

11;12

Расширение области температур эпитаксиального роста пленок YSZ на $Si [100]$ при магнетронном напылении

© В.Г. Бешенков, А.Г. Знаменский, В.А. Марченко, А.Н. Пустовит, А.В. Черных

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия
e-mail: marchenk@ipmt-hpm.ac.ru

(Поступило в Редакцию 6 мая 2006 г.)

Экспериментально показано, что область температур эпитаксиального роста пленок YSZ на кремнии с естественным оксидом, узкая ($\approx 20^\circ\text{C}$) при обычных условиях магнетронного напыления, расширяется до 150°C при облучении поверхности пленок ионами прилегающей к подложке плазмы за счет снижения нижней границы. Необходимая для этого энергия ионов — $E \geq 80\text{ eV}$. Протекание тока в цепи плазма–пленка–подложка сопровождается транспортом ионов кислорода в YSZ и приводит к возникновению в пленке специфических дефектов. Ионное облучение с нулевым средним по времени током сквозь пленку, реализуемое при ВЧ-смещении изолированной подложки, позволяет выращивать бездефектные атомарно-гладкие эпитаксиальные пленки в широком интервале температур и энергий ионов.

PACS: 81.15-z

Введение

Эпитаксиальные пленки оксида циркония, стабилизированного в кубической модификации оксидом иттрия (YSZ), на кремнии широко используются как буферные слои, блокирующие химическое взаимодействие кремния с функциональными материалами, в частности, высокотемпературными сверхпроводниками [1–3]. Рассматривается применение этих пленок в качестве подзатворного диэлектрика для полевых транзисторов и ячеек памяти [4], изолятора в структурах кремний–изолятор–кремний, производимых последовательным напылением слоев [5,6].

Сопоставление условий осаждения атомарно-гладких эпитаксиальных пленок $YSZ/Si [100]$ различными методами показывает, что температуры эпитаксиального роста при электронно-лучевом [1], магнетронном [4,6] и ионно-лучевом распылении [7] лежат в узком интервале вблизи $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Выше происходит сильное взаимодействие циркония с кремнием на границе раздела, которая становится неплоской, вблизи нее образуются силициды циркония. При меньших температурах сильно увеличивается разориентация блоков, пленки становятся текстурированными.

В тех методах, где на поверхность растущей пленки поступают частицы со значительной энергией — импульсное лазерное испарение [8] и ионно-лучевое распыление с дополнительным ионным облучением [7], — температуры эпитаксиального роста могут быть снижены до $650\text{--}580^\circ\text{C}$, что связывается со стимуляцией подвижности поверхностных атомов.

Известно, что эпитаксиальные пленки $YSZ/Si [100]$ могут быть выращены и без предварительного удаления естественного оксида с поверхности кремния, если начальный этап напыления проводится при недостатке кислорода [1,6]. При этом происходит восстановление поверхностного оксида металлическими атомами оса-

ждаемого потока. Введение в режим напыления такого „восстановительного“ этапа позволяет получать достаточно совершенные пленки $YSZ/Si [100]$ и в обычных, не сверхвысоковакуумных, установках, в том числе магнетронным распылением [6]. В этом распространенном методе осаждения довольно легко осуществить ионное облучение пленок — наложением на подложку высокочастотного или постоянного отрицательного напряжения. Энергия ионов, бомбардирующих растущую поверхность, определяется ее потенциалом относительно плазменного потенциала, а плотность ионного потока — плотностью прилегающей к подложке плазмы.

Магнетронное распыление имеет два важных преимущества в сравнении с другими методами: однородность получаемых покрытий по толщине на подложках промышленных диаметров и строгое соответствие состава распыленного потока составу мишени. Поэтому следует выявить особенности механизмов роста эпитаксиальных оксидных пленок этим методом.

В настоящей работе впервые исследовано влияние ионной бомбардировки при магнетронном напылении на температуру эпитаксиального роста и структуру пленок YSZ на кремниевых подложках с естественным поверхностным оксидом.

Получение $YSZ/Si (100)$ и методы исследований

Слой YSZ толщиной 40 nm осаждался ВЧ магнетронным распылением керамической мишени YSZ на $Si [100]$ в установке L-560 (Leybold) при температуре подложек $800\text{--}600^\circ\text{C}$ по двухстадийной схеме: $15\text{--}20\text{ s}$ при давлении аргона $2.5 \cdot 10^{-1}\text{ Pa}$ и 40 min в смеси аргона и кислорода при соотношении их парциальных давлений $2.5 \cdot 10^{-1}/5 \cdot 10^{-2}\text{ Pa}$. Плотность потока металлических атомов на подложку составляла $j_a \approx 4 \cdot 10^{14}\text{ s}^{-1}\text{ cm}^{-2}$ на

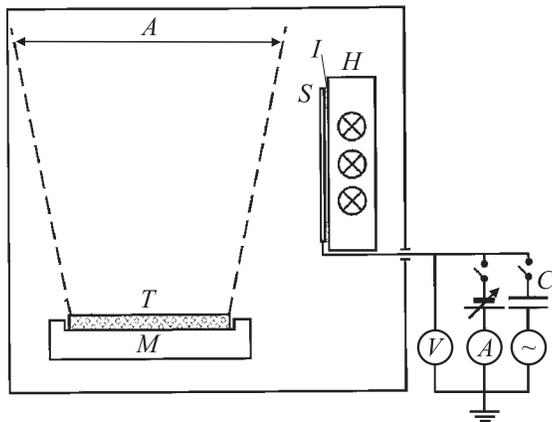


Рис. 1. Геометрия напыления и схема электрического смещения подложки. M — магнетрон, T — мишень, A — область разлета энергичных ионов кислорода, S — подложка, H — нагреватель, I — изолирующие прокладки, C — блокировочный конденсатор.

начальном этапе и снижалась в 8 раз при добавлении кислорода. Подложки выкальвывались из промышленных пластин кремния, естественный оксид кремния не удалялся. Для исключения неконтролируемой бомбардировки пленки высокоэнергичными ионами кислорода использовалась внеосевая (off-axis) геометрия напыления (рис. 1) с размещением подложки вне области разлета кислородных ионов [9]. Температура подложек, нагреваемых излучением малогабаритных галогеновых ламп, контролировалась пирометром. Бомбардировка растущей поверхности плазменными ионами осуществлялась как за счет наведенного отрицательного потенциала (0–180 В) при ВЧ-смещении (13.56 МГц) изолированной по постоянному току кремниевой подложки, так и наложением на подложку постоянного напряжения. Для оценки плотности ионного потока на пленку j_i был измерен ток, поступающий на металлическую пластинку, помещенную в держатель вместо подложки, в зависимости от приложенного к ней постоянного напряжения V . При разрядах как в одном аргоне, так и в смеси его с кислородом для отрицательных относительно плазменного V_s потенциалов получены почти совпадающие зависимости

$$j_i = j_0 + \alpha U,$$

где $j_0 \approx 9 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\alpha \approx 1.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1}$, $U = V_s - V$, $V_s \approx 30 \text{ V}$.

Таким образом, на начальном этапе напыления отношение потока ионов к потоку атомов $R = j_i/j_a \approx 2.2 + 3.5 \cdot 10^{-2} U$. В смеси $\text{Ag} + \text{O}_2$ R в 8 раз выше. Расчет длины свободного пробега ионов l и толщины слоя падения потенциала h у подложки методом, приведенным в [10], показывает, что транспорт ионов бесстолкновительный, $l/h \approx 5$, следовательно, энергия ионов $E = eU$, e — заряд электрона.

Для аттестации пленок использовались дифракция быстрых электронов на отражение (ДБЭ), атомно-силовая (АСМ) и оптическая микроскопии, вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и электронная оже-спектроскопия с ионным профилированием [11].

Результаты и их обсуждение

Распределение кремния вблизи границы YSZ/Si, по данным ВИМС для эпитаксиальных пленок, полученных при одинаковой температуре, но разных способах подачи смещения на подложку, показано на рис. 2. Для сравнения приведено распределение Si в пленке, выращенной при плавающем потенциале подложки. В пленках, полученных при ВЧ-смещении, содержание Si вблизи интерфейса минимально; при смещении на постоянном токе заметный сигнал кремния регистрируется в прилегающих к подложке слоях пленки толщиной около 10 нм.

АСМ-изображения поверхностей пленок, выращенных при разных способах подачи смещения, приведены на рис. 3. В пленках, полученных при смещении на постоянном токе (рис. 3, а), присутствуют выступы высотой несколько нанометров. Анализ АСМ-изображений поверхностей пленок, в том числе и поликристаллических, выращенных при разных температурах, смещениях U и ориентациях кремниевых подложек показал, что подобные дефекты поверхности присутствуют при отрицательных потенциалах смещения всегда. Их плотность растет с ростом абсолютного значения U , составляя приблизительно $1 \mu\text{m}^{-2}$ при $U = -40 \text{ V}$. При положительных смещениях подложки подобные дефекты не наблюдаются. Поверхность пленок, полученных при ВЧ-смещении (рис. 3, б), свободна от таких выступов и характеризуется высокой гладкостью: среднее квадратичное отклонение профиля $S_{q-} = 0.11 \text{ nm}$ на растре $2 \times 2 \mu\text{m}$.

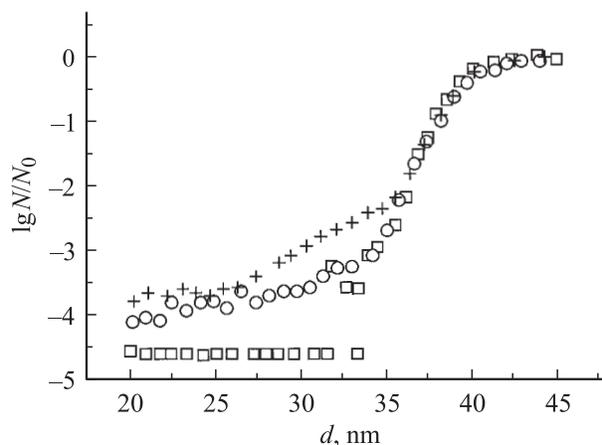


Рис. 2. Распределение кремния вблизи границы пленка YSZ–Si (подложка): \circ — напыление без ионной бомбардировки; \times — ионная бомбардировка, смещение подложки по постоянному току; \square — ионная бомбардировка, ВЧ-смещение. Энергия ионов при напылении 30 эВ.

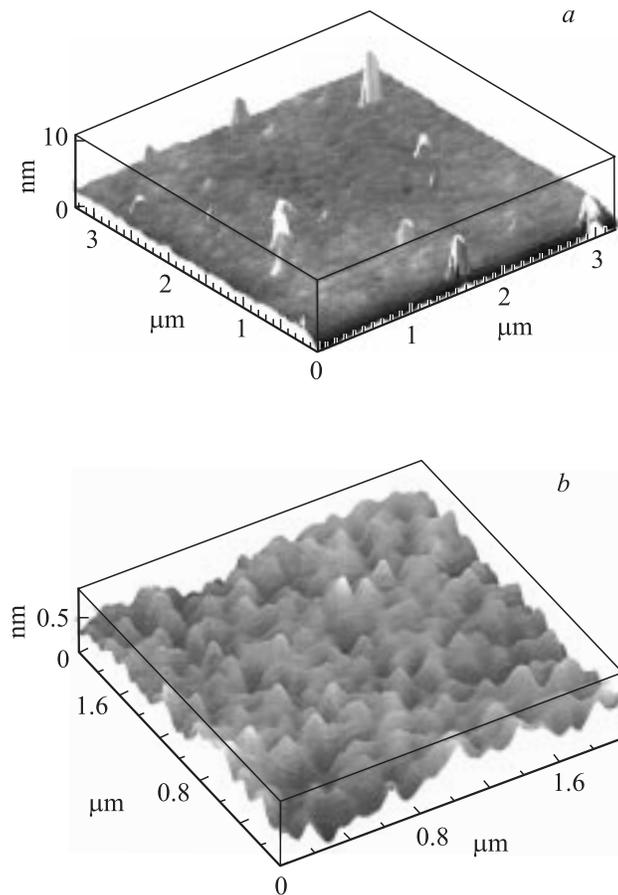


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности пленки YSZ/Si , выращенной при смещении подложки: на постоянном токе (*a*), при ВЧ-смещении (*b*).

Предлагаемый механизм возникновения дефектов в пленках, полученных при смещении на постоянном токе, следующий. Известно, что при высоких температурах YSZ — хороший ионный проводник, носители тока — ионы кислорода O^- . При плавающем потенциале подложки электронный и ионный потоки на поверхность пленки из прилегающей плазмы одинаковы, и электрический ток сквозь пленку YSZ не идет, электрическое поле в ней отсутствует, ионы кислорода неподвижны. При отрицательном (относительно плазменного) потенциале подложки часть напряжения падает на толщине пленки YSZ , ионы O^- движутся к внешней поверхности, где нейтрализуются положительными ионами плазмы. Случайное локальное уменьшение толщины оксидной пленки приводит к росту напряженности электрического поля, что дополнительно ускоряет кислородные ионы, лавинообразно уменьшая локальную толщину оксида. В итоге в пленке возникает обедненный кислородом проводящий канал от подложки к внешней поверхности.

Уход кислорода с интерфейса Si/YSZ частично восстанавливает YSZ и кислород реагирует с кремнием с образованием силицидов иттрия и циркония в каналах, что подтверждается послойным оже-анализом состава дефектных участков пленок [11]. Из-за высокого коэф-

фициента диффузии Si в силициде [12] атомы кремния из подложки поступают в прилегающую к интерфейсу область пленки, что подтверждается данными ВИМС (рис. 2). Избыточный объем продуктов реакции кремния с частично восстановленным YSZ на интерфейсе и в обедненном кислородом канале, по-видимому, и приводит к появлению бугорков на поверхности пленки.

При ВЧ-смещении на поверхность пленок поочередно поступают электронные и ионные потоки с энергией частиц, определяемой амплитудой напряжения. Анализ распределения потенциала в этих условиях показывает [13], что при изолированной по постоянному току подложке проводящие пленка, подложка и верхняя обкладка блокировочного конденсатора C (рис. 1) имеют одинаковый отрицательный относительно плазмы потенциал; следовательно, электроперенос ионов O^- отсутствует. (При возникновении, случайном или намеренном, конечного сопротивления в цепи подложка—земля сила, действующая на ионы O^- в пленке, направлена в сторону подложки, противоположно случаю смещения на постоянном токе. Это должно привести к окислению подложки [14].)

Результаты исследования пленок YSZ/Si [100], выращенных при разных температурах и потенциалах подложки при ВЧ-смещении методом ДБЭ представлены схематически на рис. 4: ■ — режимы напыления пленок, картины дифракции от которых содержат только длинные стержни. Согласно классификации типов электронограмм [15], пленки являются монокристаллическими с атомарно-гладкой поверхностью. Область режимов роста таких пленок показана штриховкой на рис. 4.

Дифракционные картины пленок, выращенных при более высоких температурах (▲), эволюционируют при снижении температуры от колец (поликристалл) в точечные рефлексы (монокристаллические пленки с шероховатой поверхностью), затем в стержни. Эти изменения структуры происходят в температурном диапазоне шириной около $20^\circ C$. В таком же узком диапазоне температур изменяется структура пленок и вблизи нижней границы заштрихованной области (▼) — стержни

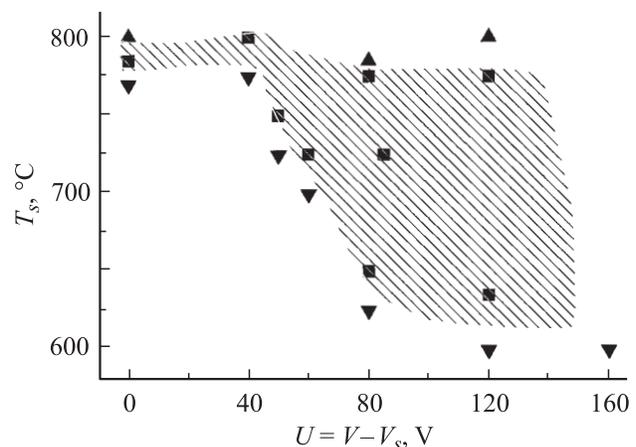


Рис. 4. Область режимов роста атомарно-гладких эпитаксиальных пленок YSZ на Si [100] с естественным оксидом.

размываются, рвутся и превращаются в кольца с изменяющейся по окружности интенсивностью (мелкозернистый текстурированный поликристалл). При снижении температуры роста до 620–600°C кольца размываются в аморфное гало.

Как видно из рис. 4, снижение нижней границы температур эпитаксиального роста происходит в диапазоне энергий ионов $45 \leq E \leq 80$ eV. При дальнейшем росте энергии температура нижней границы изменяется слабо.

Топография поверхности пленки, осажденной при температуре выше верхней границы заштрихованной области, полученная методом АСМ, приведена на рис. 5, *a*. На рис. 5, *b* показана поверхность подложки после химического травливания пленки.

Как ранее наблюдалось при напылении BaTiO_3 на Si [12], обе поверхности сильно шероховатые ($S_q \approx 4.5$ nm), содержат многочисленные впадины глубиной порядка 10 nm, что вызвано быстро растущим с температурой химическим взаимодействием компонентов пленки с кремнием. Механизм взаимодействия был рассмотрен в [12].

Все эпитаксиальные пленки, осажденные при температурах и смещениях, лежащих в заштрихованной

области рис. 4, характеризуются гладкой поверхностью, $S_q \approx 0.1$ nm (рис. 3, *b*). У пленок с текстурированной и аморфной структурой, осажденных при температурах ниже, чем указано на заштрихованной области, шероховатость ($S_q \approx 1$ nm) на порядок выше, чем у эпитаксиальных. Поверхности подложек после травливания этих и эпитаксиальных пленок идентичны и характеризуются высокой гладкостью — $S_q \approx 0.1$ nm.

При осаждении пленок YSZ на кремний с естественным оксидом нижняя температурная граница эпитаксиального роста может определяться процессами раскисления поверхности подложки на начальном этапе напыления или уменьшением подвижности поверхностных частиц при росте пленки. Как уже отмечалось, при сверхвысоковакуумном ионно-лучевом напылении YSZ на предварительно очищенный от поверхностного оксида кремний, ионное облучение с близкими к использованным в нашей работе параметрами [7] привело к снижению температуры эпитаксиального роста до 580°C. Так как в данном случае осаждения на кремний с естественным оксидом минимальная температура выше — около 625°C (рис. 4), можно предполагать, что эпитаксиальный рост лимитируется процессами раскисления поверхности кремния.

Состав пленок, полученных как в режимах, указанных на рис. 4, так и при изменении длительности начального этапа, давления кислорода, различных способах предварительной обработки поверхности подложек контролировался оже-спектроскопией с ионным распылением.

Профили распределения элементов по глубине, как и собственно оже-спектры элементов для эпитаксиальных пленок с атомарно-гладкой поверхностью, независимо от температуры роста и смещения, свидетельствовали о формировании на границе раздела слоя с более высоким отношением интенсивности оже-сигналов O/Zr, нежели в собственно пленке YSZ, и прилегающего к кремнию силицидного слоя.

В качестве примера на рис. 6, 7 представлены результаты оже-анализа эпитаксиальной пленки, полученной при температуре 625°C и потенциала ВЧ-смещения подложки –80 V. На рис. 6 показан участок концентрационного профиля в окрестности интерфейса пленка–подложка, полученный методом коэффициентов элементной чувствительности из интенсивностей соответствующих оже-пиков. Внутреннего слоя SiO_2 , индикатором которого служит характерная ступенька в концентрационной зависимости кислорода, не наблюдается, что свидетельствует о полном восстановлении поверхностного оксида на кремнии и отсутствии окисления подложки на основном этапе осаждения, возможном при утечках тока с подложки на землю. Из сравнения концентраций Zr и O на 17-й и 18-й минутах распыления видно, что вблизи границы раздела происходит обогащение пленки кислородом. На существование фазы силицида циркония на границе раздела указывает превышение расчетных концентраций циркония над концентрациями кислорода начиная с 22-й минуты ионного распыления.

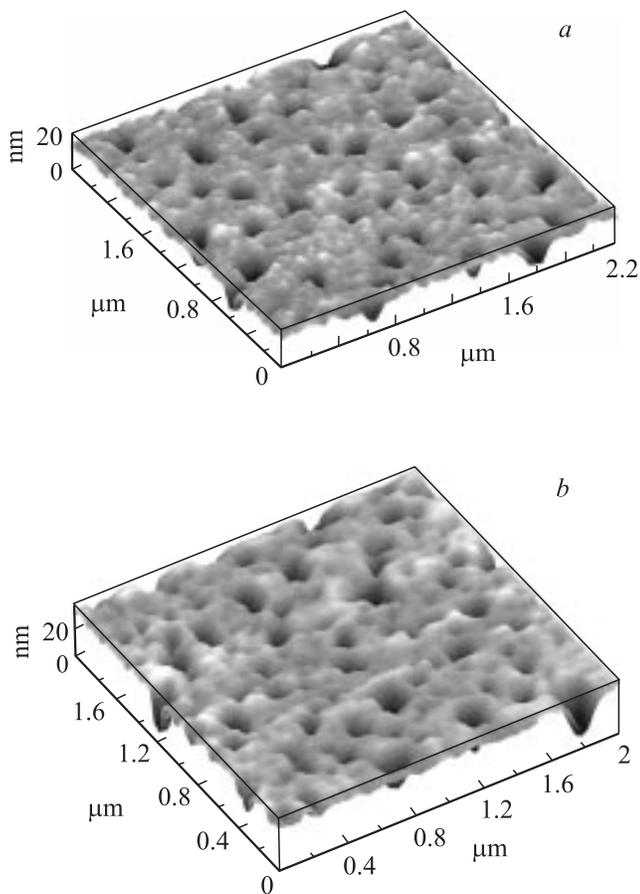


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности: пленки YSZ/Si, выращенной при $T_s = 800^\circ\text{C}$, $U = 85$ V. $S_q = 4.3$ nm (*a*); подложки Si после травливания пленки YSZ, $S_q = 4.6$ nm (*b*).

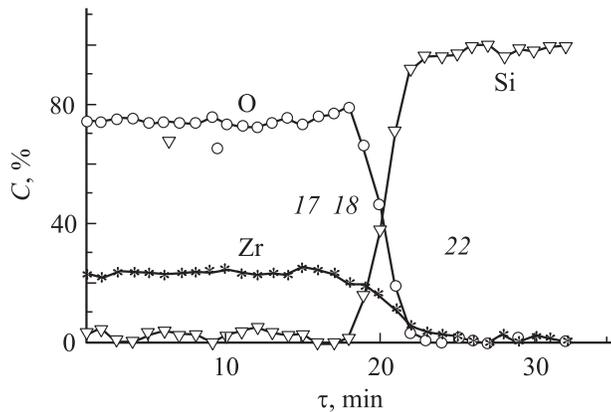


Рис. 6. Профили распределения элементов для системы $YSZ/Si [100]$ в зависимости от времени ионного распыления (пропорционального пройденной глубине).

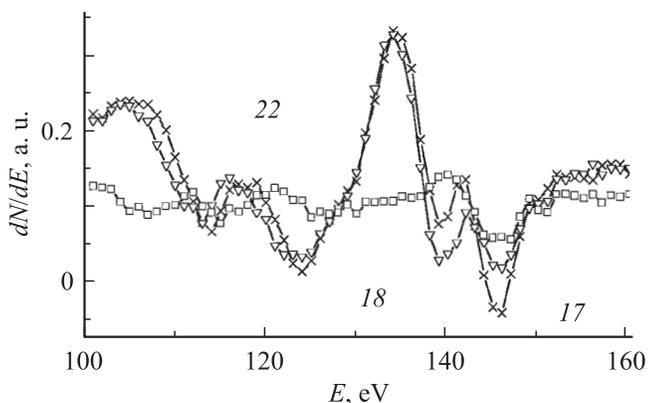


Рис. 7. Оже-спектры $Zr MNN$, соответствующие силициду циркония (22), YSZ вблизи границы раздела (18) и YSZ в области пленки (17). Нумерация спектров соответствует времени ионного распыления, рис. 6.

Характерные оже-спектры $Zr MNN$ для точек профиля, указанных цифрами у стрелок, представлены на рис. 7. Здесь оже-спектр $Zr MNN$ в районе 140 eV расщеплен на „оксидную“ (139 eV) и „металлическую“ (146 eV) составляющие. В основном появление металлической составляющей в спектрах вызвано преимущественным распылением кислорода при ионном профилировании. Однако оксидная составляющая вновь начинает расти непосредственно вблизи границы раздела (спектры 17 и 18). В спектре, измеренном на 22-й минуте распыления, оксидная составляющая полностью отсутствует, а регистрируемый сигнал при 146 eV, учитывая высокую скорость силицидообразования при температуре напыления [7], естественно связать с образованием силицида на интерфейсе пленка–кремний. Интенсивность оже-пика, соответствующего силициду циркония, по-видимому, слишком мала, чтобы предполагать наличие сплошного силицидного слоя.

Не приведенные здесь оже-спектры $Zr MNN$ образцов эпитаксиальных пленок YSZ , напыленных на кремний

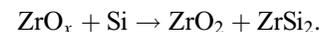
с предварительно удаленным в плакировке кислоте естественным оксидом, свидетельствуют о практически полном отсутствии вклада силицида циркония и отмеченного явления роста оксидной составляющей вблизи границы раздела. Промежуточные слои не наблюдались при анализе мелкозернистых пленок, осажденных при температуре или смещении, недостаточных для эпитаксиального роста, так что объяснить их появление только эффектами ионной бомбардировки при профилировании не удастся.

Приведенные результаты позволяют предположить следующие реакции взаимодействия осаждаемого потока с подложкой на этапе раскисления. Вначале не полностью окисленный цирконий восстанавливает поверхностный оксид кремния



Количественное соотношение продуктов реакции определяется режимом напыления, в том числе температурной подложки и параметрами ионного потока. Средний проективный пробег R_p ионов Ag в ZrO_2 и SiO_2 растет с ростом энергии ионов. Оценка по программе TRIM [16] дает при $E = 100$ eV $R_p \approx 1$ nm, разброс $\Delta R_p \approx 0.5$ nm, что сравнимо с толщиной естественного оксида на кремнии (1.4–2 nm). Активация этой реакции ионной бомбардировкой, по-видимому, и является причиной снижения нижней границы температур эпитаксиального роста.

В местах, где весь поверхностный оксид восстановился, образуется силицид циркония



Так как на этапе раскисления на подложке осаждается слой YSZ толщиной 2–2.5 nm, на границу раздела YSZ/Si поступает лишь незначительная часть ионов Ag . По-видимому, этим и вызвана слабая зависимость верхней границы температур эпитаксиального роста, лимитированной силицидообразованием, от ионного воздействия в использованных режимах напыления.

Отличие реакций образования YSZ на этапах раскисления и напыления основного объема пленки, когда окисление ZrO_x происходит при взаимодействии с газообразным кислородом, может служить причиной обогащения кислородом прилегающих к границе раздела слоев пленки.

Заключение

Область температур эпитаксиального роста пленок YSZ на кремнии с естественным оксидом, узкая ($\approx 20^\circ C$) при обычных условиях магнетронного напыления, расширяется до $150^\circ C$ при облучении поверхности пленок ионами прилегающей к подложке плазмы за счет снижения нижней границы. Определены необходимые для этого энергия и плотность ионного потока. Протекание тока в цепи плазма–пленка–подложка сопровождается транспортом ионов кислорода в YSZ и приводит

к возникновению в пленке специфических дефектов. Ионное облучение с нулевым средним по времени током сквозь пленку, реализованном при ВЧ-смещении изолированной подложки, позволяет выращивать бездефектные атомарно-гладкие эпитаксиальные пленки.

Различные условия образования YSZ в основном объеме пленки и вблизи подложки приводят к большему содержанию кислорода в прилегающих к интерфейсу слоях.

Исследования проведены при финансовой поддержке Отделения информационных технологий и вычислительных систем РАН в рамках программы „Технологические основы новых методов вычислений“ (госконтракт № 204-3(00)-П).

Список литературы

- [1] *Barda A., Matthee Th., Wecker J., and Samwer K.J.* // Appl. Phys. 1994. Vol. 75(6). P. 2902–2910.
- [2] *Mechin L., Villegier J.-C., Rolland G., Laugier F.* // Physica C: Superconductivity and its Applications. 1996. Vol. 269. N 1–2. P. 124–130.
- [3] *Ходан А.Н.* Импульсное лазерное осаждение оксидов и эпитаксиальные оксидные пленки. Автореф. дисс. д. ф. м. М., 2005.
- [4] *Sasaki K., Hasu T., Sasaki K., Hata T.* // Vacuum. 2002. Vol. 66. P. 403–408.
- [5] *Koch T., Ziemann P.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 303. P. 122–127.
- [6] *Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А.* // Поверхность. 1998. № 1. С. 59–63.
- [7] *Koch T., Ziemann P.* // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 99. P. 51.
- [8] *Lei C.H., Van Tendeloo G., Siegert M., Schubert J., Buchal Ch.* // J. of Crystal Growth. 2001. Vol. 222. P. 558–564.
- [9] *Ermolov S.N., Marchenko V.A., Rosenflantz V.Zh., and Znamenskii A.G.* // Thin Solid Films. 1991. Vol. 204. P. 229–237.
- [10] *Marchenko V.A., Znamenskii A.G., Helmersson U.* // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 4. P. 1882–1889.
- [11] *Бешенков В.Г., Знаменский А.Г., Марченко В.А.* // Поверхность. 2004. № 3. С. 74–77.
- [12] *Kubo K., Kiyohara M., Shimoyama K., Yamabe K.* // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 216. P. 307–311.
- [13] *Райзер Ю.П., Шнейдер М.Н., Яценко Н.А.* Высокочастотный емкостной разряд. М.: Наука, 1995. Гл. 3. С. 145.
- [14] *Beshenkov V.G., Marchenko V.A., Znamenskii A.G.* // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 65(2). P. 156–158.
- [15] *Жукова Л.А., Гуревич М.А.* Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1971. Гл. VII.
- [16] *Ziegler J.F., Biersack J.P., and Littmark V.* The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985.