

04;05;11;12

Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок

© В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, О.С. Трушин, А.А. Горячев,
Э.Г. Хасанов, А.А. Лебедев, А.С. Куницын

Институт микроэлектроники и информатики РАН,
150007 Ярославль, Россия
e-mail: mrsan@mail.ru

(Поступило в Редакцию 29 августа 2000 г.)

Исследовано влияние низкоэнергетической ионной бомбардировки на рост тонких пленок, получаемых плазменным распылением при низких температурах подложки. Получены зависимости толщины, плотности, параметров кристаллической структуры и электропроводности пленок от напряжения смещения на подложке в процессе их роста в условиях высокочастотного (ВЧ) распыления. При смещении от 0 до -30 В пленки никеля Ni формировались поликристаллическими, при более высоком смещении — с аксиальной текстурой (111). При смещении -60 В получены пленки Ni с плотностью, близкой к плотности массивного образца, и максимальным кристаллическим упорядочением. При дальнейшем увеличении смещения плотность пленок уменьшалась в результате вращающегося атома аргона и остаточных газов. Аналогичная зависимость плотности от смещения наблюдалась и для аморфных пленок бинарных сплавов $d-f$ -металлов. Максимальную плотность в этом случае имели пленки, полученные при смещении -40 В.

В последние годы наметился значительный интерес к проблеме стимулированного низкотемпературного упорядоченного роста пленок. При этом используются различные виды воздействия на растущую пленку: электромагнитные [1,2] и корпускулярные [3–13]. Стимуляция ориентированного роста пленок путем ионной бомбардировки является весьма перспективной по ряду параметров: высокая локализация воздействия в приповерхностном слое, широкие пределы варьирования энергии и направления воздействия. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что при изменении параметров ионной бомбардировки происходят изменения в структуре и свойствах пленок. Например, в работе [3] продемонстрировано снижение температуры эпитаксии пленок кремния Si на подложках Si при использовании низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Авторы работы [4] использовали ионную стимуляцию для формирования омических контактов с улучшенными характеристиками. Нашел широкое применение метод получения пленок ионно-плазменным распылением совместно с бомбардировкой ионным пучком под углом к поверхности (ion beam assisted deposition, IBAD) [5–7]. Основным преимуществом этого метода является формирование двухосевой текстуры независимо от материала и свойств подложки. В случае подачи на подложку отрицательного потенциала реализуется метод напыления со смещением [8–13]. Показано, что данным методом можно получать пленки более высокой чистоты [8], изменять элементный состав пленок при распылении многокомпонентных мишеней [9,10], изменять микронапряжения в пленках [8,11,12] и кристаллическую структуру пленок [3,5–13]. Многими авторами отмечается, что основное влияние ионной бомбардировки на свойства пленок осуществляется на ранних стадиях их зарождения

и роста [6,12,13]. Таким образом, ионная стимуляция позволяет управлять процессами роста пленок и получать их с необходимыми параметрами, что важно для практических применений. В настоящей работе представлено исследование зависимости рентгеновской плотности, кристаллической структуры, микронапряжений и электропроводности пленок никеля и сплава гадолиний–кобальт от смещения на подложке в процессе их роста.

Пленки чистого никеля напыляли ВЧ (13,56 МГц) диодным распылением в атмосфере аргона при давлении 1 Па. Мощность и напряжение постоянной составляющей смещения на мишени диаметром 100 мм были соответственно 300 Вт и 1600 В. В качестве подложек использовались пластины ситалла (СТ 50 1–10.6) размером 48×60 мм. Расстояние между мишенью и подложкой было 100 мм. В процессе напыления подложка охлаждалась водой. На нее подавалось ВЧ напряжение той же частоты, что и на мишень. Была изготовлена серия образцов пленок при напряжении смещения на подложке от 0 до -180 В (постоянная составляющая). Время напыления для всех образцов было одинаковое — 30 мин.

Для измерения плотности сравнительно толстых пленок вполне пригоден метод гравиметрии. С использованием наиболее распространенных весов II класса он позволяет определять плотность пленки металла, например, толщиной 30 нм и площадью образца 5 см^2 с точностью 0.35 г/см^3 . Для измерения плотности более тонких пленок метод гравиметрии непригоден. Поэтому нами использовалась методика относительного определения плотности с помощью рентгено-флуоресцентного анализа.

Аналитический сигнал рентгеновской флуоресценции I_i для тонкой пленки пропорционален ρh , где ρ — плотность, h — толщина пленки. При этом используется условие тонкого слоя $\mu\rho h < 0.1$, где μ — коэффициент поглощения [14]. Это условие выполняется для пленок Ni толщиной менее 1000 nm. Рентгено-флуоресцентный сигнал от пленки в этом диапазоне толщин пропорционален ее массе и имеет достаточную для анализа интенсивность даже для сверхтонких пленок толщиной около 10 nm. Поэтому такой метод может быть использован для определения плотности пленок в диапазоне малых толщин [15]. Калибровка сигнала осуществлялась следующим образом. Эталонный образец подвергался рентгено-флуоресцентному анализу. Затем он взвешивался на аналитических весах ВЛР-200 до и после удаления пленки никеля. Толщина пленок измерялась на туннельном микроскопе СТМ-2000. Для этого на пленках методом фотолитографии формировался периодический прямоугольный профиль. В качестве травителя использовалась смесь $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{HNO}_3 + 5\text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O}$. Плотность пленок определялась из измерений по формуле $\rho_i = I_i \cdot m_0 / (I_0 S_0 h)$, где m_0 — масса эталонной пленки, S_0 — ее площадь, I_0 — интенсивность ее рентгено-флуоресцентного сигнала, I_i — интенсивность сигнала исследуемых пленок. Относительная ошибка величины ρ определялась по [16]. Основной вклад в погрешность величины плотности вносила погрешность измерения толщины пленок (6 nm). Максимальная суммарная относительная ошибка определения плотности составила 3.8% для пленки, напыленной при смещении -180 V . Для уменьшения погрешности измерения толщины необходимо использовать подложки с меньшей шероховатостью.

Зависимость толщины и плотности пленок от напряжения смещения на подложке относительно корпуса установки представлена на рис. 1. Плотность массивного никеля 8.91 g/cm^3 [17]. Максимальная же плотность пленки $8.9 \pm 0.7\text{ g/cm}^3$ была получена при смещении -60 V . Толщина пленок, полученных при малых напряжениях смещения, с ростом смещения уменьшается незначительно. Это можно объяснить преобладанием процесса уплотнения пленки. По мере увеличения напряжения смещения на подложке толщина пленок уменьшается за счет усиления процесса реиспарения. При этом уменьшается и плотность пленок, что объясняется "врастанием" атомов аргона и остаточных газов в пленку.

Исследования кристаллической структуры пленок были проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Использовалось излучение $\text{FeK}\alpha$ с длиной волны 0.1938 nm . Пленки Ni, полученные при смещении 0 и -30 V , оказались поликристаллическими. Об этом свидетельствует наличие на дифрактограммах целого ряда рефлексов (111), (200) и др. (рис. 2, кривая 1). При всех остальных значениях смещения пленки обладают текстурой (111), так как на дифрактограммах нет других рефлексов, кроме (111) и (222) (рис. 2, кривая 2).

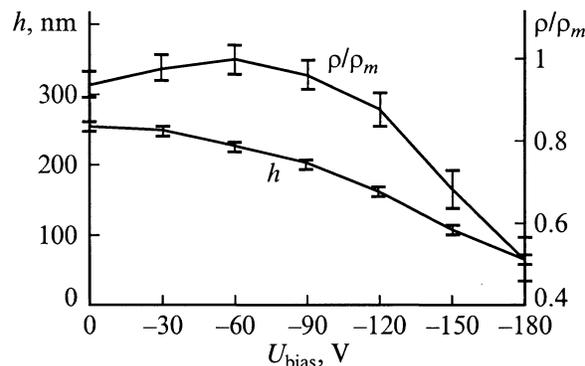


Рис. 1. Зависимость плотности и толщины пленок Ni от напряжения смещения на подложке ρ_m — плотность массивного никеля.

Для выявления выделенного направления в плоскости подложки снималась полюсная фигура (200) [18]. Наличие на полюсной фигуре (200) кольца при угле $\alpha = 54.7^\circ$ свидетельствует о том, что текстура пленок аксиальная (рис. 3). Ось текстуры $\langle 111 \rangle$ перпендикулярна поверхности подложки. На рис. 4 и 5 представлены зависимости интенсивности рефлекса (111), приведенного к толщине пленок, межплоскостного расстояния $d_{(222)}$, размера когерентно рассеивающих блоков и микронапряжений от напряжения смещения на подложке в процессе роста пленок. Видно, что зависимость степени кристаллическости (интенсивности рефлекса) пленок Ni от смещения на подложке аналогична зависимости плотности. Однако есть два существенных момента, которые необходимо отметить.

Во-первых, максимум интенсивности рефлекса (111), который свидетельствует о наибольшем содержании кристаллической фазы в пленке, наблюдается при смещении -90 V . Кроме того, кривые качания возле рефлекса (111) имеют минимум полуширины при напряжении смещения -90 V (10°), т.е. при данном напряжении смещения разориентация зерен от оси текстуры была минимальна и составляла 5° . Однако наилучшее качество кристаллической структуры наблюдается у пленок, полученных при смещении не -90 , а -60 V . Об этом свидетельствуют минимум микронапряжений и максимум размера блоков в данных пленках.

Во-вторых, межплоскостные расстояния $d_{(222)}$ во всех пленках меньше, чем в массивном образце (0.1017 nm), кристаллическая структура которого анализировалась в тех же условиях. Межплоскостное расстояние $d_{(200)}$ пленки, полученной при смещении -60 V , и массивного образца были одинаковы. Так как пленка имеет аксиальную текстуру (111), то $d_{(200)}$ для нее определялось при наклоне образца 54.7° . Рассчитанная по межплоскостному расстоянию $d_{(222)} = 0.1016\text{ nm}$ плотность пленки составила $8.9 \pm 0.1\text{ g/cm}^3$, что несколько больше, чем величина, полученная из измерения плотности вышепред-

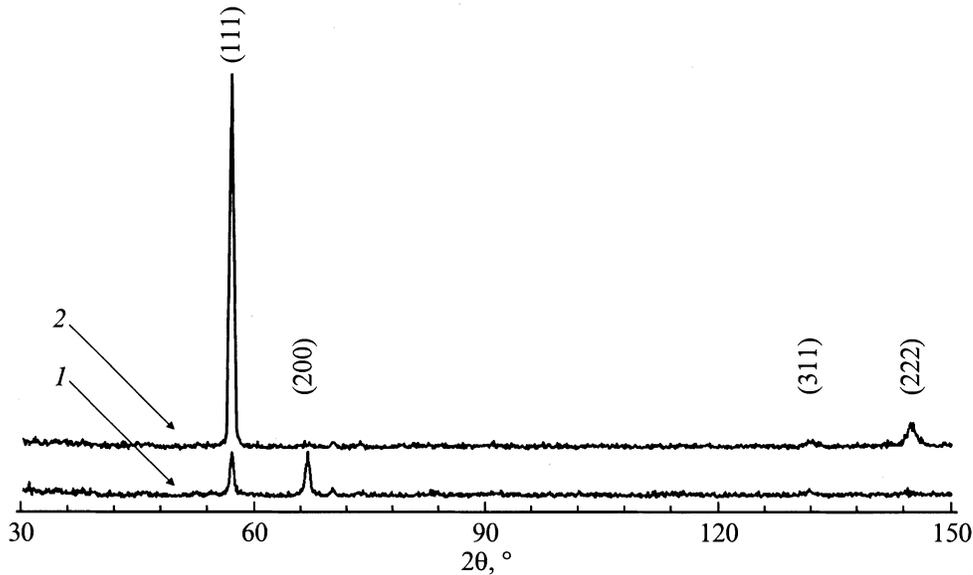


Рис. 2. Дифрактограммы пленок Ni. Смещение на подложке: 1 — 0, 2 — -90 .

ставленным методом. Это различие можно объяснить разупорядочением на межзеренных границах.

Важной характеристикой качества структуры пленок служит удельное сопротивление. Оно вычислялось с использованием данных измерений поверхностного сопротивления и толщины. Зависимость удельного сопротивления пленок Ni от смещения на подложке представлена на рис. 6.

Удельное сопротивление массивного никеля $6.14 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ [17]. Видно, что сопротивление падает с увеличением смещения в области малых напряжений смещения и достигает минимума около -40 V. Сравнивая этот результат с результатами исследования структуры, можно предположить, что, хотя структура отдельных кристаллитов более совершенна у пленок, полученных при большем смещении (-60 — -90 V), дефектность межзеренного пространства становится значительной при меньших величинах смещения.

Зависимость представленных выше величин от смещения на подложке в процессе роста пленок можно объяснить следующим образом. В общем случае процесс роста пленки условно можно разбить на две конкурирующие составляющие. Первая — это массоперенос (как на подложку, так и от нее), вторая — атомное упорядочение растущей пленки, или образование того или иного ее кристаллического состояния. Обе они чувствительны к изменениям физического состояния подложки (или же подложки с растущей на ней пленкой). Так, при напылении пленок без использования ионной стимуляции увеличение температуры подложки приводит, как правило, к улучшению упорядочения в пленках. Вместе с тем из-за увеличения амплитуды тепловых колебаний атомов подложки возрастает и реиспарение пленки, т. е. при том же падающем на подложку потоке атомов материала

мишени возрастает обратный поток атомов. В представленном эксперименте ионная бомбардировка подложки является своеобразной альтернативой тепловому воздействию. Однако между термическим нагревом подложки и ионной стимуляцией ее в процессе роста пленки есть существенное различие. В случае нагрева подложки по мере увеличения ее температуры улучшение атомного упорядочения в пленках обусловлено тем, что процесс роста становится все более равновесным. Увеличивается время миграции адатомов по поверхности растущей пленки. Эпитаксиальный рост является полностью равновесным

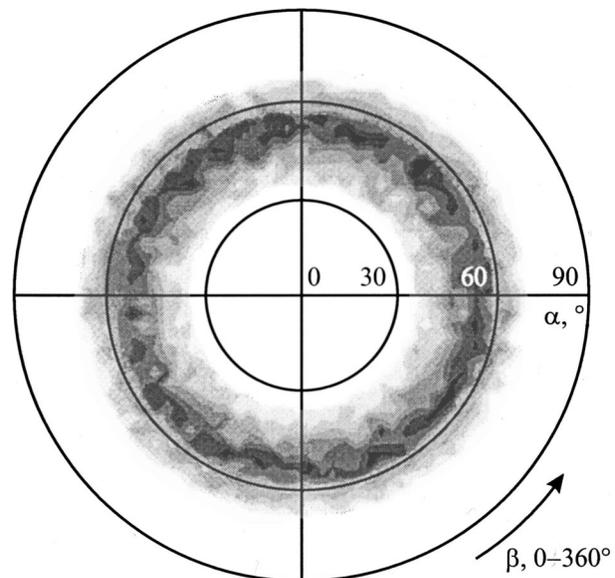


Рис. 3. Полосная фигура (200) пленки Ni. Смещение на подложке в процессе роста — 60 V.

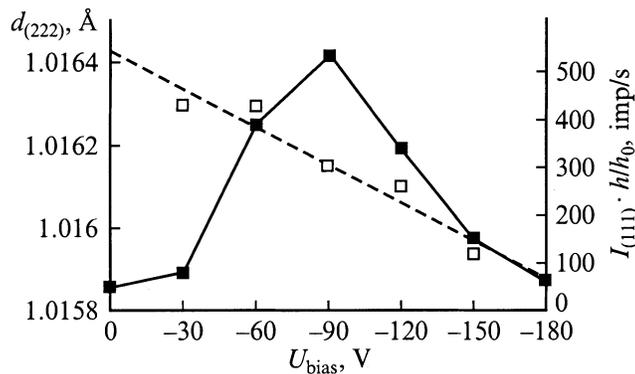


Рис. 4. Зависимость интенсивности рефлекса (111) никеля, приведенной к толщине пленок (■), и межплоскостного расстояния $d_{(222)}$ (□) от смещения на подложке в процессе роста пленок.

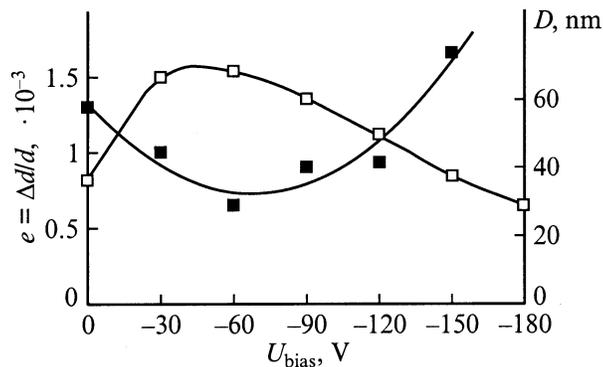


Рис. 5. Зависимость размера когерентно рассеивающих блоков (□) и микронапряжения (■) в пленке Ni от напряжения смещения на подложке в процессе их роста.

и происходит в большинстве случаев при температуре подложки, равной 2/3 температуры плавления материала пленки [19]. При этом должен осуществляться баланс между скоростью поступления материала на подложку, скоростью реиспарения и временем миграции адатомов. При низких температурах, когда подложка принудительно охлаждается, процесс роста пленок является существенно неравновесным главным образом из-за малого времени миграции адатомов. Однако время миграции можно увеличить низкоэнергетичной бомбардировкой ионами инертного газа поверхности растущей пленки. Это и осуществляется в представленных экспериментах при подаче ВЧ смещения на подложку. Кроме того, как показано в работах по компьютерному моделированию (например, [20]), ионная бомбардировка приводит к локальной релаксации напряжений в области ионного удара и перестройке кристаллической структуры. Это происходит на расстоянии 1 nm и более от поверхности пленки в зависимости от энергии ионов. Следует отметить точку зрения [8], в соответствии с которой ионная бомбардировка преимущественно удаляет с поверхности осаждаемой пленки атомы большинства примесей по сравнению с атомами Ni, так как обычно энергия

связи атомов примеси с поверхностью мала. Тем самым обеспечиваются более упорядоченный рост и увеличение электропроводности пленок. Преимуществом ионно-стимулированного метода получения пленок является то, что ионное воздействие эффективно только в приповерхностной области подложки, включающей единицы или десятки атомных слоев в зависимости от энергии ионов. Это позволяет наносить высоко упорядоченные плотные пленки на подложки, которые нельзя нагревать по причине деградации их свойств.

Для оценки энергии ионов аргона Ar, бомбардирующих поверхность подложки, можно воспользоваться формулой $E_i = e|V_p - V_b|$, где e — заряд иона, V_b — потенциал постоянного смещения на подложке, V_p — потенциал плазмы. Последний измерялся зондовым методом с использованием цилиндрического зонда Ленгмюра и был равен примерно 15 V для всей серии образцов. Для оценки плотности потока ионов аргона на подложку использовалась формула $P_{Ar} = W/E_{Ar}$, где W — плотность потока мощности на подложку, E_{Ar} — энергия ионов аргона. Плотность потока атомов от мишени к подложке $P_{Ni} = \rho h/(m_A t)$, где ρ и h — плотность и толщина пленки, m_A — атомная масса Ni, t — время напыления пленки. Соответствующие величины приведены в таблице.

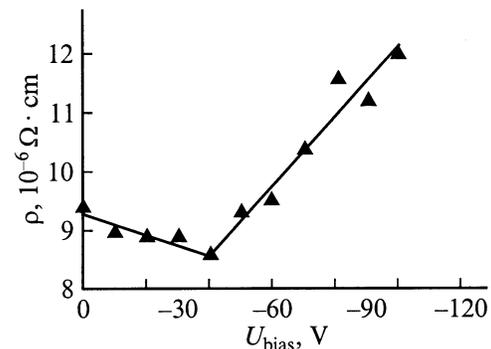


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления пленок Ni от смещения на подложке.

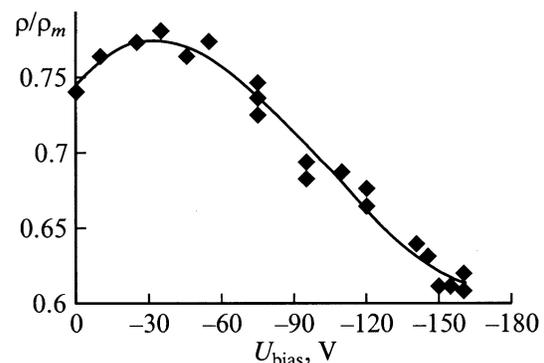


Рис. 7. Зависимость относительной плотности Gd—Co пленок от смещения на подложке.

Смещение, V	Плотность, g/cm ³	Толщина, nm	Плотность потока ионов, 1/(cm ² · s)	Плотность потока атомов, 1/(cm ² · s)	Плотность потока реиспаренных атомов, 1/(cm ² · s)
0	8.4	254	$4.17 \cdot 10^{14}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$2.46 \cdot 10^{13}$
-30	8.7	249	$1.94 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	—
-60	8.9	225	$2.83 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$9.85 \cdot 10^{13}$
-90	8.6	200	$3.57 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$2.63 \cdot 10^{14}$
-120	7.8	160	$3.82 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$5.26 \cdot 10^{14}$
-150	6.1	108	$4.55 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$8.66 \cdot 10^{14}$
-180	4.6	65	$4.89 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$1.07 \cdot 10^{15}$

Плотность потока атомов, представленная в таблице, определялась по максимальной массе пленки никеля, которая имела место при смещении -30 V, т. е. реиспарение атомов с подложки в этом режиме минимально. В последнем столбце таблицы приводятся значения потока реиспаренных атомов по отношению к этому режиму.

Нами установлено, что такая же зависимость плотности пленок от напряжения смещения наблюдается при получении аморфных пленок бинарных сплавов $d-f$ -металлов. Пленки $Gd_{0.23}Co_{0.77}$ были получены ионно-плазменным методом при постоянном напряжении [21] на стеклянных подложках, охлаждаемых водой. Давление аргона при напылении было $2.25 \cdot 10^{-2}$ Pa. Напряжение на мишени — 1.5 kV. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом Физо [22] и составляла 80 nm. Ионная стимуляция осуществлялась при подаче на подложку постоянного смещения от 0 до -160 V относительно корпуса установки. На рис. 7 представлена зависимость относительной плотности Gd-Co пленок от смещения на подложке. Плотность нормирована на расчетную, полученную усреднением по составу чистых Co (8.9 g/cm³) и Gd (7.95 g/cm³).

Видно, что характер зависимости плотности от смещения такой же, как и для пленок Ni. По мере возрастания напряжения смещения плотность сначала увеличивается, достигая максимума ($\rho/\rho_m = 0.78$) при напряжении -30 — -50 V, затем быстро уменьшается. Изображение пленки Gd-Co, напыленной при напряжении смещения -40 V, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии, показано на рис. 8, *a*. На рис. 8, *b* приведена электронограмма данной пленки, полученная также на просвечивающем электронном микроскопе Jeol-200. При смещении на подложке аморфная пленка формируется со сложной морфологией. При этом наблюдается пространственная периодичность. Мелкие неоднородности размером 10–30 nm группируются в более крупные образования размером 100–150 nm, последние — в еще более крупные размером 700–1000 nm, и т. д. При большем напряжении смещения пленка становится более пористой. Это можно объяснить вращением остаточных и рабочего газов (рис. 9, *a*) и увеличением микронапряжений в пленке. Последнее приводит к локальным разрывам пленки (блистеринг, рис. 9, *b*).

Таким образом, показано, что при использовании ионной стимуляции в процессе роста пленок можно управлять их свойствами. В частности, при небольших значениях смещения пленки формируются с большей плотностью и упорядочением кристаллической решетки, чем без смещения. При больших значениях смещения ионная бомбардировка приводит к образованию различного рода дефектов в пленках, а следовательно, к уменьшению

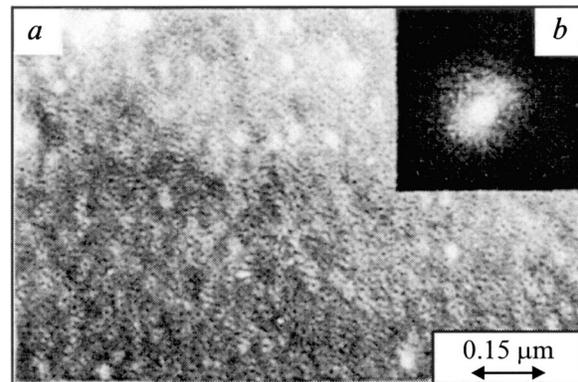


Рис. 8. Светлопольное изображение морфологии (*a*) аморфной пленки Gd-Co после амплитудной фильтрации и электронограмма (*b*).

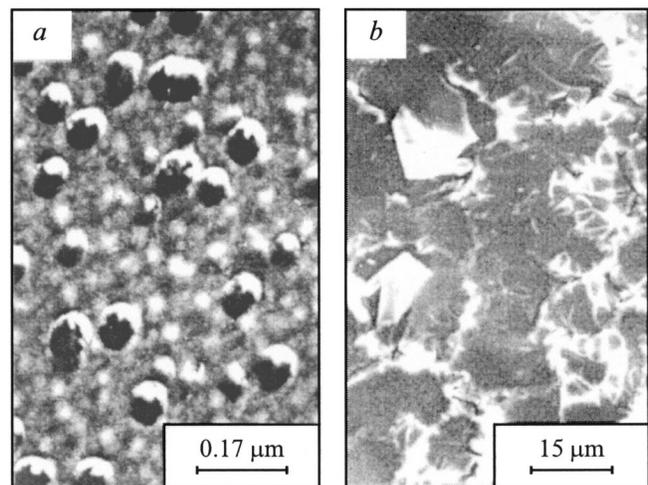


Рис. 9. Светлопольные изображения морфологии пленок Gd-Co при напряжениях смещения -90 (*a*), -100 (*b*).

плотности и снижению кристаллического упорядочения пленок. Сравнение результатов исследований двух различных веществ (Ni и Gd–Co) показывает, что ионная стимуляция приводит к одним и тем же зависимостям плотности пленок от ее интенсивности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 98-02-16581).

Список литературы

- [1] Akazava H. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79 (12). P. 9396.
- [2] Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 376 с.
- [3] Shindo W., Ohmi T. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79 (5). P. 2347–2351.
- [4] Morgan S.P., Morgan D.V. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 272. N 1. P. 107–111.
- [5] Yu L.S., Harper J.M.E., Cuomo J.J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. A 4 (3). P. 443–447.
- [6] Lesler K.G., Sonnenberg N., Cima M.J. // J. Electron. Mater. 1996. Vol. 25. N 1. P. 35–42.
- [7] Iijima Y., Onabe K., Futaki N. et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74 (3). P. 1905–1911.
- [8] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, Р. Глэнга. Пер. с англ. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 662 с.
- [9] Nakagawa A., Sugiura M., Okabe Y. // Jap. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. N 6A. P. L993–L996.
- [10] Li L., Nowak W.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. Vol. 12 (4). P. 1587–1594.
- [11] Misra A., Nastasi M. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 20. P. 3123–3125.
- [12] Chiu K.-F., Blamire M.G., Barber Z.H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. Vol. 17 (5). P. 2891–2895.
- [13] Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 1. С. 57–61.
- [14] Рентгенофлуоресцентный анализ / Под ред. Н.Ф. Лосева. Новосибирск: Наука, 1991. 176 с.
- [15] Трушин О.С., Бочкарев В.Ф., Горячев А.А. и др. // Зав. лаб. 2000. Т. 66. № 10. С. XXX.
- [16] Тойберт П. Оценки точности результатов измерений. М.: Энергоатомиздат, 1988. 88 с.
- [17] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Расторгуева. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 99.
- [18] Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 324 с.
- [19] Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
- [20] Stricklan B., Roland C. // Phys. Ref. B. 1995. Vol. 51. N 8. P. 5061–5064.
- [21] Бочкарев В.Ф., Горячев А.А., Наумов В.В. // А.С. № 2046840. 1995.
- [22] Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хасса, Р.Э. Туна. М.: Мир, 1970. Т. IV. 440 с.