

STRATEGIJE ZA PLAZMA NAGRIZANJE U NANOTEHNOLOGIJAMA

Zoran Lj. Petrović, *Institut za fiziku Beograd, Univerzitet u Beogradu, POB 68 11080 Zemun Srbija i Crna Gora*

Rad po pozivu

Sadržaj – Prikazali smo ulogu plazma tehnologija u mikro(nano) elektronici sa stanovišta nanotehnologija. Prvo dajemo prikaz tehnika koje se koriste da bi se izmerile osobine standardnih rf plazma generatora koji se koriste danas za proizvodnju integrisanih kola. Problemi u primeni rf plazmi su identifikovani uz podvlačenje na neispravnosti integrisanih kola koje nanosi naelektrisanje struktura visokog odnosa dubine i širine (aspekta) u dielektricima. Prikazane su metode da se prevaziđu ovi problemi korišćenjem impulsnih plazmi i izvora brzih neutrala. Takođe diskutujemo i dalju optimizaciju osobina plazma reaktora i napredna istraživanja u ovoj oblasti posebno naglašavajući nagrizanje dielektrika sa malom dielektričnom konstantom. Na kraju diskutujemo i druge nove primene plazme od interesa za nanotehnologije.

1. UVOD: A ŠTA SU TO NANOTEHNOLOGIJE

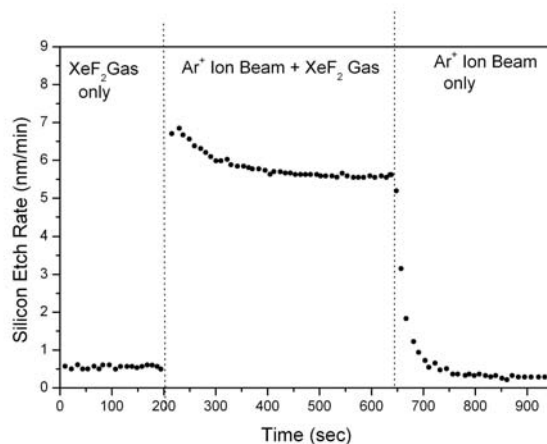
Nanotehnologija je postala termin koji se smatra glavnim ciljem savremene nauke a ipak malo ljudi će se složiti oko toga šta ovaj termin zaista predstavlja i šta sve spada pod njega. Situacija pomalo podseća na onu iz poznatog romana *Autostoperski vodič kroz galaksiju* u kome se na kraju nađe odgovor na pitanje o suštini kosmosa (42) ali se tom prilikom mora shvatiti šta je zaista pitanje. Nažalost stanje u savremenoj nauci je takvo da su naučni radnici prinuđeni da traže nove i nove aktuelne projekte sa tematikom koja može doneti finansiranje i trenutno se termin nanotehnologija koristi kao fasada za posebno finansiranje nauke obećavajući neverovatne tehnološke uspehe i rešenja za skoro svaki problem sa kojim se sučeljava ljudsko društvo od energetike do neizlečivih bolesti. Dakle u neku ruku nanotehnologije su panacea koju savremena nauka nudi savremenom društvu kao pokriće za finansiranje naučnog razvoja u nekim oblastima.

Da li je to zaista tako i da li će nanotehnološki bum da dovede do uspeha. Pa sugurni smo da hoće ali će se prvo ogromna sredstva sliti onim istraživačima koji skaču sa jedne moderne tematike na drugu uvek držeći svoje uspehe u budućnosti a obećanja u predlozima projekata. Njihovi promašaji će doneti period razočarenja i osvešćenja posle čega će naići prvi uspesi onih koji će svoj put ka nanotehnologijama shvatiti ozbiljno, onima koji su iza sebe imali šta da pokažu i onima koji su uporni, talentovani i srećni (kako u smislu sreće da se nađu na pravom mestu u pravom trenutku tako i, što da ne, i lično srećni). Kako prepoznati šta je prava budućnost to je zadatak ne samo političara već i naučnika.

2. PLAZMA U MIKRO I NANOELEKTRONICI

Jedna od glavnih motivacija za razvoj fronta istraživanja nazvanog nanotehnologije je svakako neverovatan uspeh mikroelektronike u poslednjih 50 godina. Razvoj očičen u poznatom Mooreovim zakonu (koji govori o učetvorostručenju moći integrisanih kola u tri godine) je dan danas održavan. Prvi veliki korak bio je spuštanje ispod dimenzija struktura u kolima od nekoliko mikrona. Za to je

neophodan preduslov bio ostvarivanje anizotropnog plazma nagrizanja (engl. plasma etching) koje je najuspešnije ostvareno primenom neravnotežne plazme. Ovo značajno otkriće koje je učinio Hosokawa u Japanu 1974. godine [1] i ono se sastoji u činjenici da je za anizotropno nagrizanje neophodna neravnotežna ili takozvana niskotemperaturna plazma. Proces koji je opažen je kasnije dobio naziv Reaktivno plazma nagrizanje (engl. Reactive Plasma Etching-RIE) i na spektakularan način su ga demoinstrirali kao proces na površini Coburn i Winters 1979 godine [2] (videti sliku 1.). Sa tačke gledišta fizike površina ovaj proces se sastoji od kombinovanog dejstva adsorbovanih radikala koji sami za sebe veoma slabo nagrizaju površinu i brzih jona koji fizičkim raspršivanjem (sputtering) takođe veoma slabo nagrizaju površinu. Međutim kada dođe do kombinovanog dejstva dve grupe čestica brzi joni raskidaju veze atoma silicijuma (na primer) dok se za slobodne veze spajaju radikali tako da na kraju dolazi do formiranja volatilnih molekula (u nagrizanju silicijuma fluorom formira se gas SiF_4). Kombinovano dejstvo dva procesa daje više no red veličine brže nagrizanje. Odakle tu potiče anizotropni karakter nagrizanja?



Sl.1 Demonstracija reaktivnog plazma nagrizanja primenom snopa argona, hemijskim nagrizanjem reaktivnim gasom i kombinovanim dejstvom snopa i radikala [2].

Sa tačke gledišta plazma fizike proces reaktivnog plazma nagrizanja se bazira na činjenici da se plazma brani od okoline na isti način uostalom kao metali i sve provodne supstance, formiranjem graničnog sloja sa poljem koji sprečava bežanje elektrona iz plazme. Ovi slojevi se kod plazme nalaze kako uz metalne zidove tako i uz elektrode i polarisani su tako da usporavaju elektrone dok ubrzavaju mnogo sporije jone. Ako uspemo da ostvarimo neravnotežnu plazmu [3] kod koje elektroni imaju visoke energije (jer se ovde ne može govoriti o temperaturama iako se ove plazme ponekad nazivaju niskotemperaturske plazme) dok joni imaju temperaturu ravnu ili sasvim blisku sobnoj temperaturi (koja se može pripisati osnovnom gasu) onda imamo situaciju da joni iz plazme polaze sa malom brzinom i ubrzavaju se kroz

pad potencijala u prielektrodnom sloju i padaju na površinu pod gotovo pravim uglom. Dakle ako radikali, koji se takođe proizvode u plazmi dejstvom elektrona, ne uspevaju da nagrize bočne zidove neke strukture koja se obrađuje kroz deponovanu masku, onda će joni da nagrizezaju kombinovano sa radikalima veoma efikasno samo dno i neće bit potkopavanja maske. Nagrizezanje nekom hemijski aktivnom supstancom kao što su kiseline ili termalnom plazmom dovele bi do pokopavanja u širinu u istoj meri u kojoj se osvaja dubina strukture te bi time bila znatno ograničena rezolucija.

Primena RIE i neravnotežnih plazmi je uz upotrebu postojećih tehnologija fotolitografije i tankoslojnih tehnika omogućila dramatičan razvoj mikro elektronike i dalju minijaturizaciju integrisanih kola sve od 1974 godine. Ovo otkriće stoji kao osnova tehnologija koje su nam donele dalji put duž krive Mooreovog zakona i koje su od digitalnih džepnih kalkulatora napravile mogućnost da se izrađuju personalni kompjuteri veoma velike snage koji su opet na značajan i ireverzibilan način promenili svet i ljudsku civilizaciju u prethodne tri decenije. Primena niskotemperaturske plazme za realizaciju RIE u tehnologiji integrisanih kola je jedno od najvećih otkrića. Ovde treba napomenuti da je otkriće integrisanih kola koje se pripisuje J. Kilbyju (nedavno preminulom dobitniku Nobelove nagrade za ovo otkriće) bilo sasvim bez bilo kakvih elemenata minijaturizacije. Sa druge strane neprekidan rast moći integrisanih kola je doveo do niza novih primena i do toga da se elektronika ustoliči kao najveća (po obrtu sredstava) privredna grana na planeti još od 2000. godine. Razvoj informacionih tehnologija je olakšao i razvoj telekomunikacionih tehnologija koje takođe značajno menjaju današnju civilizaciju.

Proces proizvodnje integrisanih kola se sastoji prvo od pripreme silicijumske pločice (wafer) gde visoko dopirani polikristalni silicijum igra ulogu metala na koji se nanosi poluprovodni silicijum i tanki slojevi silicijum dioksida i silicijum nitrida (etch stop). Na ploču se nanosi fotografska emulzija koja se osvetli i slika se razvije. Tako na nekim površinama ostaje emulzija a na nekim je izložena podloga. Ovo se unosi u plazmu koja mora da bude selektivna to jest da deluje mnogo brže na podlogu no na foto emulziju (photo resist). Potom se drugim (obrnutim) procesom uklanja foto emulzija i tako na površini ostaju ugravirane strukture. U ove strukture se unosi ili metal ili dielektrik ili se koriste za dopiranje i promenu osobina podloge. Proces nanošenja fotorezista, razvijanja i plazma nagrizezanja se ponavlja više puta dok s ene dobije operativno integrisano kolo.

I kao što je prvi korak od izotropnog nagrizezanja uključujući plazma nagrizezanje, bio veliki korak tako je pri spuštanju ispod 200 nm nastao niz problema koje je plazma fizika morala da savlada i tada je ostvaren veliki napredak u istraživanjima a istovremeno tada su i počele prve priče o nanotehnologijama kao aspektu tehnologije integrisanih kola.

Treba napomenuti da neravnotežne plazme imaju još jednu prednost a to je da zbog male energije gasa sva energija koja se ulaže ide u energiju elektrona koji omogućavaju disocijaciju i trigeruju lanac hemijskih reakcija i takođe niska temperatura gasa omogućava primene na termolabilnim materijalima i čak na živoj materiji. Termalne plazme (ravnotežne plazme) kod kojih je istovetna tempartura elektrona jona i gasa, ne bi pogodovale primenama na osetljivim materijalima iako bi verovatno bile produktivnije od neravnotežnih njihov stepen efikasnosti bi bio ipak mali. Na osnovu principa potrebnih da se realizuju neravnotežne plazme ostvaren je niz primena [3-5].

3. PLAZMA REAKTORI (ALATI) ZA PRIMENE U MIKRO I NANOELEKTRONICI

Kao i u svakoj novoj oblasti primene prvi rezultati su postignuti empirijski. Autor ovih redova je čuo recept za prve plazma reaktore koje je razvila industrija. Prvo je načinjen veliki broj timova od malog broja ljudi koji su svi ponudili po jedan plazma reaktor. Onda su tri najbolja obogaćeni ljudstvom, razvijana dalje dok nije nađeno najbolje rešenje. Tek kada je koncept testiran u proizvodnji a ekonomski rezultati postigli zadovoljavajuć nivo uloženo je u nauku kako bi se ovi rezultati prvo objasnili a potom optimizovali.

U proizvodnji integrisanih kola koja podrazumevaju tretman kako dielektrika tako i provodnika neophodna je primena rf plazmi. Do sada su testirani razni oblici uključujući plazme sa elektronskom ciklotronskom rezonancom ECR, helikonskim talasima, magnetroni, mikrotalasna pražnjenja, površinska mikrotalasna pražnjenja i drugi oblici plazma reaktora.

Kapacitivno spregnute plazme se pre svega koriste za nagrizezanje dielektrika jer se kod njih može ostvariti veoma veliki pad napona u prielektrodnoj oblasti i na taj način se dobijaju joni visoke energije koji su neophodni za nagrizezanje SiO₂. Proces nagrizezanja SiO₂ je veoma komplikovan i na primer za smešu Ar-CF₄ koja se danas najčešće koristi proces ima prag za energiju jona a potom raste nelinearno do zasićenja posle čega opada. Optimalan je rad od nekoliko stotina eV.

Kapacitivno spregnuti plazma (CCP) reaktori imaju dva osnovna mehanizma održavanja plazme. Oni se najbolje vide posmatranjem prostorne raspodele (anatomije) svetlosti koju emituje plazma [6-7] a manifestuju se i na strujno-naponskim karakteristikama plazme [8]. To su refleksija elektrona sa pokretnog graničnog sloja i proizvodnja sekundarnih elektrona na površini elektrode usled bombardovanja jonima (a i drugim česticama iz plazme videti [9]). Međutim otkriveno je da je kod elektronegativnih gasova prisutna značajna jonizacija u dvostrukom sloju uz anodu koji nastaje zbog potrebe da se postigne kontinuitet struje između zone gde dominiraju elektroni i zone gde dominiraju negativni joni [10]. Takođe značajan doprinos daju i postepeni procesi jonizacije preko metastabila [11-12].

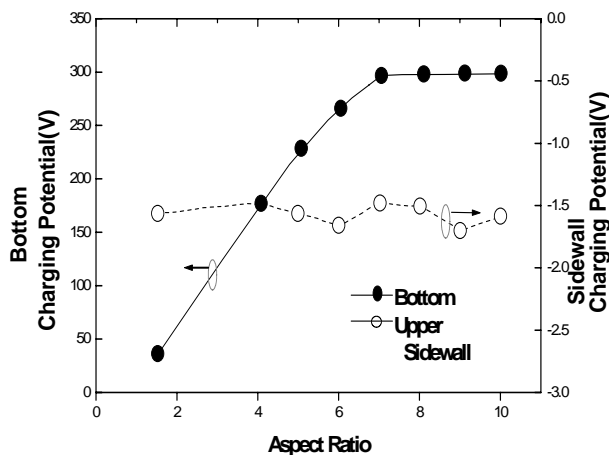
Ustanovljeno je da se pravi mehanizmi nastanka i održavanja ovih plazmi mogu identifikovati tek kada se obave kvantitativna poređenja između detaljnih modela i pouzdanih i dobro definisanih apsolutnih merenja [10,13] i na osnovu takvih modela se mogu dizajnirati [10] plazma reaktori sa dobrim prediktivnim mogućnostima [13].

Od otkrića pa do prve primene u proizvodnji integrisanih kola induktivno spregnute plazme (ICP) su pokazale posebnu karakteristiku visoke koncentracije naelektrisanih čestica jer se usled nepostojanja elektroda u kontaktu sa plazmom znatno smanjuju gubici [14]. I kod ICP reaktora apsolutna emisiona spektralno razložena dijagnostika [15,16] je izvor najvažnijih podataka za razumevanje kinetike. Međutim zbog nesavršenosti antena i kompleksnosti uređaja optička emisiona spektroskopija (OES) je složena i zahteva trodimenzionalne prezentacije prostornih struktura [17-19]. Induktivno spregnute plazme se pre svega održavaju usled indukovanoeg električnog polja, ali postoje značajni nelokalni (nehidrodinamički) efekti koji se teško opisuju osim primenom pojednostavljenih modela [20-22].

4. DEFEKTI USLED NAELEKTRISAVANJA NANO STRUKTURA U DIELEKTRICIMA

Savremena integrišana kola se sastoje čak i od preko milijarde tranzistora. Šeme povezivanja su veoma složene i da bi se ostvarile veze potrebno je iznad tranzistora imati sedam, devet pa čak i jedanaest slojeva dielektrika. Očekuje se da će broj slojeva za interkonekte narasti naglo i skokovito do dvadeset za tri godine. Ovi slojevi dielektrika su razdvojeni slojevima za prekidanje nagrizanja a materijali od izbora su silicijum dioksid za dielektrik i silicijum nitrid za barijerni materijal. Kako dimenzije tranzistora opadaju i ispod 10 nm tako se i rupe za kontakt i kanali za povezivanje (via) moraju smanjiti do veoma malih nanometarskih dimenzija. Promer rupe za kontakt (CD) određuje i kritičnu dimenziju za neku tehnologiju. Tehnologije napreduju skokovito prema planu elektronske industrije. Trenutno se puštaju u pogon prve fabrike sa 90 nm tehnologijom, u laboratorijama je razvijena 65 nm tehnologija a istraživanja se vrše na razvoju 45 nm tehnologije kod koje će doći do velikih promena u izboru materijala.

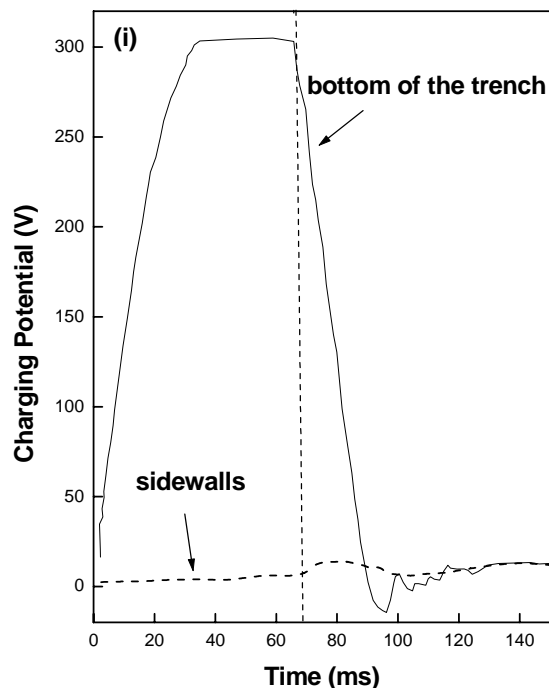
Koji su problemi što se tiče plazma nagrizanja? Da bi se ostvarili kontaktni otvori i vie tako malih dimezija potrebno je takodje i vršiti nagrizanje kroz nekoliko slojeve dielektrika što zahteva veliku dubinu kontaktnih otvora. Tako je aspekt – odnos dubine i širine veoma veliki i kao što je svako ko je kopao bunare na dnu bunara je i u sred dana mračno pa je samim tim i za plazma procesiranje na dnu takvih otvora otežano nagrizanje zbog malog fluksa jona. Takodje se usled deponovanja pozitivnih jona na dno rova ili otvora dno naelektrisava i potencijal raste do vrednosti koja je u stanju da zaustavi dalji pristup brzim jonima Na sl.2 se vidi kako potencijal na dnu rova raste u funkciji aspekta prema našim proračunima dostiže vrednost jednaku energiji jona 300 V i time pri aspektu 7 prestaje nagrizanje što se odlučno slaže sa eksperimentalnim podacima.



Sl.2 Potencijal dna rova nanodimenzija u funkciji aspekt odnosa dubine i širine rova [24].

Kako izbeći prekidanje nagrizanja? Jedan način je da se plazma napaja impulsno i na taj način se ne dozvoli razvoj visokog potencijala (što se vidi sa sl.3). Medjutim i tada će potencijal ipak postepeno rasti od perioda do perioda ako se u periodima ugašene plazme ne omogući ubacivanje negativnih naelektrisanja u nanorovove i nanootvore. Prema ovim proračunima dobra strategija je da se koriste impulsne

plazme sa periodom manjim od par ms. Sa time u vidu mi smo detaljno izučavali osobine impulsnih plazmi [25].



Sl.3 Vremenski razvoj potencijala na dnu rova (bottom of the trench) i na bočnim zidovima (sidewalls) [24].

Najbolji je pristup medjutim da se ostvari nagrizanje primenom brzih neutrala visoke energije. Ovaj postupak smo predložili još 1991. godine [26]. Medjutim tada iako je postojala svest o prisustvu brzih neutrala u literaturi su se razmatrale energije od nekoliko elektron volti dok smo mi predložili snopove brzih neutrala od nekoliko eV dok smo mi razmatrali korišćenje brzih neutrala od nekoliko stotina eV nastalih u procesu izmene naelektrisanja sa jonima. Kada je postalo jasno da problemi usled deponovanja naelektrisanja otežavaju dalji napredak ponovo smo predložili ovaj postupak kao rešenje defekata usled naelektrisanja [27] ali ova ideja je našla primenu tek kada su je ponovo otkrili saradnici velikih mikroelektronskih kompanija [28,29]. Čini se da će razvoj reaktora sa primenom brzih neutrala umesto jona biti veoma važan za 45 nm tehnologije i za još veće stepene minijaturizacije, odnosno za pravi ulazak u nano tehnologiju.

5. OPTIMIZACIJA PLAZMA GENERATORA

Pored uklanjanja defekata usled naelektrisanja potrebno je zadovoljiti još njih tehničkih zahteva kako bi plazma reaktori bili široko korišćeni. Jedan od zahteva je postizanje uniformnosti na sve većim vejerima kako bi se ostvario dugogodišnji cilj da se realizuju integrišana kola koja sadrže ceo kompjuter ili ceo digitalni televizor. Na primer, kod induktivno spregnutih plazma reaktora postizanje uniformnosti je kritičan zadatak [30, 31]. Drugi važan zadatak je optimizacija rada plazma reaktora na dve frekvencije gde smo prvi predložili optimizaciju učestanosti kako bi se postigla funkcionalna separacija rf napajanja koji

napaja plazmu i napajača koji daje dodatnu energiju jonima [32, 33].

Drugi veliki zadatak je promena plazma hemije kako bi se zadovoljili zahtevi bučnih protivnika industrijske emisije gasova koji izazivaju globalno zagrevanje planete Zemlje. Naime iako mikroelektronska industrija nije glavni zagadjivač atmosfere kao vrlo bogata ona je najveća meta raznih restrikcija. Pokušaj da se koriste fluorovodonici sa kratkim vremenom života u atmosferi nisu praktični jer produkti njihovih reakcija imaju dugo vreme života i veliki potencijal globalnog zagrevanja. Zato se sada radi na recikliranju izduvnih gasova.

6. NAGRIZANJE DIELEKTRIKA SA MALOM DIELEKTRIČNOM KONSTANTOM

Pored plazma nagrizanja plazma se u tehnologiji integrisanih kola koristi za spaljivanje fotorezista (plasma ashing) čišćenje površina, kao izvor jona za implantaciju i kao sredstvo za nanošenje tankih slojeva. Posebno je zanimljiva primena za spaljivanje organskih fotorezista jer ona predstavlja osnovu za jednu novu primenu plazme a to je nagrizanje organskih dielektrika male dielektrične konstante. Naime da bi se povećala brzina integrisanih kola neophodno je boriti se na svakom frontu. Tako se bakarne metalne veze zamenjuju zlatom a da bi se smanjilo RC kašnjenje silicijum dioksid se zamenjuje organskim i neorganskim materijalima male dielektrične konstante koji se u znak sećanja na dobri stari cgs sistem nazivaju low-ka materials. Veliki je zadatak da se realizuju ovakvi materijali a takođe je i zadatak da se naprave plazma tehnologije za njihovo nagrizanje i glavni kandidati su primena smeše vodonika i azota gde nagrizanje vrši vodonik i to je izotropno nagrizanje. Azot služi da se formira zaštitni sloj koji rasturaju joni te se tako u smeši azota i vodonika dobija anizotropno nagrizanje jer su bočni zidovi zaštićeni slojem atoma azota.

7. NAUČNI IZAZOVI U ISTRAŽIVANJIMA PLAZMI OD INTERESA ZA NANOTEHNOLOGIJE

U razvoju plazma tehnologija dolazi do značajnog sinergizma između nauke o neravnotežnim plazmama i razvoja samih tehnologija. Tako imamo vezu između napretka u nauci koji finansira elektronska industrija i razvoja samih tehnologija kako na vrlo direktan način tako i indirektno jer su za optimizaciju plazma uređaja i rešavanja naučnih problema od kritičnog značaja i moćni kompjuterski resursi. Plazma je vrlo složen sistem, realni sistemi su višedimenzionalni komplikovane strukture a potrebno je pratiti ponašanje aktivnih čestica elektrona, velikog broja pozitivnih i negativnih jona, sporih i brzih neutrala, hemijsku kinetiku radikala i molekula, temperaturu i procese na površinama i to od vremena reda ns pa do više minuta koliko su karakteristična vremena života raznih procesa. Zato je i svaki napredak u oblasti plazma fizike vezan i za napredak u plazma tehnologijama koja omogućavaju bolje kompjuterske resurse.

Pored toga plazma tehnologije su postavile niz naučnih zadataka koje su dali veliki doprinos i inspiraciju razvoju plazma nauke. Već smo spomenuli formiranje dvostrukih slojeva u elektronegativnih CCP reaktorima. Na sličan način je kod induktivno spregnutih plazmi (ICP) došlo u poslednje vreme do značajnog napretka u razumevanju mehanizama jonizacije. Tako je objašnjen E-H prelaz [35-38]. Detaljno je objašnjena uloga metastabila u formiranju plazme velike gustine a male energije elektrona [39] a posebno je značajno

da su otkriveni i novi mehanizmi održavanja plazme kroz dobro poznavanje fizike elektronskih rojeva vezanih za ExB drift elektrona [40], koji nije bio ni naslućen pre nekoliko godina.

Napredak je bio i znatno širi te su veliki uspesi i značajna aktivnost ostvareni u fizici elektronskih rojeva i atomskih sudara.

Veoma je zanimljiv primer negativne apsolutne provodnosti koja je otkrivena baš u smešama argona i fluora kakve se koriste u plazma nagrizanju [41,42]. Da se ovde radi o istinskom kretanju elektrona u suprotnom smeru od onoga koje određuje električno polje to je dokazano primenom Monte Carlo simulacija. Međutim pokazano je da se ovim ne krši drugi zakon termodinamike za celu plazmu jer se trošak za netermodinamičko ponašanje elektrona (suprotno svim očekivanim zakonima) prebacuje na negativne jone [43]. Pored ovoga za modelovanje plazmi jako je važno izučiti kinetičke fenomene u transportu elektrona i jona u gasovima [44,45], kao što su negativna diferencijalna provodnost u rf poljima [46] i anomalna difuzija [47]. Takođe je vrlo važno poznavati i vremensku i prostornu relaksaciju [48] osobina elektrona jer tu dolazi do nelokalnih pojava pa čak i do nelokalne elektrodinamike.

Zbog čega je sve ovo potrebno jasno se vidi iz složenosti samih reaktora plazma modela. Stručnjaci za rf plazme su postavili sebi plemenit cilj da do 2005. ostvare kompleksne modele neravnotežnih hemijski aktivnih plazmi koji interaguju sa zidovima suda i koje mogu da opišu složene geometrije i režime napajanja plazma reaktora. Ovo je dobrim delom ali ne i u potpunosti poingnuto [49-51]. Međutim savremeni modeli kake su razvili profesor Kushner i profesor Makabe postižu zaista izvanredne uspehe u detaljnom modelovanju veoma složenih plazma reaktora. Ipak našli su se i oni koji su digli glas protiv nekih aspekata sadašnjih modela i zahtevali da se i pored složenosti oni u celini baziraju na naučno strogo opravdanim pretpostavkama posebno imajući u vidu definiciju fluidnih jednačina [52], nehidrodinamički [53] i nekonzervativni transport čestica i gore pomenute kinetičke fenomene [44]. Pokazano je da plazma modele treba verifikovati po raznim osnovama od kinetike elektrona pa do fluidnih jednačina.

8. PRIMENE PLAZME U NANO TEHNOLOGIJAMA I OSTALE PRIMENE

Pored elektronike plazma je vrlo prisutna i u drugim aspektima nanotehnologije. Tako, na primer u Institutu za nanotehnologije Univerziteta Ulstera u Belfastu 90% nanotehnoloških eksperimenata se bazira na primeni plazme. O čemu je ovde radi? Mi smo navikli da u lepim člancima u kojima se najvljuju veliki prodori u nanotehnologijama vidimo kako se kontroliše jedan atom, jedan molekul, jedna nanočestica. Ovo su zaista izvanredni uspesi ali su ostvareni sa veoma skupim uređajima (STM, MBE...) i oni predstavljaju domet ljudskih sposobnosti. Da bi se ostvarila primena potrebno je napraviti milijardu takvih nanostrukture i povezati ih na dobro organizovan i svrsishodan način. Drugim rečima, mišljenja smo da kada neko vidi jedan atom na površini nekog kristala to nije nanotehnologija već je nanotehnologija sposobnost da se taj atom precizno postavi na unapred zadato mesto i poveže sa drugim takvim atomima ili nanostrukturama u celini. Zbog toga će glavni zadatak nanotehnoloških istraživanja biti samo organizovano formiranje sistema nanostrukture a ne postizanje samih nanostrukture. Kao što je kod proizvodnje integrisanih kola plazma korišćena za paralelnu proizvodnju ogromnog broja

elemenata kola poput pčela koje svaka donosi malu količinu a ipak su u stanju da svojim velikim brojem napune teglu meda. Tako se može očekivati da će glavni alat za paralelno i masovno proizvodjenje nanostruktura baš biti primena raznih vidova plazme i to posebno neravnotežnih.

Međutim postoje i jednostavnije i direktnije nanotehnologije koje su već na pragu komercijalne primene. Na primer ako primenom plazma nagrivanja i fizičkog raspršivanja modifikujemo neku površinu da ima veliki broj veoma malih struktura kontakt kapljice sa tom površinom će se jako smanjiti iako je sam materijal hidrofoban ovakva površina može da postane hiperhidrofobna. Drugim rečima da se kapljice skliznu sa nje već pri malim nagibima i da se ovakve površine veoma slabo prljaju. Takve površine bi smanjile potrošnju vode u zemljama Afrike gde je voda u nestašici ili potrebnu za čišćenjem prozora na visokim oblakoderima, a posebno treba zamisliti šta bi bilo kada bi tekstil koji nosimo mogli da peremo potapanjem u običnu vodu. No ljudi nisu stigli na ovaj cilj prvi. Priroda ga je već ostvarila u obliku lotosovog cveta čiju belinu garantuje ovakva struktura površine. Drugi zanimljiv proizvod koji je našao komercijalnu primenu je proizvodnja fluoroscentnih nano kockica od silicijuma veličine 10 nm. One se naime ubrizgavaju ribama da lepše svetlucaju u akvarijumu.

Generalno uzev neravnotežne plazme pored nanotehnologija imaju i niz drugih primena. Navešćemo samo plazma ekrane, plazma propulziju, mikropražnjenja koaj su oped često vezana i za buduće nanaotehnologije (na primer na pojedine mikročipove se postavljaju mikro pražnjenja radi vrešenja in situ analize čistoće procesa), tretman izduvnih gasova, prekidači velike snage brzine, napona i struje, plazma hemijski reaktori i druge. Mnoge od ovih primena su međusobno vezane i mogu se razvijati paralelno.

9. ZAKLJUČAK

I na kraju, umesto zaključka nastavak razmišljanja iz samoga uvoda. Kako naša zemlja da stigne ka nekome cilju, kako da za svoju decu i unuke obezbedimo da imaju koristi od ulaganja u nanotehnološka istraživanja.

Prvo treba biti svestan da svaka eksperimentalna grupa predstavlja jezgro jedne ili više tehnologija koje postaju dostupne celoj naciji ako se uvedu u naučni sistem jedne zemlje. Sva genijalna otkrića pomoću štapa i kanapa su verovatno davno postignuta. Postojanje tehnološke osnove predstavljaće osnovu za ingenioznost ali pored nje je potrebno široko obrazovanje i veštine koje se stiču samo razvojem naučnih grupa u ovoj oblasti. I uz sve to su potrebni država i industrija spremni da iskoriste šanse koje im nauka otvara. Ulaganje sredstava u elemente iz kojih se gradi novo se uvek više isplatilo od nabavke gotovih kompletnih uređaja. I na kraju čak i da ne budemo prvi koji su negde zakoračili ako imamo spremne timove moći ćemo brzo da prihvatimo inovacije koje su postignute u svetu i da ih i sami primenimo na neki originalan način.

Zatru nema dileme, potreban je širok front naučnih istraživanja ali i svest naučnih radnika da moraju da svojim iskustvom i radom otvaraju vrata primenama. A kao i uvek u sistemima gde sve funkcionise i kao nikad do sada u nas, potrebni su organizovan i razuman nastup institucija države u prepoznavanju i podržavanju istraživanja koja su interesantna i što je najvažnije pomoć u njihovoj realizaciji do proizvoda.

Ukoliko autor ovoga teksta nije uspeo da vas ubedi da primena neravnotežnih plazmi u mikroelektronici

(nanoelektronici) spada u ključne tehnologije današnjice na kojima se bazira zdravo jezgro budućnosti nanotehnologija onda je to samo njegov neuspeh jer to zaista jeste tako. Plazma reaktori koji postoje nude sve što je potrebno da se postignu rezolucije od nekoliko desetina nanometara ali ideja da je posao završen nije zdrava iako je počela da preovladava, jer sama istraživanja u sebi nose klicu drugih primena a plazma reaktori su dostigli toliki stepen kompleksnosti da bez poznavanja osnovnih naučnih principa nema daljeg unapređenja pa čak se i kontrola proizvodnog procesa mora ostvarivati uz primenu najsavremenijih naučnih dijagnostičkih sredstava i teorijsko numeričkih modela.

LITERATURA

- [1] N. Hosokawa, R. Matsuzaki, and T. Asamaki, "RF Sputter-Etching by Fluoro-Chloro-Hydrocarbon Gases," *Proc 6th International Vacuum Congr.* 1974 (*Japan J. Appl. Phys.*, Suppl. 2, Pt. 1, 1974), p. 435.
- [2] J. W. Coburn and Harold F. Winters, "Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry: An important effect in plasma etching," *J. Appl. Phys.* vol. 50, pp. 3189-3196 1979.
- [3] R.Hippler, S.Pfau, M.Schmidt and K.H. Shoenbach (Eds.), *Low Temperature Plasma Physics*, Wiley-VCH, Berlin 2001.
- [4] M.Sugawara, *Plasma Etching*, Oxford Science publishers, Oxford 1998.
- [5] T. Makabe (Ed.) *Advances in Low Temperature RF Plasmas: Basis for Process Design* North Holland, Amsterdam 2002.
- [6] Z. Lj. Petrović, F. Tochikubo, S. Kakuta, and T. Makabe, "Spatiotemporal optical emission spectroscopy of RF discharges in SF₆," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, pp. 2163–2172, 1993.
- [7] F. Tochikubo, T. Kokubo, S. Kakuta, A. Suzuki, and T. Makabe, "Investigation of the high-frequency glow discharge in Ar at 13.56 MHz by spatiotemporal optical emission spectroscopy," *J. Phys. D*, vol. 23, pp. 1184–1192, 1990.
- [8] S.Kakuta, F.Tochikubo, Z.Lj. Petrović and T.Makabe, Influence of frequency, pressure and abundance of electronegative gas on electrical characteristics of RF discharges in N₂-SF₆ mixtures, *J. Appl. Phys.* vol.74 pp. 4923-4931 1993.
- [9] A. V. Phelps and Z. Lj. Petrović, "Cold cathode discharges and breakdown in argon: Surface and gas phase production of secondary electrons," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, pp. R21–R44, 1999.
- [10] N. Nakano, N. Shimura, Z. Lj. Petrović, and T. Makabe, "Simulations of RF glow discharges in SF₆ by the relaxation continuum model: Physical model and function of the narrow gap reactive-ion plasma etcher," *Phys.Rev. E*, vol. 49, no. 5b, pp. 4455–4465, 1994.
- [11] Z. Lj. Petrović, S. Bzenić, J. Jovanović, and S. Djurović, "On spatial distribution of optical emission in radio frequency discharges," *J. Phys.D*, vol. 28, pp. 2287–2293, 1995.

- [12] F. Tochikubo, Z. Lj. Petrović, S. Kakuta, N. Nakano, and T. Makabe, "Influence of Ar metastable on the discharge structure in Ar and N₂ mixture in rf discharges at 13.56 MHz," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 4271–4275, 1994.
- [13] N. Nakano, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, The radical transport in the narrow-gap reactive-ion etcher in SF₆ by the relaxation continuum model, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 33, pp. 2223–2228 1994.
- [14] J. Hopwood, "Review of inductively coupled plasma for plasma processing," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 109–116, 1992.
- [15] G. A. Hebner, "Spatially resolved, excited state densities and neutral and ion temperatures in inductively coupled argon plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 5, pp. 2624–2636, 1996.
- [16] Toshiaki Makabe and Zoran Lj. Petrović Development of optical computerized tomography in capacitively coupled plasmas and inductively coupled plasmas for plasma etching, *Appl. Surf. Sci.* vol. 192, pp. 88–114, 2002; takode u: [5].
- [17] A. Okigawa, Z. Lj. Petrović, M. Tadokoro, T. Makabe, N. Nakano, and A. Itoh, "Diagnostics of a nonequilibrium inductively coupled plasmas in argon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 18, pp. 2644–2647, 1996.
- [18] A. Okigawa, M. Tadokoro, A. Itoh, N. Nakano, Z. Lj. Petrović, and T. Makabe, "Three-dimensional optical emission tomography of an inductively coupled plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 4605–4616, 1997.
- [19] A. Okigawa, T. Makabe, T. Shibagaki, N. Nakano, Z. Lj. Petrović, T. Kogawa, and A. Itoh, "Robot assisted optical emission tomography in an inductively coupled plasma reactor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. 1890–1893, 1996.
- [20] U. Kortshagen and L. D. Tsendin, "Fast two-dimensional self-consistent kinetic modeling of low-pressure inductively coupled RF discharges," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 1355–1357, 1994.
- [21] A. P. Paranjpe, "Modeling an inductively coupled plasma source," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, pp. 1221–1228, 1994.
- [22] K. Kondo, H. Kuroda, and T. Makabe, "Spatiotemporal characteristics determined by a relaxation continuum model of an inductively coupled plasma," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, pp. 31–33, 1994.
- [23] Z. Lj. Petrović, S. Sakadžić, N. Spasojević, J. Matsui, T. Makabe, Comparison of Direct Numerical Procedure and Monte Carlo Technique to Determine the Charging Effects in Submicron Structures *Materials Sci. Forum* vol. 453–454, pp. 9–14 2004.
- [24] J. Matsui, N. Nakano, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, "The effect of topographical local charging on the etching of deep submicron structures in SiO₂ as a function of aspect ratio" *Appl. Phys. Lett.* vol. 78 pp. 883–885 2001.
- [25] K. Hioki, N. Itazu, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, Optical Emission Spectroscopy of Pulsed Inductively Coupled Plasma in Ar *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 40, pp. L1183–L1186 2001.
- [26] Z. Lj. Petrović and A. V. Phelps, Heavy Particle Excitation and Ionization in Low Pressure Discharges Proceedings of the International Seminar on Reactive Plasmas 1991 Ed. T. Goto, Nagoya, pp. 351–360 1991.
- [27] Z. Lj. Petrović and V. D. Stojanović, The role of heavy particles in kinetics of low current discharges in argon at high electric field to gas number density ratio *J. Vac. Sci. Technol. A* vol. 16 pp. 329–336 1998.
- [28] S. Samukawa, K. Sakamoto, K. Ichiki, Generating high-efficiency neutral beams by using negative ions in an inductively coupled plasma source. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* vol. 20, pp. 1566–1573 2002.
- [29] S. Panda and D. J. Economou, Anisotropic etching of polymer films by high energy (□100s of eV) oxygen atom neutral beams *J. Vac. Sci. Technol. A* vol. 19, pp. 398–404 2001.
- [30] G. Mumken and U. Kortshagen, "On the radial distribution and nonambipolarity of charged particle fluxed in a nonmagnetic plasma inductively coupled plasma," *J. Appl. Phys.*, vol. 80, pp. 6639–6645, 1996.
- [31] K. Hioki, H. Hirata, S. Matsumura, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, Diagnostics of an inductively coupled CF₄/Ar plasma *J. Vac. Sci. Technol. A* vol. 18, pp. 864–872 2000.
- [32] T. Kitajima, Y. Takeo, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, Functional separation of biasing and sustaining voltages in two frequency capacitively coupled plasma, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 489–491.
- [33] T. Denda, Y. Miyoshi, Y. Komukai, T. Goto, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, Functional separation in two frequency operation of an inductively coupled plasma, *J. Appl. Phys.* vol. 95, pp. 870–876 2004.
- [34] M. Tadokoro, A. Itoh, N. Nakano, Z. Lj. Petrović and T. Makabe Diagnostics of an inductively coupled plasma in oxygen *IEEE Trans. Plasma Sci.* PS vol. 26 pp. 1724–1732, 1998.
- [35] U. Kortshagen, N. D. Gibson, and J. E. Lawler, "On the E–H mode transition in RF inductive discharges," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 1224–1236, 1996.
- [36] G. Cunge, B. Crowley, D. Vender, and M. M. Turner, "Characterization of the E to H transition in a pulsed inductively coupled plasma discharge with internal coil geometry: Bi-stability and hysteresis," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 576–586, 1999.
- [37] M. M. Turner and M. A. Lieberman, "Hysteresis and the E–H transition in radiofrequency inductive discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, pp. 312–324, 1999.
- [38] Y. Miyoshi, Z. Lj. Petrović and T. Makabe, Optical computerized tomography of the E-H transition in inductively coupled plasmas in Ar and Ar-CF₄ mixtures, *J. Phys. D* vol. 35 pp. 454–461 2002.

- [39] M. Tadokoro, H. Hirata, N. Nakano, Z. Lj. Petrović, and T. Makabe, "Two-dimensional density distribution of metastable atoms in an inductively coupled plasma in Ar," *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 6B, pp.7823–7830, 1998.
- [40] M. Tadokoro, H. Hirata, N. Nakano, Z. Lj. Petrović, and T. Makabe, "Time resolved optical emission spectroscopy of an inductively coupled plasma in argon and oxygen," *Phys. Rev. E*, vol. 57, pp. R43–R46, 1998.
- [41] N. A. Dyatko, A. P. Napartovich, S. Sakadžić, Z. Petrović, and Z. Raspopović, "On the possibility of negative electron mobility in a decaying plasma," *J. Phys. D, Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 375–380, 2000.
- [42] R. E. Robson, Z. Lj. Petrović, Z. M. Raspopović, and D. Loffhagen, "Negative absolute electron mobility, Joule cooling and the Second Law," *J. Chem. Phys.*, submitted for publication. *J. Chem. Phys.* vol. 119, pp. 11249-11252, 2003.
- [43] S. Dujko, Z.M.Raspopović, Z.Lj. Petrović and T. Makabe, Negative mobilities of electrons in radio frequency fields *IEEE Trans. Plasma Sci.* PS vol.31 pp.711-716 2003.
- [44] Z.Lj. Petrović, Z.M. Raspopović, S. Dujko and T. Makabe Kinetic Phenomena in Electron Transport in Radio Frequency Fields *Appl.Surf. Sci.* vol. 192 pp.1-25 2002;.
- [45] Z. M. Raspopović, S. Sakadžić, S. Bzenić, and Z. Lj. Petrović, "Benchmark calculations for Monte Carlo simulations of electron transport," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 27, pp. 1241–1248, Oct. 1999.
- [46] S. Bzenić, Z. Lj. Petrović, Z. M. Raspopović, and T. Makabe, "Drift velocities of electrons in time varying electric fields," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 6077–6083, 1999.
- [47] K. Maeda, T. Makabe, N. Nakano, S. Bzenić, and Z. Lj. Petrović, "Diffusion tensor in electron transport in gases in a radio frequency fields," *Phys. Rev. E.*, vol. 55, pp. 5901–5908, 1997.
- [48] S. Bzenić, Z. M. Raspopović, S. Sakadžić, and Z. Lj. Petrović, "Relaxation of electron swarm energy distribution functions in time-varying fields," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 27, pp. 78–79, Feb. 1999.
- [49] W. Z. Collison and M. J. Kushner, "Conceptual design of advanced inductively coupled plasma etching tool using computer modeling," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 24, pp. 135–136, 1996.
- [50] P. L. G. Ventzek, R. J. Hoekstra, and M. J. Kushner, "Two-dimensional modeling of high plasma density inductively coupled sources for material processing," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 12, pp. 461–477, 1994.
- [51] K.Maeshige, M.Hasebe, Y.Yamaguchi and T.Makabe, "predictive study of plasma structure and function in reactive ion etcher driven by very high frequency", *J.Appl.Phys.* vol. 88, pp. 4518-4524, 2000.
- [52] R.E.Robson, R.D. White and Z.Lj.Petrović, predato u časopis (2005)
- [53] S. B. Vrhovac and Z. Lj. Petrović, "Momentum transfer theory of nonconservative particle transport in mixtures of gases: General equations and negative differential conductivity," *Phys. Rev. E*, vol. 53, pp. 4012–4025, 1996.

Abstract –We have reviewed the role of plasma technologies in micro(nano)electronics from the viewpoint of nanotechnologies. First we review the techniques to establish the properties of the standard rf plasma reactors used nowadays for the production of integrated circuits. The problems in implementation of rf plasmas are identified with a stress on damage to integrated circuits due to charging of dielectric high aspect ratio structures. Methods to overcome this by using pulsed plasmas and sources of fast neutrals are discussed and our role in the development has been described. Furthermore we discuss the optimization of plasma sources, and new frontiers in the related research with emphasis on etching of low-k dielectrics. Finally we briefly describe other emerging applications of plasmas in nanotechnologies.

STRATEGIES FOR PLASMA ETCHING IN NANOTECHNOLOGIES

Zoran Lj. Petrović