

06;11;12

©1994

РЕАКТИВНОЕ ИОННОЕ ТРАВЛЕНИЕ ВТСП ПЛЕНОК

Ф.Н.Тимофеев, О.В.Смольский, А.Л.Шмаев, М.М.Кулагина

Тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) являются многообещающим материалом для создания новых быстродействующих элементов и схем микроэлектроники [1]. Особый интерес вызывают ВТСП пленки, полученные на подложке из кремния [2], так как в этом случае появляется реальная возможность соединить преимущества очень хорошо отработанной кремниевой технологии с дополнительными возможностями, реализуемыми за счет применения ВТСП пленок в интегральном исполнении на единой Si подложке. Главными проблемами на этом пути являются реализация роста качественных ВТСП пленок на Si подложке [3] и правильный выбор технологии создания топологического рисунка реализуемого прибора. К сожалению, ВТСП пленки (особенно толщиной менее 500 нм) очень чувствительны к различного рода обработкам (в частности, любым водным раствором), что приводит к потере сверхпроводимости либо к существенному ухудшению параметра T_c . Этот факт существенно затрудняет, а то и делает невозможным применение химического метода травления ВТСП пленок [4]. Во многих случаях исследователи для создания топологии прибора применяют лазерное скрайбирование [5], либо ионное распыление [6] для локального удаления ВТСП пленки. Во многих случаях для защиты поверхности ВТСП пленок от внешних воздействий производят покрытие поверхности тонким защитным слоем (это могут быть тонкие пленки Ag, Au либо другие). Интересным с технологической точки зрения является исследование возможности реализации в одном реакторе (на одной технологической установке) контролируемого процесса травления ВТСП пленок, пленки подслоя, пленки окисла кремния, а также собственно кремния. В настоящей работе приводятся результаты использования метода реактивного ионного травления (РИТ) для контролируемого локального удаления пленки ВТСП, пленок окисла Zr, окисла Si и травления Si.

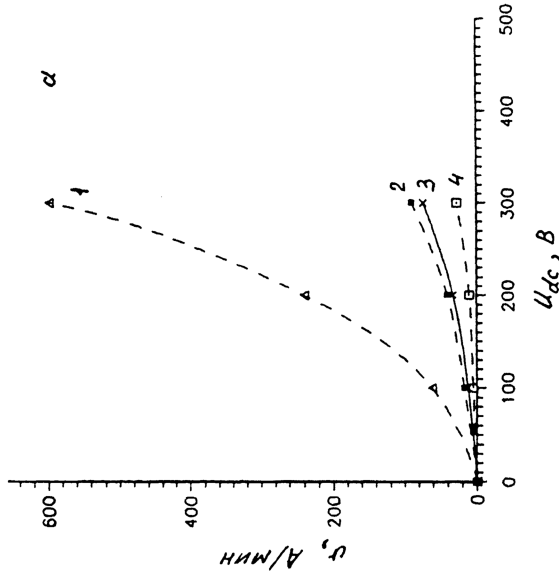
Образцы. Нами использовались образцы ВТСП пленок $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ толщиной 60–200 нм, выращенные на Si (100) подложке с подслоем ZrO_2 (толщиной 100–200 нм) методом

молекулярно-лучевой эпитаксии на установке "Supra" [7]. Пленки SiO_2 толщиной 100–700 нм были получены методом анодного окисления Si, методом реактивного ионного напыления в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ либо химическим осаждением из газовой фазы (CVD).

Для осуществления локального РИТ на поверхности пленок ВТСП методом фотолитографии создавался тестовый топологический рисунок. Для этого методом центрифугирования на пластины наносился фоторезист AZ-1375 толщиной около 3 мкм. Затем, после засветки УФ излучением через тестовый фотошаблон (содержащий тестовые фигуры в виде полосков шириной 2–600 мкм), засвеченные участки фоторезиста не полностью удалялись в проявителе (оставалось примерно 0.5 мкм фоторезиста). Таким образом предотвращался контакт проявителя с поверхностью ВТСП пленки. Затем, после сушки при 90°C , образец помещался в камеру установки РИТ, где оставшиеся 0.5 мкм маски фоторезиста удалялись в плазме кислорода до полного вскрытия мест пленки ВТСП, которые должны быть далее удалены. Процесс вскрытия маски фоторезиста в плазме кислорода контролировался с помощью лазерного интерферометра. В результате на поверхности ВТСП пленки была сформирована маска фоторезиста высотой около 2.1 мкм. Поверхность ВТСП пленки при этом контактировала лишь с фоторезистом и плазмой кислорода.

РИТ образцов осуществлялось в атмосферах различных газов: CCl_2F_2 , $\text{Cl}_2+\text{BCl}_3+\text{N}_2$, $(\text{CH}_4:\text{Ar})+\text{H}_2$, $(\text{CH}_4:\text{Ar})+\text{H}_2+\text{Cl}_2$, O_2 на установке с реактором диодного типа RDE-300 "Alcatel", ВЧ (13.56 МГц) возбуждением плазмы [8]. Установка имеет 12 газовых каналов, загрузочный шлюз и системы откачки, оснащенные турбомолекулярными насосами. Управление установкой осуществляется с помощью самодельной системы на основе IBM PC/AT-286. Образцы помещались на Al подложкодержатель, покрытый анодным окислом и кремниевой подложкой, диаметром 120 мм. Контроль скорости травления и толщины пленок осуществлялся в реакторе при помощи лазерного интерферометра "Sofie Instr.", а также по окончании процесса толщина травленных пленок измерялась на профилометре "Dektak 2020" или на сканирующем электронном микроскопе "Camscap". На основе полученных данных также независимо определялась скорость травления пленок.

На рис. 1,а приведены графики зависимости скорости травления ВТСП пленки от напряжения постоянного автосмещения на электродах (U_{dc}), полученные при давлении в реакторе 0.8–1.0 Па и различных рабочих газах. Видно, что минимальная скорость травления ВТСП пленки имеет ме-



VtBaCaD on ZrO₂/Si
 Ru: CH₄N₂S₁
 1800
 CCl₂F₂

00000

3 μm

δ

Рис. 1. а — зависимость скорости травления ВТСП пленки от напряжения автосмещения в плазме различных газов.

1 — CCl_2F_2 (поток 10 ссст), 2 — $(\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{Cl}_2)$ (поток 5:11:6 ссст), 3 — $\text{Cl}_2:\text{BCl}_3$ (поток 6:5 ссст), 4 — $\text{CN}_4:\text{H}_2$ (поток 5:11 ссст). Во всех случаях давление в реакторе 0.8–1.0 Па.
 б — полученная на сканирующем электронном микроскопе фотография поверхности травленной в CCl_2F_2 (10 ссст; $U_{dc} = 100$ В; $P = 0.8$ Па) ВТСП/ ZrO_2/Si пленки с удаленным в плазме кислорода фоторезистом. Травление осуществлено до Si подложки. Темная поверхность — ВТСП пленка.

сто в атмосфере газовой смеси ($\text{CH}_4:\text{Ar}$)+ H_2 (газовые потоки соответственно 11 и 5 ссст). По всей видимости, в этой газовой смеси в основном имеет место механизм физического распыления, а скорость реакций металлоорганического транспорта достаточно мала (кривая 4 на рис. 1,а). Травление в Cl - и CH_4 -содержащих (кривые 3 и 2 на рис. 1,а) газовых смесях (Cl_2+BCl_3 , газовые потоки 6 и 5 ссст соответственно; $(\text{CH}_4:\text{Ar})+\text{H}_2+\text{Cl}_2$, газовые потоки 5, 11 и 6 ссст соответственно) характеризуется немного большими скоростями травления, однако в этом случае маска из фоторезиста также довольно быстро удаляется в этих газовых смесях (рис. 2,б), что существенно ограничивает глубину травления ВТСП пленок. Наибольшая скорость травления ВТСП пленок была достигнута во фторсодержащем газе: CCl_2F_2 (фреон-12). Кривая 1 на рис. 1,а получена при потоке фреона-12, равном 10 ссст, и давлении в реакторе 0.8 Па. Видно, что в этом случае получены вполне приемлемые скорости травления (50–600 А/мин при $U_{dc} = 100\text{--}300$ В). Существенно выгоднее проводить процесс РИТ при малых величинах U_{dc} . В этом случае, во-первых, снижается энергия ионов, бомбардирующих поверхность пленок, во-вторых, уменьшается тепловой разогрев образцов, который приводит к изменению скорости травления во время процесса, а также к перегреву масок из фоторезиста. Перегрев масок из фоторезиста может повлечь за собой ее разрушение, а также создать проблемы с ее снятием в плазме кислорода. На рис. 1,б приведена полученная на сканирующем электронном микроскопе фотография травленной поверхности структуры ВТСП пленки при $U_{dc} = 100$ В с удаленным фоторезистом. В этом случае ВТСП пленка толщиной 100 нм, а также 200 нм подслоя ZrO_2 и около 0.5 мкм кремниевой подложки были удалены и на поверхности была сформирована тестовая структура с полосками ВТСП шириной 2–5 мкм. Неоднородность края полученных ВТСП полосковых структур составила около 50–100 нм, что типично при использовании однослойных масок фоторезиста.

Нами методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовался химический состав поверхности ВТСП пленок, подвергнутых травлению в плазме фреона-12 на глубину около 60 нм (режим травления аналогичен процессу $\text{CH}_4\text{H}_2\text{S}_7\text{a}$), и далее травлению в несколько этапов в плазме кислорода (давление в камере 1.5–10 Па, поток кислорода 20 ссст, $U_{dc} = 250$ В). Длительность одного этапа обработки в плазме кислорода составляла одну минуту. Анализ проводился в сверхвысоковакуумной камере ($P < 2 \cdot 10^{-10}$ Тор) на спектрометре MAC-2 (Riber), работающем в режиме постоянного разрешения, равного 1.0 эВ

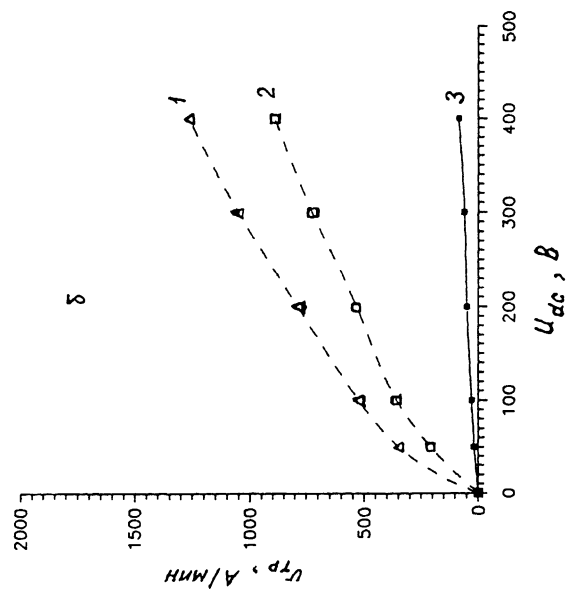
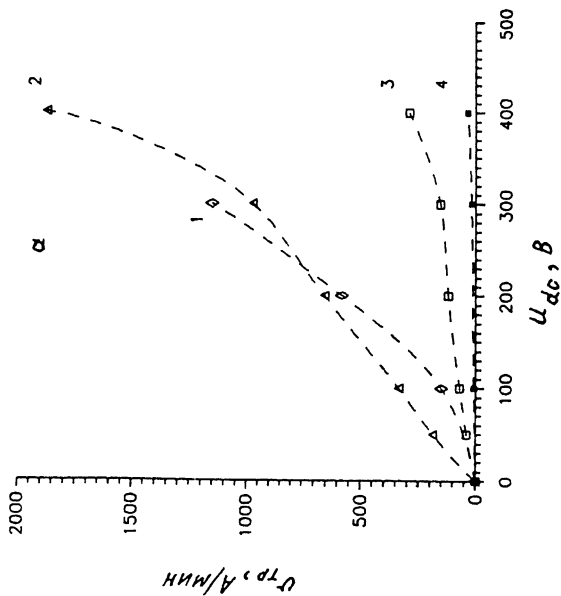


Рис. 2. а — зависимость скорости травления пленок SiO_2 от напряжения автосмещения в плазме различных газов.

2 — в плазме CCl_2F_2 (поток 10 ссст), 3 — в плазме $\text{Cl}_2:\text{BCl}_3$ (поток 6:5 ссст), 4 — в плазме $\text{CH}_4:\text{H}_2$ (поток 5:11 ссст).
 Кривая 1 — зависимость скорости травления пленки ZrO_2 от $U_{дс}$ в плазме CCl_2F_2 .
 б — зависимость скорости травления фоторезиста AZ 1575 от напряжения автосмещения в плазме различных газов.
 1 — в плазме $\text{Cl}_2:\text{BCl}_3$ (поток 6:5 ссст), 2 — CCl_2F_2 (поток 10 ссст), 3 — в плазме $\text{CH}_4:\text{H}_2$ (поток 5:11 ссст). Во всех случаях давление в реакторе 0.8–1.0 Па.

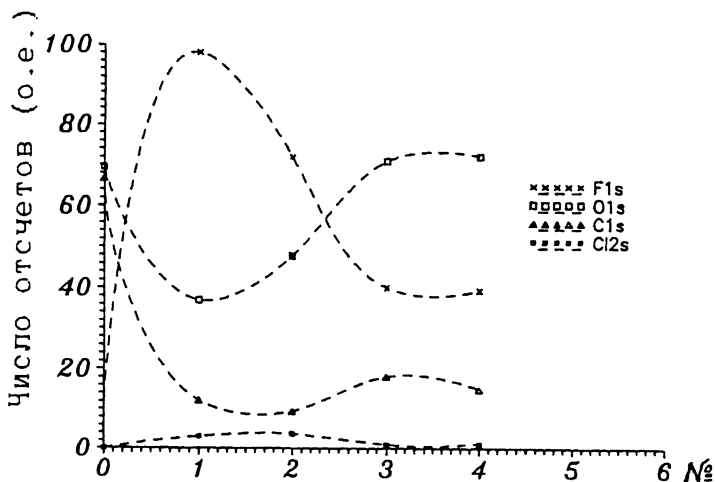


Рис. 3. Зависимость концентрации некоторых химических элементов на поверхности ВТСП пленки от этапов плазменной обработки (N), полученная на основе анализа РФЭС спектров.

Этап 0 — исходная пленка ВТСП, этап 1 — ВТСП пленка после травления во фреоне-12 ($U_{dc} = 100$ В, поток 10 ссст) на глубину около 60 нм, этапы 2 и далее — после обработки в плазме кислорода (длительность каждого этапа обработки в кислороде 100 с).

с использованием Mg анода ($Mg K_{\alpha}$; $E_{фот} = 1253.6$ эВ). На рис. 3 приведены основные результаты эксперимента. Этап 0 соответствует состоянию поверхности до этапов обработки в плазме. Значительное содержание углерода на поверхности необработанного в плазме образца (на "0" этапе) объясняется длительным хранением на воздухе. Характерная двойная структура пика C(1s) с энергиями связи 284.8 эВ (углерод, связанный с водородом) и 288.5 эВ. Видно, что после стадии травления в плазме фреона-12 (этап 1) химический состав приповерхностной области ВТСП пленки изменился в сторону увеличения концентрации F и Cl. Слабая интенсивность линии Cl(2p) ($E_{св} = 198$ эВ) не позволила точно идентифицировать характер химической связи хлора на поверхности травленных образцов, в то время как положение линий F(1s) ($E_{св} = 684.5$ эВ) и Y(3d_{5/2}) ($E_{св} = 158.8$ эВ) [9] указывают на образование на поверхности соединения YF₃. Последующая обработка поверхности в плазме кислорода приводит к уменьшению содержания Cl и F и постепенному восстановлению изначальной химической структуры поверхности ВТСП пленки (этапы 2 и далее на рис. 3). Присутствие на поверхности ВТСП пленки небольшого количества углерода (C(1s), $E_{св} = 285$ эВ) вызвано, по-видимому

адсорбцией CO , CO_2 содержащих газов во время переноски образцов из камеры РИТ в камеру анализа и не связано с загрязнением поверхности в процессе РИТ. Это также подтверждается постоянством концентрации углерода на поверхности, независимо от режимов обработки образцов. Отметим также, что содержание углерода на поверхности обработанных в плазме пленок было существенно ниже, чем на исходном образце (этап "0").

На рис. 2,а приведены зависимости скорости травления пленок SiO_2 (приведена также зависимость для травления пленки ZrO_2 в CCl_2F_2 плазме, кривая 1) от U_{dc} в плазме различных газов (кривые 2-4). Как и в случае травления ВТСП пленок, наибольшая скорость РИТ пленок SiO_2 (либо ZrO_2) получена в плазме фреона-12. Особенно следует отметить факт хорошей корреляции данных о скорости травления окисла кремния в различных газах с аналогичными данными для ВТСП пленок. Этот результат позволяет надеяться на возможность применения хорошо известных в кремниевой микроэлектронике газов: SF_6 ; CF_4 и газовых смесей: $\text{SF}_6:\text{O}_2$ для травления (в том числе и селективного) пленок ВТСП, что является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] *Likhareev K.K.* // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. P. 325.
- [2] *Wu X.D., Inam A. et al* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 7. P. 754.
- [3] *Myoren H., Nishiyama Y., Miyamoto N et al.* // Jap. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. N 6. P. 955.
- [4] *Your M.E., Barms R.L.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. N 7. P. 532.
- [5] *Zheng J.P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 10. P. 1044.
- [6] *Ильичев Е.В., Коваль Ю.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 15.
- [7] *Смольский О.В., Шмаев А.Л., Синяевский Д.В., Васильев В.Н., Денисов Д.В.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 20. С. 85.
- [8] *Timofeev F.N.* // AIP Proc. of Joint Soviet-American Workshop on the physics of semiconductor lasers. Leningrad, Minsk, Moscow, May 20-June 3 1991. P. 130-150.
- [9] *Vasquez R., Foots M.C., Hunt B.D.* // J. of Appl. Phys. 1989. V. 66. N 10. P. 4866.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
20 декабря 1993 г.