

К. т. н. Т. С. ЛЕБЕДЕВА, П. Б. ШПИЛЕВОЙ,
д. т. н. И. Д. ВОЙТОВИЧ

Украина, г. Киев, Институт кибернетики им. В. М. Глушкова
E-mail: d220@public.icyb.kiev.ua

Дата поступления в редакцию
19.03 2003 г.

Оппонент к. ф.-м. н. А. В. АНДРИЯНОВ
(ОНИПУ, г. Одесса)

ПРИМЕНЕНИЕ КОНТРОЛИРУЕМОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЛЕНОК И ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

Предложен метод экспресс-контроля для технологии пленок и тонкопленочных структур, а также для контроля равномерности ряда технологических процессов.

Для успешного контроля тонкопленочных технологий необходимо получение информации о составе и толщине слоев, резкости границ раздела. Разработаны многочисленные физические методы исследования тонкопленочных структур — микроскопические, спектрометрические и другие. Такие исследования расширяют и углубляют знания о взаимосвязи физических характеристик, технологических режимов и рабочих параметров тонкопленочных устройств. Однако из-за сложности, трудоемкости и дороговизны этих методов их не так-то легко использовать в качестве оперативного метода для экспресс-контроля, который необходим каждой тонкопленочной лаборатории.

Не так давно для исследования многослойных структур был предложен метод, основанный на контроле скорости роста напряжения при анодном окислении [1] с использованием постоянного тока. Он получил название метода анодной спектроскопии. (Это не совсем корректно, метод не является спектроскопическим в классическом смысле. Правильнее было бы говорить о методе исследования тонких пленок и тонкопленочных структур методом контролируемого анодного окисления. Однако термин «анодная спектроскопия» уже прижился, и в данной работе мы будем использовать оба термина.)

В последние годы идею метода нам удалось значительно развить и воплотить в действующих установках для конкретных исследований [2—4]. Было показано, что он применим для исследования поверхностных слоев, тонких слоев и границ раздела, а также для контроля структуры формируемых анодных пористых пленок. Метод отличается от общепринятых простотой, дешевизной и быстротой. Время анализа занимает около 10 минут. В то же время метод весьма точный — при тщательной разработке методик исследований разрешение по толщине составляет 0,5 — 0,1 нм.

Итак, основой метода является анализ зависимости скорости роста напряжения dV/dt при анодном окислении в режиме постоянного тока. Как известно, при формировании сплошного анодного оксидного слоя

$$dV/dt = \lambda j (M E_{dif} / nZ\rho F),$$

где λ — эффективность формирования;

j — плотность тока;

M — молекулярный вес оксида;

E_{dif} — дифференциальная напряженность поля в растущем анодном оксиде;

nZ — валентность реакции окисления;

ρ — плотность оксида;

F — число Фарадея.

Толщина пленки Δd , подвергшейся окислению, которой соответствует рост напряжения ΔV на профиле анодирования, вычисляется как $\Delta d = \Delta V / (dx/dV)$, где dx/dV — величина, характеризующая анодное окисление данного материала [4].

Контролируя $dV/dt(t)$ или $dV/dt(V)$ при формировании пористого оксида алюминия, можно отследить кинетику перехода от формирования сплошной (барьерной) пленки к формированию пористой, а также напряжение V_p , при котором устанавливается режим формирования пор. То есть $(dV/dt)_p = 0$, и в то время как высота стенок пор нарастает, донная часть пор имеет постоянную толщину $h_p = V_p K$ ($K = 1,4$ нм/В). Если, сформировав пористый слой оксида алюминия, заменить электролит на такой, в котором формируется сплошной окисел, то толщина оксида при дальнейшем окислении образца будет увеличиваться не по всей поверхности образца, а только на дне пор. При этом ток формирования протекает только по площади, равной сумме площадей пор S_1 , и величина $(dV/dt)_1$, пропорциональная плотности тока, относится к величине $(dV/dt)_0$ при формировании плотного оксида на всей площади образца S_0 как S_0/S_1 . Таким образом, измерив dV/dt , мы получаем возможность выяснить, какую часть всей анодируемой поверхности занимает площадь пор.

Обычно для оценки пористости проводят электроно-микроскопические исследования, что требует специального оборудования и длительного времени для проведения анализа. Предлагаемый нами метод является простым и быстрым методом экспресс-контроля *in situ*, что особенно важно при отработке режимов анодирования.

Техника эксперимента

Изготовление структур Nb/AlO_x—Al/Nb производилось в едином вакуумном цикле в камере, оборудованной двумя магнетронами и ионным источником для очистки подложек. Чистота материала мишеней

составляла 99,99% для Nb и 99,999% для Al. Предварительный вакуум, получаемый с помощью турбомолекулярного насоса, составлял $8 \cdot 10^{-5}$ Па. Перед осаждением каждого слоя в течение 3 минут проводилось предварительное распыление с целью очистки поверхности мишеней. Использовался аргон чистотой 99,9%, подаваемый в камеру через вымораживатель с жидким азотом. Давление аргона при напылении составляло 0,6 Па. Скорость осаждения ниобия составляла 4 нм/с, алюминия — 3 нм/с. Толщина нижнего и верхнего слоев ниобия составляла около 250 и 50 нм, соответственно, толщина слоя Al — от 5 до 35 нм. Окисление алюминия производили в тлеющем разряде кислорода между алюминиевой мишенью магнетрона и подложкой.

Анодное окисление проводили в специально разработанной капиллярной двухэлектродной электролитической ячейке с платиновым катодом, оснащенной микрометрическим приводом для позиционирования образца. Тестовые площадки в 1 мм^2 формировались в виде “окон” в фоторезисте или протравливались в виде “флажков”. Для формирования сплошных анодных оксидных пленок (АОП) использовался электролит на основе пентабората аммония и этиленгликоля [1], а для пористых АОП алюминия — водный 3%-ный раствор щавелевой кислоты.

Питание электролитической ячейки и вывод V и $dV/dt(t)$ на самописец осуществлялись при помощи специально созданного прибора, обеспечивающего получение бесшумовых профилей анодирования. Плотность тока при проведении анодирования составляла 1 мА/см^2 , размер исследуемых площадей — 1 мм^2 , при этом значение dV/dt для ниобия составляло $0,26 \text{ В/с}$. На рисунках приведено нормированное значение dV/dt .

Исследование структур Nb/AlO_x—Al/Nb с разной толщиной Al

Исследование многослойных структур на основе ниобия и алюминия проводилось нами в рамках отработки технологии криоэлектронных тонкопленочных устройств на базе джозефсоновских туннельных контактов Nb/AlO_x—Al/Nb. При этом метод анодной спектроскопии использовался как для исследования структур, так и в качестве метода экспресс-контроля для сопровождения технологии [2—4]. Профили анодирования структур Nb/AlO_x—Al/Nb с разной толщиной алюминия приведены на **рис. 1**.

Сначала фронт анодирования проходит через верхнюю пленку ниобия толщиной 40 нм, при этом величина dV/dt постоянна. (Этот участок на рисунке опущен.) Как только фронт анодирования достигает слоя AlO_x—Al, величина dV/dt резко возрастает. При малой толщине алюминия пик плазменного окисла выявлен слабо (*a*). При увеличении толщины алюминия пик увеличивается до некоторой величины и далее практически не изменяется (*c*, *d*, *e*).

Плато алюминия при малых толщинах вырождено в минимум с dV/dt меньше $(dV/dt)_{\text{Al}}$ (рис. 1, *a*, *b*). Только при толщине алюминия больше 10 нм наблюдается четкий участок $(dV/dt)_{\text{Al}}$ (*c*, *d*, *e*). Склон пика, который соответствует границе раздела Al/Nb, резкий для всех исследованных толщин алюминия.

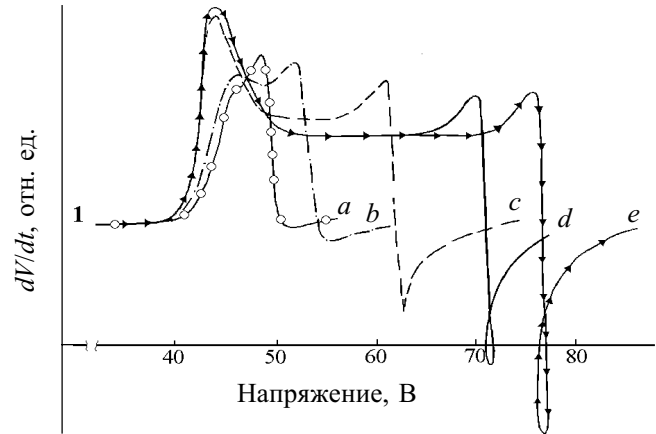


Рис. 1. Профили анодирования структур Nb/AlO_x—Al/Nb с различной толщиной алюминия:

a — 5,3 нм; *b* — 8,9 нм; *c* — 17,8 нм; *d* — 26,7 нм; *e* — 31,2 нм

Перед этим склоном для данной серии образцов наблюдается небольшой максимум. Мы считаем, что он связан с наличием слоев с геттерированными примесями на поверхности нижнего слоя ниобия, которые формируются до напыления алюминия. Подтверждением этому является наблюдавшийся нами пик на профилях анодирования многослойных пленок Nb/Nb [4]. С помощью вторичной ионной масс-спектрометрии [5] на границе Al/Nb в аналогичных структурах был также обнаружен слой адсорбента толщиной в несколько нанометров.

Трансформация минимума на границе Al/Nb₁ связана с особенностями образования сложного трехмерного окисла NbO_x+AlO_y при анодировании структуры Al/Nb. По мере увеличения толщины пленки алюминия минимум углубляется и становится более острым. При толщине алюминия 300 нм и более минимум приобретает вид петли.

Нужно отметить, что минимум на кривой скорости роста напряжения dV/dt для структур Al/Nb был предсказан теорией Прингла [6] и наблюдался экспериментально [1, 7]. Реверс напряжения при анодном окислении многослойных структур в режиме постоянного тока, насколько нам известно, никем ранее не наблюдался.

Исследование границ раздела слоев

На **рис. 2** приведены профили анодирования структур Nb/Al/Nb и Nb/AlO_x—Al/Nb, изготовленных плазмой магнетрона осаждением и окислением в плазме магнетрона. Из рисунка видно, что для всех толщин алюминия граница раздела Nb/Al размыта более, чем Nb/AlO_x.

Оценим толщину переходного слоя между пленкой верхнего слоя ниобия и пленкой алюминия в образце Nb/Al/Nb. Величина падения напряжения на переднем склоне барьерного пика $\Delta V_{\text{Al/Nb}}$, как видно из рисунка, составляет 5,0 В. Известно [6], что постоянные анодирования $(dx/dV)_{\text{Nb}}=8,8 \text{ нм/В}$, $(dx/dV)_{\text{Al}}=8,2 \text{ нм/В}$. Предположив, что для переходного слоя средняя $(dx/dV)_{\text{Nb/Al}}=1/2[(dx/dV)_{\text{Nb}}+(dx/dV)_{\text{Al}}]$, получаем ширину границы раздела Nb/Al 4,3 нм. В предположении, что постоянная анодирования dx/dV окисного слоя для структур Nb/AlO_x—Al/Nb равна $1,3 \text{ нм/В}$ (как для Al₂O₃), оцененная аналогичным образом толщина переходного слоя между верхним электродом и AlO_x составляет 2,7 нм.

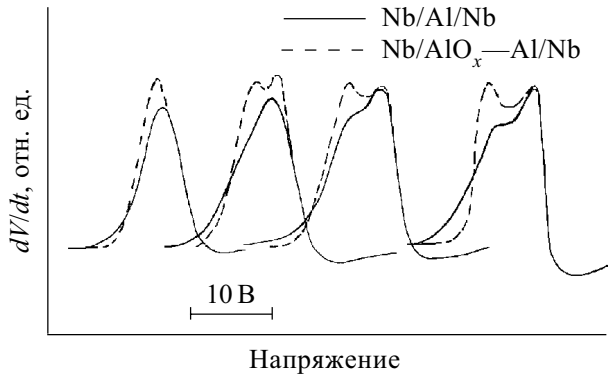


Рис. 2. Профили анодирования структур Nb/Al/Nb и Nb/AlO_x-Al/Nb

Полученный нами результат согласуется с данными исследований джозефсоновских структур другими методами [5, 7]. Большая ширина переходной области Nb/Al связана с повреждением верхних слоев барьера в процессе напыления верхнего слоя ниобия, с загрязнением поверхности Nb остаточными газами, интердиффузией ниобия и алюминия, а также с большей шероховатостью поверхности алюминия, чем AlO_x.

Исследование формирования окисных слоев

Тонкие окисные слои в многослойных пленочных структурах являются ключевым звеном работы многих микроэлектронных приборов, в т. ч. джозефсоновских. Однако поскольку тонкий барьер AlO_x-Al заключен между ниобиевыми электродами, выполнить его исследование обычными методами чрезвычайно сложно. Использование профилей анодирования позволяет успешно решить эту задачу.

На рис. 3 представлены профили анодирования структур Nb/AlO_x-Al/Nb, изготовленных магнетронным осаждением и термическим окислением в кислороде при давлении 1,3·10² Па. Анализ профилей анодирования показывает, что по мере увеличения времени окисления *t*_{ок} происходит рост ширины и высоты пика оксида, однако высота пика увеличивается незначительно, стехиометрия слоев оксида остается небольшой. Мы связываем это с тем, что длительное время термического окисления приводит к загрязнению барьерного слоя остаточными газами вакуумной камеры [4].

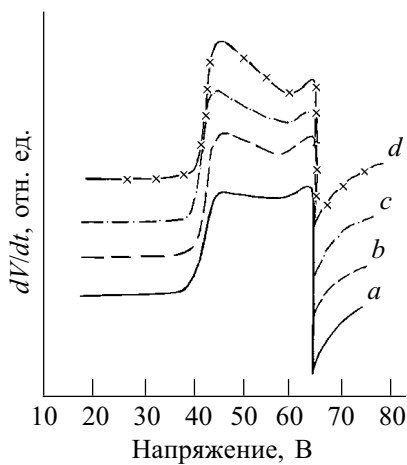


Рис. 3. Профили анодирования структур Nb/AlO_x-Al/Nb с различными режимами термического окисления: *a* — без окисления; *b* — *t*_{ок}=15 мин; *c* — *t*_{ок}=30 мин; *d* — *t*_{ок}=60 мин

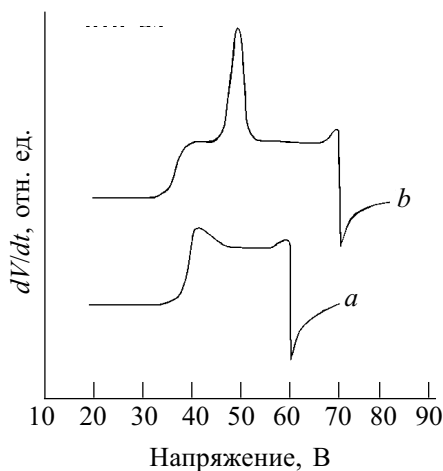


Рис. 4. Профили анодирования структур Nb/AlO_x-Al/Nb и Nb/Al-AlO_x-Al/Nb. Термическое окисление алюминия, *t*_{ок}=45 мин

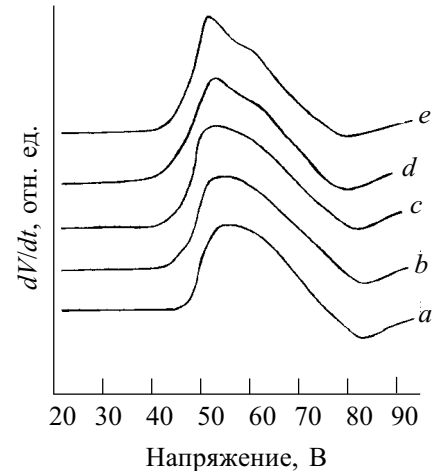


Рис. 5. Изменение профиля анодирования структуры Nb/AlO_x-Al/Nb при термической обработке

В качестве альтернативного метода окисления мы воспользовались окислением в тлеющем разряде. Разряд формировался между алюминиевой мишенью магнетрона и окисляемой поверхностью. Давление кислорода составляло 0,6 Па, время окисления варьировали от 4 до 15 секунд. Заметим, что на профилях анодирования структур Nb/AlO_x-Al/Nb, барьер которых сформирован в плазме магнетрона, пик оксида по сравнению с термическим окислением значительно выше [4]. Мы связываем это с увеличением стехиометрии и сплошности барьера.

Для выявления влияния напыления верхнего электрода на окисный слой исследовались, наряду со структурами Nb/AlO_x-Al/Nb, также структуры Nb/Al-AlO_x-Al/Nb (рис. 4). И те, и другие изготавливались магнетронным способом с термическим окислением в едином вакуумном цикле. Единственным отличием было осаждение дополнительного слоя алюминия толщиной от 1 до 10 нм.

На профилях анодирования структур Nb/Al-AlO_x-Al/Nb при толщине дополнительного алюминия более 5 нм ясно видно два плато алюминия — перед пиком оксида и после него. Примечательно то, что на профилях анодирования структур с дополнительным алюминием (*b*) пик оксида значительно выше, чем для структур Nb/AlO_x-Al/Nb (*a*). Очевидно, осаждение пленки алюминия меньше повреждает окисный слой, чем осаждение ниобия.

Исследование стабильности структур Nb/AlO_x-Al/Nb при термической обработке

Яркой иллюстрацией информативности метода анодной спектроскопии при исследовании тонкопленочных структур являются результаты, полученные нами при изучении влияния термической обработки на стабильность джозефсоновских контактов Nb/AlO_x-Al/Nb. При их изготовлении использовались электронно-лучевое напыление и термическое окисление. Подробно эта технология описана в [2]. (Отметим, что электронно-лучевой технологией нам не удалось получить джозефсоновские контакты высокого качества.)

Профили анодирования джозефсоновских структур Nb/AlO_x—Al/Nb имели пологие склоны барьерного пика, явный окисный пик на них отсутствовал (рис. 5, а). Мы исследовали профили анодирования таких структур и вольт-амперные характеристики изготовленных на их основе джозефсоновских контактов после отжига при температуре 100, 150, 200, 250 и 270°C в течение 1 часа в термошкафу.

Прогрев при температурах 100 и 150°C (рис. 5, а, б) не приводит к изменению исходного профиля анодирования. После прогрева при 200 и 250°C заметно некоторое расширение склона, соответствующего границе раздела алюминия и базового ниобия (с, d). После прогрева при 270°C наблюдается значительное размытие заднего склона, а пик оксида AlO_x становится отчетливее (е).

Измерения вольт-амперных характеристик джозефсоновских контактов Nb/AlO_x—Al/Nb, прошедших термическую обработку, показали [2], что ухудшение их рабочих характеристик заметно уже после прогрева при 200°C. Прогрев при 250 и 270°C приводит к значительному ухудшению качества джозефсоновских контактов — размытию сверхпроводящей щели, увеличению подщелевых токов. Наряду с этим наблюдается увеличение нормального сопротивления контактов, которое экспоненциально связано с толщиной окисного слоя.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что фотолитографическая обработка структур Nb/AlO_x—Al/Nb при температуре не выше 120°C не приводит к их деградации, но дальнейшее повышение температуры обработки нежелательно.

Результаты наших исследований согласуются с данными других авторов ([7]). По-видимому, термическая обработка при температурах выше 200°C приводит к увеличению межзеренной диффузии на границе алюминия и нижнего слоя ниобия, а также к доокислению слоев оксида алюминия.

Применение контролируемого анодного окисления для исследования наноструктурированных анодных пористых оксидных пленок на алюминии

В последнее время внимание специалистов привлекает регулярная сотовая структура пористых анодных оксидных пленок алюминия, которая является уникальной морфологической системой. Варьирование условий формирования пленок позволяет получать системы ячеек, перпендикулярных к поверхности, с размерами от 20 до 1000 нм и размерами пор внутри ячеек от 6 до 300 нм. АОП алюминия с регулярными массивами пор могут быть использованы в качестве масок для наноразмерных мезоскопических структур (“естественная литография”). Проводятся исследования по использованию структурированных пор АОП алюминия для получения наноразмерных нитей, точечных и столбиковых структур.

Применение контролируемого анодного окисления в качестве метода экспресс-контроля при отработке технологии АОП дало нам возможность исследовать особенности роста пористых пленок анодного оксида алюминия при различных режимах их формирования. Выполнение данной работы было связано с разработкой технологии влагочувствительных сенсорных структур.

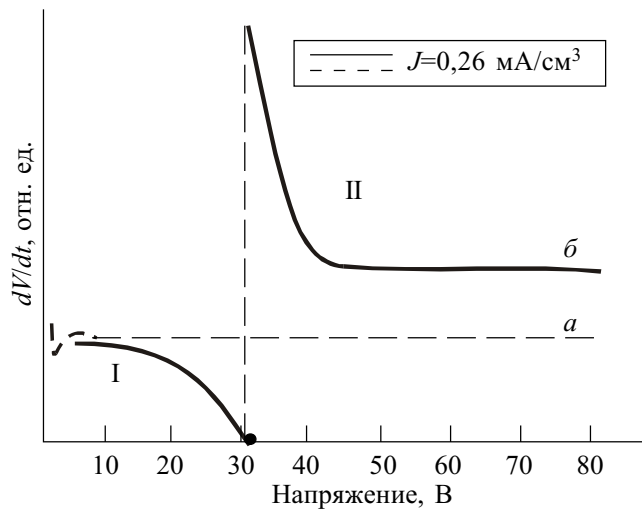


Рис. 6. Профили анодирования Al в электролите на основе пентабората аммония и этиленгликоля (а) и в режиме замены электролита (б)

На рис. 6 приведены зависимости $dV/dt(V)$, полученные при окислении алюминия со сменой электролита. Кривая а соответствует росту сплошного оксида на поверхности алюминия в электролите на основе пентабората аммония. Участок I кривой б получен при формировании пористого оксида алюминия в 3%-ной щавелевой кислоте при постоянной плотности тока 0,26 мкА/см². Спадающий участок кривой записывался в течение 2,5 мин, после чего в течение 15 мин при напряжении около 30 В формировался пористый окисел. После промывки образца в деионизованной воде и замены электролита проводилось формирование барьерного оксида в порах AlO_x (участок II). Измерение dV/dt на этом участке после установления стационарного режима дает возможность оценить, какую часть всей поверхности образца составляет поверхность пор $S_1/S_0 = (dV/dt)_0 / (dV/dt)_1$. Для данного эксперимента $S_1/S_0 = 0,63$, что соответствует данным, приведенным в [8].

Полученные результаты показывают, что метод анодной спектроскопии может быть с успехом применен для получения информации о многослойных тонкопленочных системах и для выявления их зависимости от условий изготовления. Как показано выше, метод анодной спектроскопии, не требуя дорогостоящего оборудования и значительного времени для проведения анализа, дает возможность оперативно отслеживать изменение микроструктурных параметров при изменении технологических режимов, т. е. является простым и удобным методом экспресс-контроля для технологии пленок и тонкопленочных структур, а также для контроля равномерности ряда технологических процессов — осаждения пленок, ионного травления, окисления и др.

Нами выполнена разработка системы экспресс-контроля методом анодной спектроскопии для тонкопленочной ниобий-алюминиевой технологии. Эта система может применяться также и для других тонкопленочных технологий.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Imamura T., Hasuo S. Characterization of Nb/AlO_x-Al/Nb junction structures by anodization spectroscopy // IEEE Trans. on Magn.— 1989.— Vol. 25, N 1.— P. 1131—1134.
2. Lebedeva T. S., Navala S. Y., Shpilevoy P. B., Vojtovich I. D. Investigation of thin-film cryoelectronic structures by anodization spectroscopy method // Superconductive electronic and biomagnetism (Киев).— 1994.— С. 24—33.
3. Войтович И. Д., Лебедева Т. С., Навала С. Я., Шпилевой П. Б. Разработка и применение метода анодной спектроскопии для анализа криоэлектронных тонкопленочных структур // Тр. Украинского вакуумного общества.— 1997.— Т. 3.— С. 371—376.
4. Lebedeva T. S., Navala S. Y., Shpilevoy P. B., Vojtovich I. D. Express-control of superconducting microcircuits technology by

- anodization spectroscopy method // Jour. de Phys. IV.— 1998.— Vol. 8.— P. Pr. 3—309—315.
5. Morohashi S., Kataoka Y., Imamura T., Hasuo S. Secondary ion mass spectrometry for Josephson junction with Nb/AlO_x-Al/Nb structure // Appl. Phys. Lett.— 1993.— Vol. 62(11).— P. 1164—1166.
6. Pringle J. P. S. The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory // Electrochem. Acta.— 1980.— Vol. 25.— P. 1423—1434.
7. Imamura T., Morohashi S. Fabrication of high quality Nb/AlO_x-Al/Nb Josephson junction: deposition of thin Al layers on Nb films // IEEE Trans on Supercond.— 1992.— Vol. 2, N 2.— P. 84—93.
8. Гаврилов С. А., Сорокин И. Н. Электрохимический анализ строения и кинетики образования пористого анодного оксида алюминия // Электрохимия.— 2000.— Т. 36, № 5.— С. 617—621.

*А. Э. ИВАНЧИКОВ, А. М. КИСЕЛЬ, А. Б. МЕДВЕДЕВА,
В. И. ПЛЕБАНОВИЧ, к. ф.-м. н. В. Н. ПОНОМАРЬ, В. Е. ШИКУЛО*

Беларусь, г. Минск, НПО "Интеграл"
E-mail: dz_prod@integral.minsk.by

Дата поступления в редакцию
29.05—11.09 2003 г.

Оппонент к. т. н. А. С. ДЗЯН
(КУЭИТТ, г. Киев)

МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ, ВЫЗВАННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ТРАВЛЕНИЕМ

Проведен сравнительный анализ методов удаления полимерных загрязнений и описаны механизмы удаления полимера в растворах различного типа.

Для реализации субмикронных размеров элементов топологии сверхбольших интегральных схем (СБИС) необходимо обеспечить высокую точность не только при формировании рисунка, но и при последующем травлении маскированного слоя диэлектриков или металла.

Травление слоев может производиться либо методом жидкостного травления, либо методом сухого травления. По мере увеличения степени интеграции СБИС применение метода жидкостного травления становится малопримемлемым из-за низкой степени анизотропности. Методы сухого травления более точны и позволяют получить профиль элемента с вертикальными стенками и минимальным боковым уходом под маску фоторезиста. Поэтому в технологии изготовления СБИС широкое применение нашли методы реактивно-ионного и плазмохимического травления (ПХТ) [1, 2].

Получение безуходного вертикального профиля при плазмохимическом травлении возможно благодаря защите боковых стенок создаваемого рисунка пленкой полимера, которая образуется в процессе травления. Формирующийся в плазме пленкообразующий агент осаждается на всю подвергаемую травлению поверхность, но затем в процессе травления под воздействием бомбардировки заряженными частицами удаляется с горизонтальных поверхностей элементов схемы, оставаясь при этом на их вертикальных стенках [2, 3].

Адсорбированная полимерная пленка играет положительную роль лишь непосредственно в процессе травления, резко снижая горизонтальную составляющую скорости травления. В то же время она является нежелательным остаточным загрязнением на боковых стенках сформированных элементов, особенно контактных окон, формируемых в пленке диоксида кремния или фосфоросиликатного стекла. Здесь это приводит к локальному отсутствию контакта "металл-кремний", "металл-металл", к ухудшению металлизации контактных окон и появлению обрывов металлизированных дорожек, к уменьшению эффективной площади контакта.

Возможны два метода удаления полимерных остатков после ПХТ:

— химический метод с использованием различных химикатов;

— термический метод выжигания полимера при температуре 800—900°C в среде кислорода. Этот метод реализуется обычно при проведении операции «оплавление контактов», функционально предназначенной для сглаживания профиля контактного окна и для удаления полимера.

В настоящей работе исследована эффективность указанных методов удаления полимерных остатков при формировании малоразмерных контактных окон методом плазмохимического травления.

Методика и эксперимент

Исследования проводились в типовом технологическом процессе изготовления интегральной микросхемы с двухуровневой металлизированной разводкой на двух группах контрольных пластин КДБ-12 диаметром 150 мм. В соответствии со схемой, пред-