

12

Маска для формирования микрорисунка на алмазной пленке

© М.Э. Белоусов, Э.А. Ильичев, А.Е. Кулешов, Н.К. Матвеева,
П.В. Минаков, Г.Н. Петрухин, Р.М. Набиев, Г.С. Рычков

Научно-исследовательский институт физических проблем
им. Ф.В. Лукина, Москва
Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
государственного университета
E-mail: polt@niifp.ru, mstlena2@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2011 г.

Рассматривается технология формирования масок для травления алмазных пленок. Предлагаемая технология позволяет осуществить высокоточную литографию на алмазных пленках с площадью до 10^4 mm^2 . Минимальные размеры, которые могут быть при этом реализованы, определяются только уровнем литографии, достигнутой для кремниевых интегральных схем. Предлагаемая технология может быть использована для разработки уникальных приборов, в том числе и биосенсора для расшифровки генома человека.

В электронике алмаз считается материалом 21 века [2], так как позволяет разработать ряд устройств с уникальными характеристиками: мощные устройства для СВЧ-систем терагерцового диапазона [2], генераторы пикосекундных зарядовых импульсов для лазеров на свободных электронах [3], высокочувствительные биосенсоры для расшифровки генома человека [4] и т.д. В основе функционирования большинства этих устройств лежит способность алмаза к эмиссии электронов. Автоэмиссия используется для создания автоэммиттеров электронов, а вторичная эмиссия — для усиления электронного потока. При этом возникает необходимость в проведении литографии для придания поверхности алмаза нужного рисунка. Если поверхность гладкая, как это имеет место для моноалмаза, то вся трудность возникает из-за небольшой поверхности, которая сейчас не превышает 25 mm^2 [5]. Если поверхность рельефная, как это имеет место для поликристаллических алмазных пленок [6], то тогда расположенные на поверхности кристаллы не позволяют провести соответствующую

литографию, хотя поверхность таких пленок может достигать 10^4 mm^2 и более. Шероховатость поверхности при этом составляет 10% от толщины пленки [6]. С появлением ультрананокристаллических алмазных пленок (UNCD) неровность поверхности составляет 20–50 nm, однако концентрация азота в них достигает $10^{20}–10^{21} \text{ cm}^{-3}$, что ограничивает их применение. Литография на поликристаллических алмазных пленках проводится после трудоемкой операции шлифовки и полировки, для чего необходимо выращивать пленку толщиной не менее $8–10 \mu\text{m}$ [6]. Но и в этом случае неизвестно, чтобы литография с минимальным размером $1 \mu\text{m}$ и менее была осуществлена на площади 10^4 mm^2 .

В данной работе описывается технология, позволяющая осуществить высокоточную литографию по алмазным пленкам с площадью до 10^4 mm^2 . Минимальные размеры, которые могут быть при этом реализованы, определяются только уровнем литографии, достигнутой для кремниевых интегральных схем.

Характерной чертой этой технологии является то, что маска для травления создается до роста алмазной пленки. Последовательность осуществляемых при этом операций представлена на рис. 1.

1. На поверхность кремниевой пластины *1* наносится или выращивается на ней пленка *2* из материала, который подходит для маски при травлении алмаза. В качестве материала можно использовать окись кремния SiO_2 , нитрид кремния Si_3N_4 и титан Ti . Маски из этих материалов не разрушаются при температуре роста алмазных пленок. Толщина пленки *2* определяется глубиной травления алмазной пленки. Если травление пленки осуществляется в ЭЦР-плазме (ЭЦР — электронный циклотронный резонанс) и для этого используется аргон и кислород $\text{Ar}:\text{O}_2 = 6:20 \text{ sccm}$, то для определения толщины маски можно воспользоваться данными о скоростях травления маски и алмазной пленки, приведенными в таблице и взятыми из работы [7]. В таблице приводятся данные также и для случая, когда дополнительно используется элегаз SF_6 (рис. 1, *a*).

2. Из пленки *2* обычными методами фото- или электронной литографии формируется маска *3* для травления алмазной пленки (рис. 1, *b*).

3. На обратной стороне кремниевой пластины сначала наносят слой SiO_2 и Si_3N_4 соответственно с толщинами 0.3 и $0.1 \mu\text{m}$, а затем в них вскрывается окно *4* для последующего травления кремния (рис. 1, *c*).

4. На маску *3* методом центрифугирования наносится суспензия нанокристаллов алмаза. После просушки на поверхности маски *3* и

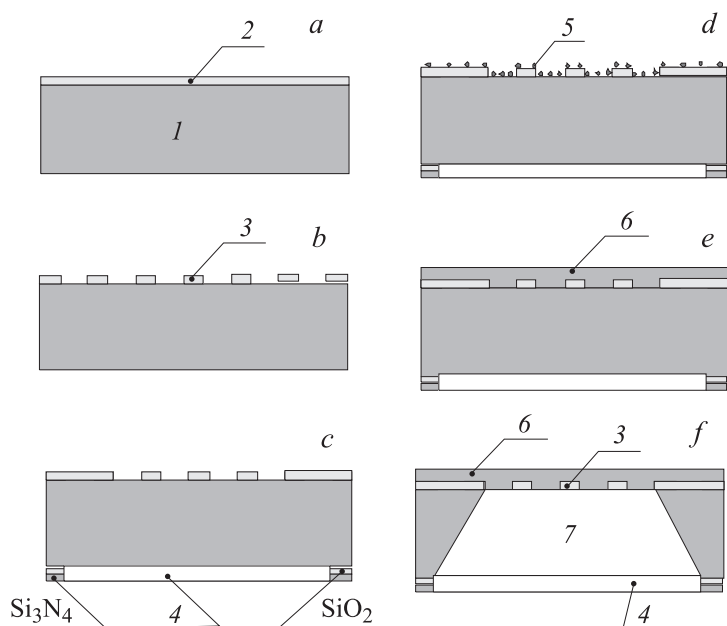


Рис. 1. Технология формирования маски: *a* — нанесение материала маски 2; *b* — проведение литографии для получения маски 3; *c* — напыление SiO₂ и Si₃N₄ и вскрытие окна 4; *d* — нанесение на маску алмазных нанокристаллов 5; *e* — выращивание алмазной пленки 6; *f* — вытравливание полости 7.

Скорости травления алмаза и маски

Материал маски	SF ₆ (sccm)	Скорость травления алмаза (nm/min)	Скорость травления маски (nm/min)
Ti	0	114	9.6
Ti	2	41	45
SiO ₂	0	74	9.3
SiO ₂	2	123	22.7
Si ₃ N ₄	0	96	14.8
Si ₃ N ₄	2	113	22.7

открытых участках поверхности кремния остаются нанокристаллы 5, необходимые для стимуляции роста алмазной пленки (рис. 1, *d*).

5. Одним из методов химико-газового осаждения CVD [1] на верхней части кремниевой пластины выращивается поликристаллическая или нанокристаллическая алмазная пленка 6 (рис. 1, *e*).

6. В 40%-ном водном растворе КОН при температуре 85°C через окно 4 производится травление кремния. Процесс автоматически заканчивается, когда фронт травления достигает маски 3. В результате в пластине кремния образуется полость 7 в виде усеченной пирамиды или усеченного конуса, основанием которых служит окно 4, а верх закрыт маской 3 с алмазной пленкой 6 на ней (рис. 1, *f*).

Образованием полости 7 в основном завершается процесс формирования маски для травления алмазной пленки. Провести процесс травления через маску можно с помощью плазмы $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{CF}_4$ [7].

Предлагаемая технология была опробована при формировании маски для получения алмазной сетки (рис. 2). На рис. 2, *a* показана маска со стороны вытравленной в кремнии полости. Видно, что кристаллы алмаза имеют величину $\sim 50\text{--}200\text{ nm}$. В то же время алмазная пленка, закрывающая сверху всю маску (рис. 2, *b*), имеет кристаллы размером $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ при толщине пленки $\sim 4\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Причем алмазная поликристаллическая пленка хорошо сформировалась на маске из SiO_2 . Естественно, что провести литографию сверху по такой пленке практически невозможно, а предлагаемый метод обеспечивает создание необходимой маски без особых затруднений.

Представленная технология позволяет сочетать плазменное травление алмазной пленки с каталитическим травлением [8]. В результате в алмазной мембране можно получить отверстия меньше, чем это позволяет обычная литография. Существо процедуры заключается в том, что сначала литографическим методом формируется обычная маска из SiO_2 с минимальными отверстиями. При последующем плазменном травлении пленки она не протравливается до конца. Со стороны полости 7 напыляется Ni толщиной $\sim 4\text{ nm}$. Затем стравливается SiO_2 . Никель остается только в вытравленных в пленке углублениях. При нагревании до 900°C никель собирается в каплю диаметром $d[\text{nm}] \approx (6D^2[\text{nm}])^{1/3}$, где D — диаметр отверстия в маске. Никель при контакте с алмазом и температуре 800–900°C разрушает связи sp^3 и атомы углерода проникают в каплю никеля. В силу диффузии атомы углерода выходят на противоположную поверхность капли, где, соединяясь с атомами

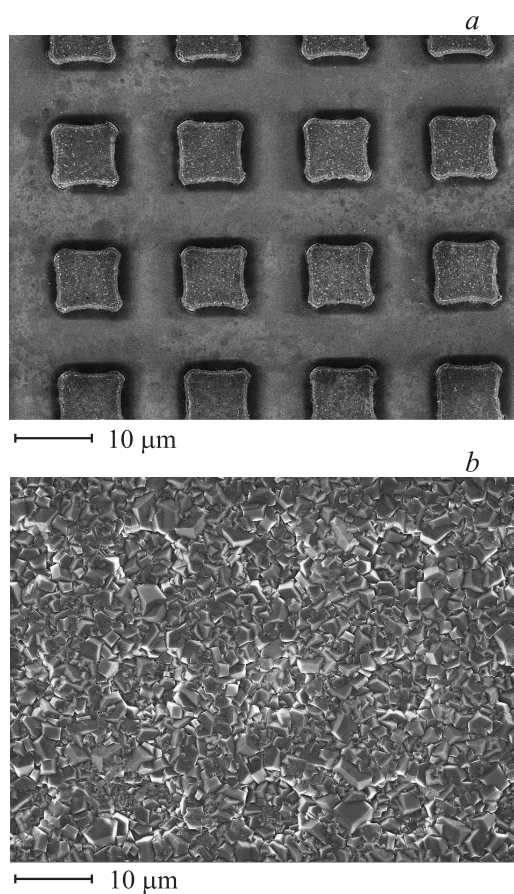


Рис. 2. Формирование маски: *a* — вид маски со стороны полости в кремнии; *b* — сильновыраженный кристаллический характер пленки, покрывающей маску.

водорода, образуют газ. Таким образом, в атмосфере водорода капля начинает травить пленку, пока не пройдет ее насквозь. Если с помощью литографии в маске было сформировано отверстие диаметром 30 nm, то после каталитического травления выходное отверстие будет иметь диаметр ~ 18 nm.

Рассмотренная технология может обеспечить разработку ряда уникальных приборов на основе алмазной пленки. Отметим некоторые из них.

1. В ряде электрооптических приборов требуется усилить электронный поток при сохранении разрешающей способности изображения, переносимого этим потоком, более 100 lines/mm. Из работ [9,10] следует, что для этого можно использовать пористую алмазную мембрану. Предлагаемая технология позволяет довести плотность пор в алмазной мембране до 500 отверстий на mm, т.е. довести разрешающую способность до 500 lines/mm.

2. В работе [11] показано, что матрица конусов из поликристаллического алмаза является хорошим автоэмиттером. Используемая в этой работе технология позволяет получить на площади $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ матрицу конусов с шагом $\sim 4-5 \mu\text{m}$, при этом плотность тока автоэмиссии достигает $\sim 20-25 \text{ A/cm}^2$. Уменьшив шаг до $2 \mu\text{m}$, плотность тока можно довести до 100 A/cm^2 .

3. Наконец, используя литографию, обеспечивающую минимальные размеры 20 nm–50 nm, можно изготовить алмазную мембрану с отверстиями размером $\sim 20-50 \text{ nm}$, расположенными в виде матрицы $10^3 \times 10^3$. Такая матрица является чувствительным элементом биосенсора для анализа ДНК и расшифровки генома человека [12,13]. Изготовление такого элемента можно представить следующим образом. Сначала, используя материалы SiO_2 , Si_3N_4 и Ti изготавливают на поверхности кремниевой пластины матрицу, каждый элемент которой представляет два изолированных электрода — сток и исток. Между ними располагается маска для травления наноотверстия. Затем выращивается алмазная пленка и формируется алмазная мембрана с наноотверстиями. Чтобы между стоком и истоком возник канал *p*-типа проводимости, алмазную пленку подвергают гидрогенизации [2].

Список литературы

- [1] *May P.W.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2000. V. 358. P. 473–495.
- [2] *Gurbur Y., Esame O., Tekin I.* et al. // Solid-State Electronics. 2005. V. 49. P. 1005–1070.
- [3] *Jensen K.L., Yater J.E., Shaw J.L.* et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 044509 (1–12).

- [4] Zou Y.S., Tyang Y., Zhang W.J. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 053105 (1–3).
- [5] Doering P., Genis A., Linares R. // *Large Area Single Crystal Diamond Wafers; Applications, Status, and Future Perspectives* CS. Mantech Conference. Austin, Texas, USA. May 14–17, 2007. P. 127–128.
- [6] Robarot M., Widiez J., Saada S. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 796–805.
- [7] Tran D.T., Fanster C., Grotjohn T.A. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 778–782.
- [8] Takasu Y., Konishi S., Sugimoto W. et al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. V. 9 (7). P. 114–C117.
- [9] Гаврилов С.А., Дзбановский Н.Н., Ильичев Э.А. и др. // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. В. 1. С. 108–114.
- [10] Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V. et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2003. V. 12. P. 2208–2218.
- [11] Tatsumi N., Ueda A., Seki Y. et al. // *SEI Technical Review*. 2007. N 64. P. 15–20.
- [12] Smirnov W., Hees J.J., Brink D. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 97. P. 073117 (1–3).
- [13] Kriele A., Williams O.A., Wobfer M. et al. // *Chemical Physics Letters*. 2011. V. 507. N 4–6. P. 253–259.