На правах рукописи

Autom

Голованов Антон Владимирович

ТРАВЛЕНИЕ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР «АЛМАЗ-МЕТАЛЛ» И «АЛМАЗ-ДИЭЛЕКТРИК» ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ГАЗОВЫМ РАЗРЯДОМ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния.

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва, Троицк - 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель:	Буга Сергей Геннадьевич, д.фм.н., доцент, главный научный сотрудник лаборатории алмазной электроники ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк.
Официальные оппоненты:	Образцов Александр Николаевич, д.фм.н., доцент, профессор кафедры физики полимеров и кристаллов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва;
	Ворона Назар Александрович, к.фм.н., старший научный сотрудник лаборатории электрофизических и плазменных устройств Объединенного института высоких температур РАН, г. Москва.
Ведущая организация:	АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента», г. Москва.

Защита состоится 21 октября 2021 г., начало в 15.00, на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1, Главное здание, конференц-зал (ауд. 231-236).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте http://www.nrcki.ru/

Автореферат разослан «____» ____ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 520.009.01 кандидат физико-математических наук

В.А. Демин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Алмаз обладает уникальным сочетанием физических свойств, выделяющих его среди других материалов:

- большая ширина запрещенной зоны 5,5 В;

- прозрачность в широком диапазоне длин волн: от УФ (220 нм) до дальнего ИК (20 мкм);

- относительно высокий коэффициент преломления 2,4;

- наличие более 500 оптически активных дефектов, в том числе перспективных однофотонных источников NV и SiV;

- рекордно высокая теплопроводность;

- высокая твердость и химическая инертность;

- скорость звука до 18,5 км/с;

- сверхвысокое поле электрического пробоя ~2×10⁷B/см.

Благодаря этим свойствам алмазы успешно применяются в различных акутальных областях науки и техники, таких как:

- фотоника в ИК, видимом и частично УФ диапазоне;

-квантовые системы на основе азот-вакансионных (NV) и кремнийвакнсионных (SiV) однофотонных источников;

-акустические резонаторы, работающие в диапазоне частот до 20 ГГц и более;

- высокотемпературная и радиационно-стойкая силовая электроника;

- преобразователи прямого действия энергии α- и β-излучения в электрическую энергию;

- делители пучка на каналах синхротронных источников и лазеров на свободных электронах (ЛСЭ). Синхротроны нового поколения с тепловыми потоками мощностью Гига- и Тераваттного диапазонов потребуют полного перехода на алмазную элементную базу, альтернативы которой на сегодняшний день нет.

Изготовление перечисленных алмазных изделий требует создания интерфейсов соответствующей формы на поверхности кристалла. К ним относятся дифракционные решетки периодом от 0,1 до 100 мкм, волноводы, мембраны толщиной 1 – 10 мкм, трехмерные мезаструктуры, столбики и твердые иммерсионные линзы с радиусом кривизны 0,1 до 10 мкм, а также поверхности с атомарной гладкостью, не имеюшие дефектов В приповерхностном слое. Для формирования интерфейсов на поверхности

алмаза применяются технологии сухого травления: плазменным травлением с защитными масками создают массивы простых структур на подложках большой площади, а фигуры сложной формы, как например, твердых иммерсионных линз, вырезают фокусированным ионным пучком, что является более долгой и трудоемкой операцией. Однако для изделий с высокой степенью интеграции актуально создание больших массивов структур сложной формы в быстром процессе плазменного травления. Решению этой проблемы посвящена данная работа.

Большинство исследователей использует для травления алмаза самый простой и очевидный состав плазмы: О₂ для химического распыления и Ar для физического распыления. Существуют, однако, и другие перспективные среды для травления алмаза. Одной из них является разряд на основе SF₆, который обеспечивает и физическое, и химическое распыление алмаза. Однако исследований, посвященных травлению алмаза в плазме SF₆, ранее практически не проводилось. Не были известны ни коэффициенты распыления алмазного материала в плазме SF₆, ни характер ее взаимодействия с алмазной поверхностью. Не было также данных по селективностям травления металлов и диэлектриков к алмазу в плазмах с высоким содержанием фтора.

Теоретическое описание механизмов взаимодействия плазмы с поверхностью твердого тела, в том числе определение коэффициентов ионного распыления алмаза, металлов и диэлектриков, является очень сложной задачей. Данная работа представляет собой экспериментальное исследование, которое позволит усовершенствовать теорию ионного распыления в применении к алмазу.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является изучение процессов взаимодействия монокристаллов алмаза и структур «алмаз-металл» и «алмаз-диэлектрик» с плазмой высокочастотного емкостного (ВЧЕ) газового разряда низкого давления и результатов этого взаимодействия для формирования функциональных интерфейсов на поверхности алмаза. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Определение механизмов взаимодействия плазмы ВЧЕ-разряда низкого давления на основе газовых сред, использующихся для сухого травления полупроводников (SF₆, Ar, O₂, CF₄ и их смесей) с поверхностью синтетического алмаза
- 2. Экспериментальное определение скорости травления и коэффициентов распыления алмазного материала в плазмах ВЧЕ-разряда на основе SF₆

- 3. Изучение влияния параметров плазмы ВЧЕ-разряда (самосмещения, вкладываемой мощности, газового состава, давления) на скорость и анизотропию травления алмаза
- 4. Измерение селективностей травления металлов и диэлектриков к алмазу для различных условий реактивного ионного травления и конфигураций защитных масок
- 5. Исследование влияния газового состава плазмы ВЧЕ-разряда на шероховатость алмазной поверхности и эффект микромаскинга

Научная новизна работы

В данной работе впервые изучена зависимость скорости реактивного ионного травления алмаза от напряжения самосмещения в ВЧЕ-разрядах низкого давления на основе SF₆, SF₆+CF₄ и SF₆+O₂. Показано, что, хотя травление в этих разрядах происходит по механизму физического распыления ускоренными ионами SF_n⁺, n = 3 – 5, химическое усиление распыления фтором повышает коэффициент распыления до двух раз по сравнению с коэффициентами чисто физического распыления ионами Cs⁺.

Впервые показано, что из-за рассеяния ионов травление алмаза в плазме SF₆ отличается низкой степенью анизотропии.

Впервые определены селективности травления к алмазу металлов Al, Ni, Cr, Mo и диэлектриков AlN, Al_2O_3 в ВЧЕ-разрядах на основе SF₆. Создана модель, объясняющая зависимость селективности травления от начальной формы защитной маски в разрядах с интенсивным ионным распылением.

При помощи селективного травления с многослойными контактными защитными масками впервые получены алмазные микроструктуры сферического профиля.

При помощи анализа функций шероховатости и спектральной мощности плотности шероховатости, рассчитанных для ACM-сканов алмазной поверхности, впервые показано, что реактивное ионное травление алмаза в плазмах на основе SF₆, SF₆+CF₄, приводит к сглаживанию алмазной поверхности.

Теоретическая и практическая значимость работы

В работе показано, что благодаря совместному действию физического и химического распыления, ВЧЕ-плазма на основе SF₆ обеспечивает высокий коэффициент распыления алмазного материала. Предложено использовать плазму SF₆ для достижения больших скоростей реактивного ионного травления алмаза (по сравнению с разрядами Ar + O₂) в реакторах невысокой мощности.

Найдены материалы с высокой селективностью травления к алмазу в плазме SF₆: Ni, Cr, Al.

Разработана модель разрушения защитных масок под действием ионного распыления в плазме. В соответствии с этой моделью можно подобрать форму и материал масок таким образом, чтобы в одном процессе травления алмаза создать на его поверхности трехмерные структуры различной высоты и формы: конусообразные, сферические, трапециевидные с углом крутизны боковых стенок в диапазоне 45 – 84°.

Предложенные в работе методики формирования алмазных трехмерных структур, в том числе микроструктур с шероховатостью стенок менее 40 нм, в отличие от большинства альтернативных методик, практикуемых в мире, не требуют дорогостоящего оборудования для работы с хлорсодержащими газами.

Методология и методы исследования

Для достижения поставленной цели и решения указанных задач применялись следующие методы: магнетронное осаждение, фотолитография, плазменное травления, атомно-силовая микроскопия (ACM), оптическая профилометрия, микроскопия растровая электронная микроскопия (РЭМ).

Положения, выносимые на защиту

- ВЧЕ-разряд низкого давления на основе SF₆ обеспечивает реактивное ионное травление (РИТ) алмаза, зависимость скорости травления от самосмещения носит пороговый характер с порогом ~100 В. При близких значениях давления и мощности накачки скорость травления алмаза в SF₆ в 5 раз выше, чем в плазме Ar+O₂ с соотношением потоков 3:1. Коэффициент распыления алмаза плазмой SF₆ со смещением 200 В составляет 8 атомов углерода на 1 падающий ион, что вдвое выше коэффициента чисто физического распыления ионами Cs⁺ с энергией 500 эВ.
- 2. Определяющий вклад в РИТ алмаза в газовых смесях на основе SF6 вносит физическое распыление тяжелыми ионами, поэтому травление носит анизотропный характер. Из-за рассеяния ионов В плазме степень анизотропии зависит от давления в камере: крутизна боковых стенок трехмерных алмазных структур, сформированных травлением, падает от 80° при давлении 1 мТорр до 60° при давлении 50 мТорр. Скорость РИТ алмаза и геометрия формируемых трехмерных структур не зависят от способа изготовления И кристаллографической ориентации обрабатываемой поверхности алмазной подложки.

- 3. При травлении алмаза с защитными масками из металлов и диэлектриков высокую селективность травления в плазме SF₆ имеют химически устойчивые к фтору материалы: никель (75), хром (>14), алюминий (11). Под действием ионного распыления по краям маски развивается фаска, и, если размеры маски меньше 5 мкм, этот эффект приводит к падению селективности до двух раз.
- 4. Реактивное ионное травление механически отполированных алмазных подложек в ВЧЕ-разрядах с ионным распылением (SF₆, SF₆+CF₄, Ar+O₂) приводит к сглаживанию царапин, оставленных полировкой. Сглаживание алмазной поверхности сопровождается уменьшением ее шероховатости.
- 5. ВЧЕ разряды на основе смесей О₂ и Ar обеспечивают относительно низкую интенсивность распыления, что выражается в эффекте микромаскинга (загрязнения и неалмазные дефекты проявляются на алмазной поверхности в виде наноразмерных столбиков). При одинаковых условиях (давлении, мощности накачки) повышение интенсивности ионного распыления за счет увеличения доли Ar в плазме способствует подавлению следов микромасок. ВЧЕ разряд на основе SF₆, имея высокую интенсивность ионного распыления, также подавляет следы микромасок.

Достоверность результатов и выводов

Достоверность результатов обеспечивалась путем достаточного повторения экспериментов для получения статистически достоверных данных, а также путем сравнения полученных в работе результатов с имеющимися в литературе теоретическими и экспериментальными данными по реактивному ионному травлению алмаза и других полупроводниковых материалов. Полученные результаты согласуются с теорией ионного распыления, известными литературными данными и прошли многократную апробацию в ходе семинаров и конференций.

Личный вклад соискателя

В основу диссертации легли результаты исследований, проведенные соискателем в период 2010 – 2020 гг. в лаборатории алмазной электроники Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов (ФГБНУ ТИСНУМ).

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в работу. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад

диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Внедрение результатов работы и связь с плановыми научными исследованиями

Часть исследований диссертационной работы было произведено в рамках выполнения НИОКР по соглашениям № 574-381-1128э и № 381-1237эа.

Результаты диссертационной работы были в разной мере использованы при выполнении госконтрактов РФЦП ИР 14.574.21.0074, ФЦП ИР 14.578.21.0103, ФЦП ИР 14.580.21.0003, FNNR-2019-0004.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались автором и обсуждались на следующих отечественных и международных конференциях, семинарах и конкурсах научных работ:

- ✓ Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes «Materials Science Engineering 2012», 2012, Darmstadt, Germany;
- ✓ Hasselt Diamond Workshop SBDD XXIII (2018) и XXV (2020), Hasselt, Belgium;
- ✓ Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», 2013, МГУ, Москва, Россия;
- ✓ «IX Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»», 2012, ИМЕТ РАН, Москва, Россия;
- ✓ 54-я, 55-я, 56-я, 58-я Всероссийские научные конференции МФТИ, 2011, 2012, 2013, 2015, Долгопрудный – Москва - Жуковский, Россия;
- ✓ Конференция с международным участием: «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», 2011, Пермь, Россия;
- ✓ Школа-семинар молодых ученых: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», 2013, Зеленоград, Россия.
- ✓ 8-я, 9-я, 10-я, 11-я Международные конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2012, 2014, 2016, 2018, Троицк, Россия;
- ✓ II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 2019, Троицк, Россия.

Публикации

Основные результаты исследования, проведенного соискателем, изложены в 24 печатных работах, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе, 8 из которых являются рецензируемыми научными статьями в журналах, включенных в перечень ВАК России и международные базы цитирования.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Текст работы представлен на 133 страницах, включая 53 рисунка и 17 таблиц. Список литературы содержит 144 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертационной работе обоснованы актуальность и научная новизна работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научные положения, выносимые на защиту, рассмотрена научная и практическая ценность работы, изложена структура работы.

В первой главе диссертации описаны основные закономерности ионного распыления твердых тел и приведен обзор типов синтетического алмаза, методов плазменной обработки травления алмаза, в том числе его селективного травления.

Габитус, дефектность и примесный состав кристаллов синтетического алмаза определяются методами роста. Алмазные пленки, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на неалмазных подложках, кристаллитов. Кристаллиты имеют столбчатую состоят ИЗ множества структуру, вытянутую в направлении нормали к подложке, а в областях срастания кристаллитов чрезвычайно высока концентрация структурных дефектов. Монокристаллы алмаза, выращенные методом температурного градиента при высоких давлениях и температурах (НРНТ), отличаются низкой концентрацией структурных дефектов. Особенностями таких алмазов является сильная ограниченность их размера 5-10 мм, обусловленная конструкцией аппарата высокого давления, и зависимость их физических свойств от секторов (кристаллографических направлений) роста, называемая секториальностью.

При контакте плазмы с поверхностью подложки происходят различные процессы. Первый – физическое распыление материала подложки ускоренными ионами. Законы ионного распыления выводятся на основе решения кинетического уравнения Больцмана для каскадов столкновений атомов

подложки, выбитых падающими ионами из равновесных положений. Скорость физического распыления практически не зависит от температуры и имеет пороговый характер зависимости от энергии падающих частиц. Значение пороговой энергии составляет для разных материалов десятки - сотни электронвольт. Для распыления характерна анизотропия, обусловленная направленным движением ионов. При химическом травлении в результате реакции химически активных ионов и радикалов с атомами подложки образуются соединения с низкой энергией связи, которые легко десорбируются. Для химического травления характерна сильная температурная зависимость, так как оно проходит по активационному механизму. При реактивном ионном травлении (РИТ) физическое распыление с химическим взаимно усиливают друг друга. Наиболее часто для РИТ алмаза используется одновременное распыление нейтральными ионами Ar и химическое травление в O₂.

Контактные защитные маски для селективного травления по материалам делятся на твердые (из металлов и диэлектриков) и мягкие (из резистов и полимерных пленок). Для глубокого травления алмаза используются твердые металлические маски с высокой селективностью.

Вторая глава посвящена экспериментальной части работы. В работе исследовалось травление монокристаллического НРНТ алмаза, монокристаллических гомоэпитаксиальных и поликристаллических СVD алмазных пленок. Монокристаллы НРНТ алмаза разрезались лазером на пластины, ориентированные в кристаллографических плоскостях (001), (110) и (111). Рабочие поверхности пластин механически полировались.

Поликристаллические гетероэпитаксиальные CVD алмазные пленки выращивались на кремниевых подложках.

Тонкие пленки диэлектриков (Al₂O₃, AlN) и металлов (Cr, Al, Ni, Mo) наносились на подложки магнетронным осаждением. Контактные защитные маски для травления формировались из нанесенных пленок методами взрывной и классической фотолитографии. Особое внимание уделено преодолению технологических трудностей литографии на подложках малых размеров порядка 3-5 мм.

Установка для РИТ была создана на основе вакуумной камеры плазменной чистки установки магнетронного осаждения AJA ORION 8, реализующей ВЧ емкостной разряд. Площади электродов были уменьшены для концентрации мощности плазмы и повышения смещения потенциала. Модифицированная установка позволила создавать плазму с плотностью ионов ~10⁹ см⁻³ при напряжении самосмещения 100-300 В. Режимы РИТ алмаза, использованные в

работе, приведены в таблице 1. Рельеф и шероховатость поверхности алмазных образцов исследовались до и после РИТ методами РЭМ, СЗМ и оптического профилирования.

Состав плазмы	Давление, мторр	Мощность ВЧ, Вт	Смещение, В	Т _{столика} , °С	Скорость травления, нм/мин
O ₂	50	20	150	50	2
Ar+O ₂ 1:1	30	30	220	150	6
Ar+O ₂ 3:1	30	30	220	250	-
Ar+O ₂ 3:1	50	50	300	-	12
CF ₄	60	30	240	30	0,16
SF ₆	45	30	200	300	60
SF ₆	1	-	300	~300	86,7
SF ₆ +O ₂ 1:1	43	20	110	-	12
SF ₆ +O ₂ 20:1	43	20	100	-	>8,2
SF ₆ +O ₂ 20:1	30	30	140	-	>35
SF ₆ +CF ₄ 1:6 (1 мин) + SF ₆ +CF ₄ 50:1 (8 мин)	50/55	30	240/180	270	18
SF ₆ +CF ₄ 1:6 (1 мин) + SF ₆ +CF ₄ 50:1 (8 мин)	50/55	40	250/200	300	24

Таблица 1 Типичные режимы реактивного ионного травления алмаза

Третья глава посвящена изучению механизмов взаимодействия плазмы ВЧ емкостного разряда низкого давления на основе Ar, SF₆, O₂, CF₄ и их смесей с поверхностью алмаза.

Химическое травление поликристаллической алмазной пленки (рис. 1 а) в разряде O_2 имеет недостаточную интенсивность для сглаживания ее поверхности (рис. 1 б). РИТ пленки с ионным распылением в разряде Ar+O₂ 1:1 приводит к тому, что дефекты, расположенные по границам кристаллитов, проявляются на поверхности в виде столбиков (рис. 1 в). Повышение доли ионного распыления Ar+O₂ 3:1 приводит к исчезновению столбиков за счет повышения интенсивности ионного распыления (рис. 1 г).



Рис. 1 РЭМ-изображение поверхности поликристаллической CVD алмазной плёнки: а – исходной; б – после травления в плазме на основе O₂; в – Ar+O₂ 1:1; г – Ar+O₂ 3:1

Зависимость скорости РИТ алмаза от напряжения самосмещения в разрядах на основе SF₆ имеет ярко выраженный пороговый характер, соответствующий распылению тяжелыми ионами SF₅⁺, SF₄⁺ и SF₃⁺ (рис. 2). Величина порогового напряжения составляет ~100 В. При самосмещении 200 В каждый ион распыляет в среднем 8 атомов алмаза, что в два раза выше коэффициента распыления алмаза ионами Cs⁺ с близкой массой. Высокий коэффициент распыления для плазмы SF₆ объясняется тем, что оно осуществляется многоатомными ионами, а также тем, что присутствующий в разряде фтор, реагируя с алмазной поверхностью, химически усиливает распыление.

Добавление в плазму SF_6 небольшой доли O_2 приводит к возрастанию концентрации фтора вблизи алмазных подложек и химическому усилению ионного распыления, что выражается в повышении скорости травления алмаза и снижению порогового напряжения (рис. 2).



Рис. 2 Зависимость скорости травления монокристаллического алмаза от напряжения DCсмещения (энергии ионов) при давлении *p* = 45 мторр

Реактор, использованный в работе, создает ВЧЕ-разряды с низкой плотностью ионов 10^{8} - 10^{9} см⁻³, поэтому скорость плазмохимического травления алмаза в плазмах O₂ и CF₄ практически нулевая. Однако химические реакции могут поднять скорость РИТ алмаза в разрядах с ионным распылением. При сходных условиях скорость травления алмаза в плазме SF₆ в 5 раз выше, чем в плазме Ar+O₂ (таблица 1). Полученные в опытах зависимости скоростей травления алмаза от самосмещения, массы ионов и температуры подложки находятся в согласии с закономерностями, предсказанными классической теорией ионного распыления.

Четвертая глава посвящена исследованию процессов селективного травления алмаза с защитными масками из металлов и диэлектриков и созданию рельефных алмазных структур. Было обнаружено, что для монокристаллического алмаза метод изготовления (CVD или HPHT) и тип алмаза не влияют на скорость РИТ алмаза. Скорости травления поверхности алмаза, ориентированной в кристаллографических плоскостях (001), (110) и (111), в разрядах SF₆ и Ar+O₂ не различаются в пределах погрешности эксперимента.

Селективность травления материалов масок к алмазу S определялась по формуле:

$$S = \frac{h_{mpagnetug}}{\Delta h_{macky}}.$$
(1)

Значения селективности травления для различных металлов и диэлектриков, измеренные в работе, приведены в таблице 2.

Материал	Селективность в разряде SF ₆	Селективность в разряде Ar+O ₂ 3:1	
маски			
Al ₂ O ₃	3	-	
AlN	3,2	-	
Al	11	>10	
Cr	>14	-	
Ni	75	10	
Мо	0,14	27	

Таблица 2 Селективности травления металлов и диэлектриков к алмазу

В процессе РИТ с масками из материалов с низкой селективностью профиль алмаза повторяет профиль маски:

$$\frac{tg\alpha}{tg\beta} = S,\tag{2}$$

где углы *α* и *β* – крутизна профиля алмаза и маски соответственно (рис. 3).

Для материалов с высокой селективностью крутизна алмазной структуры а по формуле (2) приближается к 90°, однако в действительности она, как правило, меньше. В случае алмаза падение анизотропии травления объясняется рассеянием ионов в плазме и зависит от давления (таблица 3). Наиболее сильное отклонение от анизотропии наблюдалось в разрядах на основе SF₆.

Таблица 3 Отклонение профиля рельефных алмазных структур, формируемых селективным РИТ, от вертикального в зависимости от давления и газового состава плазмы

Состав плазмы	Давление <i>р</i> , мторр	Крутизна структур α, град
SF ₆	50	60±3
SF ₆	40	63±3
SF_6	30	67±3
SF ₆	1	78±2
Ar+O ₂ 3:1	50	84±2
Ar+O ₂ 1:1	30	82±3



Рис. 3 Сравнение сечений защитной маски (1) и алмазной поверхности после РИТ в плазме SF₆ (2). а) маска из Al₂O₃ (Селективность равна 3); b) маска из Ni (Селективность равна 60). Сечения получены методом ACM

В работе было обнаружено, что селективность травления (рассчитанная как через глубину травления по формуле (1), так и через крутизну профиля структур (2)) зависит от исходной формы и толщины маски (таблица 4).

Таблица 4 Падение селективности *S* защитных масок при уменьшении толщины и поперечных размеров масок

Материал	Состав плазмы	S (ширина масок	S (ширина масок
маски		меньше 5 мкм)	больше 5 мкм)
Al ₂ O ₃	SF_6	2	3
Al	SF_6	4	11
Ni	SF ₆	37	75
Ni	Ar+O ₂ 3:1	2	10

Пошаговое изучение эволюции формы структур «алмаз-маска» в процессе РИТ показало, что в результате локального усиления электрического поля на углах защитной маски энергия ионов там выше, и усиленное физическое распыление углов маски приводит к образованию фаски по ее периметру. Фаска ускоряет разрушение маски из-за увеличения части ее площади, подверженной воздействию ионов, и развивается по глубине и внутрь площади маски. Если толщина защитной маски достаточна для того, чтобы достичь желаемой глубины травления прежде, чем фаска займет всю толщину маски и начнет развивается вглубь алмазной структуры, селективность будет максимальной. Большая часть защитных масок в работе



Рис. 4 Рельефные структуры, сформированные на алмазной поверхности реактивным ионным травлением защитными масками различной формы:

	Состав плазмы	t _{травления} , мин	Защитная маска
a	SF_6	360	Ni, 920 нм
b	Ar+O ₂ 3:1	90	Мо, 220 нм
c	SF ₆	160	многослойная маска из Ni общей толщиной 200 нм,
			повторяющая форму линзы, стравилась полностью
d	SF_6	40	Ni, 50 нм, стравилась полностью
e	SF ₆	180	Аl2O3, 5000 нм
f	SF ₆	60	Al ₂ O ₃ , 1000 нм, стравилась полностью

формировалась магнетронным осаждением и взрывной литографией. При таком способе изготовления масок развитие фаски начинает существенно (до двух раз) снижать селективность, если для заданной глубины травления алмаза маска должна стравиться почти полностью ($\Delta h_{Macku} \approx h_{Macku}$), а поперечный размер маски не превышает ~5 мкм.

В работе было показано, что селективным травлением с толстыми защитными масками можно формировать алмазные структуры с резкой границей (рис. 4 a, b, e). Изменяя условия травления, форму и материал масок, можно формировать на поверхности алмаза структуры крутизной от 45° до 84°. Селективным травлением с многослойными защитными масками можно формировать алмазные структуры с гладким закругленным профилем (рис. 4 с).

Пятая глава посвящена исследованию процессов сглаживания алмазной поверхности при реактивном ионном травлении. Поверхность подложек, использованных в работе, содержала после механической полировки царапины глубиной 1 – 10 нм. Трехмерные карты поверхности алмазных подложек измерялись методом ACM до и после плазменного травления на базах 1, 10 и 100 мкм. Было обнаружено, что во всех процессах РИТ алмаза в разрядах с интенсивным ионным распылением (SF₆, SF₆+CF₄, Ar+O₂) происходит сглаживание алмазной поверхности, характеризующееся уменьшением ее шероховатости. В таблицах 5 – 7 приведены величины параметров среднеарифметической R_a и среднеквадратичной R_{RMS} шероховатости для травления в разных газовых средах.

База, мкм	<i>Ra</i> , нм		R _{RMS} , HM	
	До РИТ	После РИТ	До РИТ	После РИТ
1	0,6	0,2	2,6	1,1
10	1,2	1,0	4,6	3,7
100	2,5	2,3	15	11

Таблица 5 Шероховатость алмазной поверхности до и после РИТ в плазме Ar+O₂ 3:1 в течение 7 часов

Таблица 6 Шероховатость алмазной поверхности до и после РИТ в плазме SF₆ в течение 1 часа

	<i>Ra</i> , нм		R _{RMS} , HM	
Dasa, MKM	До РИТ	После РИТ	До РИТ	После РИТ

1	0,85	0,45	1,0	0,65
10	1,35	0,8	1,73	1,0
60	1,44	0,99	1,82	1,27
100	1,84	1,77	2,34	2,23

Таблица 7 Шероховатость алмазной поверхности до и после РИТ в плазме SF₆+CF₄ в течение 45 минут

Fore Mark	<i>Ra</i> , нм		<i>R_{RMS}</i> , HM	
Dasa, MKM	До РИТ	После РИТ	До РИТ	После РИТ
1	0,53	0,2	0,64	0,24
10	0,90	0,88	1,44	0,51
100	1,08	0,36	1,42	1,10

При селективном РИТ алмаза с масками из металлов и диэлектриков важную играет метод подготовки рисунка маски. Классическая роль литография с жидкостным травлением масок сопровождается загрязнением поверхности продуктами химических реакций, которые служат микромасками для плазмы. Значительное рифление алмазной поверхности в ходе плазменного травления наблюдалось для всех комбинаций материалов масок и жидкостных Напротив, травителей. если при формировании защитных масок плазмохимическим травлением образуются летучие соединения (для плазмы SF₆ и масок из Мо), то загрязнения и рифления алмазной поверхности не опытах РИТ наблюдаются. В по алмаза с защитными масками, сформированными методом взрывной литографии, шероховатость открытой алмазной поверхности уменьшалась так же, как в опытах без масок, результаты которых приведены в таблицах 5-7.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- На базе системы плазменной чистки шлюза установки магнетронного осаждения AJA ORION 8 создан реактор для реактивного ионного травления полупроводниковых материалов в ВЧЕ газовых разрядах низкого давления. Ввиду низкой мощности ВЧ накачки разряды имеют низкую плотность ионов ~10₉ см⁻³.
- 2. Изучена зависимость скорости реактивного ионного травления алмаза от напряжения самосмещения в ВЧЕ-разрядах низкого давления на основе SF₆, SF₆+CF₄ и SF₆+O₂. Зависимость скорости травления от самосмещения носит пороговый характер с порогом ~100 В. Скорость травления алмаза в SF₆ в 5 раз выше, чем в плазме Ar+O₂ с соотношением потоков 3:1 при одинаковых значениях давления и мощности накачки. Коэффициент распыления алмаза плазмой SF₆ со смещением 200 В составляет 8 атомов углерода на 1 падающий ион, что вдвое выше коэффициента чисто физического распыления ионами Cs⁺ с энергией 500 эВ.
- 3. Показано, что, так как определяющий вклад в РИТ алмаза в газовых смесях на основе SF₆ вносит физическое распыление тяжелыми ионами, травление носит анизотропный характер. Из-за рассеяния ионов в плазме, степень анизотропии зависит от давления в камере: крутизна боковых стенок трехмерных алмазных структур, сформированных травлением, падает от 80° при давлении 1 мТорр до 60° при давлении 50 мТорр. Скорость РИТ алмаза и геометрия формируемых трехмерных структур не зависят от способа изготовления и кристаллографической ориентации обрабатываемой поверхности алмазной подложки.
- 4. Определены селективности травления к алмазу для металлов Al, Ni, Cr, Mo и диэлектриков AlN, Al₂O₃ в ВЧЕ-разрядах на основе Ar+O₂, SF₆, SF₆+O₂. Наибольшую селективность в плазме SF₆ имеют химически устойчивые к фтору материалы: никель (75), хром (>14), алюминий (11). Показано, что в ходе травления под действием ионного распылением по краям маски развивается фаска, и, если размеры маски меньше 5 мкм, этот эффект приводит к падению селективности до двух раз. При помощи селективного травления с контактными защитными масками из металлов и диэлектриков были сформированы трехмерные алмазные структуры, имеющие стенки крутизной от 45° до 84°. С многослойными масками были сформированы трехмерные алмазные структуры с гладким скругленным профилем.
- 5. При помощи анализа параметров шероховатости поверхности и функций спектральной плотности мощности шероховатости показано, что реактивное

ионное травление механически отполированных алмазных подложек в ВЧЕразрядах с ионным распылением (SF₆, SF₆+CF₄, Ar+O₂) приводит к сглаживанию царапин, оставленных полировкой, за счет эффекта усиления электрического поля на острых гранях, который вызывает усиленное их распыление.

6. Показано, что ВЧЕ разряды на основе смесей О₂ и Аг обеспечивают относительно низкую интенсивность распыления, что выражается в эффекте микромаскинга (загрязнения и неалмазные дефекты проявляются на алмазной поверхности в виде наноразмерных столбиков). При одинаковых условиях (давлении, мощности накачки) повышение интенсивности ионного распыления за счет увеличения доли Ar в плазме способствует подавлению следов микромасок. ВЧЕ разряд на основе SF₆, имея высокую интенсивность ионного распыления, также подавляет следы микромасок.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

- 1. Бормашов В.С., Волков А.П., Голованов А.В., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристалла алмаза в плазме // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 6. С. 71–73.
- 2. Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Реактивное ионное травление поверхности синтетического алмаза // Труды МФТИ. 2013. Т. 5. № 1. С. 31–35.
- 3. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Формирование рельефных структур на поверхности монокристаллов синтетического алмаза методом реактивного ионного травления // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 57–59.
- 4. Бормашов В.С., **Голованов А.В.**, Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Глубокое реактивное ионное травление синтетического алмаза // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 5. С. 4–7.
- 5. Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Создание развитой поверхности синтетического монокристалла алмаза для повышения удельной мощности бета-вольтаических источников питания на их основе // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 86–91. doi: 10.6060/tcct.20165909.6y

- Golovanov A.V., Bormashov V.S., Luparev N.V., Tarelkin S.A., Troschiev S. Yu, Buga S.G., Blank V.D. Diamond microstructuring by deep anisotropic reactive ion etching // Phys. Status Solidi A. 2018. Vol. 215, № 22. P. 1800273. doi: 10.1002/pssa.201800273
- Troschiev S. Yu., Trofimov S.D., Tarelkin S.A., Golovanov A.V., Luparev N.V., Prikhodko D.D., Bormashov V.S. Non-Vertical Sidewall Angle Influence on the Efficiency of Diamond-on-Insulator Grating Coupler // physica status solidi (a). 2019. Vol. 216, № 21. P. 1900271. doi:10.1002/pssa.201900271
- Golovanov A.V., Luparev N.V., Troschiev S. Yu., Tarelkin S.A., Scherbakova V.S., Bormashov V.S. Two Step RIE Process for Diamond-Based Nanophotonics Structure Formation// physica status solidi (a). 2020. doi:10.1002/pssa.202000206

Тезисы докладов:

- 1. A. Golovanov, V. Bormashov, A. Volkov, S. Buga, V. Blank. Reactive Ion Etching of Synthetic Monocrystalline Diamond Surface in Argon, Oxygen and Sulfur Hexafluoride Plasmas // Materials Science Engineering 2012, 2012, September 25-27, Darmstadt, Germany.
- 2. А. Голованов, В. Бормашов, А. Волков, С. Тарелкин, С. Буга, В. Бланк. Реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристалла алмаза в фторсодержащей плазме // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 2012, Сентябрь 25-28, Троицк, Россия, С. 134-135.
- 3. **А.** Голованов. Формирование структур на поверхности синтетических монокристаллов алмаза с помощью литографии и реактивного ионного травления // Ломоносов-2013, 2013, Апрель 8-12, Москва, Россия, С. 313-314.
- 4. А. Голованов, В. Бормашов, А. Волков, С. Тарелкин, С. Буга, В. Бланк. Анализ спектральной плотности мощности шероховатости отполированной алмазной поверхности // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 2014, Ноябрь 5-8, Троицк, Россия, С. 129-130.
- 5. А. Голованов, В. Бормашов, А. Волков, С. Тарелкин, С. Буга, В. Бланк. Разработка методики создания развитой поверхности у полупроводниковых преобразователей энергии на основе синтетического алмаза для повышения удельных характеристик бета-вольтаических источников питания // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 2016, Июнь 6-9, Троицк, Россия, С. 131-133.

- A. Golovanov, V. Bormashov, N. Luparev, S. Tarelkin, S. Buga, V. Blank. Diamond microstructuring by deep anisotropic reactive ion etching in SF₆ plasma // Hasselt Diamond Workshop 2018 - SBDD XXIII, 2018, March 7-9, Hasselt, Belgium, P. 5.81.
- 7. А.В. Голованов, В.С. Бормашов, С.Ю. Трощиев, Н.В. Лупарев, С.Г. Буга, твёрдых B.Д Бланк. Изготовление иммерсионных микролинз ИЗ синтетического алмаза методом фотолитографии и реактивного ионного травления исследования NV-центров || 11-я Международная для науки, конференция «Углерод: фундаментальные проблемы материаловедение, технология», 2018, 29 Мая – 1 Июня, Троицк, Россия, С. 116-119.
- 8. Голованов А.В., Лупарев Н.В., Буга С.Г., Тарелкин С.А., Бланк В.Д. Изготовление на поверхности алмаза рельефных структур с вертикальным профилем методом реактивного ионного травления с твердыми масками // II Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. Сборник трудов, 2019, 29-31 Мая, Троицк, Россия, С. А7.
- A. Golovanov, N. Luparev, S. Tarelkin, S. Troschiev, S. Buga, V. Bormashov. Two steps RIE process for diamond-based nanophotonics structure formation // Hasselt Diamond Workshop 2020 - SBDD XXV, 2020, March 10-13, Hasselt, Belgium, P. 5.20.
- 10.В.С. Бормашов, А.П. Волков, **А.В. Голованов**, С.А. Тарелкин, С.Г. Буга, В.Д. Бланк. Реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристалла алмаза в плазме // Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов, 2011, Октябрь 06–07, Пермь, Россия, С. 137-139.
- 11. А. Голованов. Реактивное ионное травление поверхности синтетического алмаза в плазме // 54-я научная конференция МФТИ, 2011, Ноябрь 23, Москва, Россия, С.96.
- 12. А. Голованов, В. Бормашов, А. Волков, С. Тарелкин, С. Буга, В. Бланк. Применение реактивного ионного травления для создания структур на поверхности синтетического монокристаллического алмаза // 55-я научная конференция МФТИ, 2012, Ноябрь 19 25, Долгопрудный, Россия, С. 26-27.
- 13.**А.В. Голованов.** Реактивное ионное травление поверхности синтетического монокристалла алмаза в кислород- и фторсодержащей плазме // Всероссийская научная конференция «IX Российская конференция молодых

научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»», 2012, Октябрь 23-26, ИМЕТ РАН, Москва, Россия, С. 369-371.

- 14. А. Голованов, В. Бормашов, А. Волков, С. Тарелкин, С. Буга, В. Бланк. Модификация поверхности синтетического алмаза с помощью литографии и реактивного ионного травления // Школа-семинар молодых ученых Центрального региона по теме: «Участие молодых ученых в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», 2013, Октябрь 2 - 3, Зеленоград, Россия.
- 15.**А. Голованов**, В. Бормашов, А. Волков, С. Буга, В. Бланк. Влияние плазмохимической обработки на структуру поверхности синтетического монокристаллического алмаза // 56-я научная конференция МФТИ, 2013, Ноябрь 25–30, Москва Долгопрудный Жуковский, Россия, С. 42-43.
- 16.А. Голованов, Н. Лупарев, В. Бормашов, А. Волков, С. Буга, В. Бланк. Структурирование алмазной поверхности при помощи реактивного ионного травления и литографии для целей электроники // 58-я научная конференция МФТИ, 2015, Ноябрь 23–28, Москва – Долгопрудный – Жуковский, Россия, № 777.

Автореферат

Голованов Антон Владимирович

Травление планарных структур «алмаз-металл» и «алмаз-диэлектрик» высокочастотным газовым разрядом низкого давления

Подписано в печать __. __.2021. Формат 60х84/16. Печать цифровая. Усл. печ. л. 0,9. Тираж 80 экз. Заказ №___.

Отпечатано в типографии ФГБНУ ТИСНУМ. 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Центральная, дом 7а.