

03;06

Бесконтактный перенос изображения через газовую фазу в термически активированном процессе

© Ю.В. Шевцов¹, Б.М. Кучумов¹, В.Н. Кручинин²,
Е.В. Слесивцев², И.Ф. Головнев³, И.К. Игуменов¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
Новосибирск

³ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
СО РАН, Новосибирск

E-mail: kbm@niic.nsc.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2014 г.

Исследован процесс осаждения слоев оксида гафния в щелевых структурах с помощью импульсного варианта МО CVD с дискретной дозировкой реагентов. В качестве прекурсора использовали тетраakis-дипивалоилметанат гафния ($\text{Hf}(\text{thd})_4$), а газа-реактанта — кислород. Щелевая структура образована пластиной кремния и стеклянной пластиной со сформированным на нем рисунком хрома. Ширину щели варьировали в интервале 0.1–2.0 мкм, при этом аспектное отношение менялось 150–30. Полученные слои были исследованы методом сканирующей эллипсометрии. Обнаружен эффект пространственного переноса изображения с одной подложки на противоположную в виде рельефной наноразмерной пленки оксида гафния, которая повторяет рисунок хрома. Координатное разрешение рисунка по плоскости в проведенных экспериментах достигало 0.025 мкм. Данный эффект может быть использован для нелитографического метода формирования изображений пленочных структур.

Искусственно созданные и упорядоченные микросистемы типа MEMS, Liga Technology и пр. в настоящее время все шире применяются в современных технологиях. В ряде случаев в таких микросистемах необходимо нанесение функциональных нанопокровов на развитый микрорельеф, который содержит щели, каналы, колодцы с высоким аспектным отношением до 1:1000 [1,2].

Задачей данной работы было изучение особенностей процесса осаждения нанопокртыгй оксида металла в системе с высоким аспектным отношением.

Осаждение оксидных слоев гафния (HfO_2) проводилось методом вакуумного импульсного МО CVD (метод химического осаждения из паровой фазы из металлоорганического прекурсора) с дискретной дозировкой реагентов без использования газа-носителя. В качестве прекурсора было использовано летучее соединение тетраakis–дипивалоилметанат гафния (hafnium tetrakisdi-pivaloylmethanate)– $\text{Hf}(\text{thd})_4$, где $(\text{thd} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOCHCOCC}(\text{CH}_3)_3)$, в качестве газа-реагента — кислород. Параметры используемой установки детально изложены в [3]. Температура подложки в процессе роста слоев оксидов гафния составляла 750 ± 2 К, а источника паров $\text{Hf}(\text{thd})_4$ — 500 ± 2 К, что соответствовало парциальному давлению паров — 212.8 Па. Процессы роста оксидных слоев проводили при дискретной дозировке кислорода в реакционную камеру до давления $2 \cdot 10^3$ Па. Остаточное давление в реакторе после каждого цикла — 1.33 Па. Общее число циклов осаждения оксидных слоев во всех экспериментах было постоянным и равнялось 100.

В экспериментах по осаждению пленок использовали структуру, состоящую из 2 плоских параллельных подложек с регулируемым размером щели (рис. 1, *a*). В качестве верхней подложки использовалась стеклянная пластина размером 30×30 мм и толщиной 2 мм с рисунком из квадратов Cr (рис. 1, *a, b*). Размер щели в экспериментах варьировали в интервале от 0.2 до 1 мм, что соответствовало аспектному отношению 150–30. Толщина покрытия Cr составляла 25 нм. В качестве нижней подложки использовались пластины Si(100). В процессе осаждения оксидных слоев подложка Si нагревалась контактным способом.

Толщину пленок оксида гафния на кремниевой подложке измеряли методом лазерной эллипсометрии на сканирующем эллипсометре высокого пространственного разрешения „МИКРОСКАН“ (разработка Института физики полупроводников СО РАН). Измерения эллипсометрических углов проводились на длине волны 632.8 нм, значение угла падения луча на образец составляло 60° . Пространственное разрешение в сканирующем режиме составляет $\sim 10 \mu\text{m}$.

При осаждении пленок оксида гафния на нижней подложке визуально наблюдалось изображение, соответствующее рисунку хрома на верхней подложке (рис. 1, *c*). Толщина полученных слоев напротив квадратов из хрома была меньше, чем напротив промежутков между

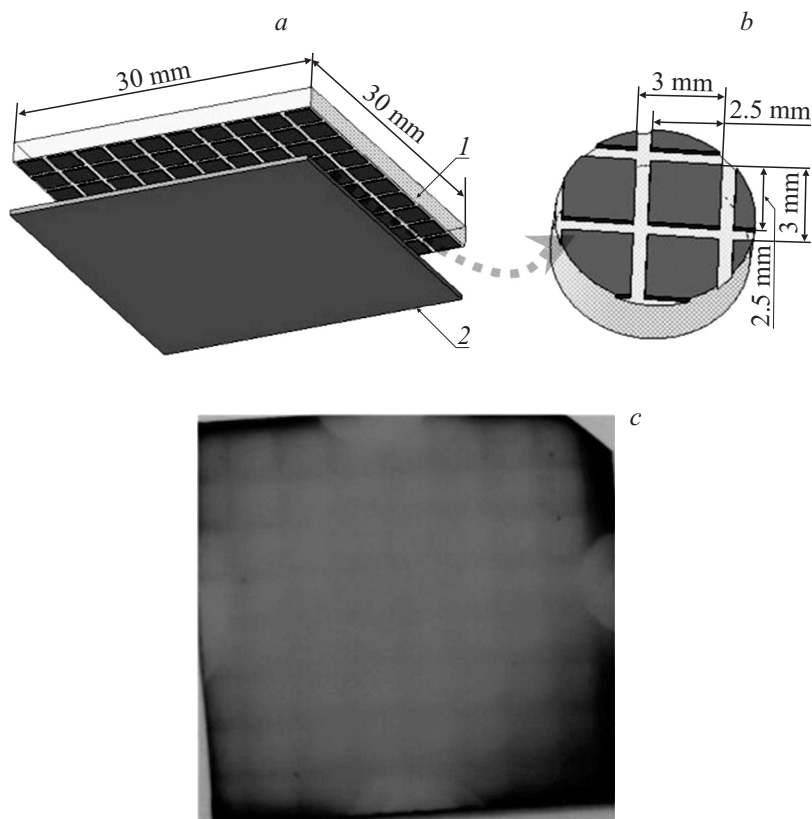


Рис. 1. Система для осаждения оксидных слоев: *a* — щелевая структура, где *1* — стеклянная подложка, *2* — кремниевая подложка; *b* — фрагмент стеклянной подложки с литографическим рисунком на слое Cr; *c* — оптическая фотография перенесенного рисунка на кремниевой подложке.

ними (рис. 2). Было исследовано также влияние размера щели (0,2, 0,5 и 1 mm) на контрастность переносимого изображения. При увеличении размера щели до 1 mm рельеф пленки получался более размытый. На верхней подложке с рисунком Cr также растет пленка, но проанализировать ее методом лазерной эллипсометрии на участках, свободных

от St , не удалось вследствие близких коэффициентов преломления у стекла и осажденных слоев. Разрешение полученного изображения при размере щели 0.5 mm достигало 0.1 mm.

Таким образом, в импульсном варианте МО CVD эксперимента с дискретной дозировкой компонентов обнаружен эффект пространственного переноса изображения с одной пластины на другую, параллельную ей.

Для объяснения обнаруженного эффекта были учтены следующие особенности эксперимента.

1. Рисунок формируется в результате поверхностной химической реакции распада металлоорганического соединения. Наличие химических реакций на поверхности (с учетом подвода тепла от пластины к газу) сопровождается активной генерацией новых компонентов газовой смеси, что приводит к увеличению давления в приповерхностном слое, и потоком продуктов реакции с поверхности в пространство между пластинами.

2. Величины термодинамических параметров таковы, что длина свободного пробега молекул примерно на 2 порядка меньше расстояния между пластинами (число Кнудсена порядка 0.01).

3. Соотношение давления в реакторе и поперечного размера щели таково, что время затекания газа в зазор между пластинами много меньше периода экспозиции в рамках единичного цикла.

Эти ограничения не позволяют использовать стандартные подходы и приближения к наблюдаемому синергетическому эффекту переноса изображения, такие как:

- а) модели ультраразряженного газа,
- б) модели сплошной среды,
- в) модели конвективных течений и теории конвективной неустойчивости (неустойчивости Бенара).

Такие ограничения обусловили необходимость проведения теоретического анализа явления с использованием физико-математической модели с минимальным набором феноменологических допущений. Наиболее приемлемым оказался метод молекулярной динамики, в котором используется потенциал межмолекулярного взаимодействия и взаимодействия молекул с поверхностью подложки, найденный на основе квантовых расчетов.

Геометрия системы моделировалась 2 дисками одинакового радиуса, расположенными соосно. Внешне система представляет собой цилиндр

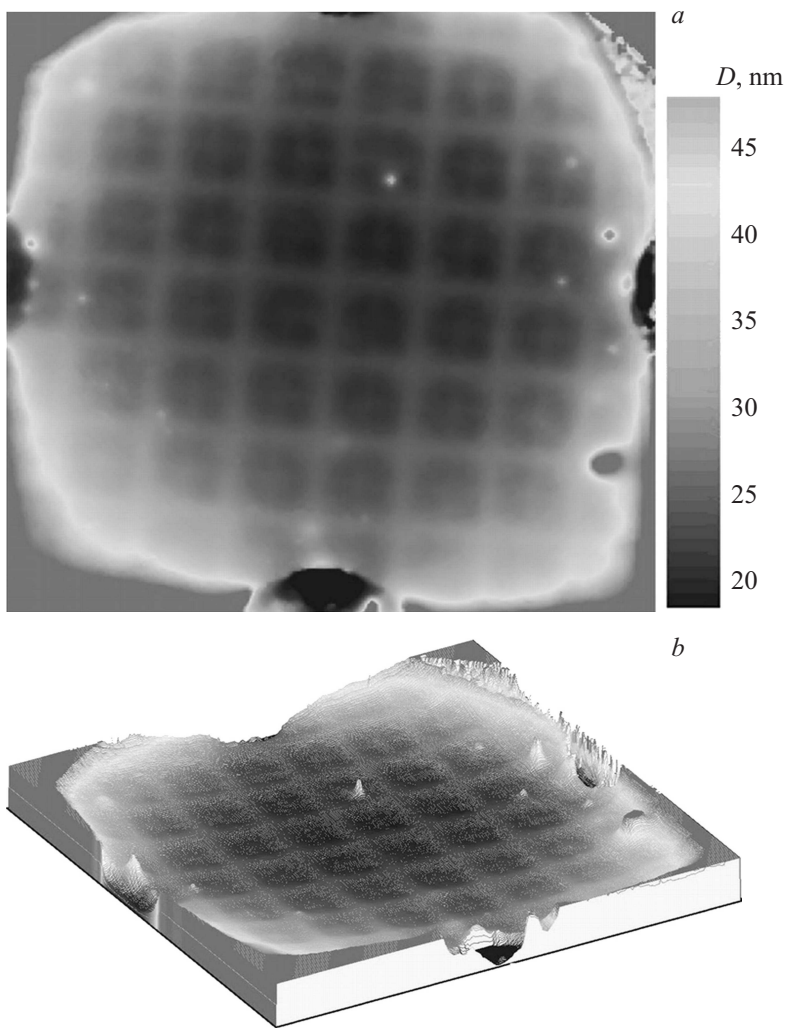


Рис. 2. Рельеф пленки HfO₂ по данным сканирующей эллипсометрии на кремниевой подложке: *a* — плоское изображение со шкалой градаций серого по высоте; *b* — 3D-рельеф пленки.

радиусом R_1 и высотой H . Радиус диска R_2 меньше радиуса реактора. Для описания взаимодействия молекул использована модель сфер с радиусом r , взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда–Джонса с параметрами $d_{LJ} = 3.405 \text{ \AA}$, $e_{LJ} = 1.65 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$. Взаимодействие с поверхностью дисков и со стенками реактора описывается ветвью потенциала Леннарда–Джонса, соответствующей отталкиванию.

Моделирование затекания молекул при постоянных газодинамических параметрах в реакторе, соответствующих эксперименту, проводилось следующим образом. В начальный момент времени в кольцевом пространстве от R_1 до R_2 генерируются положения и импульсы молекул с помощью датчика случайных чисел. В пространстве расположение молекул равномерное, а распределение по импульсам — Максвелла с температурой газа T_g . Количество молекул определяется по простой модели идеального газа. Далее система предоставлена самой себе и молекулы начинают двигаться в соответствии с законами классической механики. С помощью классических уравнений движения рассчитывались траектории молекул со временем. Как только молекула попадала в пространство между дисками (исчезала „из реактора“), проводился сброс молекул в реактор с помощью генератора случайных чисел при выполнении двух условий: 1) общее число молекул в системе меньше теоретического, 2) число молекул газа в реакторе меньше теоретического. При условии, что общее число молекул в системе равно теоретическому, сброс молекул прекращается и наблюдается просто флуктуационное изменение их количества в реакторе и между дисками. Моделирование энергообмена с поверхностью реактора и дисков проводилось по методу, описанному в работе [4]. Одними из основных параметров, регулирующих теплообмен, являются: W_e — вероятность упругого рассеяния на поверхности и W_t — вероятность рассеяния с теплообменом. При этом, если нет химических реакций, должно выполняться условие $W_e + W_t = 1$.

Анализ концентрации, температуры газа между дисками проводился следующим образом. Создавался массив значений радиусов диска, между которыми концентрические кольца имели одинаковую площадь, или мезоячейки между дисками имели одинаковый объем. Далее на определенных шагах по времени проводился анализ состояния газа в мезообъемах. Определялись количество молекул в этих мезообъемах, их температура, потоки молекул и энергии на поверхности мезоколец

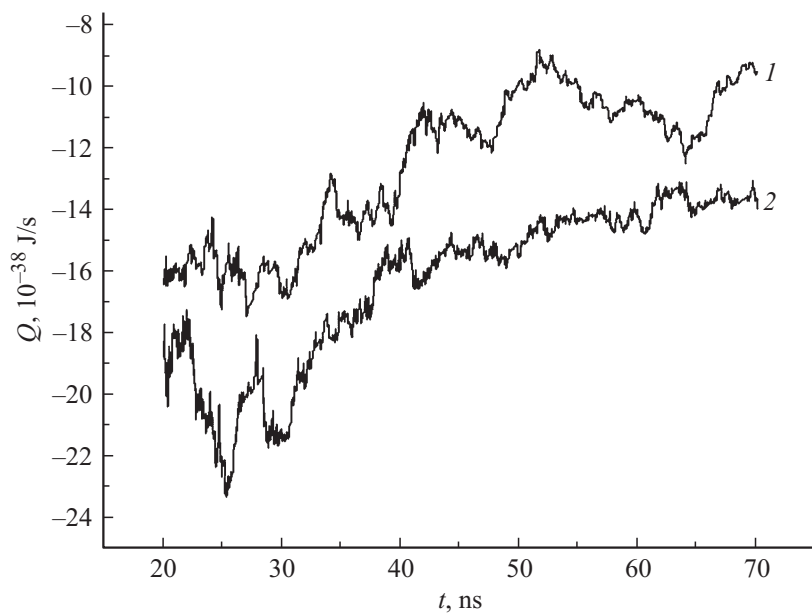


Рис. 3. Зависимость теплового потока, направленного в центр нижнего диска, от времени: 1 — набор вероятностей $W_e = 0.1$, $W_i = 0.9$; 2 — набор вероятностей $W_e = 0.99$, $W_i = 0.01$.

нижнего и верхнего дисков. Дополнительно определялись потоки перпендикулярной к поверхности составляющей импульса, что позволило находить давление как на поверхность в реакторе, так и на мезокольца между дисками.

Для иллюстрации на рис. 3 приводятся результаты расчета зависимости тепловых потоков в мезокольца верхнего и нижнего дисков от времени для 2 наборов вероятностей энергообмена молекул с поверхностью: 1 — $W_e = 0.1$, $W_i = 0.9$ для всей поверхности и дисков и реактора; 2 — в центральной части верхнего диска $W_e = 0.01$, $W_i = 0.99$, что имитирует свойства покрытия Cr, а вероятности на остальной поверхности дисков $W_e = 0.99$, $W_i = 0.01$. Вероятность теплообмена в реакторе такая же, как и в первом варианте. Значения температур в системе описаны выше.

В результате расчетов было показано, что вероятности энергообмена молекул с поверхностью влияют на тепловые потоки на мезокольца нижнего диска, что в свою очередь определяет скорость поверхностных реакций и количество осаждаемого вещества на поверхность и соответственно перенос рисунка с верхнего на нижний диск.

Таким образом, установлено, что в результате интенсивного подвода тепла и массы в условиях сильной неравновесности в газовой фазе в процессах импульсного МО CVD в целевых структурах наблюдается синергетический перенос изображений с одной подложки на противоположающую по механизму, не известному до настоящего момента. Прямое моделирование методом молекулярной динамики выявило асимметрию тепловых потоков в зависимости от тепло- и температуропроводности материала верхнего диска, что указывает на правильность выбранного теоретического подхода для объяснения наблюдаемого явления и определяет направление дальнейшего моделирования, которое позволит учесть протекание химических реакций при образовании оксидного слоя.

Список литературы

- [1] *Beaulieu D.R., Gorelikov D., Klotzsch H., de Rouffignac P., Saadatmand K., Stenton K., Sullivan N., Tremsin A.S.* // IEEE. 2009. С. 295–301.
- [2] *Kon D., Hashiba K., Kawashima T., Akiyama Y.* // ECS. 2009. V. 25(8). P. 333–338.
- [3] *Шевцов Ю.В., Кучумов Б.М., Семенов А.Р., Игуменов И.К.* // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 3. С. 116–120. (*Shevtsov Yu.V., Kuchumov B.M., Semenov A.R., Igumenov I.K.* // Instruments and Experimental Techniques. 2013. V. 56. N 3. P. 353–357.)
- [4] *Головнев И.Ф., Головнева Е.И., Фомин В.М., Кучумов Б.М., Игуменов И.К.* // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 448. № 1. С. 30–34. (*Golovnev I.F., Golovneva E.I., Fomin V.M., Kuchumov B.M., Igumenov I.K.* // Doklady Physics. 2013. V. 58. N 1. P. 1–5.)