

11;12

Увеличение адгезии металлических пленок к кремнию с помощью ионной бомбардировки в процессе их роста

© В.В. Наумов, В.Ф. Бочкарев, Э.Ю. Бучин

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,
150007 Ярославль, Россия
e-mail: vvpau@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 14 июля 2008 г.)

Для увеличения адгезии пленок никеля и ванадия к кремнию использована интенсивная ионная бомбардировка на начальной стадии их роста. Нанесение пленок осуществлялось методом высокочастотного магнетронного распыления со смещением на подложке. Предложенная технология за счет активного перемешивания контактирующих материалов и формирования переходного слоя с градиентом концентраций позволила существенно увеличить адгезию металлических пленок к кремнию. Обнаружена корреляция между величиной адгезии пленок и их кристаллическим состоянием.

PACS: 68.35.Np, 68.55.Jk, 81.15.-z

Введение

Одной из проблем тонкопленочной технологии в микроэлектронике и микросистемной технике является адгезия пленок. Увеличению адгезии способствует очистка поверхности подложек от загрязняющих примесей. Стандартными способами очистки являются химическая отмывка и ионная очистка в вакуумной камере непосредственно перед нанесением пленок с использованием инертных газов. Однако проблема адгезии заключается не только в степени чистоты подложки. Кроме того, необходимо, чтобы взаимодействие между атомами пленки и подложки было достаточно сильным, что зависит от природы контактирующих материалов. Адгезия усиливается, если при контакте образуется химическая связь или происходит взаимная диффузия материалов.

Для достижения высокой адгезии применяют различные методы, например, между подложкой и пленкой наносят специальные слои, обладающие высоким потенциалом взаимодействия как с подложкой, так и с пленкой [1]. В качестве таких слоев в кремниевой технологии наиболее часто используют титан, хром и ванадий. В работе [2] для повышения адгезии пленок никеля к кремнию предложен метод акустической стимуляции. При этом использование ультразвука позволило увеличить адгезию до 12 kg/cm^2 , что на треть выше по сравнению со стандартным методом осаждения из газовой фазы. Для повышения адгезии пленок используют также отжиг, который инициирует диффузионные процессы на межфазной границе. Однако далеко не всегда получаемые структуры можно нагревать до требуемой температуры.

Целью настоящей работы является создание технологии нанесения, позволяющей существенно увеличить адгезию пленок металлов к кремниевой подложке для широкого круга материалов.

Методика

Суть способа заключается в том, чтобы осуществить перемешивание атомов пленки и подложки непосредственно в процессе нанесения пленки и сформировать переходный слой с градиентом концентраций. Это достигается за счет интенсивной бомбардировки подложки ионами инертного газа на начальной стадии процесса. Интенсивность бомбардировки выбирается такой, чтобы роста пленки вообще не происходило, т.е. скорость десорбции соответствовала скорости поступления материала на подложку. Тем не менее при этом часть высокоэнергетичных атомов материала мишени внедряется в подложку, глубина их проникновения зависит от энергии бомбардирующих ионов. Далее энергия и интенсивность ионов плавно уменьшаются, и постепенно начинается процесс осаждения. Таким образом, создается переходный слой с плавно изменяющимся по толщине химическим составом, на поверхности этого слоя преобладает материал мишени.

Подбирая параметры ионной бомбардировки (энергию и плотность потока ионов, скорость уменьшения интенсивности ионного потока, давление в рабочей камере), можно добиться значительного увеличения адгезии пленок при относительно низких механических напряжениях в получаемых структурах. Данный способ имеет свои ограничения. Так как в результате ионной бомбардировки происходит аморфизация поверхности подложки, ее нельзя применять в процессах эпитаксиального роста пленок. Кроме того, в определенных случаях в зависимости от материалов подложки и пленки в переходном слое может сформироваться фаза с низкими прочностными характеристиками.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований выбрана пара никель-кремний. Нанесение пленок осуществлялось высокочастотным (ВЧ) магнетронным методом с подачей

Технологические режимы, в которых получены пленки

№	P, Pa	Ионная стимуляция			U _{bias} , V	Время нанесения, min
		U _{bias} до открытия заслонки, V	Время до открытия заслонки, min	Скорость уменьшения U _{bias} , V/min		
A1	1	-10	3	-	-	15
A2	1	-300	1	100	-70(RF)	16
A3	1	-300	1	30	-70(RF)	20
B1	0.25	-10	3	-	-	15
B2	0.25	-300	1	100	-70(RF)	16
B3	0.25	-300	1	30	-70(RF)	20

Примечание. P — давление аргона, U_{bias} — напряжение смещения на подложке.

ВЧ-смещения на подложку. Частота напряжения на мишени и на подложке составляла 13.56 МГц. В магнетроне мишень находилась над аксиальным магнитом.

Поскольку никель является магнитным материалом, поле магнетрона концентрируется в мишени, и вместо магнетронного возникает диодный разряд. Это накладывает ограничения на рабочее давление в камере — оно не может быть меньше 1 Па. Для решения этой проблемы мишень (диск никеля диаметром 100 мм, толщиной 2 мм) первоначально разогревалась диодным разрядом, который при достижении температуры Кюри переходил в магнетронный. После этого давление в камере могло быть снижено до 0.25 Па.

Нанесение пленок осуществлялось при двух значениях давления: 1 Па (серия А) и 0.25 Па (серия В), мощность на мишени составляла 300 W. В качестве подложек использовались полированные пластины кремния с ориентацией (111). Перед загрузкой в вакуумную камеру пластины отмывались в перекисно-аммиачном растворе. На подложку подавалось ВЧ-напряжение, постоянный потенциал автосмещения которого составлял — 300 В, и в течение одной минуты осуществлялось ее очистка ионами аргона. Далее открывалась заслонка мишени и смещение уменьшалось с определенной скоростью до фиксированного значения — 70 В, при котором происходил дальнейший рост пленок.

Ранее нами было установлено [3], что смещение — 70 В соответствует оптимальным условиям роста пленок никеля. При этом наблюдается наибольший размер зерен, наибольшая плотность и степень кристалличности, наименьшие внутренние напряжения.

Были получены образцы пленок при различной скорости уменьшения смещения на подложке: 30 и 100 В/мин. Временная диаграмма изменения потенциала смещения представлена на рис. 1.

Для сравнения были изготовлены образцы пленок без применения интенсивной бомбардировки на начальной стадии процесса. Данные о технологических режимах, при которых были получены образцы, приведены в таблице. Длительность процессов рассчитывалась таким образом, чтобы пленки имели одинаковую толщину 300 нм независимо от режимов нанесения.

Измерение адгезии пленок проводилось стандартным методом нормального отрыва фрагментов пленки определенной площади [4]. На подложке размером 20 × 20 мм методом фотолитографии формировался массив прямоугольных контактных площадок размером 1 × 1 мм. Площадки облуживались сплавом Вуда, при этом подложка кратковременно нагревалась до температуры не более 90°C, что минимизировало взаимную термическую диффузию кремния и никеля. Расчет силы адгезии проводился по формуле:

$$A = \frac{X_n k}{S}, \quad (1)$$

где k — упругость тяговой пружины, равная 11.1 кг/см, S — площадь никелевого фрагмента, X_n — смещение до отрыва с поправкой на упругую деформацию кронштейна измерительного устройства. Величина X_n определялась по формуле:

$$X_n = X \left(1 - \frac{\Delta X}{X_0} \right), \quad (2)$$

где X — текущее значение смещения отрыва, ΔX — упругая деформация кронштейна при максимальной нагрузке, X_0 — максимальное значение смещения, при котором измерялась упругая деформация кронштейна.

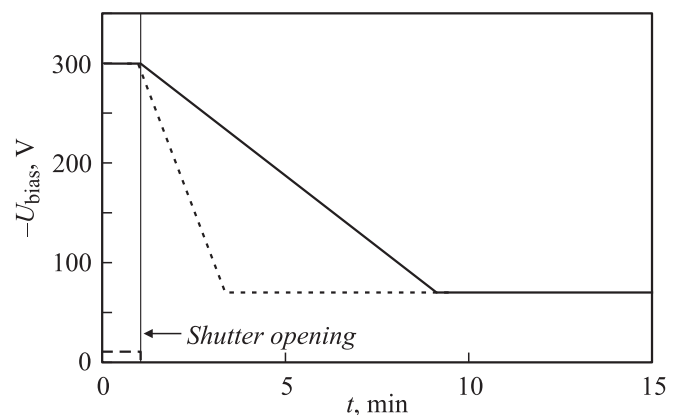


Рис. 1. Изменение напряжения смещения на подложке в процессе роста пленок. Сплошная линия соответствует скорости уменьшения смещения 30 В/мин, пунктир — 100 В/мин, штриховая — без смещения.

Инструментальная точность измерений силы адгезии составляла 1%. Рентгеноструктурный анализ пленок проводился на дифрактометре ДРОН-3М на $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Текстура пленок определялась методом построения полюсных фигур [5]. Концентрационные профили распределения элементов по глубине структуры определялись с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Все полученные пленки имели аксиальную текстуру с ориентацией (111). Дифрактограммы образцов с наибольшей и наименьшей степенью текстурирования представлены на рис. 2.

Степень текстурирования пленки обратно пропорциональна отношению I_{hkl}/I_{111} . Здесь I_{111} — интенсивность пика (111), соответствующего ориентации текстуры, I_{hkl} — интенсивность следующего по величине пика, не принадлежащего семейству плоскостей (111). Интенсивность пика (111) в первом приближении пропорциональна степени кристалличности пленок.

Наименьшей степенью кристалличности и текстурирования обладал образец B1, полученный при минимальной ионной бомбардировке. Для него интенсивность пика (111) составляла 75 imp/s, а отношение $I_{200}/I_{111} = 0.163$. Наибольшую степень кристалличности и текстурирования имел образец B3, полученный в условиях интенсивной ионной бомбардировки, которая уменьшалась медленно. Для него интенсивность пика (111) составляла 6110 imp/s, а отношение $I_{311}/I_{111} = 0.004$.

Экспериментальные данные о кристаллической структуре и адгезии пленок для разных образцов представлены на рис. 3. В верхней части рисунка приведены значения относительно интенсивности рентгеновского пика (111), для максимальное взято значение I_{111} для образца B3. Для каждого технологического режима нанесения было проведено не менее 10 измерений адгезии пленок,

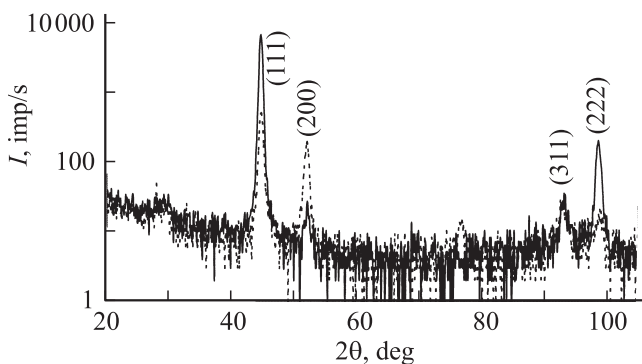


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Ni-Si, имеющих наибольшую (сплошная линия, образец B3) и наименьшую (пунктир, образец B1) степень кристалличности и текстурирования.

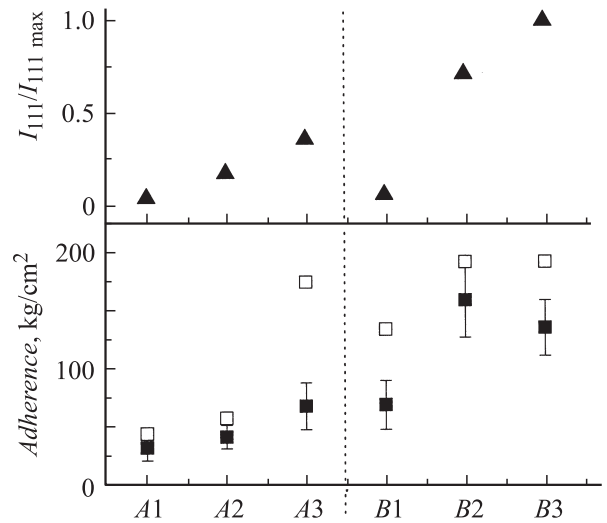


Рис. 3. Степень кристалличности (относительно образца B3) и адгезии пленок никеля на кремнии. Черные квадраты — среднее значение, белые — максимальное значение измеренной адгезии. Нумерация образцов приведена в соответствии с таблицей.

в нижней части рисунка приведены их значения. Видно, что среднее отклонение для адгезии составляет около 25% от среднего значения, что намного больше погрешности измерений. Следовательно, в методике измерений присутствует неучтенный фактор с большим разбросом. Наиболее вероятно, что этот разброс обусловлен приемом, с помощью которого осуществлялось соединение пленки с контактным стержнем, т.е. механические свойства паяного соединения недостаточно воспроизводимы. Таким образом, среднее значение адгезии может быть занижено. По этой причине на рисунке приводятся еще и максимальные значения адгезии для каждого образца. Наибольшее измеренное значение адгезии пленки никеля к кремнию составило 200 kg/cm^2 .

Из рисунка видно, что адгезия увеличивается с ростом степени кристалличности пленки, и этот рост наиболее выражен для пленок, полученных при низком давлении 0.25 Па. Этот эффект был описан нами ранее в работе [5]. Объяснить это можно следующим образом: в процессе распыления мишени часть потока атомов никеля имеет энергию 10–20 eV, которая много больше тепловой (0.1 eV).

При прохождении потока распыляемого материала через плотный магнетронный разряд образуются ионы никеля. Это очевидно из сравнения потенциалов ионизации атомов аргона и никеля, составляющих 15.76 и 6.76 eV соответственно [6]. При высоком давлении (1 Па) длина свободного пробега ионов в несколько раз меньше расстояния между мишенью и подложкой, поэтому ионы никеля по пути к подложке в основном теряют энергию и становятся „тепловыми“. Возможно, они вообще рекомбинируют с электронами и становятся

нейтральными атомами и, таким образом, не взаимодействуют с потенциалом смещения, приложенным к подложке. Тогда в процессе бомбардировки подложки участвуют в основном только ионы аргона. При давлении 0,25 Па длина свободного пробега ионов возрастает и становится сравнимой с расстоянием между мишенью и подложкой. Ионы никеля уже не могут потерять энергии, полученной при распылении мишени, в ускоряющий потенциал подложки они попадают, имея энергию 10–20 eV, и включаются в процесс бомбардировки. Именно поэтому процессы формирования пленки в условиях одинакового смещения на подложке, но при разных давлениях в камере сильно отличаются. Степень отличия определяется соотношением ионов аргона и никеля в ионном потоке, поступающем на подложку. Одним из способов управления этим соотношением как раз и является рабочее давление в камере.

С помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии была оценена толщина переходного слоя между кремнием и никелем, образующегося за счет атомного перемешивания. Для образцов с максимальной адгезией она составила порядка 30 нм. Было установлено также наличие градиента концентрации никеля в переходном слое.

С использованием описанной технологии были получены пленки ванадия на кремниевой подложке. В этом случае также зарегистрировано существенное увеличение адгезии по сравнению с другими методами нанесения пленок, максимальная величина адгезии составила 120 kg/cm². Меньшая ее величина по сравнению с никелем обусловлена, на наш взгляд, различием в механических свойствах фаз, сформировавшихся в переходном слое.

Заключение

В настоящей работе представлен способ нанесения металлических пленок на кремниевые подложки, обеспечивающий более высокую их адгезию по сравнению с другими традиционно используемыми технологиями. За счет интенсивной ионной бомбардировки подложки на начальной стадии процесса нанесения пленки и последующего плавного снижения интенсивности бомбардировки на межфазной границе формируется протяженный переходной слой комбинированного состава с градиентом концентраций контактирующих материалов. Наличие этого слоя способствует достижению высокой адгезии никелевых и ванадиевых пленок к кремнию.

Преимуществом данного способа является также то, что атомные процессы перемешивания происходят в приповерхностной области подложки, и, если обеспечено достаточное ее охлаждение, нижележащие слои практически не нагреваются. В ходе исследований установлена корреляция между величиной адгезии пленок и их кристаллическим состоянием.

Список литературы

- [1] *Верещака А.С., Третьяков И.П.* Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. С. 41.
- [2] *Муминов Р.А., Каримов А.В., Исмаилов Х.Х., Заверюхин Б.И.* // Поверхность. 2000. № 10. С. 92.
- [3] *Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С., Горячев А.А., Хасанов Э.Г., Лебедев А.А., Куницын А.С.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 92–97.
- [4] *Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н.* Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. М.: Машиностроение, 1991. С. 113.
- [5] *Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Горячев А.А., Куницын А.С., Ильяшенко Е.И., Гоа П.Е., Йохансен Т.Х.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 48.
- [6] *Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 48, 412.