

03;05

Низкотемпературная кристаллизация тонких пленок Ni под воздействием атомарного водорода

© Е.Л. Жавжаров, Г.А. Бялик, В.М. Матюшин

Запорожский Национальный технический университет

E-mail: jin@zntu.edu.ua

Поступило в Редакцию 4 декабря 2006 г.

Исследовано влияние атомарного водорода на электрофизические и структурные свойства тонких пленок никеля, полученных термическим вакуумным испарением на диэлектрические подложки. Образцы обрабатывались при температурах 300–310 К, давлении ~ 20 Па и концентрации атомарного водорода $\sim 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Показано, что обработка пленок в среде атомарного водорода приводит к изменению их электрофизических и структурных параметров. Предложен механизм воздействия атомарного водорода на тонкие пленки, объясняющий результаты исследования.

PACS: 81.15.-z

На сегодняшний день тонкие металлические пленки широко используют в качестве защитных, функциональных (датчики), технических (металлизация ИС) и других типов покрытий. Для обеспечения необходимых электрофизических свойств тонких пленок и границы раздела пленка–подложка в большинстве случаев приходится усложнять технологию их получения. Одним из вариантов решения такой задачи является использование двухслойных пленок. Первый слой пленки в этом случае обеспечивает заданные свойства гетерограницы металлическая пленка–подложка, а второй слой — необходимые свойства самой пленки [1]. Другой вариант получения пленок включает в себя нанесение пленки с последующей модификацией ее свойств и границы раздела путем энергетического действия на систему, например термическим отжигом [2] или действием высокоэнергетических частиц [3]. Использование обоих вариантов связано с усложнением технологического процесса, а значит и увеличением стоимости готового изделия, а также с нежелательным воздействием на параметры подложки.

Одним из альтернативных методов модификации приповерхностных слоев твердого тела и тонких пленок является использование энергии, выделяемой на поверхности твердых тел при протекании экзотермических поверхностных процессов (адсорбция, рекомбинация, химические реакции). Так, при рекомбинации атомарного водорода на поверхности твердого тела выделяется значительная энергия (4.48 eV на акт рекомбинации) [4], которая может приводить к появлению таких процессов, как распыление пленок [5], диффузия атомов пленки в подложку [6]. В связи с этим представляется возможной модификация электрофизических параметров тонких пленок под воздействием активных атомов водорода. Работа посвящена исследованию процессов, происходящих при взаимодействии атомарного водорода с тонкими металлическими пленками. В качестве материала пленки выбран никель, поскольку он широко используется в качестве материала тонких пленок, в частности в микроэлектронике [7], а взаимодействие водорода с никелем хорошо изучено.

Исследовалось сопротивление образцов пленок Ni под воздействием термообработки в вакууме (~ 15 Pa) при 373 K, а также под воздействием атомарного водорода. Обработка тонких пленок в среде атомарного водорода проводилась в кварцевой камере при комнатных температурах, давлении ~ 20 Pa и концентрациях атомарного водорода $\sim 10^{18}$ и $\sim 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Рабочая камера представляла собой проточную систему, состоящую из двух кварцевых труб разного диаметра. Молекулярный водород получали электролизом из раствора KOH в дистиллированной воде. Водород пропусклся через форбаллон для улавливания капель KOH, осушительную колонку, заполненную силикагелем, и поступал в рабочую камеру. Атомарный водород образовывался при диссоциации молекулярного водорода в плазме высокочастотного разряда в тонкой части трубы. В широкой части трубы размещались обрабатываемые образцы. Концентрация атомарного водорода C_H измерялась калориметрическим методом [8]. Во время обработки образцов измерялись и фиксировались во времени сопротивление и температура образцов с пленками. Исследование сопротивления тонких пленок проводилось на специально созданных структурах. Структуры представляли собой полоски ($3 \times 60 \text{ mm}$) ситалла СТ-50-1 с нанесенной на поверхность тонкой пленкой Ni (термическим вакуумным испарением при температуре подложки, близкой к комнатной) и расположенными по краям образца контактными площадками из пленки

Ni ($d \sim 2 \div 3 \mu\text{m}$). Обработка тонких пленок в среде атомарного водорода проводилась в вакуумной камере при комнатной температуре.

Для исследования микроструктуры пленок на электронном просвечивающем микроскопе пленки никеля наносились на свежий скол монокристалла NaCl. Термическое вакуумное напыление пленок Ni осуществлялось в едином технологическом цикле на все подложки (ситалл, NaCl), что позволило получить близкие по свойствам пленки Ni. После обработки образцов в атомарном водороде необходимую для исследования свободную пленку Ni получали путем растворения NaCl в дистиллированной воде. Пленку вылавливали на сеточку и помещали в колонну микроскопа. Структура пленки исследовалась в двух режимах — режиме микродифракции и дифракции на просвет. Межплоскостные расстояния экспериментальных образцов пленок рассчитывали на основе постоянной микроскопа и радиуса наблюдаемых колец электронограмм. Постоянная микроскопа определялась на основе электронограмм эталонного вещества (MgO).

Исследование воздействия атомарного водорода на сопротивление тонких пленок Ni показало, что сопротивление пленок может не только возрастать, как это обычно происходит при диффузии и растворении водорода в объеме металла [9], но и уменьшаться.

Из зависимости сопротивления пленки Ni от времени обработки атомарным водородом (рис. 1) видно, что на начальном этапе взаимодействия сопротивление пленки увеличивается на 1–2%. При этом наблюдалось увеличение температуры образцов на 10–20 К. Разогрев образцов связывается с диссипацией энергии рекомбинации атомарного водорода в молекулярный на поверхности пленки. Рост сопротивления пленки на начальном этапе взаимодействия может быть связан как с увеличением температуры образцов, так и с диффузией и растворением водорода в объеме пленки. На следующем этапе взаимодействия атомарного водорода с пленкой Ni наблюдалось уменьшение сопротивления. Обнаружено, что эффективность изменения сопротивления пленок зависит от концентрации атомарного водорода, а также от толщины пленки (рис. 1). При уменьшении концентрации атомарного водорода изменение сопротивления пленки оказывается меньшим (рис. 1, *a*). В то же время с уменьшением толщины пленки эффективность уменьшения сопротивления пленки возрастает (рис. 1, *a* и *b*).

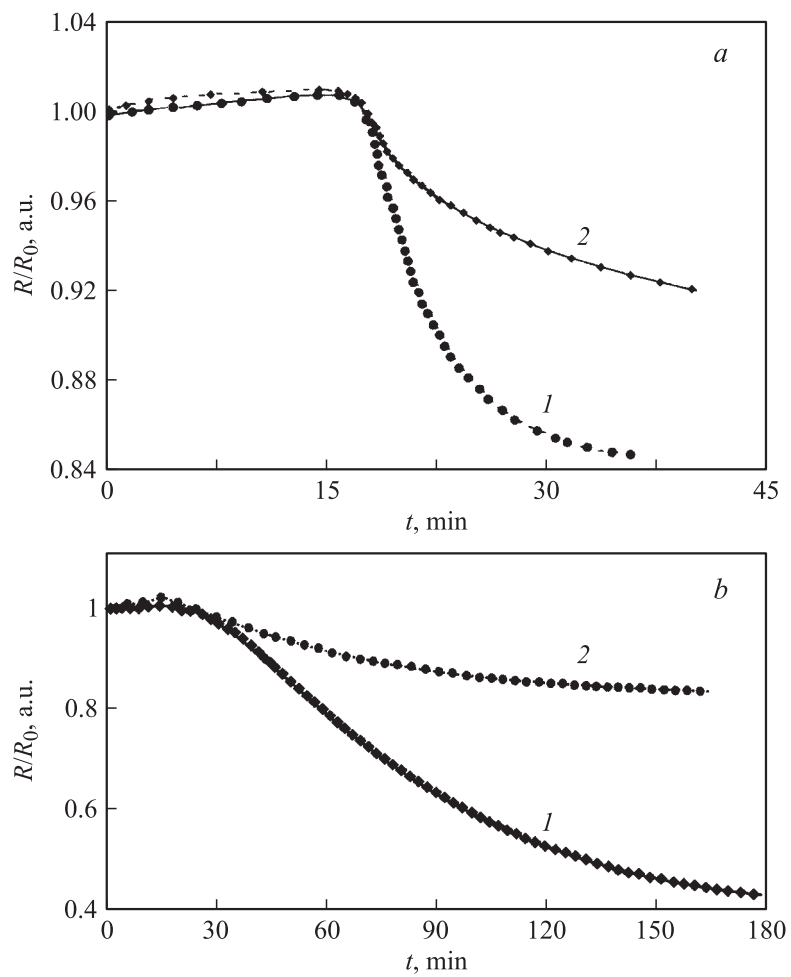


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленки Ni от времени обработки: *a* — обработка пленки Ni ($0.05 \mu\text{m}$) атомарным водородом с концентрациями $C_{\text{H}} \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$ (1) и $C_{\text{H}} \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$ (2); *b* — обработка пленки Ni ($0.02 \mu\text{m}$) атомарным водородом $C_{\text{H}} \approx 10^{18} \text{ m}^{-3}$ (1) и отжиг при 373 К (2).

Известно, что сопротивление тонких пленок зависит не только от толщины пленки, но и от структуры пленки, а значит и от технологии получения пленки. Так, сопротивление мелкокристаллической пленки больше, чем крупнокристаллической пленки за счет процессов межгранничного рассеивания [10]. Поскольку металлическая пленка наносилась путем термического испарения в вакууме на подложки при комнатных температурах, а в процессе взаимодействия наблюдался разогрев образцов, то уменьшение сопротивления может быть связано с процессами, происходящими при отжиге пленок — кристаллизацией и улучшением структуры. Исследования показали, что отжиг пленок при 373 К в вакууме, так же как и обработка в Н, приводит к уменьшению сопротивления. Однако эффективность отжига (за то же время, что и обработка в Н) оказалась меньше, чем обработка такой же пленки в среде атомарного водорода (рис. 1, *b*). Уменьшение сопротивления тонких пленок Ni связывается с улучшением их структуры.

Для подтверждения предложенных механизмов взаимодействия атомарного водорода с тонкими пленками Ni проведены исследования микроструктуры пленок Ni, нанесенных на подложки из монокристалла NaCl. Электронографические исследования контрольных (не обработанных) образцов пленок и образцов, обработанных в Н на протяжении 30 min при концентрации водорода $C_H \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$, показали, что образцы обладают разными рефлексами электронограмм (рис. 2). После обработки пленки Ni атомарным водородом рефлексы электронограмм (рис. 2, *b*) имеют более четкие границы. Особенно это заметно для первого и второго от центра рефлексов. Согласно [11], размытость рефлексов указывает на наличие значительных внутренних напряжений, а также на большеугловые разориентировки кристаллографических осей различных кристаллитов относительно друг друга. Увеличение резкости рефлексов указывает на изменения в структуре пленки — снятие внутренних напряжений, и на произошедшие процессы кристаллизации. Расчеты, выполненные по радиусу наблюдаемых рефлексов, показали, что кроме визуальных отличий при обработке пленок Ni происходит изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки. Согласно [12], Ni может находиться в двух фазах — α и β , которые соответствуют кубической гранецентрированной и гексагональной пространственным структурам. После обработки атомарным водородом пленок Ni межплоскостные расстояния совпадают с табличными для α -модификации Ni с точностью 1%. Межплоскостные расстояния для

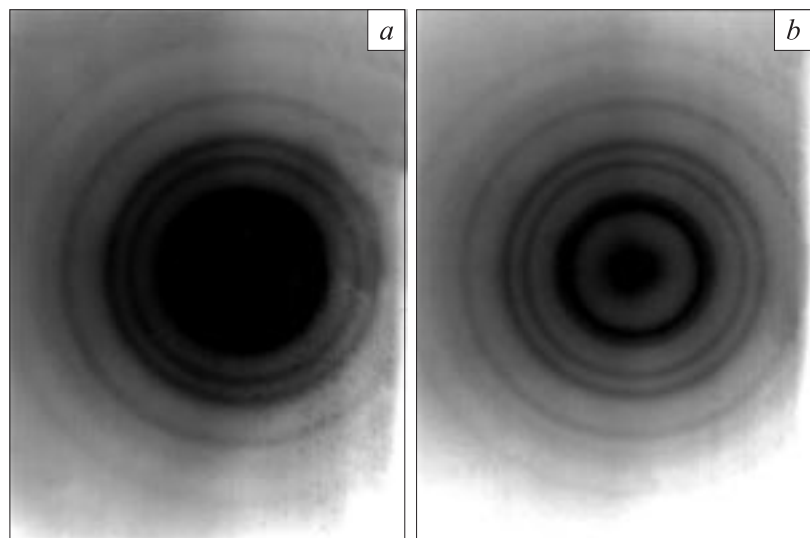


Рис. 2. Электронограммы пленки Ni: контрольной (*a*) и модифицированной в H (*b*).

контрольной пленки Ni существенно отличаются от табличных для обеих модификаций Ni, что свидетельствует об отсутствии строгой структуры и близости пленки к аморфной.

Исследования показали, что после обработки пленок в H поверхность приобретает большую шероховатость (рис. 3), т.е. пленка Ni, полученная термическим вакуумным напылением на диэлектрические подложки (ситалл, монокристалл NaCl) при температурах, близких к комнатной, имеет мелкокристаллическую, разупорядоченную структуру. При этом пленка имеет внутренние напряжения, вызванные разницей периода кристаллической решетки напыляемого материала и материала подложки.

Обработка пленок Ni атомарным водородом сопровождается сложным комплексом процессов взаимодействия атомарного водорода с поверхностью пленки. Как известно [13], растворение атомов водорода в кристаллической решетке массивных образцов металлов сопровождается возмущением фононного и электронного спектров матрицы, что

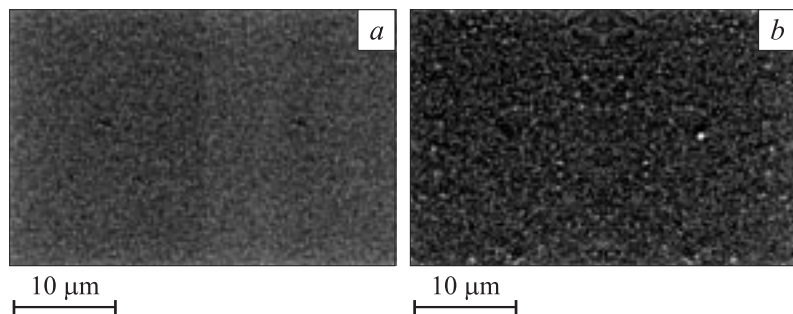


Рис. 3. Поверхность пленки Ni: *a* — контрольная пленка; *b* — модифицированная в H.

приводит к локальным искривлениям решетки, увеличению постоянной решетки, появлению хрупкости материала. При этом в наводороженных образцах наблюдается размывание линий рентгенограмм [14]. В нашем же случае после обработки наблюдаются более четкие рефлексы. Это показывает, что доминирующие механизмы взаимодействия атомарного водорода с тонкими пленками Ni отличаются от механизмов взаимодействия водорода с массивными образцами металлов. Главным фактором модификации свойств металлических пленок следует считать диссипацию энергии рекомбинации атомарного водорода в молекулярный, которая инициирует процесс кристаллизации тонких пленок Ni. Процесс кристаллизации и улучшения структуры пленок приводит к увеличению электропроводности пленок за счет уменьшения центров рассеивания. Выявлено, что процессы модификации зависят от параметров процесса обработки — времени взаимодействия и концентрации атомарного водорода. В увеличении концентрации атомарного водорода увеличивается эффективность изменений.

Таким образом, обнаружено, что обработка в атомарном водороде пленок Ni улучшает их кристаллическую структуру, изменяет ее электрофизические свойства при температурах, близких к комнатным. На основе проведенных исследований представляется возможным создание принципиально новой технологии низкотемпературного нанесения тонких металлических пленок с улучшенными параметрами на различные диэлектрические покрытия.

Список литературы

- [1] Пат. 6423201 США, МПК {7} C 23 C 28/02; Applied Materials, Ins., Mandrekar Tushar, N 09/644968; Заявл. 23.08.2000; Опубл. 23.07.2002; НПК 205/186.
- [2] *Шур В.Я.* и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 5. С. 869–873.
- [3] Пат. 5918150 США, МПКМПК {6} H 01 L 21/3065; Nguyen Tue, Ma Jer-Shen; Sharp Microelectronics Technology; Sharp K. K. N 08/729567; Заявл. 11.10.96; Опубл. 29.1.99; НПК 438/687.
- [4] *Лавренко В.А.* Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: Наук. думка, 1973. 204 с.
- [5] *Матюшин М.В., Савин В.В.* // ЖФХ. 2001. Т. 75. В. 7. С. 1291–1294.
- [6] *Матюшин В.М., Лиценко В.И., Горбань А.Н.* // Украинский физический журнал. 1987. Т. 32. № 9. С. 1407–1410.
- [7] *Ливинюв В.Л., Демаков К.Д.* и др. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 4. С. 473–478.
- [8] *Дзюбенко Г.А., Лавренко В.А., Непочатов А.Н.* // ЖФХ. 1965. Т. 39. В. 10. С. 2622–2626.
- [9] *Водород* в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькеля. М.: Мир, 1978. Т. 1. 475 с.
- [10] *Комник Ю.Ф.* Физика металлических пленок. Размерные структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
- [11] *Имашев Р.Н., Коледов В.В.* и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 10. С. 1869–1870.
- [12] *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения. М.: Металлургия, 1970. 107 с.
- [13] *Гельд П.А., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П.* Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов. М.: Наука, 1985. 232 с.
- [14] *Галактионова Н.А.* Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967. 304 с.