

21.09.2009

Атомарно-гладкие подложки. Эпитаксия.

Предобработка подложек.

Основные механизмы нуклеации и роста.

Поверхностная диффузия.

Полимерные резисты, процессы их нанесения и травления.

Технологическая совместимость материалов.

Классификация методов осаждения, ориентированная на микро- и наноструктурные особенности фрагментов устройств

Продукты осаждения:

поликристаллические

монокристаллические

эпитаксиальные

автоэпитаксия

гетероэпитаксия
(формируется
переходный слой)

сверхрешетки



«обычные» процессы CVD
(«одноисточниковые»):

скорость осаждения до 100 нм/мин,
но заполнение поверхности ниже
монослойного

Atomic Layer Deposition (ALD)
или **Atomic Layer Epitaxy (ALE)**

реагенты встречаются только
на поверхности подложки
(“многоисточниковое” CVD)

импульсная подача реагентов

Скорость – до ~1 нм/мин

Презентация «30 лет ALD», T.Suntola:

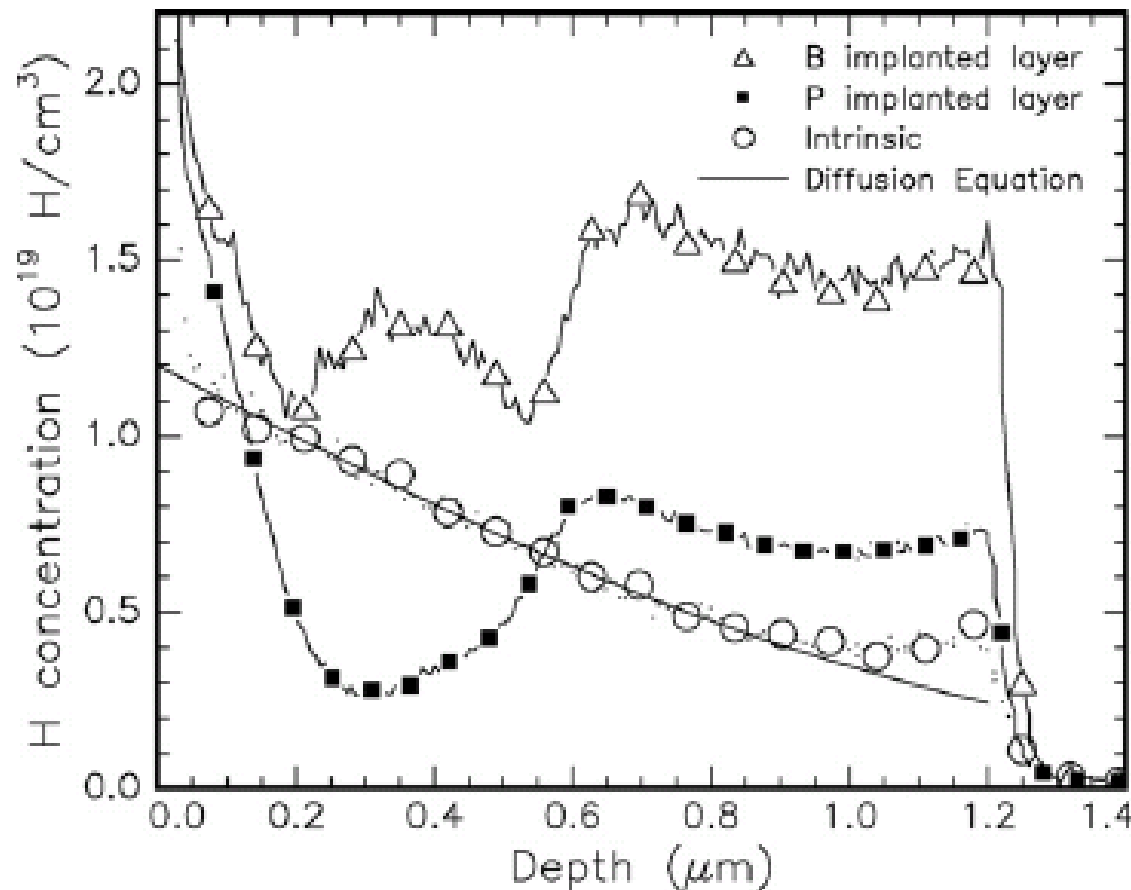
<http://www.sci.fi/~suntola/>

Подложки - кремний

Ионная имплантация: доза ионов (см^{-2}), энергия пучка (МэВ), температура
аморфизация, легирование

Ускорение транспорта H из наружных слоев в присутствии B или P

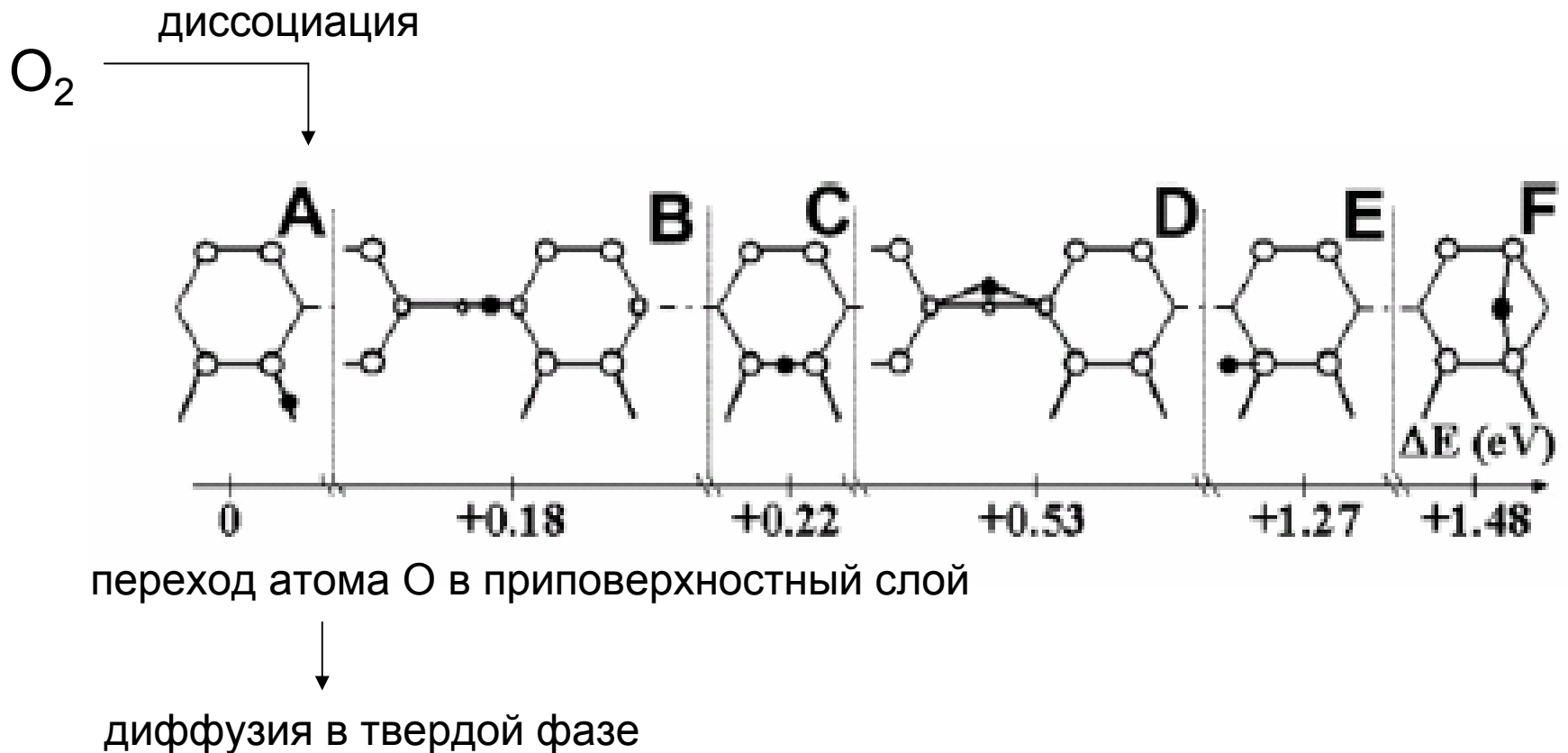
Метод анализа профиля
-SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry =
= вторичная ионная масс-спектрометрия)



Подложки - кремний

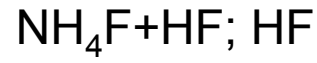
Отжиг:

- Solid Phase Epitaxy (SPE) = твердофазная эпитаксия
- (в атмосфере кислорода) – формирование слоя SiO_2

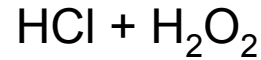


Травление для удаления оксидного слоя

Подложки - **кремний**

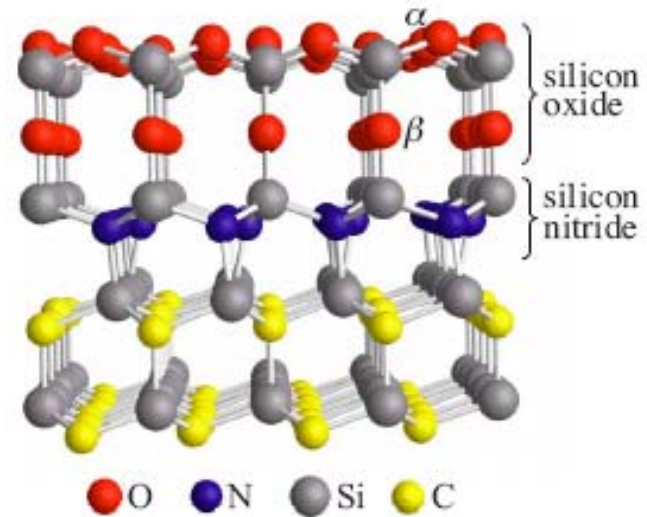


Очистка поверхности

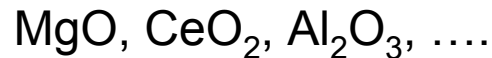


Подложки – **кремний и карбид кремния**

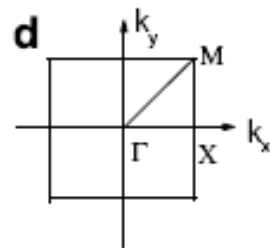
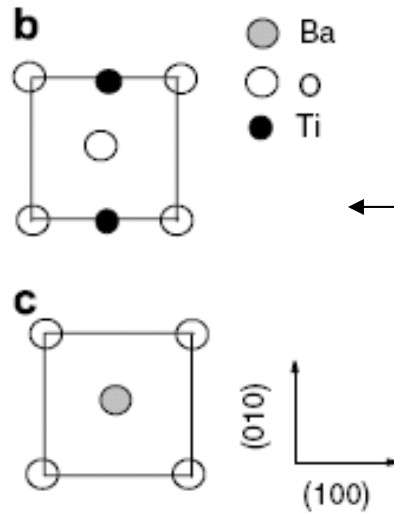
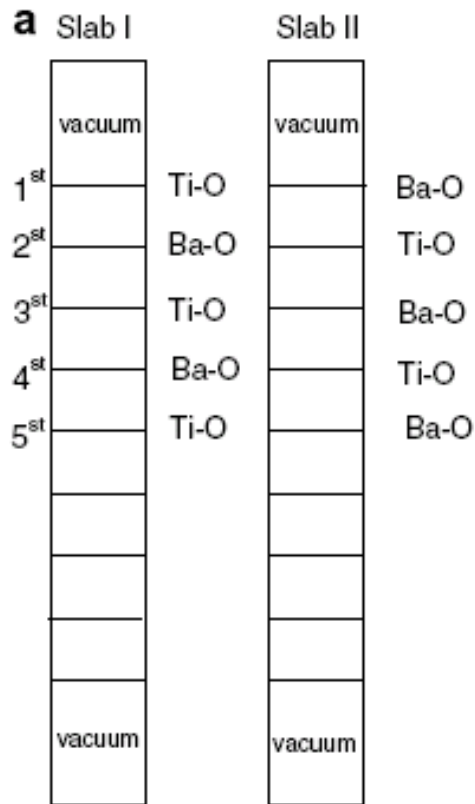
Отжиг в атмосфере N_2 :



Подложки – **границы монокристаллов оксидов**



«Терминированные» грани монокристаллов сложных оксидов

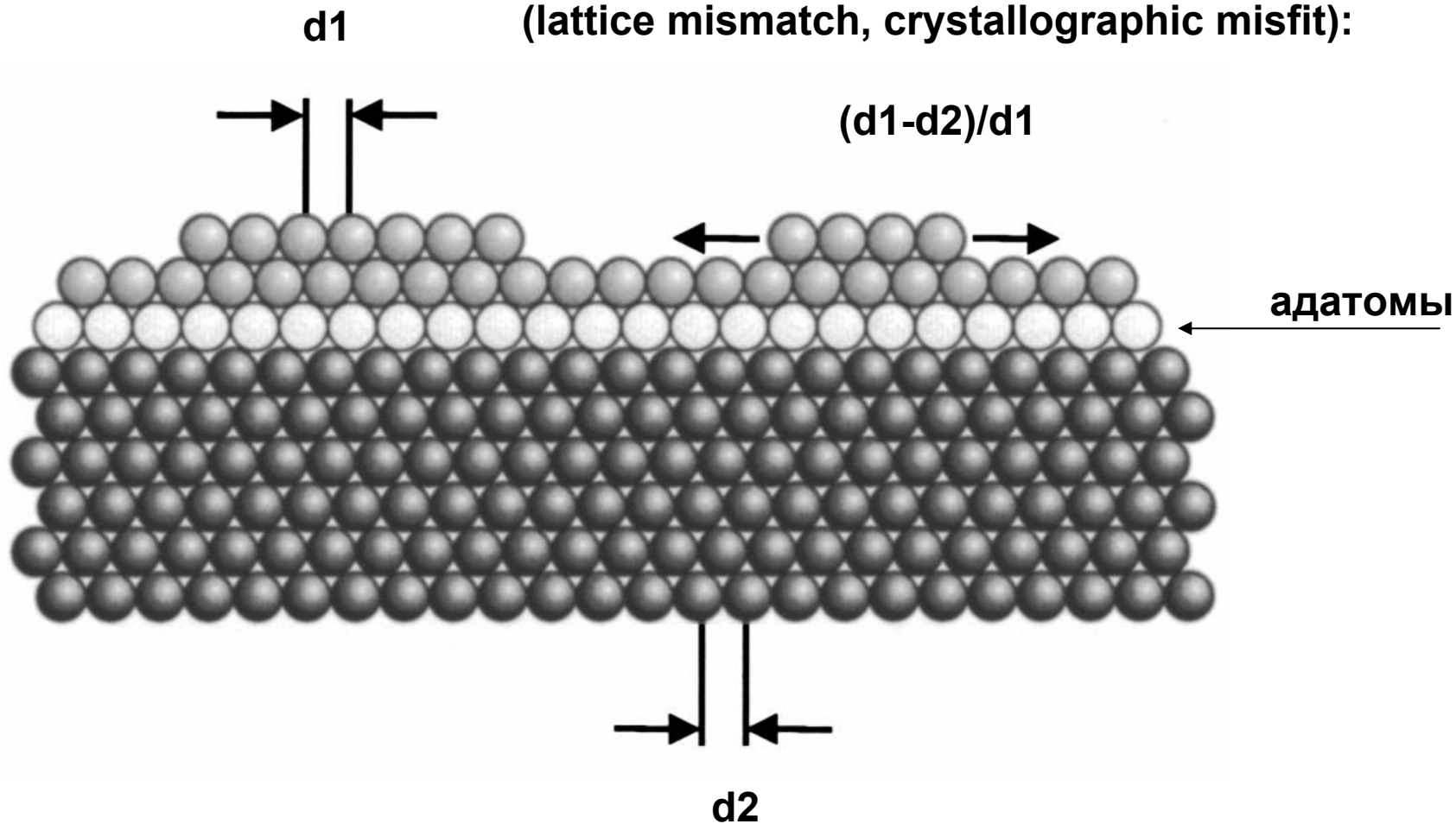


Equilibrium atomic displacements (relative to ideal positions) for the BaO- and TiO₂-terminated surface, when no symmetry breaking distortions are allowed, given as a fraction of the experimental cubic lattice constant a_c

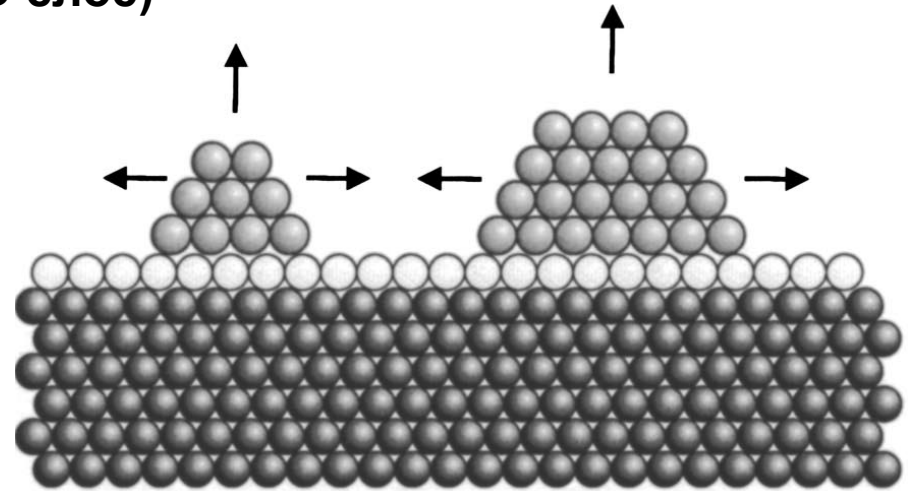
Layer	BaO surface	δz	TiO ₂ surface	δz
1	Ba (1)	-0.01035	Ti (1)	-0.0264
	O (1)	0.00332	O (1)	0.0025
2	Ti (2)	0.02216	Ba (2)	0.0259
	O (2)	0.01704	O (2)	0.00461
3	Ba (3)	-0.00139	Ti (3)	-0.0044
	O (3)	0.00401	O (3)	0.00015
4	Ti (4)	0.00411	Ba (4)	0.00423
	O (4)	0.00029	O (4)	0.0011

Frank-van der Merwe growth mode
(послойный рост)

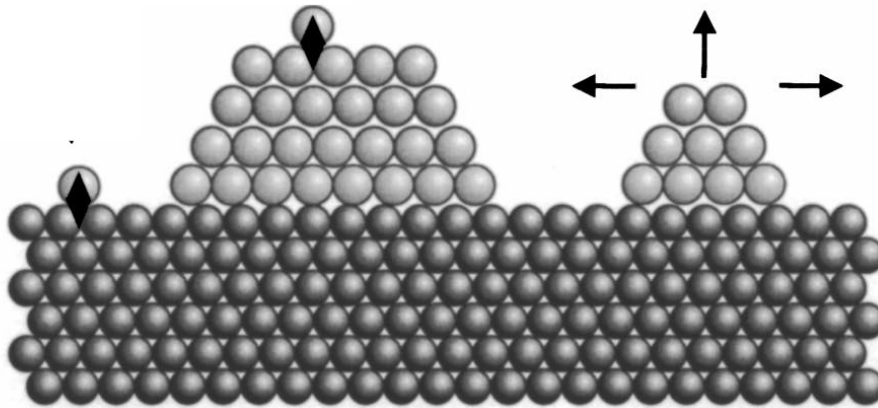
Несоответствие кристаллических решеток
(lattice mismatch, crystallographic misfit):



Stranski-Krastanov growth mode
(образование 3D островков на 2D слое)



Volmer-Weber growth mode
Образование 3D островков на поверхности подложки

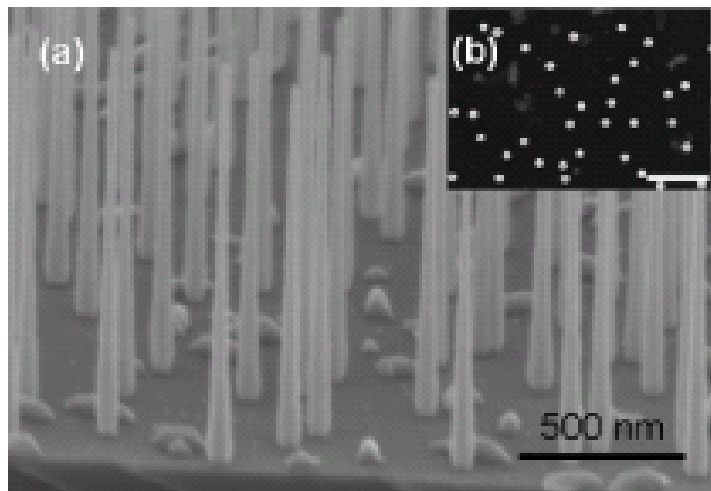


Литература

М. Фольмер,
Кинетика образования
новой фазы // М., Наука, 1986

Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост при гетероэпитаксии

каталитическое разложение реагента в MOCVD; часто катализатор - Au



InP на Si(111), 300 – 375 C

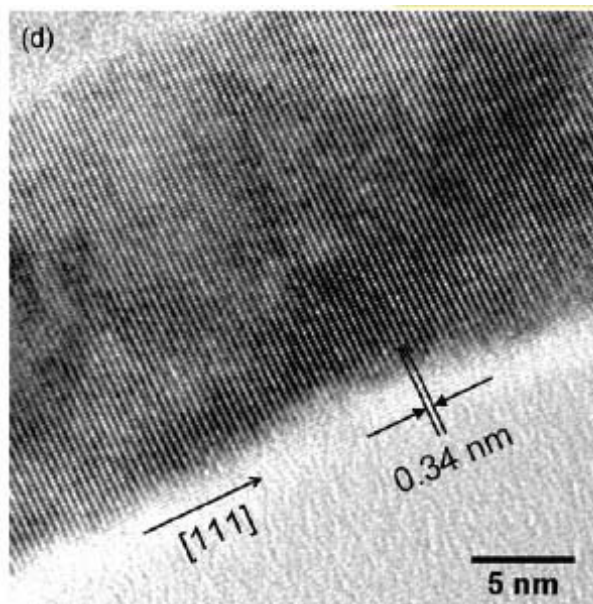
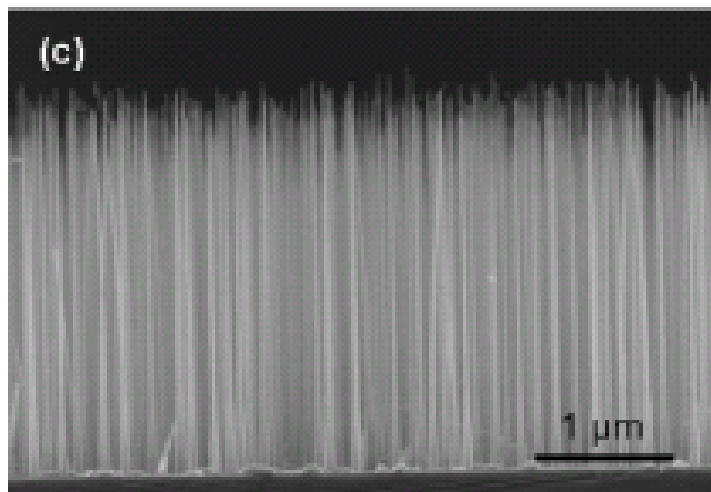
Триметилиндий → островки (капли) In,
(In – катализирует и локализует рост)



То же + третбутилфосфин



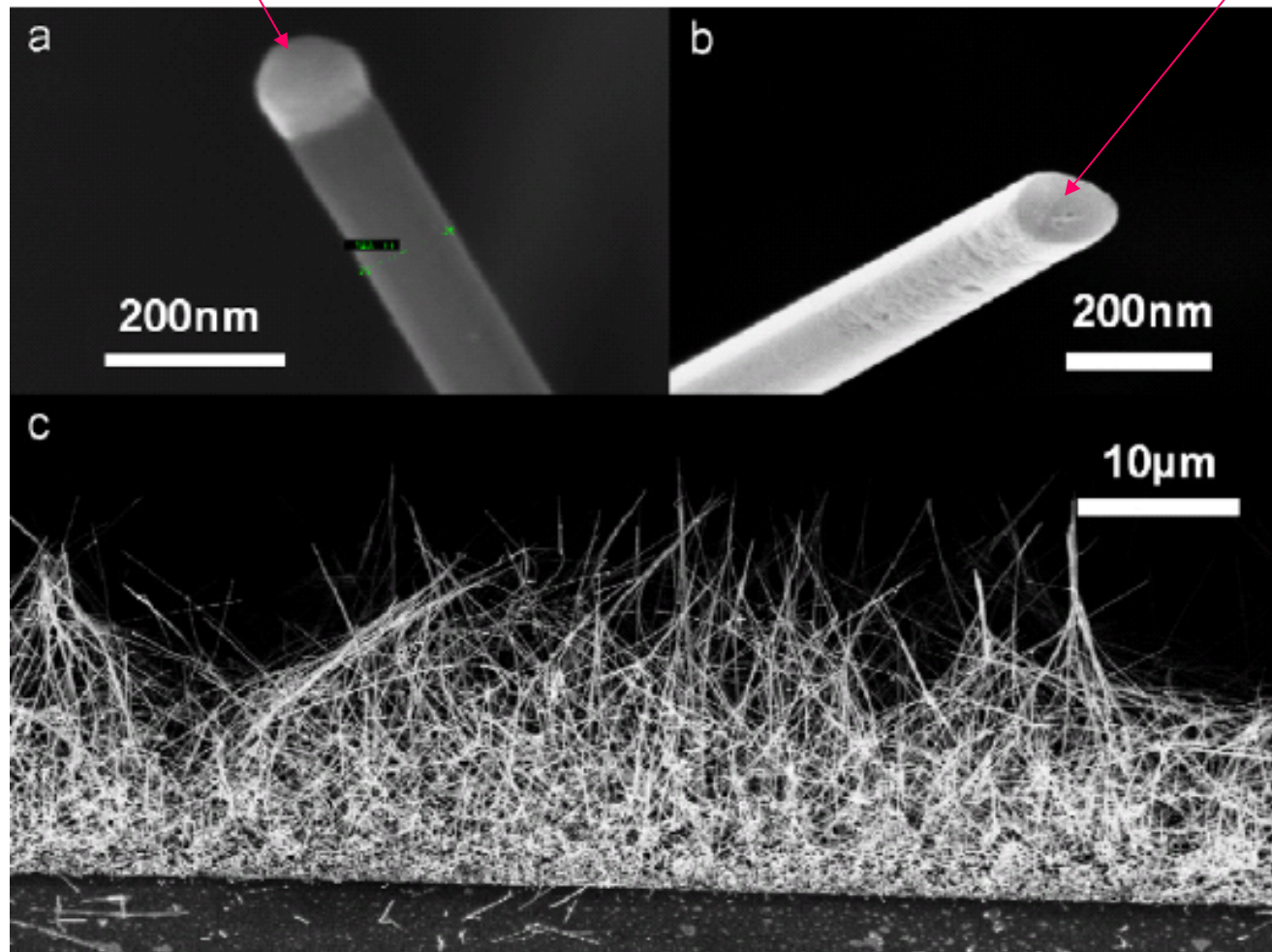
Остановка роста
прекращением
подачи прекурсора
индия



Механизм Vapor-Liquid-Solid (VLS): направленный рост кремния

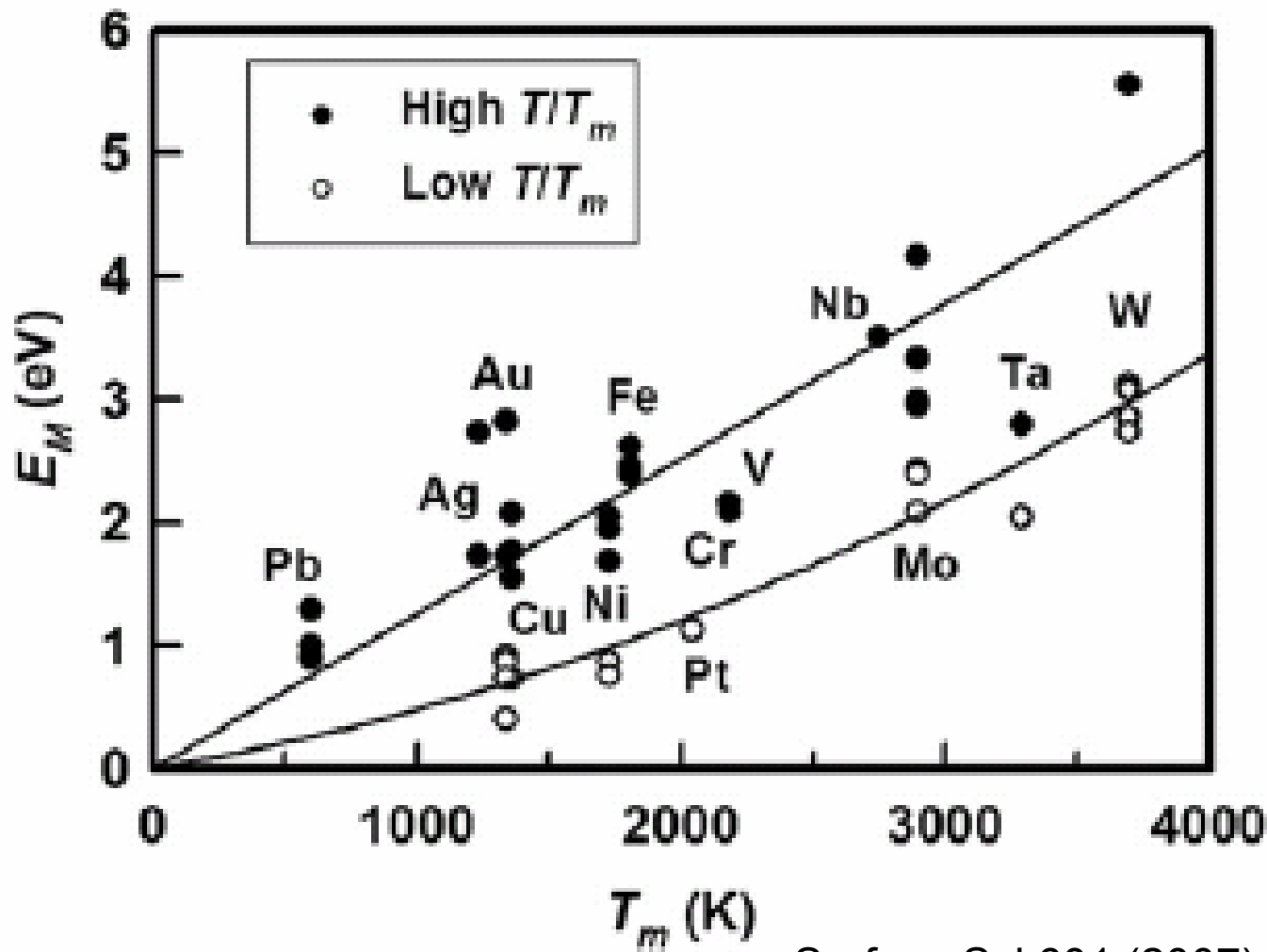
Си катализатор

После растворения Си и окисления
наружных слоев

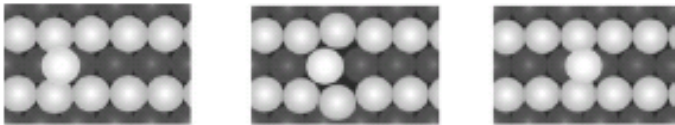


Поверхностная диффузия – корреляции энергии активации и температуры плавления

Косвенные данные – по температурной зависимости скорости роста островков

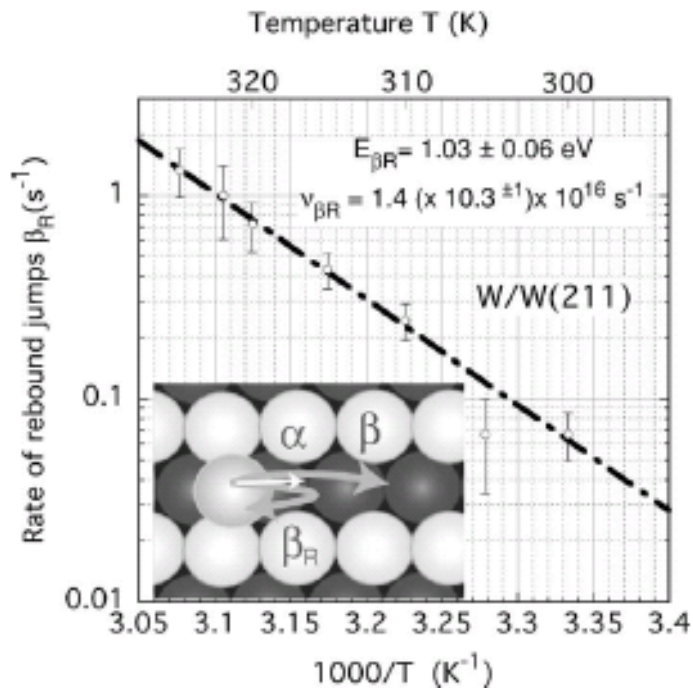


Поверхностная диффузия – анализ на атомарном уровне



	Activation energy E (eV)	Frequency prefactor ν (s^{-1})
Single jumps α	0.84 ± 0.06	$2.2(\times 11.3^{\pm 1}) \times 10^{13}$
Double jumps β	1.44 ± 0.13	$7.9(\times 127.3^{\pm 1}) \times 10^{21}$
Rebound jumps β_R	1.03 ± 0.06	$1.4(\times 10.3^{\pm 1}) \times 10^{16}$

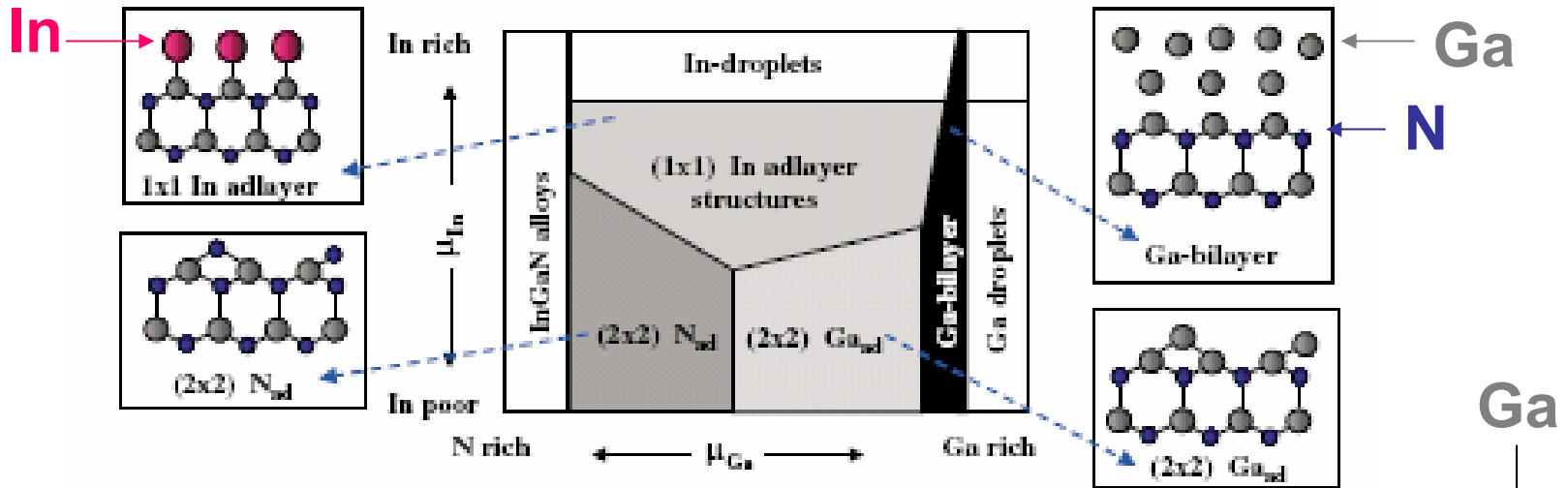
из статистики смещений



Движения с возвратом – на поверхностях высокоиндексных граней монокристаллов (при наличии «каналов»).

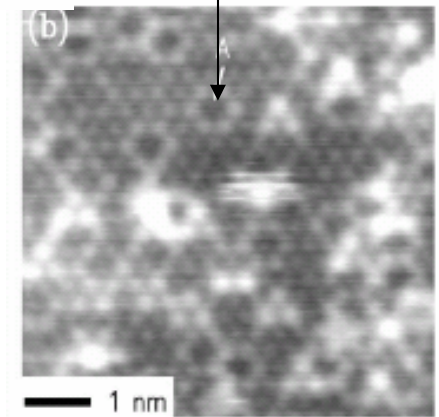
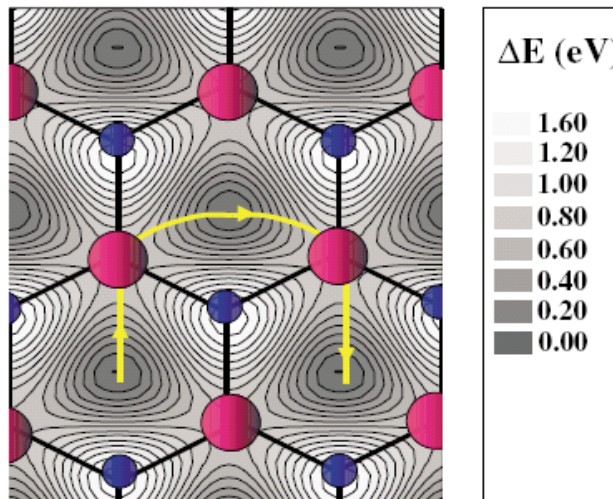
Adlayer enhanced surface diffusion

Нитрид галлия (GaN): т.р. 2791 К, температура разложения 1200 К.
 Поверхностная диффузия при более низкой температуре ускоряется адатомами индия



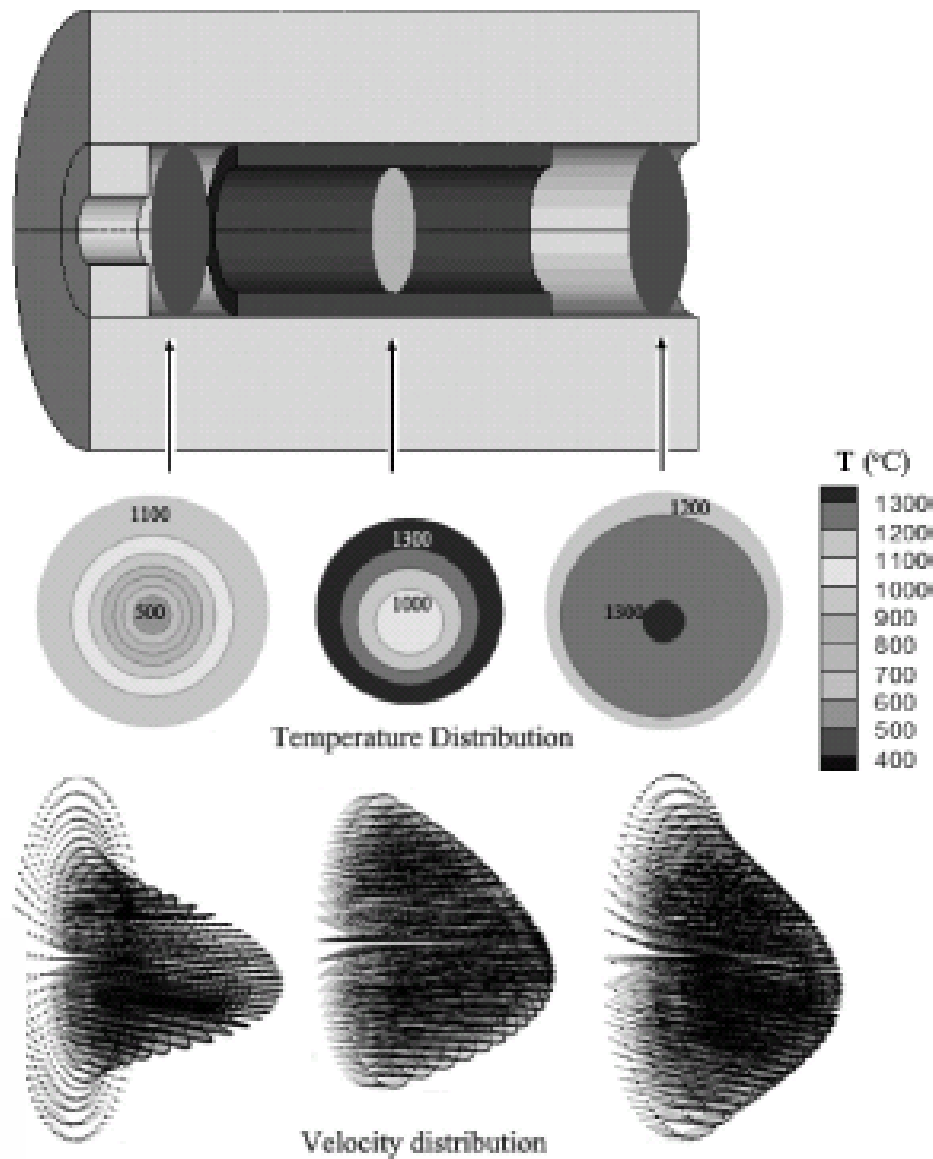
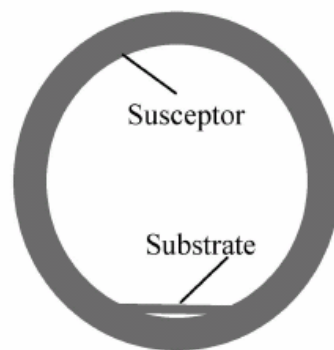
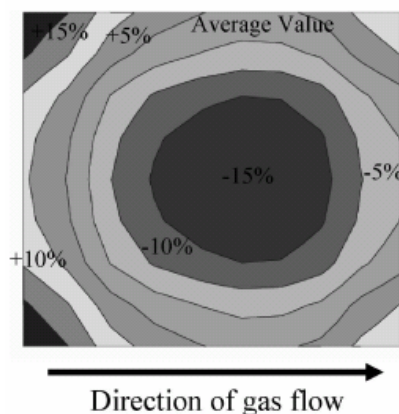
Расчет поверхностей потенциальной энергии для разных путей диффузии N

Барьеры 0.5/1.3 эВ

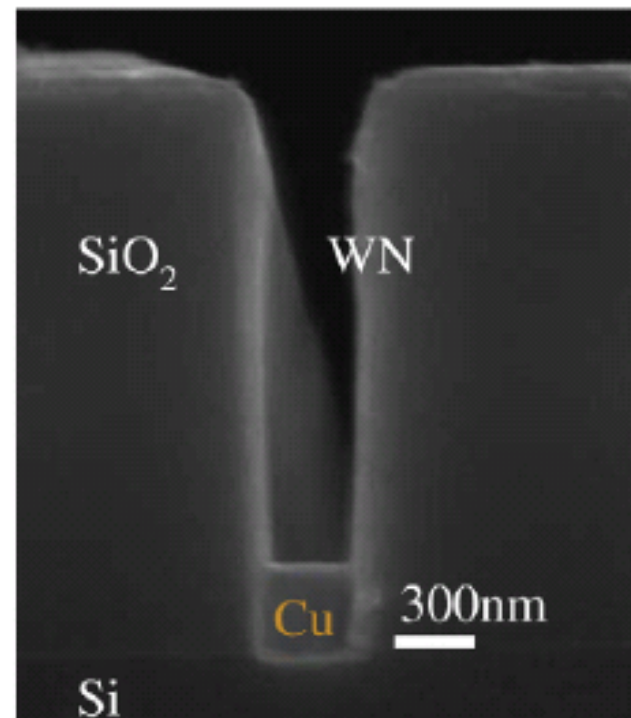
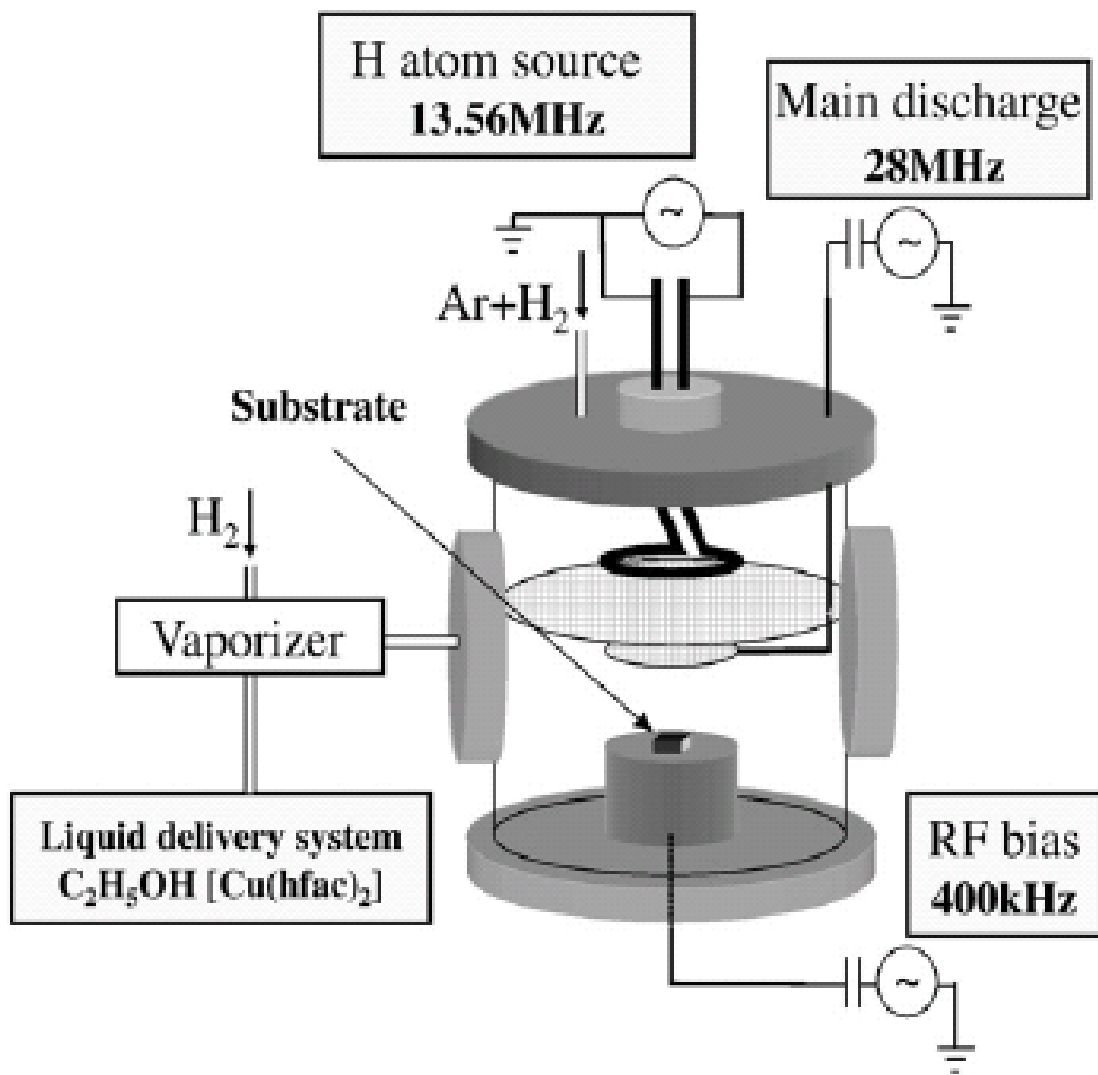


Реакторы: проточный, с единым источником реагентов

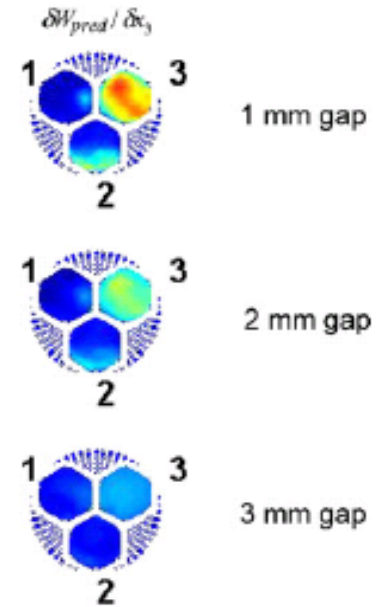
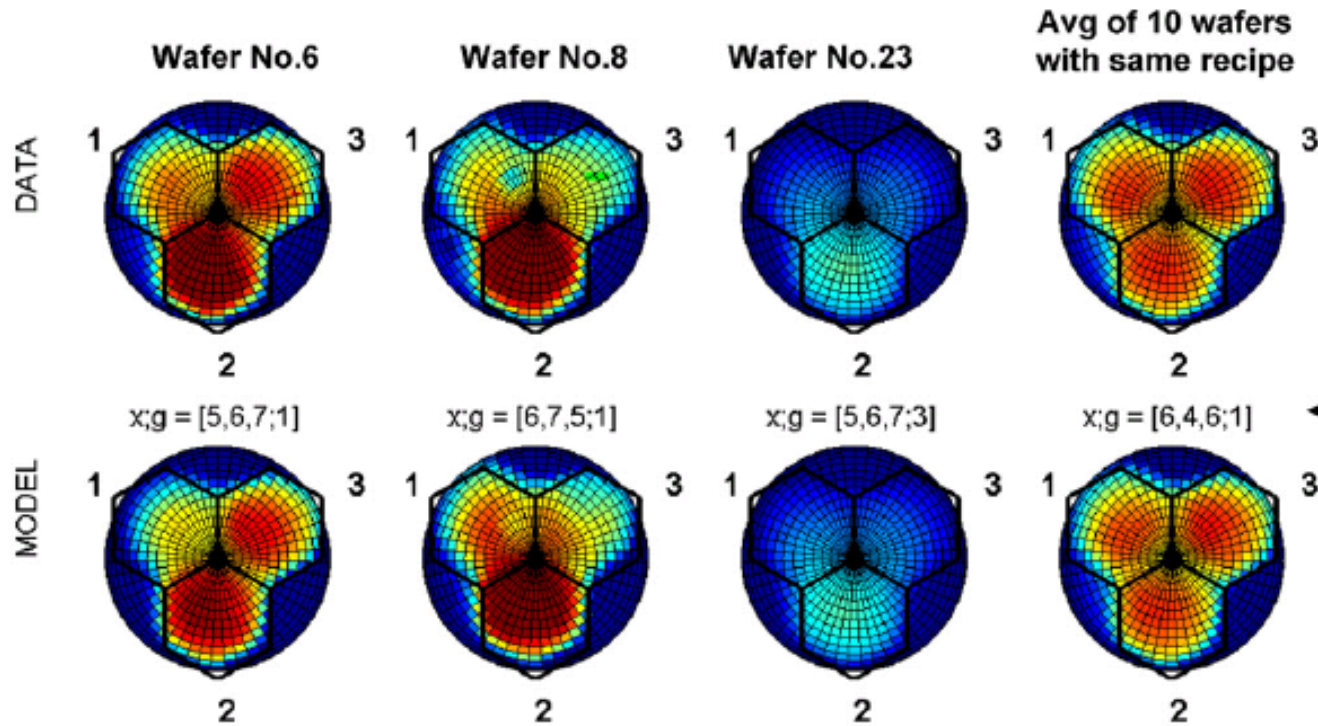
A typical hot-wall horizontal HCVD reactor¹⁰⁻¹² for SiC deposition is depicted schematically in Figure 2. SiC deposition occurs in a growth chamber that is made of a tubular dense graphite susceptor surrounded by graphite foam. The inner dimensions of the reactor chamber are 55 mm in diameter and 200 mm in length. A 6H-SiC substrate with the dimension of 1 cm × 1 cm is positioned on the inner wall of the susceptor. A mixture of gas precursors and carrier gas is delivered through a graphite channel from the left end and exhausted from the other. The growth chamber is sealed in a double-walled, water-cooled quartz tube. The radio frequency induction coils that surround the quartz tube are used to acquire the deposition temperature. The growth experiments were performed in the temperature range of 1400–1700 °C, at the pressure of 200 Torr, with the flow rates of SiCl₄, C₃H₈, and H₂ varying in the range of 5–180 sccm, 2.5–30 sccm, and 5–15 slm, respectively.¹⁰⁻¹² The gas mixtures were preheated to 50 °C before entering the growth chamber. The deposition temperature refers to the temperature at the center of the substrate hereafter in this paper.



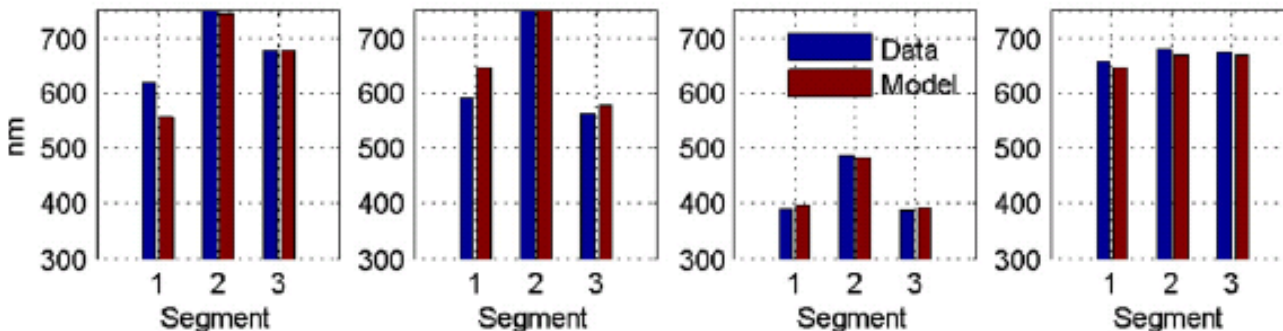
Реакторы: плазменный, двухисточниковый



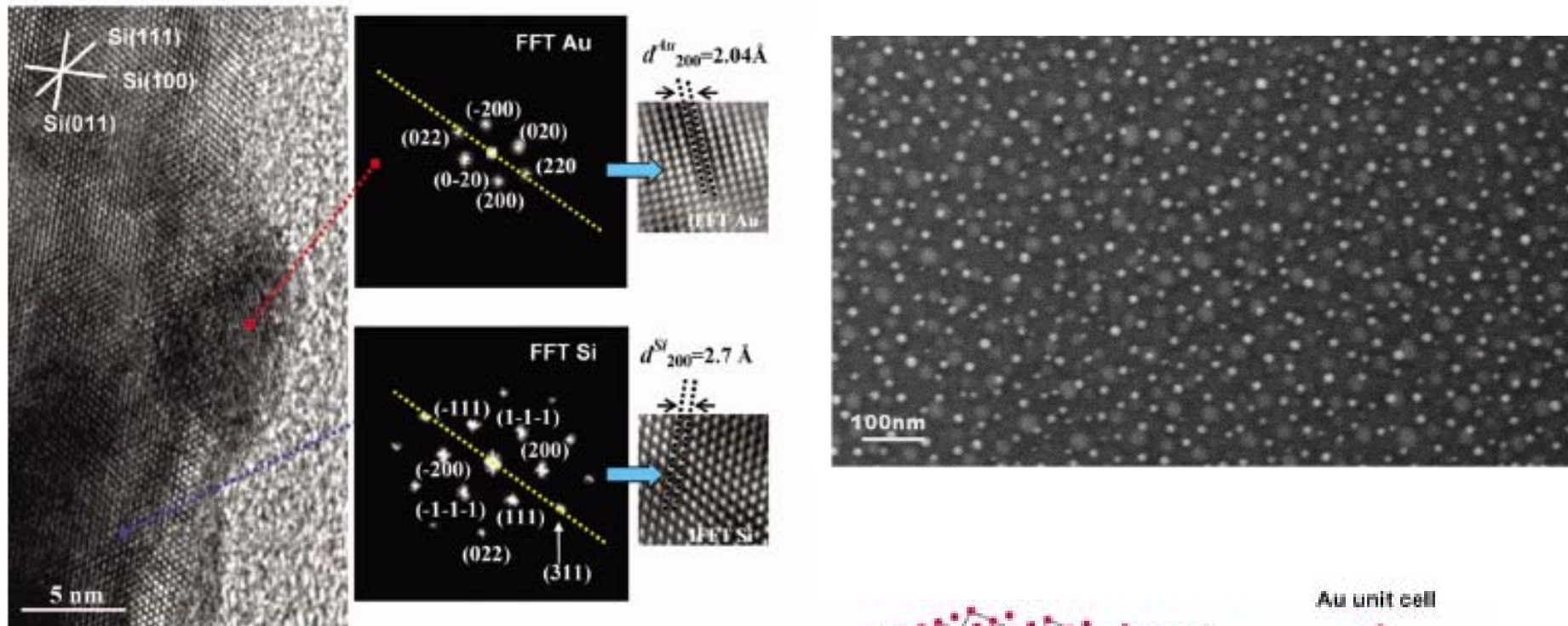
Реакторы: моделирование неоднородности пленки по толщине при вертикальной подаче реагента (сверху) к подложке



Расстояние до подложки ↑
 ← Поток H_2

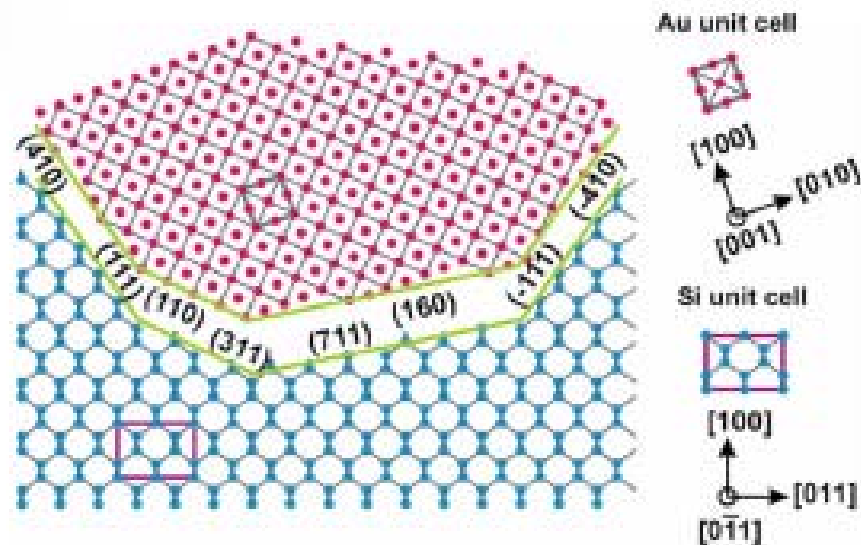


Несоответствие кристаллических решеток – но эпитаксия есть

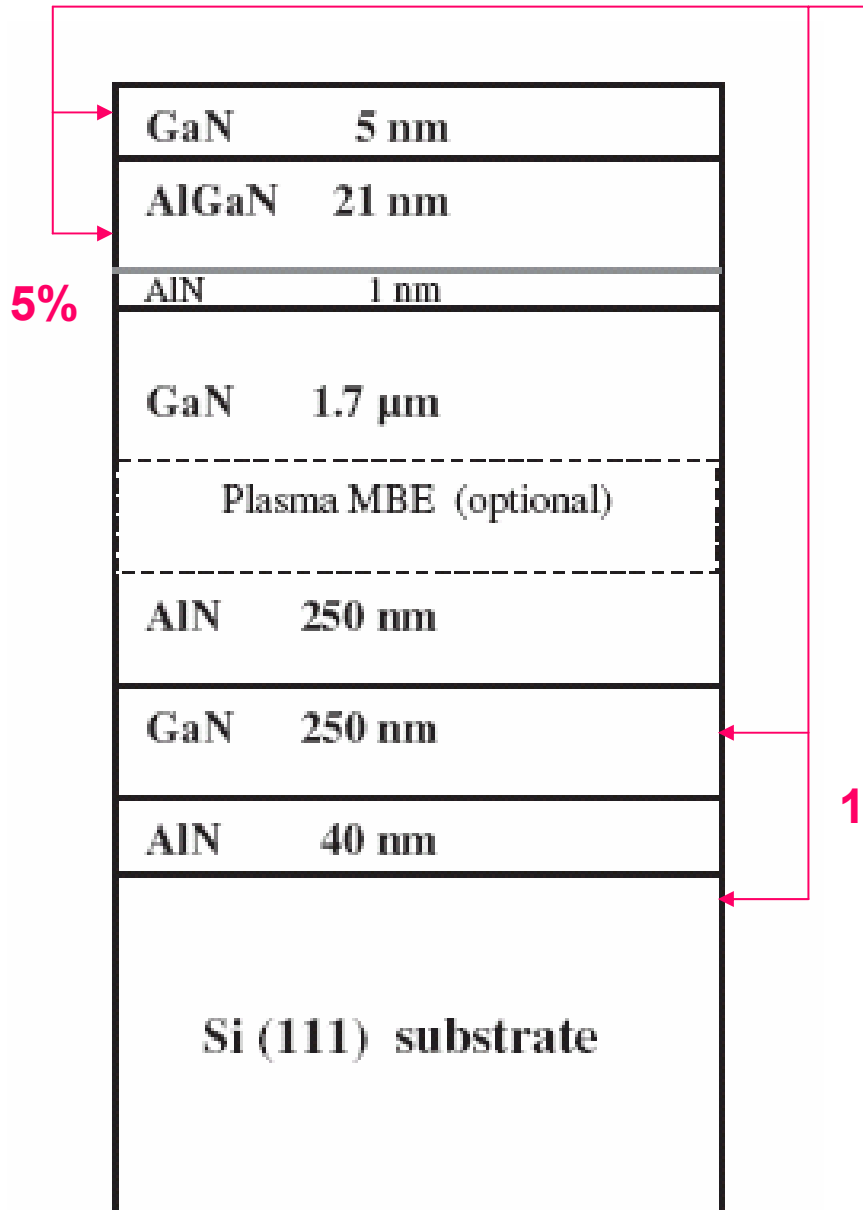


Эпитаксиальные островки золота на кремнии – параметры решетки отличаются на 25%!

Phys. Rev. B 78 (2008) 035305

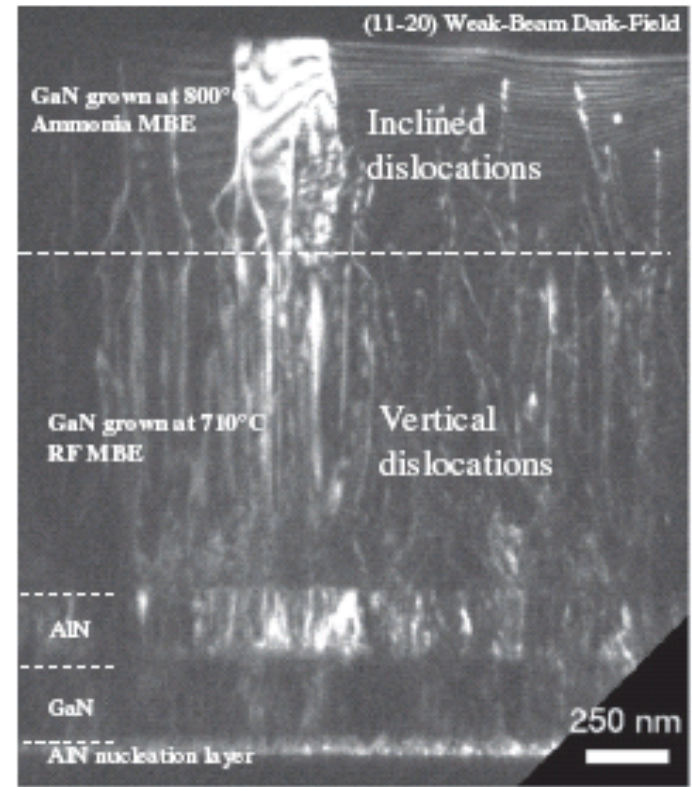


Буферные слои: предотвращение растрескивания при существенном несоответствии параметров решетки и коэффициентов теплового расширения



$$\alpha_{\text{GaN}} - \alpha_{\text{Si}(111)} = 2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

800 C → 20 C: напряжения 0.23%



Текстурированные буферные слои: «согласование» оксида и металла

MgO(100) | Fe(100) | Co₂Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al | AlO_x

10 нм

100 нм

4 нм

(Heusler alloys – полуметаллические ферромагнетики для спинтроники)

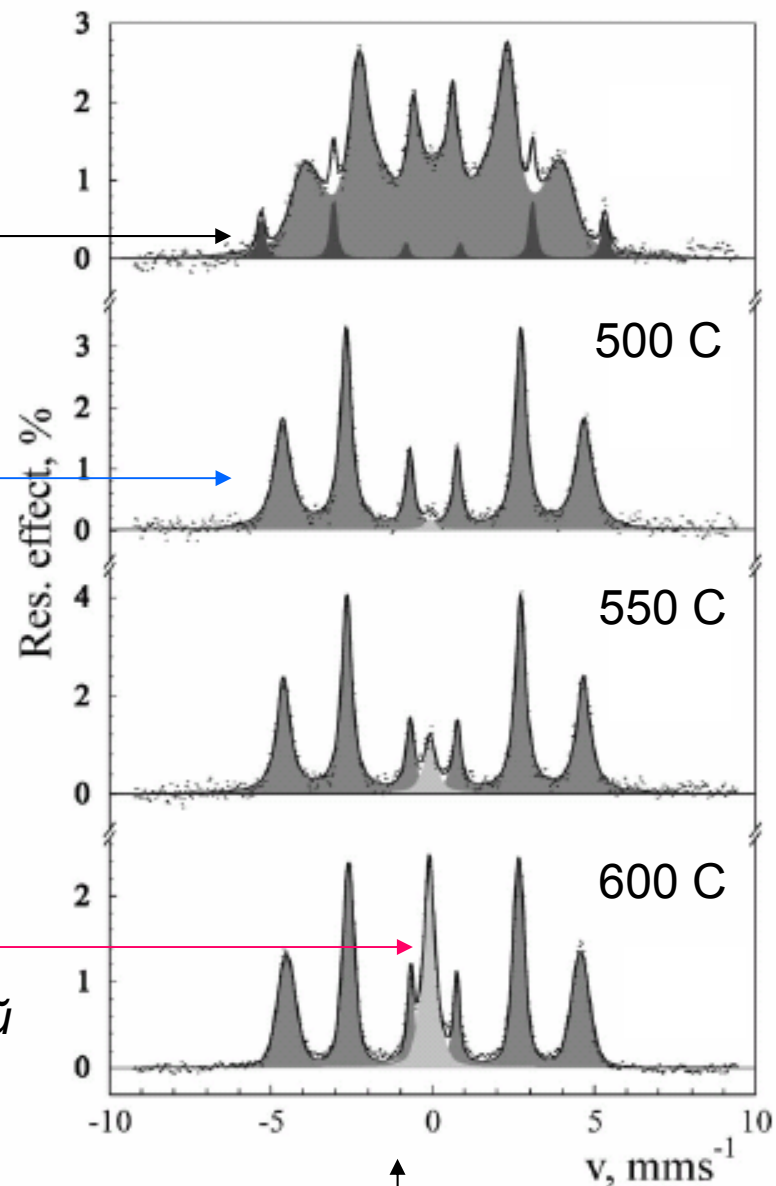
Отжиг – дополнительный инструмент

Переход Fe в позиции Co при отжиге

⁵⁷Fe спектроскопия Мёсбауэра – селективный контроль состояния атомов железа

Слои на гибких металлических подложках

Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrate (RABiTS) – сплавы Ni, подвергнутые многократной прокатке



Appl. Phys. Lett.
92 (2008) 262501

Полимеры

Homopolymer – цепь состоит из мономеров одного состава

Co-polymer – в цепи чередуются мономеры разного состава

Block co-polymers – в цепи чередуются блоки из мономеров разного состава

Основные характеристики:

Степень полимеризации n – число звеньев в цепи

Молекулярная масса

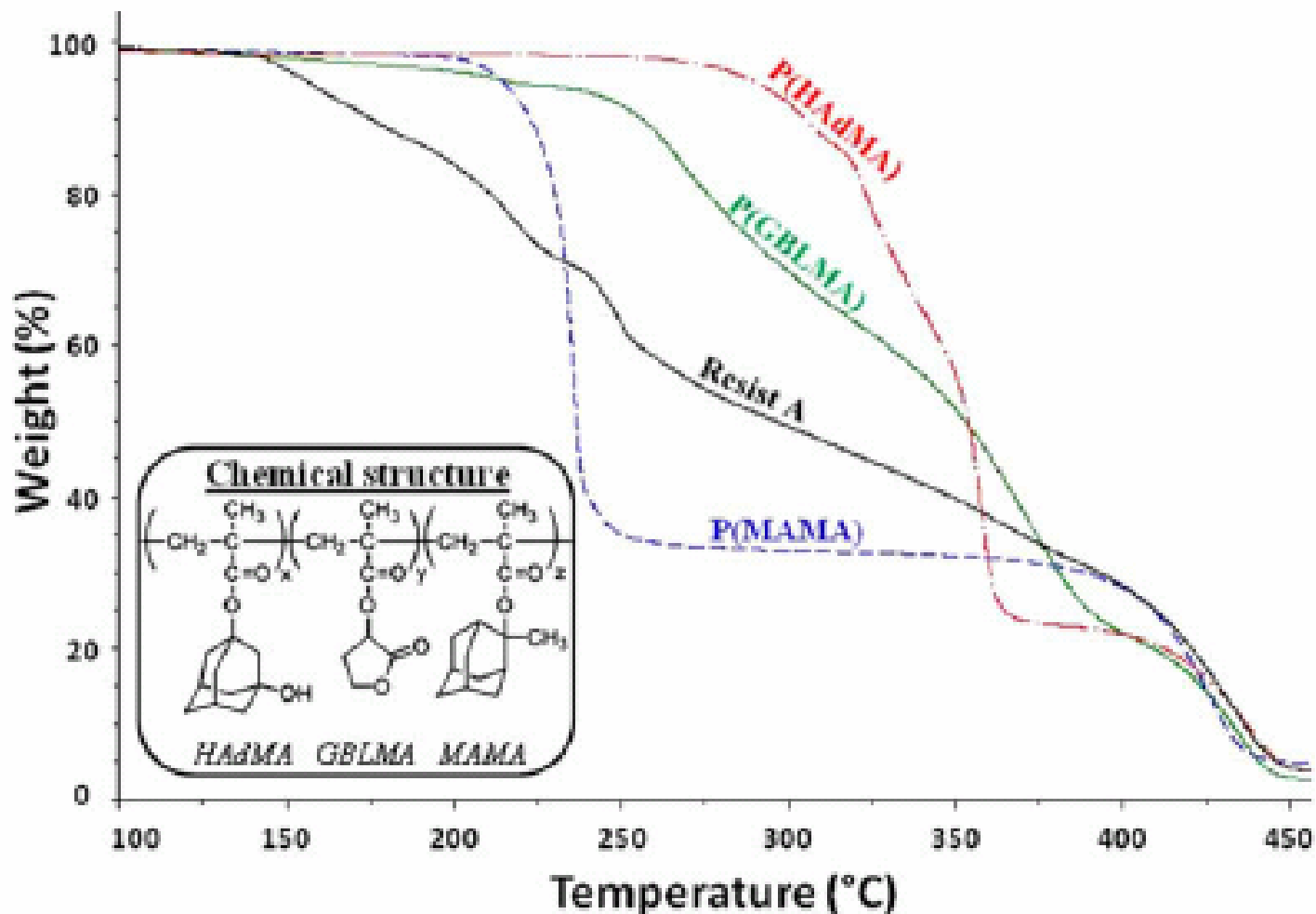
Полидисперсность (polydispersity index, PDI) – отношение среднечисленной молекулярной массы к среднемассовой

Типичные загрязнения:

- катализаторы полимеризации (металлы и их соединения)
- растворители

Контроль термической стабильности – термогравиметрия (TG)

TG-DSC – в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (иногда удается определить температуру стеклования)



Chemically amplified resist (CAR)

Photoacid generator (PAG)

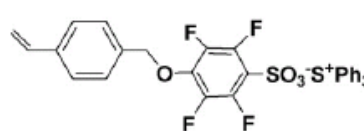
может быть введен в раствор при нанесении полимера или пришит к полимеру



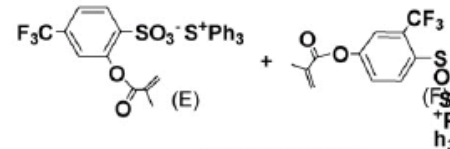
F₄ MBS-TPS



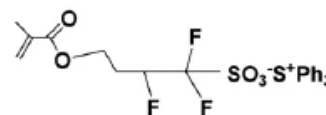
F₄ IBBS-TPS



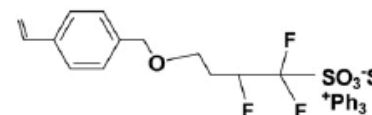
F₄ VBzBS-TPS



CF₃ MBS-TPS

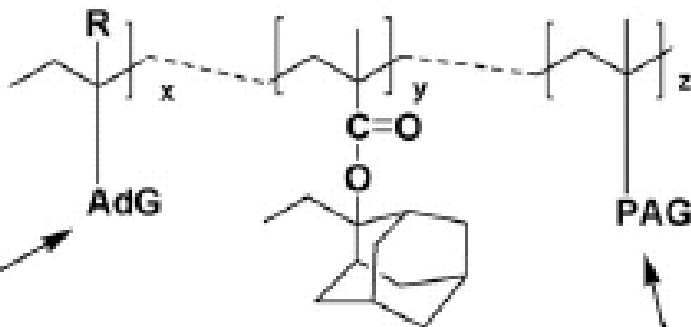


MTFBS-TPS



VBzTFBS-TPS

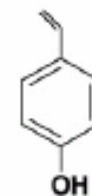
Функциональные группы, улучшающие адгезию



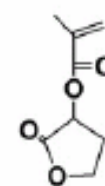
- Adhesion to Substrate
- Etch Resistant
- Improved EUV transparency
- High refractive index

- EAMA**
- Deprotection Reaction for Polarity Change
 - Etch Resistant

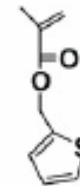
- Polymer Bound PAG**
- Low line Edge Roughness
 - Low Outgassing
 - High Acid Uniformity
 - High Photospeed
 - High Thermal stability



HOST



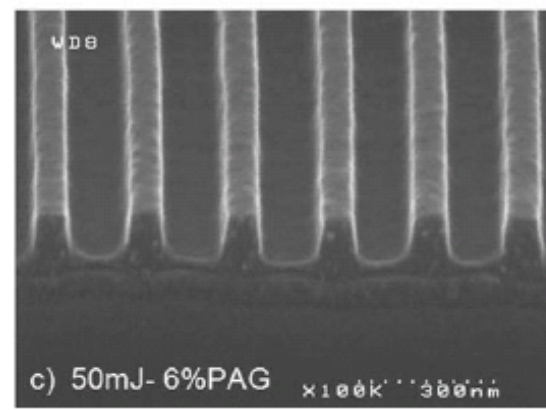
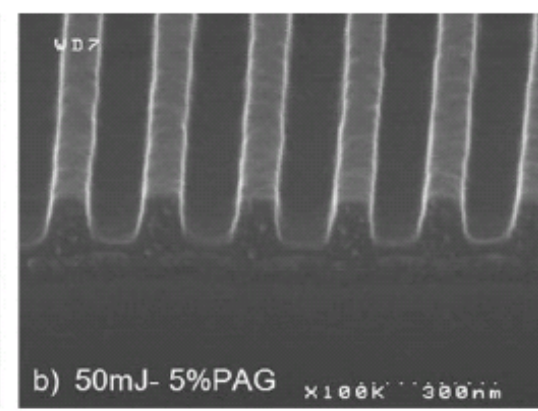
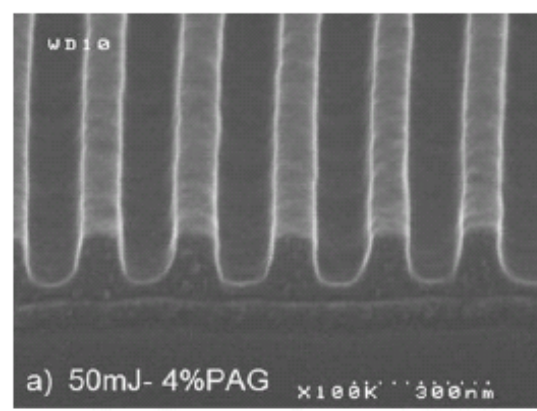
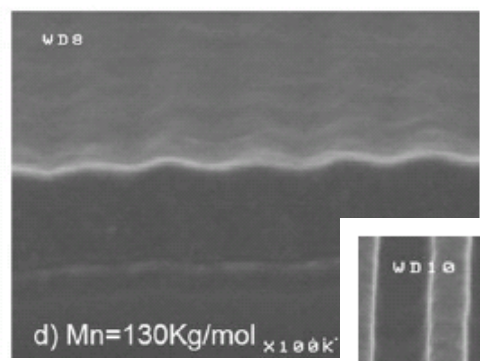
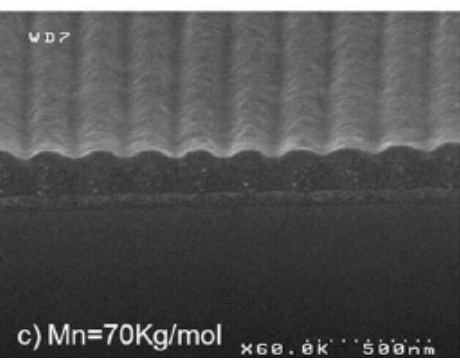
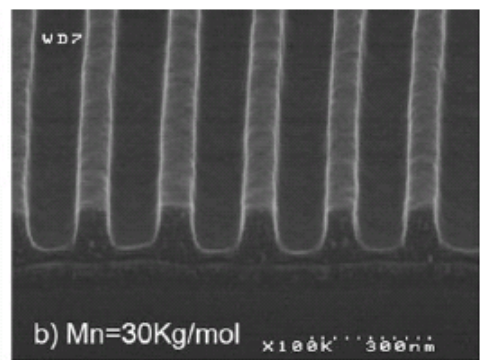
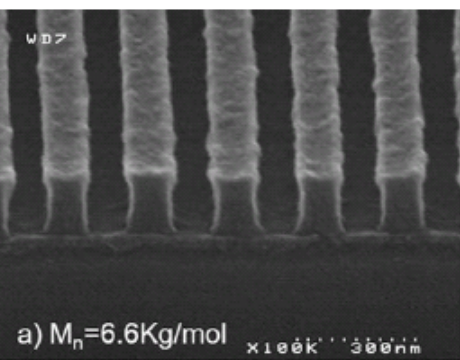
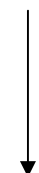
GBLMA



TMM

J. Fluorine Chem.
129 (2008) 607

Эмпирический подбор
молекулярной массы
и содержания PAG

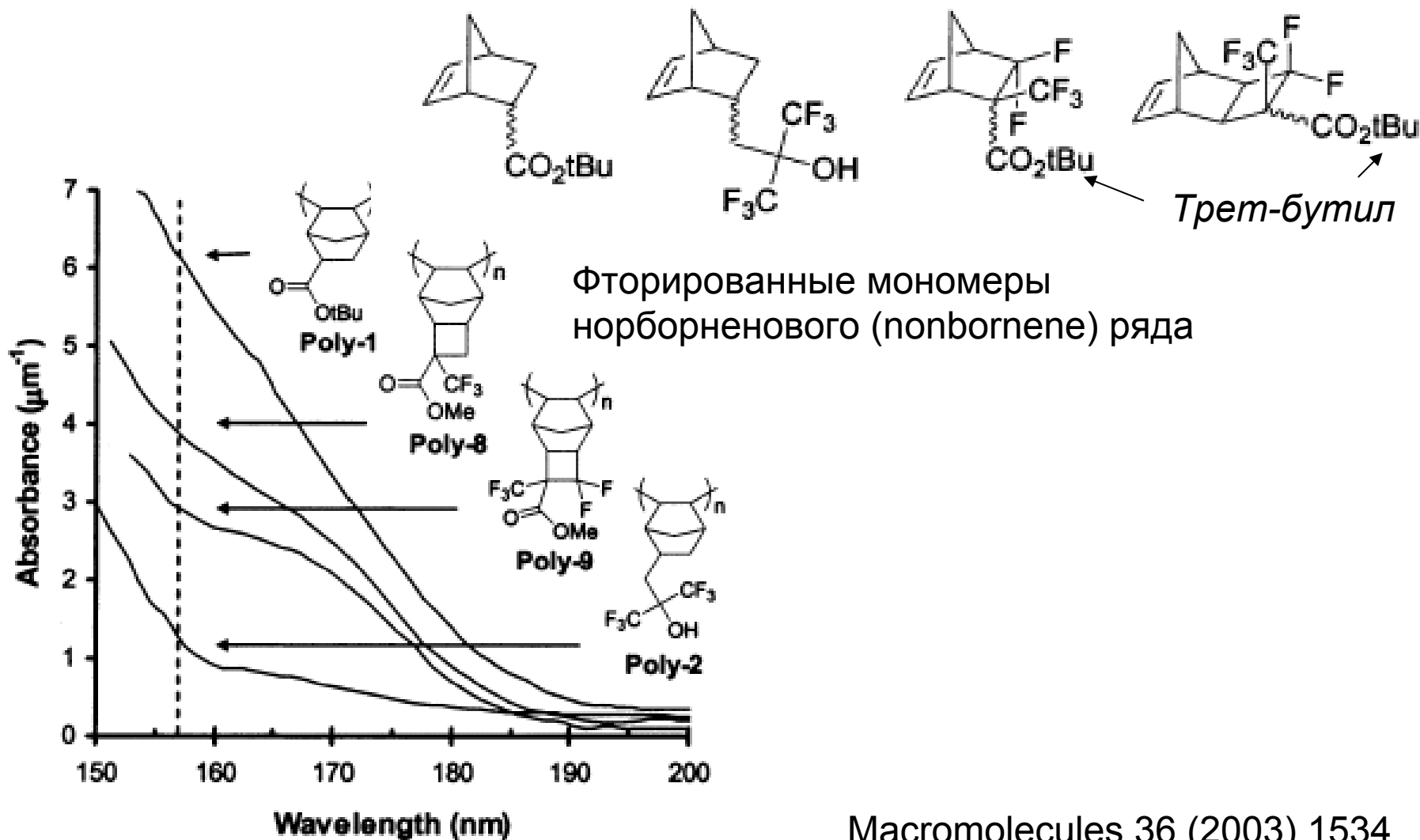


Технология нанесения –
- **spin coating**

Требования к толщине полимерного слоя



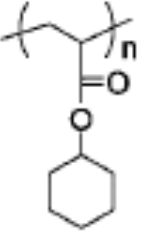
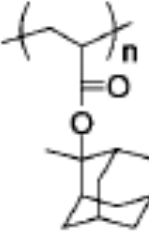
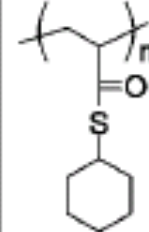
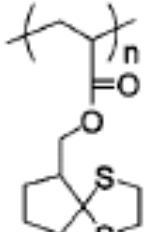
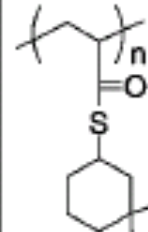
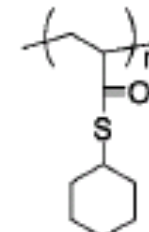
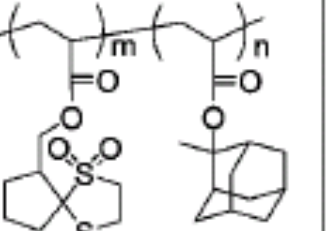
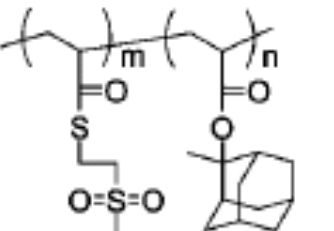
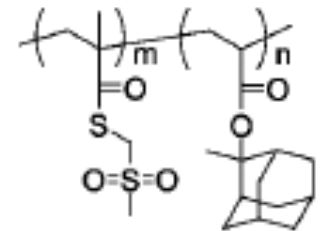
Низкий коэффициент поглощения на все более коротких длинах волн



Особые требования к резистам для иммерсионной литографии

Высокий коэффициент преломления: S-содержащие полимеры

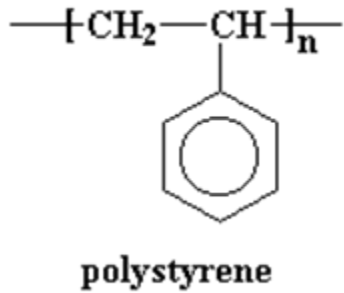
193
НМ

						
	P1	P2	P3	P4	P5	P6
n_{193}	1.66	1.73	1.84	1.84	1.94	1.78
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.08	0.13	3.15	3.28	5.29	1.19
S (wt%)	0	0	18.8	26.2	36.9	8.2
						
	P7	P8	P9			
n_{193}	1.74	1.82	1.81			
$Abs_{193} (mm^{-1})$	0.17	1.25	1.32			
S (wt%)	12.1	15.5	15.5			

+ минимальное набухание в жидкости

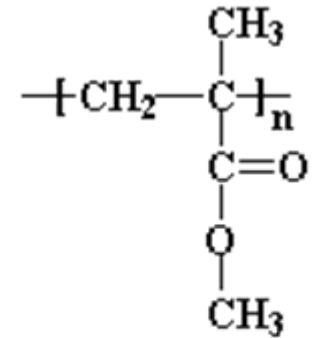
Macromolecules 41 (2008) 5674

Блок-сополимеры для использования без маски: селективное травление блоков одного типа



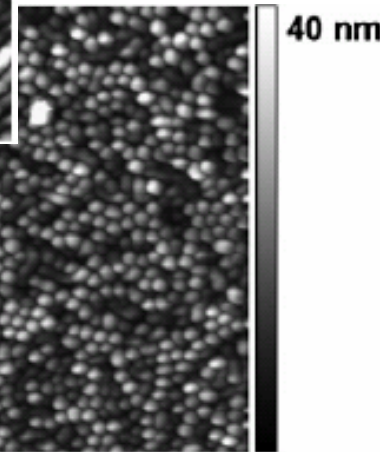
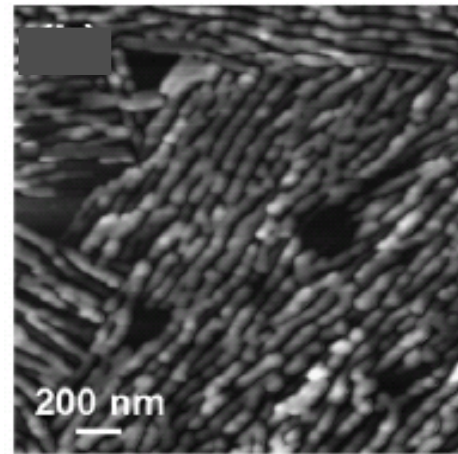
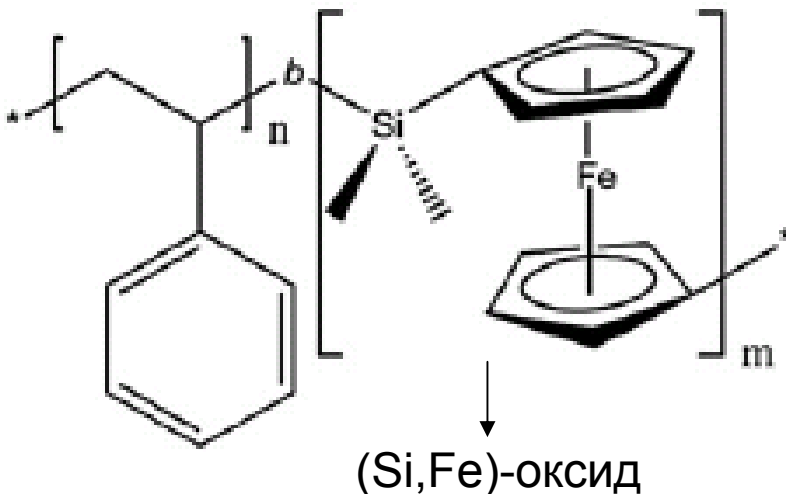
PS-b-PMMA –
- поли(стирол-блок-метилметакрилат)

(скорости травления PS и PMMA в
кислородной плазме 1.5:1)



poly(methyl methacrylate)

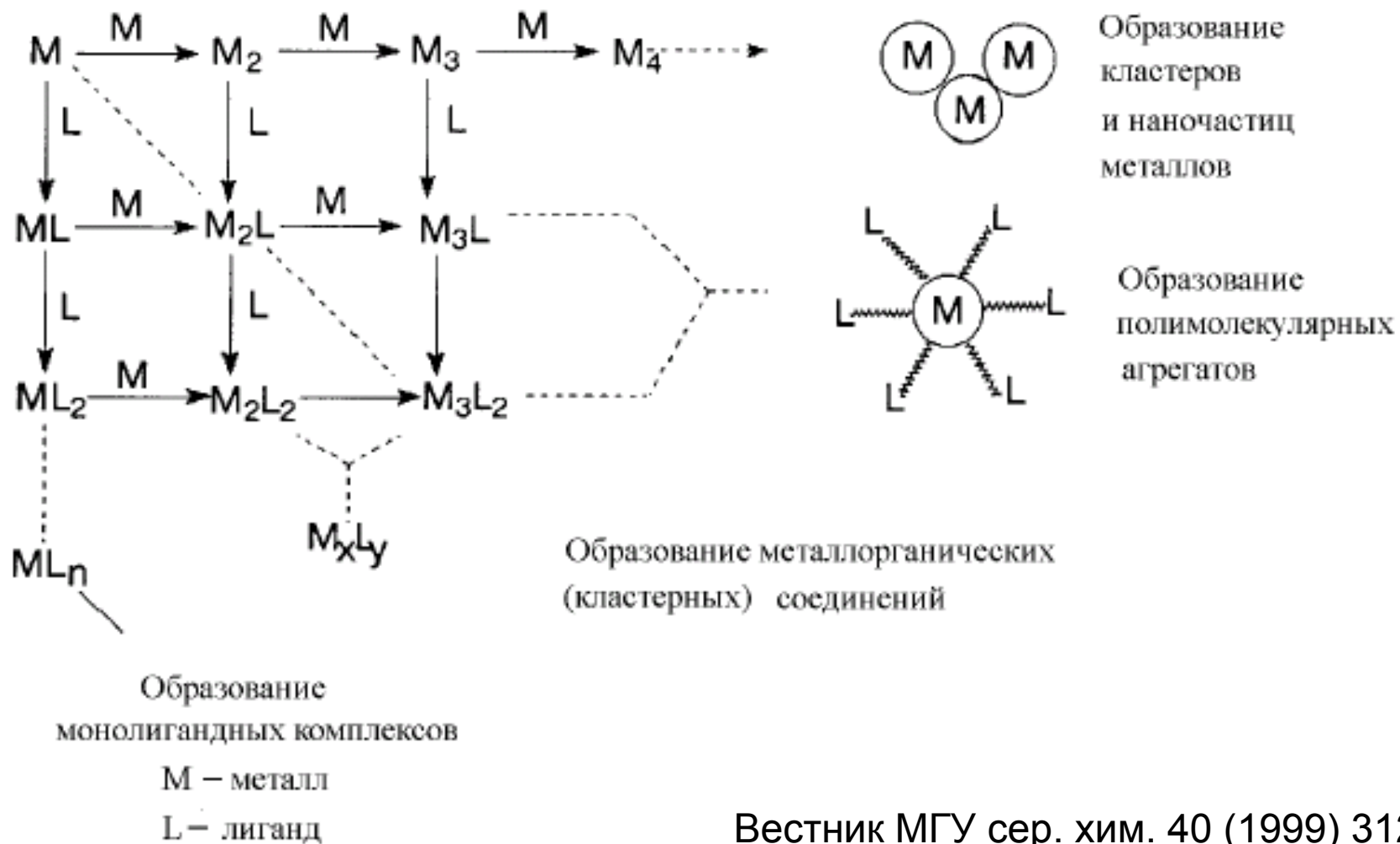
PS-b-PFS –
- поли(стирол-блок-ферроценилсилан)



Thin Solid Films
517 (2009) 4474

Криохимия

При $T < (10 \div 120) \text{ K}$ – низкотемпературная соконденсация реагента с избытком инертного вещества («матрицы») или с другим реагентом



Относительная химическая активность



Литература

Криохимия // М. Московец, Г. Озин (ред.). М.: Мир, 1979.

Г.Б.Сергеев. Нанохимия. // Москва: Изд-во МГУ, 2003.