

УДК 533.924

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР МЕТОДАМИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ НАНОПЛАЗМОНИКИ

Юрий Николаевич Смирнов⁽¹⁾, Иван Андреевич Филиппов⁽²⁾, Александр Вячеславович Зверев⁽³⁾

Студент 6 курса⁽¹⁾

кафедра «Электронные технологии в машиностроении»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Аспирант 2 года⁽²⁾, аспирант 3 года⁽³⁾

кафедра «Проектирование и технология производства электронной аппаратуры»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: К.М. Моисеев,

кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»

Введение

В последние десятилетия стремительное развитие микроэлектроники было обусловлено уменьшением типоразмера транзистора из кремния, лежащего в основе кремниевой технологии. Однако дальнейшее увеличение быстродействия затруднено в связи с фундаментальными ограничениями постоянной времени RC-цепочки и рассеивания мощности в электронных устройствах.

Фотоника предлагает решение проблемы повышения эффективности за счет передачи информации посредством оптического сигнала. Основой элементной базы таких систем является оптическое волокно и наборы линз для фокусировки света. Размеры данных устройств на порядки превышают размеры элементов современной микроэлектроники, что значительно затрудняет интеграцию компонентов различных принципов в одном устройстве.

Активное развитие современных технологий изготовления высококачественных наноструктур позволяет искать практическое решение задачи совместимости элементов различных размеров с помощью наноплазмоники [1]. Локализованные плазмоны в наночастицах и поверхностные плазмонные волны в цепочках из наночастиц имеют частоту близкую к частоте света, при этом физические размеры составных частиц меньше длины волны света [2]. Данное обстоятельство позволяет локализовать и передавать свет с помощью объектов, которые меньше длины волны. Для перехода на данный принцип работы для устройств нового типа необходимо отработать, соответственно, способы генерации света на наномасштабе.

Эффект направленного когерентного излучения вызывается за счет взаимодействия двухуровневых квантовых систем (например, квантовых точек), окружающих плазмонными наночастицами. Функции плазмонных наночастиц выполняет массив нанотверстий, размер которых меньше длины волны падающих фотонов. Моделирование данных структур приведены в статье [3], практическая реализация описана в [4, 5], где периодические структуры отверстий сформированы в серебре.

Таким образом, целью данной работы являлось создание массива отверстий в тонкопленочном серебряном покрытии толщиной 65 нм и получения формируемом в процессе травления угла профиля $> 70^\circ$. Для получения данных параметров необходимо было выбрать метод формирования рисунка в металле, подобрать материал, который служил бы в качестве маски в процессе травления, а также провести ряд экспериментов по отработке оптимальных режимов формирования маски и непосредственно травления серебра.

Выбор метода формирования топологии в металле

Таким образом, формирование требуемого рисунка в металле является одной из ключевых технологических операций маршрута изготовления устройств. Для реализации процессов прецизионного травления (толщины функциональных слоев составляет сотни нанометров) требуемых в техпроцессе материалов могут быть использованы вакуумные (сухие) методы: плазмохимическое травление или ионно-лучевое травление. Анализ рынка и консультации с производителями оборудования травления показали, что для ключевых процессов травления благородных металлов (распыление в Ag или Ag с Cl₂) ионно-лучевым методом процессное окно более узкое, добиться значительного улучшения при разработке технологического процесса представляется маловероятным [6]. При этом стоимость установок ионно-лучевого травления более, чем в два раза превышает стоимость установок плазмохимического травления. Кроме того, энергия обработки в установках ионно-лучевого травления составляет 500-1500 эВ, что приводит к созданию нарушенного слоя, более мягкие режимы обработки на установках ПХТ (20...200 эВ) значительно меньше влияют на обрабатываемую поверхность [7]. Исходя из вышеперечисленного, было принято решение в качестве основного выбрать метод плазмохимического травления.

Наиболее широко используемым классом систем ПХТ в данный момент являются установки, использующие плазму, создаваемую в скрещенных электрических и магнитных полях постоянной величины [8], однако в связи с увеличением плотности размещения элементов на современных схемах и ужесточению требований к точности размеров формируемых структур, большее широкое распространение получают системы, принцип работы которых основан на резонансных явлениях в ВЧ плазме. Использование источников индуктивно-связанной плазмы (ИСП) позволяет добиваться более высокой плотности плазмы (более 10¹¹ см⁻³), а также отдельно регулировать концентрацию ионизированных частиц и их энергию за счет возможности дополнительной подачи напряжения смещения. Таким образом, разряд ИСП обеспечивает травление широкого спектра материалов с высоким разрешением (менее 0,1 мкм) [9].

Таким образом, источники ВЧ плазмы на разряде ИСП обладают следующими преимуществами по сравнению с источниками плазмы других конструкций:

1. Для индуктивно-связанной плазмы не нужны электроды, поэтому отсутствует проблемы с распылением их материалов, а также позволяет использование химически активных газов в течение более продолжительного времени.
2. Более низкое давление, на которых удается зажечь заряд.
3. Высокая равномерность ионного тока на подложку большого диаметра
4. Высокая плотность плазмы
5. Большая управляемость процесса травления

На основании вышеупомянутого для решения задач по травлению металлов в рамках изготовления плазмонных структур был сделан выбор в пользу установки ПХТ с источником ИСП.

Экспериментальная часть

Вследствие низкой химической активности серебра процесс травления носит, преимущественно, физический характер. Металл удаляется с поверхности образца за счет сообщаемой энергии (>50 эВ) в процессе столкновения ускоренных ионов инертного газа аргона с атомами серебра. Это позволяет добиваться более анизотропного процесса, однако выбиваемые частицы металла не образуют летучих соединений и не удаляются в откачную систему, а с потерей энергии переосаждаются на стенки маски, что с течением времени приводит к изменению ее профиля и нарушению топологии, формируемой в металле. Для препятствия переосаждению частиц серебра возможно добавление хлора в качестве рабочего газа, который подтравливает маску и увеличивает селективность процесса. В рамках серии экспериментов травления серебра параллельно разрабатывались два варианта проведения

процесса – травление в аргоне или смеси аргона и хлора. Травление проводилось через жесткую маску, в качестве которой выбран оксид кремния. Это позволяет уменьшить переосаждение металла, а также повышает селективность процесса. [10].

Тестовая структура для отработки представляла из себя кусок кремниевой пластины с осажденными в одном вакуумном цикле слоями серебра и оксида кремния методом электронно-лучевого испарения толщинами в 65 нм и 240 нм, соответственно. Боковой срез тестовой структуры изображен на рисунке 1.



Рис 1. Боковой срез структуры для отработки процесса травления оксида кремния

Для отработки процесса травления серебра через жесткую маску необходимо предварительно сформировать соответствующий рисунок в оксиде кремния, протравив SiO₂ через резистивную маску PMMA. В качестве элементов тестовых структур для данного процесса были выбраны контакты с различным диаметром и шагом. Параметры структур указаны в таблице 1.

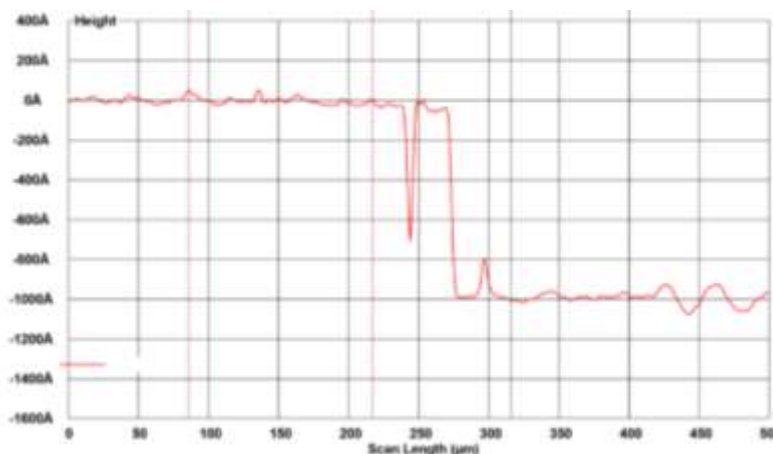
Таблица 1. Размеры структур травления оксида

Тип структуры	Диаметр, нм	Шаг, нм
Группы контактов	150	545
	175	565
	200	585

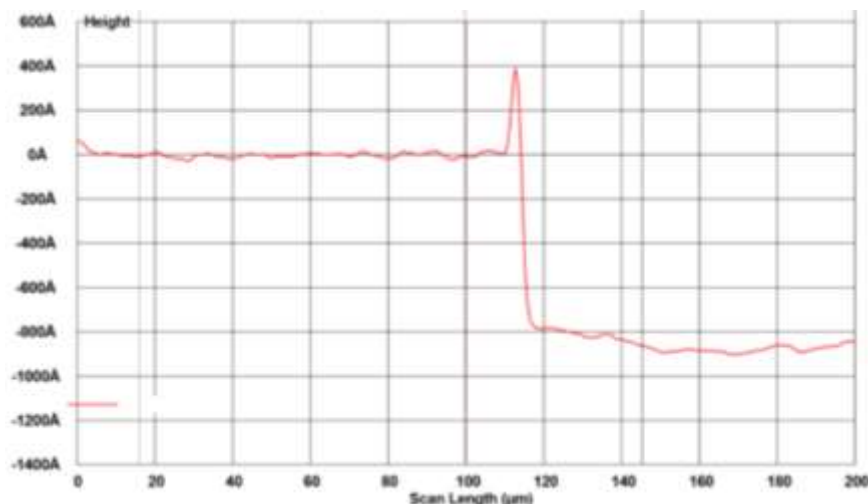
Результаты и обсуждение

Оценка скорости травления

На этапе подбора оптимального времени травления было проведено сравнение скоростей удаления серебра в среде аргона и аргона с хлором без топологии. Ступенька была сформирована с помощью маркера Sharpie. Присутствие хлора в газовой смеси приводит к образованию нелетучих соединений, что и обуславливает меньшую скорость процесса. Результаты по измерению толщины протравленного слоя серебра на профилометре данные приведены на рисунке 2, количественные оценки параметров травления – в таблице 2.



а) в хлоре



б) в смеси хлора и аргона

Рис. 2. Результаты измерения толщины протравленного слоя.

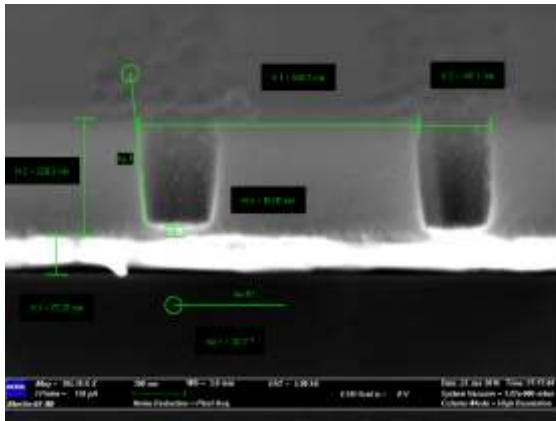
Таблица 2. Сравнение параметров травления в различных газах

	в смеси хлора и аргона	в аргоне
Толщина снятого слоя, нм	97	87
Время травления, сек	30	20
Скорость травления, нм/мин	184	261

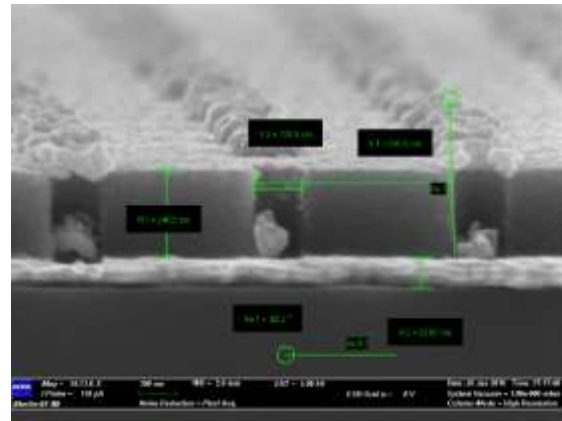
Формирование жесткой маски

Даже незначительный перетрав в материал металла ухудшает структуру серебра, что неизбежно влияет на его плазмонные свойства, а традиционное для такого рода задач решение формирования стоп-слоя также непригодно по причине изменения оптических свойств будущего изделия. Таким образом, дополнительно был проведен ряд экспериментов с различной толщиной остаточного слоя оксида кремния, варьирувавшегося от десятка нанометров до полного его отсутствия с целью выявления влияния данной толщины на последующий процесс травления.

Заметной разницы в процессе травления серебра при наличии остаточного оксида толщиной в 10 нм или без него не наблюдается. Сравнение проводилось на двух образцах, которые имели одинаковую исходную толщину оксида кремния (275 нм), а время травления маски оксида кремния отличалось на 25 секунд (9:10 вместо 8:45 мин), что на основании расчетов по известной скорости травления соответствует 15 нм остаточной жесткой маски. Снимки со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) данных образцов после формирования маски представлены на рисунке 3, после травления серебра приведены на рисунке 4. На основании данных результатов решено производить травление оксида кремния на этапе формирования жесткой маски с гарантированным остаточным слоем толщиной порядка 10 нм, так как это позволяет исключить возможность перетрава и защитить пленку серебра от процесса деградации. Угол профиля оксида кремния при травлении составляет $>88^\circ$.

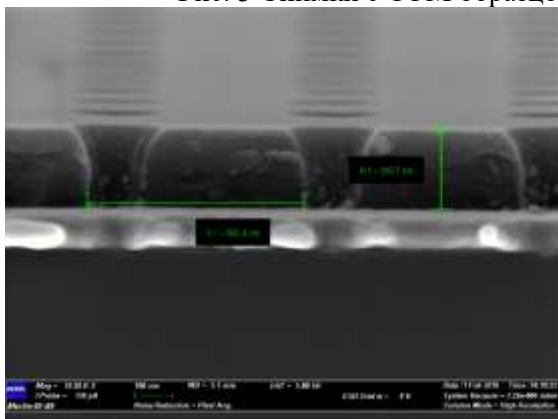


а) Образец с остаточным слоем оксида кремния

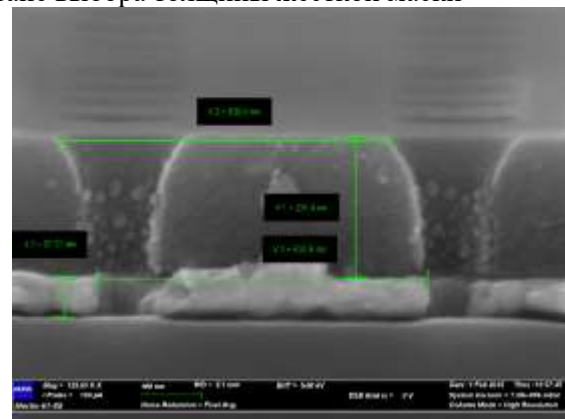


б) Образец с полностью стравленным слоем оксида кремния

Рис. 3 Снимки с СЭМ образцов на этапе выбора толщины жесткой маски



а) Образец с остаточным слоем оксида кремния после травления серебра

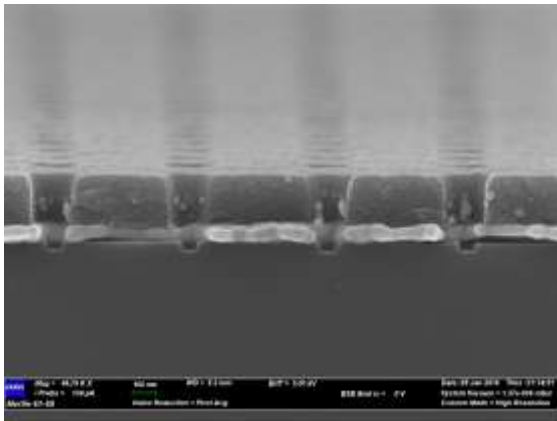


б) Образец с полностью удаленным оксидом кремния после травления серебра

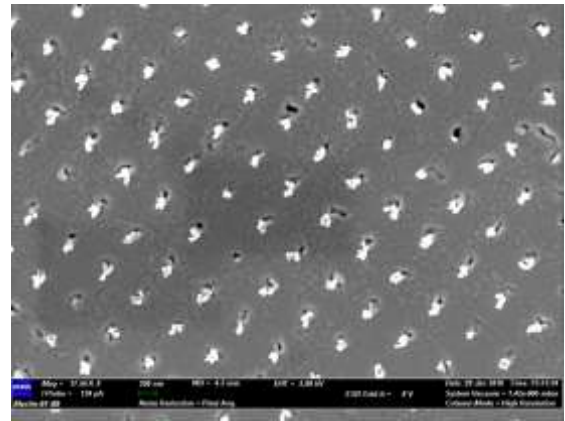
Рис. 4 Снимки с СЭМ образцов после травления серебра

Травление серебра

В рамках экспериментальной работы была проведена серия экспериментов в различных газовых смесях. В связи с достаточно тонкой пленкой серебра на образцах даже процесс длительностью в 30 секунд в среде хлора приводит к перетраву в материал подложки (рисунок 5, а), а дальнейшее уменьшение времени приводит к меньшей управляемости процесса травления и сопоставимого времени собственно травления поджига плазмы, а уменьшение мощности приводит к более обильному образованию нелетучих соединений (рисунок 5, б). Схожие сложности наблюдаются в процессах травления в аргоне. Из рисунка 6 видно переосаждение частиц серебра (рис. 6), однако данные соединения удаляются вместе с маской из оксида кремния [11] и не затрудняют процесс непосредственно удаления материала.



а) Перетрав в материал подложки



б) Вид поверхности образца сверху после очистки

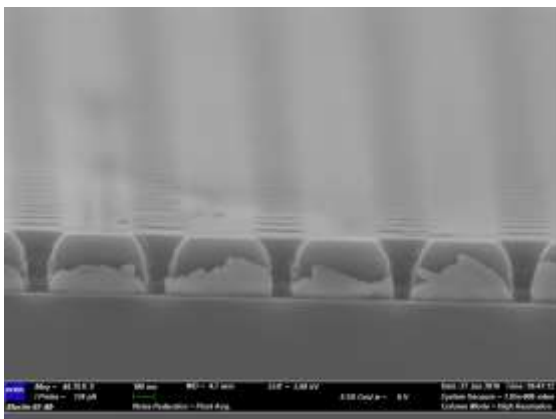
Рис. 5. Снимки с СЭМ образцов после травления в хлорсодержащей смеси

Для более анизотропного травления и наименьшего отклонения ионов рабочего газа от вертикальной траектории требуется минимальное рабочее давление в камере, для достижения данного условия во всех экспериментах затвор между высоковакуумным турбомолекулярным насосом и камерой был полностью открыт, варьируемыми параметрами являлись мощность генераторов ВЧ источника и ИСП и время. Параметры процесса приведены в таблице 3.

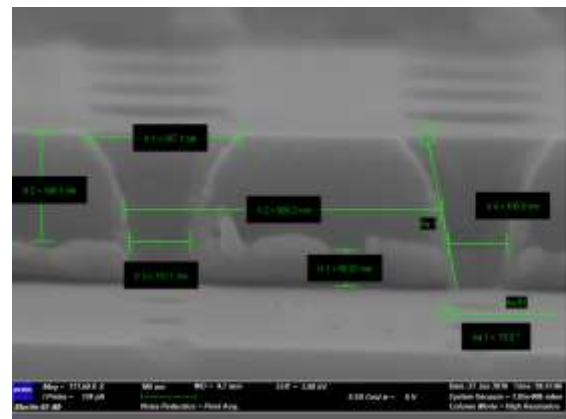
Таблица 3. Параметры оптимизированного процесса

Параметр	Значение
Давление процесса, мТорр	1,2
Мощность генератора источника ИСП, Вт	1000
Мощность ВЧ-генератора, Вт	200
Поток аргона, куб. см./мин	16
Время процесса, с	25

Количественная оценка результата приведена в таблице 4, внешний вид структур представлен на рисунке 6, б.



а) Внешний вид полученных структур (резист РММА удален)



б) Количественная оценка структур (оксид кремния не удален)

Таблица 4. Результаты эксперимента по травлению серебра

Исходная толщина серебра, нм	65
Исходная толщина оксида, нм	245
Остаточная толщина оксида, нм	198
Угол профиля, град	78.9
Скорость травления, нм/мин	285

Выводы и заключение

В данной статье проводилось исследование различных методов травления серебра через жесткую маску оксида кремния. Травление в смеси аргона происходит быстрее, чем в смеси с хлором. (261 нм/мин против 184 нм/мин соответственно). Во время процесса в хлорсодержащей смеси образуются нелетучие соединения хлора с серебром, которые частично удаляются бомбардировкой аргоном в процессе травления. Данные соединения можно удалить в растворе, содержащем гидроксид аммония [11]. В результате экспериментов по травлению в аргоне получены структуры с углом профиля в серебре 78° , однако необходимо провести дополнительную отработку процесса колки металлов для улучшения качества измерений. Будет также проделана экспериментальная работа по жидкостному удалению резиста с продуктами травления, а также удалению маски оксида кремния. В дальнейшем предполагается провести ряд экспериментов на серебре большей толщины и отдельно выполнить серию экспериментов по травлению через резистивную маску для сравнения скоростей травления и получаемого угла профиля структур.

Литература

1. *Bozhevolnyi S I* (Ed.) Plasmonic. Nanoguides and Circuits (Singapore: Pan Stanford Publ., 2009)
2. *Климов В.В.* Наноплазмоника. ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с
3. *Dorofeenko A. V. et al.* Steady state superradiance of a 2D-spaser array //Optics express. – 2013. – Т. 21. – №. 12. – С. 14539-14547.
4. *Meng X. et al.* Highly directional spaser array for the red wavelength region //Laser & Photonics Reviews. – 2014. – Т. 8. – №. 6. – С. 896-903
5. *Zhou W. et al.* Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays //Nature nanotechnology. – 2013. – Т. 8. – №. 7. – С. 506-511.
6. *Welch C.* Nanoscale Etching in Inductively Coupled Plasmas. – 2011.
7. Плазменная технология в производстве СБИС. Под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна// Пер. с англ. под ред. Е. С. Машковой. М., «Мир>», 1987. 470 с.
8. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Устройства со скрещенными полями и перспективы их использования в технологии микроэлектроники. М., ЦНИИ <<Электроника>>. 1991. Вып. 2 (1619). 37 с.
9. *Peny A.J., Boswell R. W.* Fast anisotropic etching of silicon in an inductively coupled plasma reactor. - Appl. Phys. Lett. 55(2), (1989), p. 148-150.
10. *Hrkút P. et al.* Suitability of N₂ plasma for the RIE etching of thin Ag layers
11. *Park S. D. et al.* Effects of additive gases on Ag etching using inductively coupled Cl₂-based plasmas //Journal of the Korean Physical Society. – 2003. – Т. 42. – С. S804-S808.