слой металла на заданных участках поверхности позволяет источник металл-органического соединения платины (рис. 6.26). Покрытие диэлектрическим слоем производится с помощью ГИС на основе ТЭОС.

Комбинация данных процессов осаждения или травления металла или диэлектрика даёт полноценный базис для модификации интегральных схем, в том числе их ремонта и отладки. В качестве примера, путём осаждения Pt создавалась перемычка между двумя токоведущими шинами ИМС (рис. 6.27, 6.28). Был выбран участок между двумя выходными портами цифровой ИМС таким образом, чтобы можно было измерить сопротивление полученной перемычки.

Предварительно перед напылением вскрывались окна в защитном изоляторе для доступа к верхнему слою металлизации. Время осаждения проводника составляло 5 мин при толщине 0,5 мкм, а результирующее сопротивление – 375 Ом. Хотя получена относительно низкая проводимость, она всё же является достаточной для большинства слаботочных цифровых и аналоговых сигналов. Для более качественного и равномерного осаждения платины желательно иметь ровную поверхность и обеспечить сток заряда, приносимого ионным пучком (рис. 6.29). Побочно происходит незначительное осаждение

платины на соседние участки, которое может оказать влияние на чувствительные цепи (рис. 6.30).

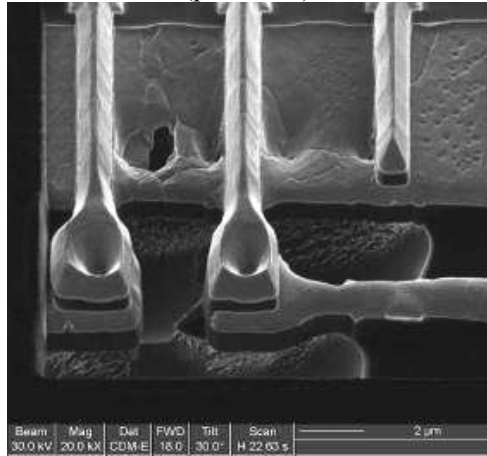


Рис. 6.25. Селективное травление диэлектрика [15]

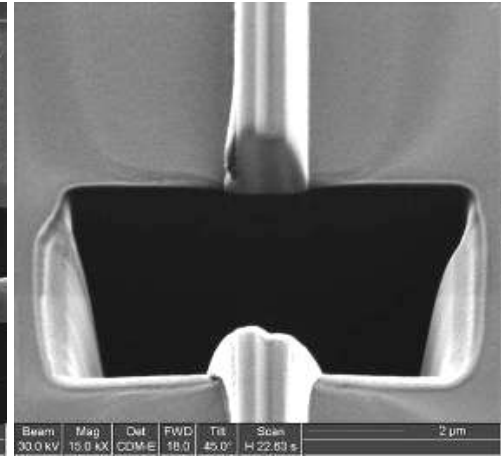


Рис. 6.26. Осаждение и перерезание платинового проводника [15]

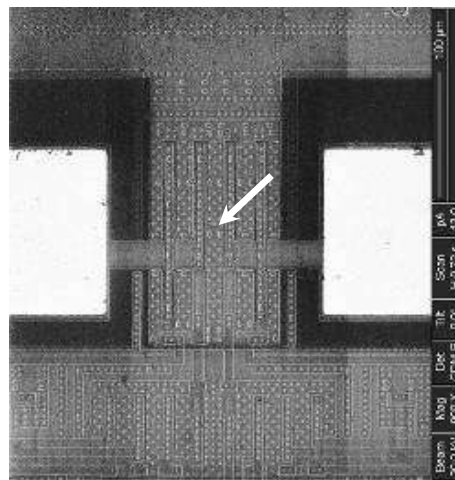


Рис. 6.27. Выбор участка для осаждения [15]

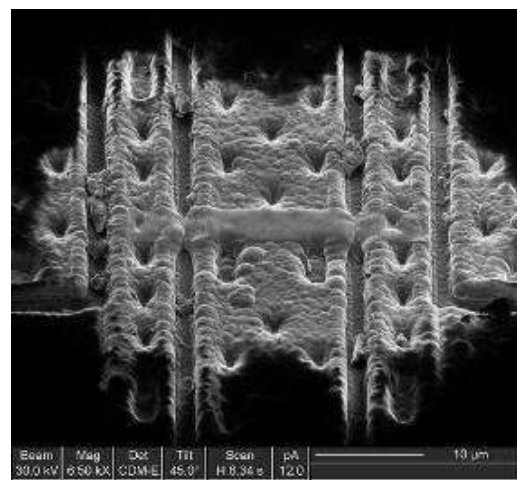


Рис. 6.28. Осажденная дорожка [15]

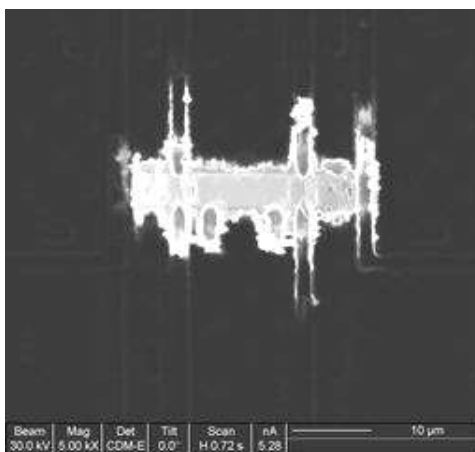
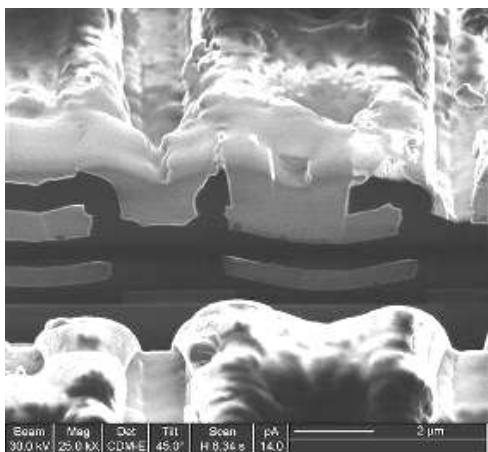


Рис. 6.29. Профиль осаждения Pt [15]

Рис. 6.30. Боковое переосаждение Pt [15]

Разработка и производство современных микропроцессоров включает в себя циклы отладки ошибок проектирования. Каждая последующая итерация предполагает повторение дорогостоящего процесса изготовления нового кристалла ИМС. Некоторые исправления удаётся произвести острогофокусированным ионным пучком, что требует значительно меньших временных и финансовых затрат. На рис. 6.31, 6.32 показан процесс снятия защитной изоляции и получения доступа ко второму и третьему, считая от поверхности, слоям металлизации. Далее проводилось осаждение платины с целью соединения управляющей цепи с логическим нулём. В результате удалось активизировать неработавший функциональный блок микропроцессора и перейти к дальнейшим этапам отладки.

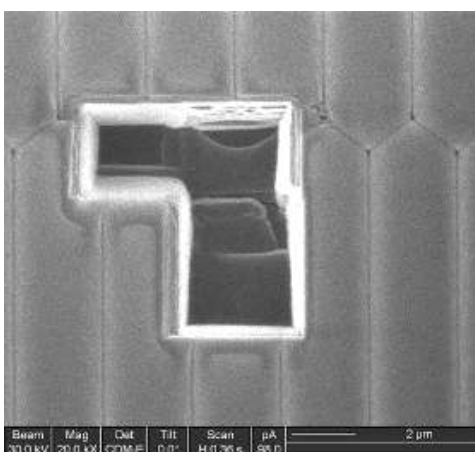
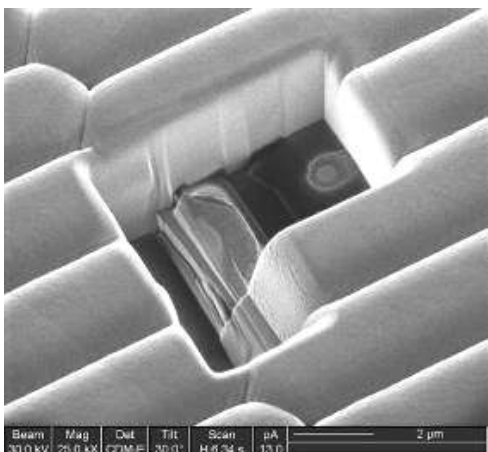


Рис. 6.31. Снятие изоляции для доступа к шинам [15]

Рис. 6.32. Создание контакта путем осаждения платины [15]

Таким образом, рассмотренная современная технология острогофокусированного ионного пучка является уникальной благодаря своим возможностям проведения не только локального препарирования и исследования интегральных микросхем, но и их модификации и ремонта. Широкий набор аналитических и технологических операций, осуществляемых установкой Strata

FIB 205, определяется интеграцией в единой вакуумной камере гибких и прогрессивных методов работы на микро- и наноуровне.

6.3. Воздействие сфокусированным пучком заряженных частиц. FIB-литография

В целом схема литографической установки с применением фокусирования потоков ионов схожа с устройством просвечивающего электронного микроскопа. Заряженные частицы проходят систему фокусирующих линз и попадают на образец. В целях упрощения установки обычно перемещается не пучок, а подложка под ним. Положение образца и его перемещения задаются с предельно возможной точностью (часто с помощью пьезодвигателей). Во избежание влияния внешнего воздействия систему оснащают защитой от вибраций. Для независимого контроля поверхности систему часто оснащают сканирующим микроскопом.

На рис. 6.33 показаны структуры, полученные литографией с применением сфокусированного электронного (разложение пленки AlF_3) и ионного (травление кремния ионами Ga^+) пучка.

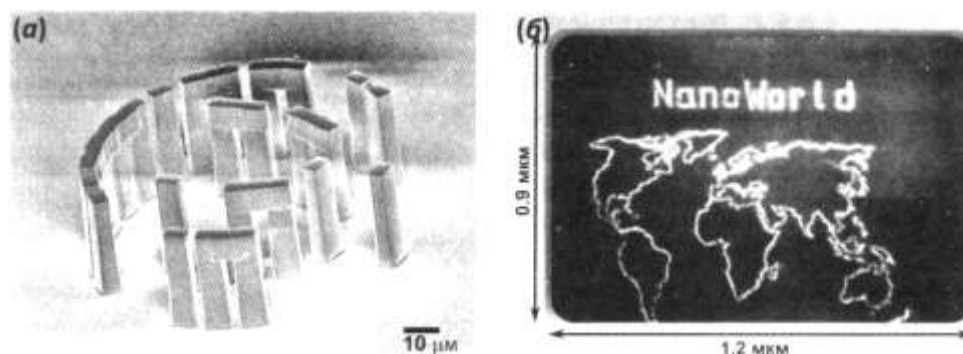


Рис. 6.33. Примеры структур, получаемых с помощью сфокусированного ионного (а) и электронного (б) пучка [2]

Ионно-лучевая литография оказывается более предпочтительным методом по сравнению с ЭЛЛ из-за меньшего размытия границ освещенной области и возможности непосредственного использования ионного пучка для направленного переноса вещества от источника к подложке. Литографические установки с использованием сфокусированного ионного пучка позволяют работать в нескольких режимах (нанесение вещества, «допирование» подложки, воздействие на резист, вытравливание подложки быстрыми ионами), которые переключаются путем изменения ускоряющего напряжения.

Одной из сфер применения литографии с использованием направленного ионного пучка является изготовление и исправление дефектов масок для классических литографических процессов. Так как производство масок сопряжено с технологическими трудностями, а также большими временными и финансовыми затратами, незначительные дефекты маски, полученные в ходе ее использования, выгодно исправлять с помощью FIB-литографии (Focused Ion Beam), нежели менять маску полностью. В отличие от других типов воз-

действия на наноуровне, литография с применением сфокусированного ионного пучка позволяет использовать несколько модифицирующих поверхность методов. Кроме того, установка подобного рода обычно оснащается уникальной системой контроля поверхности, что дает возможность направленно и локально изменять свойства образца. Литография сфокусированным ионным пучком часто применяется для создания прототипов наноустройств, наноактюаторов, подвода контактов к единичным углеродным нанотрубкам и т.д. На сегодняшний момент максимальная разрешающая способность метода составляет около 8 нм (в режиме травления), причем дальнейшее улучшение разрешения сопряжено, в основном, с улучшением сходимости ионного пучка. Современные комплексы управления позволяют создавать и исправлять трехмерные объекты, непосредственно загружая трехмерную модель в программное обеспечение комплекса, которое проводит все необходимые расчеты и выполняет операции травления и нанесения вещества, сводя к минимуму работу оператора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.
2. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
3. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Отв. редактор А.Л. Асеев. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 368 с.
4. Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Sveshnikova L.L., Badmaeva J.A. // Proc. 8th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology». St.-Petersburg, 2000. P. 92.
5. Prinz V.Ya. // Nanoengineered Nanofibrous Materials / NATO-Advance Study Institute. (ASI). 2004.
6. Неволин В.К. Зондовые нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2005. 152 с.
7. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Мир, 2004.
8. Volinsky A.A., Rice L., Qin W., Theodore N.D. FIB failure analysis of memory arrays // Microelectronic Engineering. 2004. №75. P. 3–11.
9. Young R.J. Application of the focused ion beam in materials characterization and failure analysis // Microstructure Science. 1997. №25. P. 491–492.
10. Лучинин В.В., Савенко А.Ю., Тагаченков А.М. Методы микро- и наноразмерной обработки материалов и композиций // Петербургский журнал электроники. 2005. № 2. С. 3–14.
11. Лучинин В.В., Савенко А.Ю. Наноразмерные ионно-лучевые технологии // Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. В.В. Лучинина и Ю.М. Таирова. М.: Физматлит, 2006. С. 284–304.
12. Кузнецова М.А., Лучинин В.В., Савенко А.Ю. Ионно-лучевая технология сверхлокального препарирования интегральных схем // Известия

СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Сер. Физика твёрдого тела и электроника. 2006. № 2. С. 28–35.

13. Young R.J., Cleaver R.A., Ahmed H. Characteristics of gas-assisted focused ion beam etching // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. № 11. P. 234–241.

14. Лучинин В.В., Пятышев Е.Н., Савенко А.Ю. Изготовление, настройка и ремонт чувствительных элементов датчиков острогофокусированным ионным пучком // Датчики и системы – 2005: Матер. конф. Пенза, 2005.

15. Евдокимов Д.А., Кузнецова М.А., Савенко А.Ю. Анализ технологии и топологии ИМС с помощью острогофокусированного ионного пучка // Технология и дизайн микросхем: Сборник статей по материалам научной молодежной школы. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ, 2005. С. 17–25.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОТЕСТИРОВАНИЯ

1. Технологические среды нанoeлектроники, технические требования к ним, а также оборудование для их получения.

Требования к чистым помещениям, конструирование, эксплуатация и персонал чистых помещений.

2. Нанолитография.

Оптическая субмикронная литография: проекционная ФЛ УФ-области, КУФ-диапазона, ЭУФ-диапазона. Фазосдвигающие шаблоны, внеосевая литография. Установки с преломляющей и отражающей оптиками.

3. Литография сканирующими электронными и ионными пучками. Электронно-лучевая литография (ЭЛЛ).

Получение субмикронных размеров. Применение ЭЛЛ для изготовления структур нанoeлектроники и других технологических целей. Ионно-лучевая субмикронная литография. Использование острогофокусированного ионного пучка для травления и осаждения.

4. Наноимпринтиговая литография. Технология нанопечати. Оборудование.

5. Методы исследования веществ в нанокристаллическом состоянии.

Основы сканирующей зондовой микроскопии: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), электросиловая микроскопия (ЭСМ), магнитно-силовая микроскопия (МСМ).

6. Технология наноструктурирования

Самоформирующиеся прецизионные 3D-наноструктуры для приборов нанoeлектроники и наномеханики. Создание и исследование наноразмерных структур зондом АСМ.

Учебное издание

Тамара Ивановна Данилина, Инна Анатольевна Чистоедова

**ОБОРУДОВАНИЕ ОЗДАНИЯ
И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ
ОБЪЕКТОВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ**

Корректор – В.Г. Лихачева
Верстка В.М. Бочкаревой
Дизайн обложки – А.И. Секачёва

Издательство «В-Спектр»
Подписано к печати 25.04.2011.
Формат 60×84¹/₁₆. Печать трафаретная.
Печ. л. 6. Тираж 100 экз. Заказ 76.

Тираж отпечатан в издательстве «В-Спектр»
ИНН/КПП 7017129340/701701001
634055, г. Томск, пр. Академический, 13-24. Тел. 49-09-91.
E-mail: bvm@sibmail.com