

УДК 621,385

Е. М. ДУБИНИНА, С. С. ЕЛОВИКОВ, А. С. ОВСЯНИЦКИЙ,
Г. П. НЕТИШЕНСКАЯ, Е. П. КИРИЛЕНКО

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РОСТ ПЛЕНОК НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ (Al, Cu, Sb) НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

Известно, что облучение электронами подложки до и в процессе конденсации пленки способствует нуклеации и ускоряет коалесценцию, что влияет на дальнейший рост пленок [1—10].

В настоящей работе исследуется вопрос о влиянии электронного облучения на рост пленок Al, Cu и Sb на монокристаллических образцах NaCl (воздушный скол) и неориентирующих подложках из ситалла и монооксида кремния. Выбор металлов обусловлен их широким применением в электронике.

Пленки Al, Cu, Sb получали методом термического напыления в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Держатель образцов представлял собой рамку, на которой создавался градиент температуры ~ 80 град/см. Образцы на одном плече рамки-держателя подвергались воздействию электронного пучка. Для исключения возможности попадания электронов на необлучаемые подложки последние окружали экраном, находящимся под отрицательным потенциалом относительно катода электронной пушки. Такая конструкция держателя образцов позволяла изучать параметры пленок, полученных при облучении и без него при прочих равных условиях.

§ 1. Влияние электронного облучения на эпитаксиальный рост пленок

а) Пленки меди. Электронное облучение ($j=100$ мкА/см²; $W=600$ эВ) использовалось как для предварительной обработки подложки в течение времени $\tau=2$ мин, так и в процессе конденсации. Время предварительного облучения было выбрано в соответствии с дозой, необходимой для активации всех дополнительных центров конденсации диэлектрической подложки [9]. Кроме того, в течение указанного промежутка времени не наблюдалось образования полимерной пленки. На рис. 1 представлена серия электронограмм облученных (а) и необлученных (б) пленок, полученных при разных температурах подложки T и $R=20$ Å/с (где R — скорость роста пленки). На облученных пленках при $T=300$ и 260°C хорошо проявилась ориентация $(100)_{\text{Cu}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$, на необлученных пленках эпитаксии не получилось. Для выяснения роли предварительного облучения подложки NaCl, при котором, как известно [11], происходит десорбция атомов хлора, облучение включали на разных стадиях конденсации. На рис. 2 представлены сравнительные электронограммы, когда имело место только предварительное облучение ($\tau=3$ мин, $j=100$ мкА/см², $W=600$ эВ) подложки. Как и в предыдущем эксперименте, совершенная эпитаксия на облученных пленках получалась при $T \geq 250^\circ\text{C}$. Из сравнения элект-

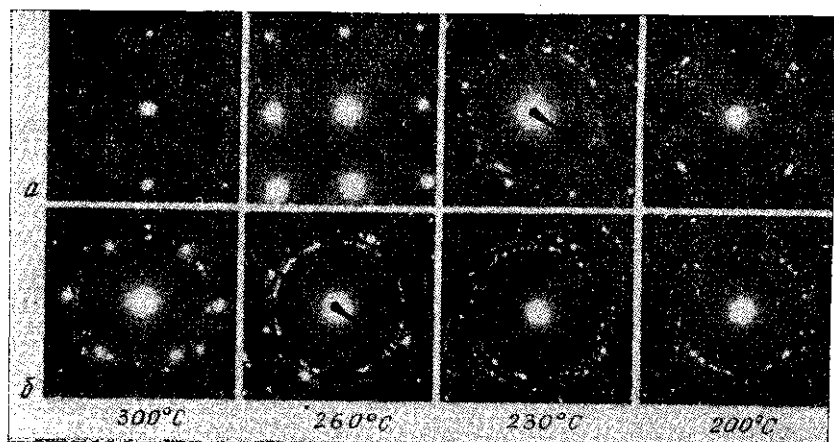


Рис. 1. Электронограммы пленок меди, полученных при наличии электронного облучения (а) и без него (б) в зависимости от температуры подложки

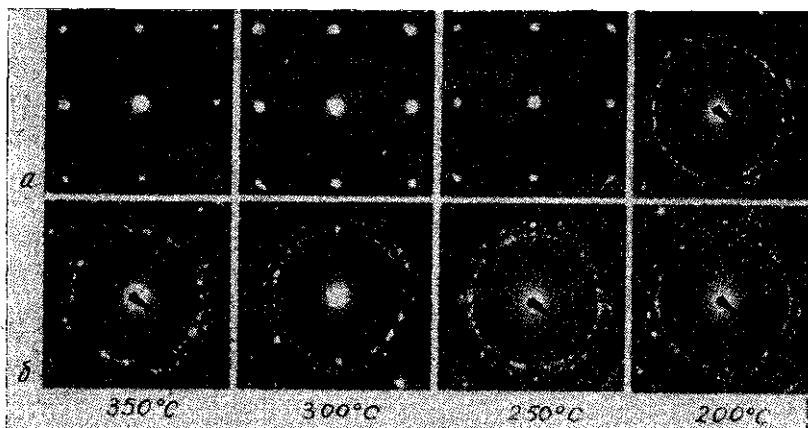


Рис. 2. Электронограммы пленок меди, полученных после предварительного облучения (а) и без него (б) для разных температур подложки

ронограмм рис. 2(а, б) можно сделать вывод, что предварительное электронное облучение снижает температуру эпитаксии более чем на 100°C. При включении электронного облучения в процессе напыления пленок меди начиная с толщин пленок, равных ~ 30 , 100 и 200 Å, не наблюдалось никакой разницы в структуре и ориентации покрытий на необлученном и облученном образцах.

Проведенные опыты позволяют сделать заключение, что для данной пары подложка — конденсат основную роль играет электронное облучение подложки, приводящее к образованию серии дефектов, а также возбужденных и ионизованных состояний атомов на поверхности.

б) Пленки алюминия. Аналогичные эксперименты были проведены при формировании пленок алюминия. Следует отметить, что взаимодействие остаточных газов с поверхностью Al быстро приводит к окислению последней, поэтому изменение соотношения потоков атомов Al и остаточных газов (за счет изменения скорости напыления пленки) должно существенно влиять на структуру и условия эпитаксиального роста пленок Al. Средний размер зерна в пленке $\langle L \rangle$ можно рассчитать, используя метод микропучка:

$$\langle L \rangle = \sqrt[4]{\frac{Sp \Delta d_{hkl}}{2N_{hkl}}},$$

где N_{hkl} — число разделенных рефлексов на дифракционном кольце hkl ; p — множитель повторяемости, показывающий число кристаллографически эквивалентных плоскостей в кристалле; Δ — толщина пленки; d — межплоскостное расстояние для данного семейства плоскостей hkl ; S — площадь участка пленки, облучаемая анализирующим пучком.

Алюминий напыляли при таком же, как для меди, режиме облучения электронами и скоростях осаждения, равных $\sim 70, 40, 20$ и 1 Å/с.

При $R=70$ Å/с структура пленок практически не зависит от температуры подложки и наличия облучения. При изменении температуры от 50 до 300°C средний размер зерна во всех случаях был одинаков и равен 250 Å. По-видимому, скорость напыления настолько велика, что во всем диапазоне температур она преобладает над скоростью диффузионного рассасывания.

При $R=40$ Å/с и температуре подложки 300°C пленки имеют преимущественную ориентацию (110), но на необлученном образце эта ориентация менее

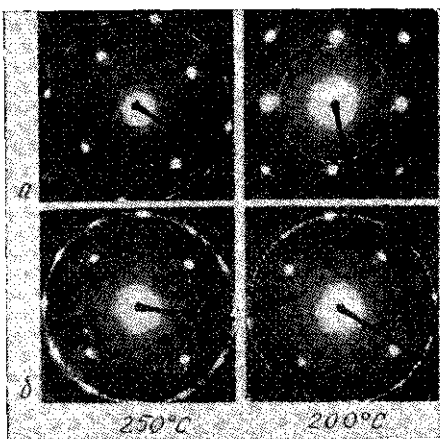


Рис. 3. Электронограммы пленок алюминия, полученных с электронным облучением (а) и без него (б) для разных температур подложки

совершенна, и при понижении температуры до 250°C пленка становится поликристаллической, в то время как облученная пленка сохраняет ориентацию (110) вплоть до 200°C . При $T=300^\circ\text{C}$ средний размер зерна $\langle L \rangle$ для пленок, полученных в присутствии облучения, равен 470 Å, тогда как для необлученной пленки $\langle L \rangle = 240$ Å.

Режим напыления при $R=20$ Å/с оказался оптимальным. Уже при температуре 250°C на облученном образце возникает ориентация $(100)_{\text{Al}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$. Для этой пленки $\langle L \rangle = 640$ Å при температуре 250°C . На необлученной пленке ориентация выражена хуже, более четко проявляются поликристаллические кольца; в этом случае $\langle L \rangle = 400$ Å (рис. 3).

Снижение скорости напыления до 1 Å/с приводит к тому, что при $T=420$ и 350°C на необлученных образцах наблюдается совершенная

эпитаксия $(100)_{\text{Al}} \parallel (100)_{\text{NaCl}}$, в то время как облученные пленки получают поликристаллическими с более мелким размером зерна ($\sim$ в 3 раза), чем в предыдущем случае. Этот результат определяется соотношением потоков атомов алюминия, остаточного кислорода и электронов. При $R=20$ А/с на 100 атомов Al приходится 5 электронов и 0,6 молекулы кислорода, в то время как при $R=1$ А/с то же количество электронов и молекул кислорода приходится на 5 атомов Al, т. е. в последнем случае вероятность окисления Al гораздо больше. Можно предположить, что при малой скорости конденсации островки покрываются пленкой окисла и дальнейший рост покрытия идет в процессе их коагуляции. При значительном преобладании потоков атомов Al ($R=20$ А/с) окисление незначительно. Действительно, при конденсации пленок со скоростью $R=1$ А/с и при других вакуумных условиях, когда количество кислорода на порядок меньше в интервале температур подложки $160-200^\circ\text{C}$, все облученные пленки имеют более совершенную структуру. Снижение температуры эпитаксии в этом случае составляет $\sim 60^\circ\text{C}$.

Известно [12], что если вырастить островковую эпитаксиальную пленку металла на подложке, нагретой до температуры эпитаксии, а затем снизить температуру на $100-150^\circ\text{C}$ и продолжать напыление металла, то структура пленок получается достаточно совершенной. При этом степень ориентации зависит от плотности ориентированных первичных островков. Указанные исследования проводились с пленками золота и платины.

Нами был воспроизведен аналогичный эксперимент при напылении пленок Al на скол NaCl с тем отличием, что одна серия подложек подвергалась облучению при получении островковых пленок, а другая нет. Соответствующие температуры подложек при напылении островковой ($T_{\text{остр}}$) и сплошной ($T_{\text{спл}}$) пленок были равны $T_{\text{остр}}=170, 200$ и 240°C ; и соответственно $T_{\text{спл}}=120, 140$ и 160°C . Кристаллическая структура как облученных, так и необлученных сплошных пленок в этом случае получилась совершеннее по сравнению со структурой пленок, осаждаемых при тех же температурах ($120, 140$ и 160°C) без предварительной высокотемпературной нуклеации. В то же время пленки, напыленные при облучении электронами, оказались с лучшей ориентацией, что можно объяснить как более совершенной ориентацией зародышей в островковой пленке, так и большей их плотностью при облучении. Однако монокристаллических пленок Al таким методом получить не удалось, что, по-видимому, связано с более интенсивным окислением Al по сравнению с Au и Pt в работе [12].

Электрическое поле, приложенное в плоскости подложки ($E_{\parallel}$) или перпендикулярно к ней ($E_{\perp}$), обычно оказывает заметное влияние на процесс роста пленок [13, 14]. Оценка этого эффекта в нашем случае путем сравнительного анализа пленок, выращенных в присутствии поля $E_{\perp}=2,5$ кВ/см² и без поля позволила сделать вывод, что влияние $E_{\perp}$ пренебрежимо мало независимо от его направления.

в) Пленки сурьмы. На рис. 4 сведены результаты экспериментов по влиянию электронного облучения ($W=600$ эВ, $j=500$ мкА/см²) на упорядоченность структур пленок сурьмы на сколах монокристалла NaCl. Несмотря на большой разброс экспериментальных данных, можно сделать вывод, что облучение в значительной степени способствует улучшению упорядоченности структуры: все светлые точки, соответ-

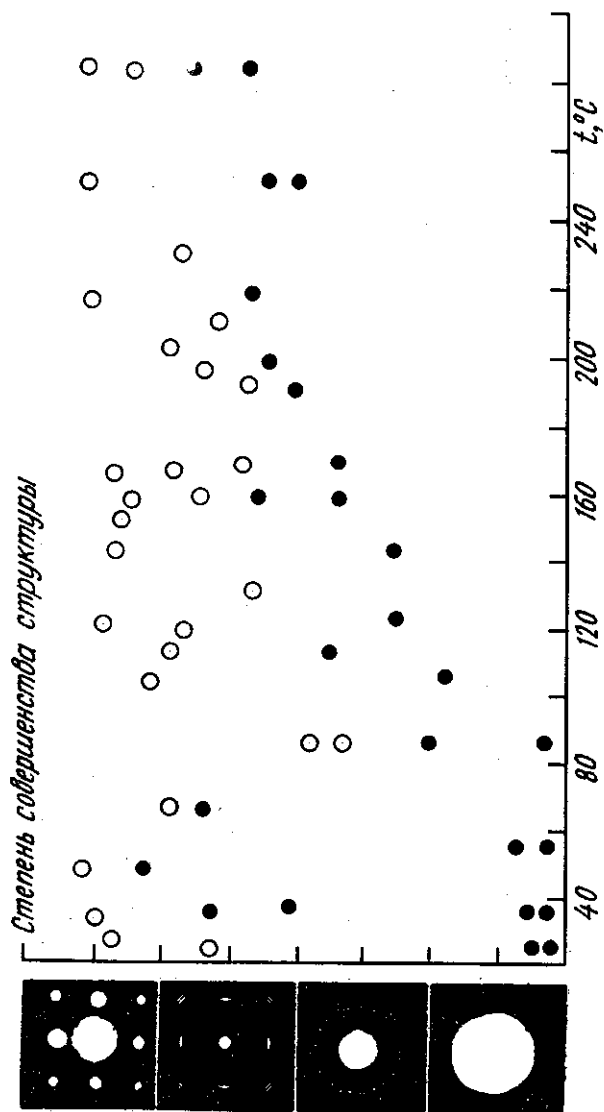


Рис. 4. Влияние электронного облучения на упорядоченность структур пленок сурьмы на сколах монокристалла NaCl. ○ — с облучением; ● — без облучения

вующие облученным пленкам, лежат выше черных точек, соответствующих необлученным пленкам для одной и той же температуры. Кроме того, во всем интервале температур 20—280°C электронное облучение способствует образованию хорошо ориентированных пленок вплоть до монокристаллических. Это свидетельствует о том, что температура подложки и вакуумные условия, которые могут изменяться от эксперимента к эксперименту, играют в данном процессе незначительную роль по сравнению с влиянием электронного потока. Следует отметить, что при температуре около 75°C происходит смена формы ориентации наращиваемых пленок сурьмы.

§ 2. Влияние электронного облучения на свойства пленок Sb и Al на неориентированных диэлектрических подложках

а) Пленки сурьмы. Для пленок сурьмы подложкой служил слой монооксида кремния толщиной 500—600 Å, напыленный на скол монокристалла NaCl. Подложка облучалась до и в процессе напыления сурьмы. Прерывая напыление сурьмы на ранней стадии декорирования центров конденсации, можно было сделать вывод, что электронное облучение увеличивает плотность зародышей в 1,3—1,4 раза, в то время как при вакууме $\sim 10^{-8}$ — 10^{-9} Па подобное облучение приводило к увеличению числа зародышей более чем в 2 раза [9]. Изменение плотности зародышей на облученных подложках при различных вакуумных условиях свидетельствует о большой роли остаточных газов. Сравнительный анализ картин микродифракции показал, что облучение в процессе дальнейшего роста пленок способствует незначительному увеличению степени ориентации пленки. Следует отметить, что этот параметр как для облученной, так и для необлученной пленок увеличивался с понижением температуры.

б) Пленки алюминия. Пленки Al осаждали на ситалловую подложку, покрытую тонким слоем (~ 100 Å) аморфной водорастворимой эмульсии, благодаря чему слой Al легко можно было отделить от подложки для исследования в просвечивающем электронном микроскопе. Применяли предварительное облучение подложки ($\tau=2$ мин) и облучение в процессе конденсации с параметрами пучка электронов $W=600$ эВ, $j=100$ мкА/см² при скорости напыления ~ 20 Å/с. Анализ электронограмм позволил сделать вывод, что во всех случаях пленки были поликристаллическими. Некоторая упорядоченность наблюдается при введении облучения, причем этот эффект тем заметнее, чем ниже температура подложки. Размер зерна, определенный по методу микропучка, для температуры подложки 60°C составляет 700 Å при наличии облучения и 2100 Å без него, тогда как при $T=150^\circ\text{C}$ влияние облучения практически отсутствует (2100 Å и 2300 Å соответственно).

Исследования более толстых пленок Al (толщиной ~ 1 мкм) в растровом электронном микроскопе показали, что при повышении температуры от 150 до 300°C пленки становятся более крупнозернистыми. Облучение не изменяет морфологию поверхности, что согласуется с данными, приведенными выше.

Целесообразность использования облучения на стадиях сплошности пленки Al определяется вероятностью создания дополнительных центров конденсации под влиянием электронного облучения на самой пленке

Al в процессе ее осаждения. Для выяснения этого вопроса снимали Оже-спектры с поверхности пленки Al, на которой центры конденсации были выявлены с помощью их декорирования сурьмой. Для этого в камере Оже-спектрометра часть площади исследуемого образца $\sim 10 \text{ мм}^2$ (пленка алюминия на ситалле) облучали расфокусированным пучком электронов ($j=200 \text{ мкА/см}^2$; $W=1 \text{ кэВ}$), созданным электрон-

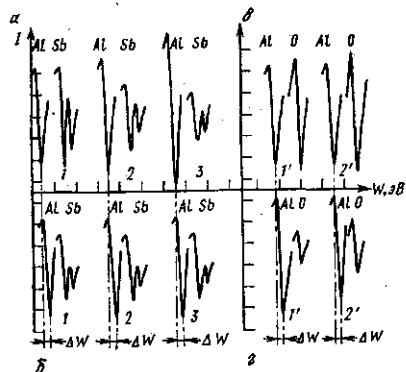


Рис. 5. Оже-спектры Sb (454 эВ, 462 эВ) и Al (68 эВ) для трех областей (а, б); Оже-спектры Al и O (512 эВ) с неочищенной поверхности пленки Al (в); Оже-спектры Al и O после ионной очистки поверхности: 1'—облученный участок пленки; 2'—необлученный участок пленки (г)

облучение не действует. В первом приближении можно считать, что количество сурьмы на поверхности пропорционально числу центров конденсации [9]. Количество сурьмы оценивали по соотношению пиков Sb и Al на Оже-спектре. Сопоставляя результаты анализа трех областей, можно сделать вывод, что число центров конденсации на участке 1 в два раза и на участке 2 в $\sim 1,4$ раза больше, чем на участке 3 (рис. 5, а).

Для определения реакции пленки Al на облучение, когда она содержит меньшее количество атомов кислорода ($I_{O_2}/I_{Al} \leq 10^{-2}$) образцы подвергали травлению ионами Ar^+ и затем прогревали до $\sim 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч с тем, чтобы удалить аргон и устранить возможные возмущения поверхности, вносимые ионным пучком. Далее проводилось напыление сурьмы по описанной методике. При сопоставлении не удалось зафиксировать никакой разницы между спектрами, соответствующими трем участкам (рис. 5, б).

Таким образом, можно сделать вывод, что электронное облучение в процессе конденсации пленок Al может изменять их свойства лишь в случае присутствия в основном материале кислорода, т. е. диэлектрических включений окислов. О том, что кислород находится в пленке Al в связанном состоянии, свидетельствует сдвиг $\Delta W=14 \text{ эВ}$ Оже-пика Al в образцах с большим количеством кислорода. Для оценки влияния электронного облучения на количество внедренного в пленку кислорода был проведен сравнительный анализ Оже-спектров облученных и необлученных пленок, полученных при прочих равных условиях (рис. 5, в, г). Из рисунка видно, что окисление в большей степени

пучкой Оже-анализатора. Через 10 мин. после начала облучения электронный пучок без изменения мощности фокусировали на площадь $0,5 \text{ мм}^2$, составляющую часть площади, облученной расфокусированным электронным пучком. Одновременно с этим для декорирования центров конденсации производили напыление сурьмы. Начало напыления сурьмы фиксировалось Оже-анализатором, настроенным либо на пик сурьмы, либо на низкоэнергетический пик алюминия. После прекращения процесса декорирования площадь пленки можно разделить на три характерных участка: 1 — участок, где электронное облучение действует как до, так и в процессе напыления сурьмы; 2 — область предварительного облучения; 3 — область, где электронное

происходит на необлученной пленке Al, благодаря чему слой оказывается более рыхлым. Действительно, в такой пленке было зафиксировано большее количество Ag, который, по-видимому, легче проникает при ионной очистке (проводимой перед снятием спектров) в менее плотную пленку. Об этом же свидетельствуют изменения удельного сопротивления толстых (~ 4 мкм) пленок Al: $3,2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ по сравнению с $2,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для облученной пленки.

§ 3. Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показали, что электронное облучение до и в процессе формирования пленок снижает температуру эпитаксии пленок меди на $\sim 100^\circ$, алюминия на $\sim 150^\circ$ и сурьмы на $\sim 180^\circ$. Основную роль играет предварительное облучение подложки и облучение в процессе конденсации на стадии островковой пленки. Снижение температуры эпитаксии зависит от скорости конденсации и вакуумных условий. При больших скоростях напыления пленок их структура и микрогеометрия не зависят ни от температуры подложки, ни от наличия электронного облучения, поскольку в этом случае скорость напыления преобладает над скоростью диффузионного рассасывания атомов. По мере уменьшения скорости конденсации при возрастании температуры подложки и введении облучения пленки меди и алюминия на монокристаллических подложках становятся более совершенными и средний размер их зерна увеличивается, что свидетельствует о стимуляции процессов диффузии атомов и коалесценции островков. Эффект облучения лучше всего проявляется при скорости напыления $R=20 \text{ Å/с}$. При малых скоростях конденсации ($R=1 \text{ Å/с}$) характер покрытия определяется соотношением потоков металлических атомов, кислорода и электронов и вакуумными условиями. Если давление в этом случае $\geq 10^{-3} \text{ Па}$, то облучение даже при высоких температурах разрушает эпитаксию. По-видимому, при этом скорость окисления существенно превышает скорость протекания других процессов, имеющих место при конденсации, что согласуется с уменьшением среднего размера зерна при облучении.

В случае конденсации тех же веществ на аморфных диэлектрических подложках при электронном облучении образуется более упорядоченная поликристаллическая структура с меньшим средним размером зерна по сравнению с необлученной пленкой, причем влияние электронного потока тем заметнее, чем ниже температура подложки. Можно предположить, что тенденция к образованию более мелкозернистой структуры при облучении связана с преобладанием скорости активации дополнительных центров конденсации над скоростями диффузионных процессов на поверхности, стимулированных электронным облучением.

В процессе формирования пленок Al облучение может влиять на их структуру и при включении на более поздних стадиях роста. Для этого в пленке должны присутствовать атомы кислорода, т. е. окисная компонента. Влияние осуществляется через активацию в окисных включениях дополнительных центров конденсации.

Оже-спектры пленок, полученные с облучением и без него при скорости конденсации $R=20 \text{ Å/с}$, свидетельствуют о наличии меньшего количества кислорода в облученных пленках. Последнее можно объяснить увеличением пересыщения Al над облучаемой поверхностью пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stirland D. I. «Appl. Phys. Lett.», 1966, 8, 326.
2. Palmberg P. W., Rhodin I. N., Todd C. I. «Appl. Phys. Lett.», 1967, 10, 122.
3. Stirland D. I. «Thin Solid Films», 1967, 1, 447.
4. Palmberg P. W., Todd C. I., Rhodin I. N. «Journ. Appl. Phys.», 1968, 39, 4650.
5. Lewis B., Jordan M. R. «Thin Solid Films», 1970, 6, 1.
6. Ueda R., Inuzuka T. «Journ. Cryst. Grow.», 1971, 9, 79.
7. Jordan M. R., Stirland D. I. «Thin Solid Films», 1971, 8, 221.
8. Lord D. G., Prutton M. «Thin Solid Films», 1974, 21, 341.
9. Dubinina E. M., Elovikov S. S., Novojilov V. P. «Thin Solid Films», 1976, 37, 7.
10. Shimaoka G. «Journ. Cryst. Growth», 1978, 45, 313.
11. Overeijnder H., Szymonski, Haring A., Devries A. E. «Radiation Effects», 1978, 36, 63.
12. Обухов В. Е. Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. Тезисы докладов. М., 1976.
13. Cu D. «Thin Solid Films», 1977, 43, 337.
14. Чо пра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М., 1970.

Кафедра
электроники

Поступила в редакцию
09.03.78