

02;10;11;12

Усиление электронно-стимулированной десорбции от аморфных пленок оксида алюминия на кремнии при повышении температуры подложки

© М.В. Иванченко,^{1,3} В.А. Гриценко,² А.В. Непомнящий,¹ А.А. Саранин^{1,3}

¹ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного Отделения РАН, 690041 Владивосток, Россия

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

³ Дальневосточный Федеральный университет, 690950 Владивосток, Россия
e-mail: maxim@iacp.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 5 августа 2011 г.)

Исследован эффект высокотемпературной электронно-стимулированной десорбции на пленках Al_2O_3 толщиной 20 nm, нанесенных на подложку кремния. Эффект электронно-стимулированной десорбции значительно усиливается при нагреве. Обнаружен эффект разрушения пленки до появления чистого Al электронным пучком при нагреве подложки, процесс сопровождается формированием островков, а также областей практически чистой поверхности кремния при достижении некоторой дозы облучения. Показано, что вне облученной области даже при нагреве до $700^\circ C$ и отжиге в течение 90 min пленка Al_2O_3 толщиной 20 nm остается сплошной. Исследовано влияние энергии пучка первичных электронов на эффект электронно-стимулированной десорбции от пленки Al_2O_3 толщиной 20 nm на кремнии и установлены параметры, при которых электронно-стимулированная десорбция происходит либо не наблюдается.

Введение

Основное направление эволюции кремниевой технологии — увеличение быстродействия и информационной емкости приборов. В соответствии с законом Мура последняя возрастает примерно вдвое каждые 2 года. В наибольшей степени это достигается за счет масштабирования, уменьшения размеров приборов интегральных схем. На протяжении четырех десятилетий увеличение емкости подзатворного диэлектрика осуществлялось за счет уменьшения толщины термического оксида кремния SiO_2 , имеющего диэлектрическую проницаемость $\epsilon = 3.9$. При проектной норме 63 nm толщина подзатворного оксида кремния составляет уже величину 1.2 nm и дальнейшее уменьшение толщины SiO_2 невозможно из-за неприемлемо больших туннельных токов утечки.

Основной подход к решению этой проблемы состоит в замене подзатворного SiO_2 на диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ (high-k dielectrics), такие как Al_2O_3 ($\epsilon \approx 10$), HfO_2 , ZrO_2 ($\epsilon \approx 25$). Благодаря высокому значению ϵ открывается возможность увеличения физической толщины диэлектрика, подавления туннельного тока. Второе важное применение диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью находят в конденсаторах ячеек памяти оперативных запоминающих устройств ОЗУ. Третье применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью связано с использованием их в конструкции запоминающих транзисторов флэш-памяти, быстро растущего рынка кремниевых приборов [1].

Применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью сдерживается относительно высокими токами утечками, которые обусловлены дефектами. В аморфном оксиде алюминия в качестве таких дефектов выступают вакансии кислорода [2,3]. В поликристаллических пленках HfO_2 в качестве дефектов выступают, по-видимому, границы раздела между кристаллитами. Оксид алюминия имеет относительно невысокое значение диэлектрической проницаемости, однако его преимуществом является аморфная структура, т.е. отсутствие границ раздела между кристаллитами. Понятно, что технологически очень важно формировать диэлектрики с минимальным числом нежелательных типов дефектов. С другой стороны, важно уметь создавать металлические структуры на поверхности таких диэлектриков (проволоки, отдельные кластеры и т.д.) наиболее простым и дешевым способом, поскольку это позволит формировать недорогие устройства памяти и электрические соединения в различных приборах, т.е. контролировать технологический процесс. Известно, например, что при облучении оксида циркония [4] и оксида гафния [5] ионами в них образуются вакансии (поливакансии) кислорода, пленки обогащаются избыточным металлом. Аналогично этому известен эффект воздействия электронами — электронно-стимулированной десорбции (ЭСД), наблюдавшийся при воздействии электронным пучком на поверхности многих диэлектриков, в частности, галогенидов щелочных металлов и некоторых оксидов (см., например, [6]). Недавно наблюдали также эффект усиления ЭСД при высокой температуре, исследуя тонкие подвешенные фольги монокристаллическо-

го сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с высокоэнергетичными пучками 100 и 200 keV [7]. Но как пленки оксида алюминия на медной подложке [8], так и сапфировая фольга с металлическим контактом из Pt на ее обратной стороне [9] при облучении электронным пучком продемонстрировали частичное подавление образования металлического Al при высоких температурах (ВТ) и комнатной температуре (КТ) соответственно. Более того, многие работы показывают, что существует зависимость эффективности процесса ЭСД от энергии электронов, но нет единства в том, какие условия приводят к усилению либо снижению ЭСД при использовании стандартных электронных пушек. Следует отметить, что хотя много работ посвящено явлению ЭСД в пленках диэлектриков на различных подложках при КТ, очень немного работ рассматривают хотя бы в небольшом объеме температурную стабильность как металлических структур, формируемых с помощью ЭСД, так и самих исходных пленок диэлектриков при ВТ.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния процесса облучения электронами на химический состав аморфных пленок оксида алюминия толщиной 20 nm, нанесенных на подложку кремния, а также изучение условий, необходимых для увеличения или снижения эффекта ЭСД.

1. Эксперимент

Пленки оксида алюминия Al_2O_3 толщиной ~ 20 nm приготовлены с помощью метода атомного наслаивания (Atomic Layer Deposition, ALD) из триметил алюминия $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и паров воды H_2O , как это описано в работе [2]. В качестве подложек использовался кремний *p*-типа, ориентации (100), с сопротивлением $10 \Omega \cdot \text{cm}$. Толщина пленок определялась с помощью эллипсометрии. По данным дифракции электронов установлено, что пленки Al_2O_3 являются аморфными.

Эксперименты по ионному облучению и ЭСД выполнены в сверхвысоковакуумной установке Riber LAS-600 с базовым давлением $2 \cdot 10^{-10}$ Torr, оснащенной методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Образцы кремния с предварительно сформированной пленкой оксида алюминия загружали в сверхвысоковакуумную камеру, затем очищали *in situ* пучком ионов Ar^+ с энергией 500 eV. По данным ЭОС после травления пучком ионов Ar^+ на поверхности практически отсутствовал углерод и другие чужеродные примеси, однако оставалось небольшое количество внедренного Ar. Оже-спектры показали, что травление ионным пучком при выбранном значении энергии не приводит к появлению пика металлического Al.

После приготовления образцов их извлекали из вакуумной камеры и исследовали вначале с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)

НИТАСНІ S-3400N, а затем хорошо различимые облученные области изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе PNI NANO-DST.

2. Результаты и обсуждения

2.1. Кинетика электронно-стимулированной десорбции

На рис. 1 представлены оже-спектры исходной пленки Al_2O_3 после ее очистки с помощью ионной бомбардировки и оже-спектры пленки после воздействия на нее электронного облучения с энергией $E_p = 2500$ eV. В оже-спектре исходной пленки присутствует пик $\text{Al}(L)\text{O}(LL)$ с энергией 54 eV, который характеризует окисел алюминия, пик кислорода $\text{O}(KLL)$ 508 eV и пик аргона $\text{Ar}(LMM)$ 215 eV. Загрязнения углеродом на поверхности практически отсутствуют. С увеличением дозы облучения появляется и начинает расти пик $\text{Al}(LVV)$ 68 eV, который характеризует чистый Al. При этом пики $\text{Al}(L)\text{O}(LL)$ 54 eV и $\text{O}(KLL)$ 508 eV убывают с ростом дозы облучения.

Эволюция спектров СХПЭЭ, полученных при энергии первичного пучка 1000 eV в режиме d^2N/dE^2 , представлена на рис. 2. В спектре исходной поверхности присутствуют пики с энергиями 13 и 21.5 eV. В процессе облучения интенсивность этих пиков постепенно уменьшается и появляются пики с энергиями в районе 9.6, 16.4 и 24.4 eV. В соответствии с данными [10,11] пик 13 eV характерен для чистой необлученной поверхности Al_2O_3 , пик с энергией 21.5 eV является объемным плазмоном Al_2O_3 . Пик с энергией около 9.6 eV является поверхностным плазмоном металлического Al (энергия близка

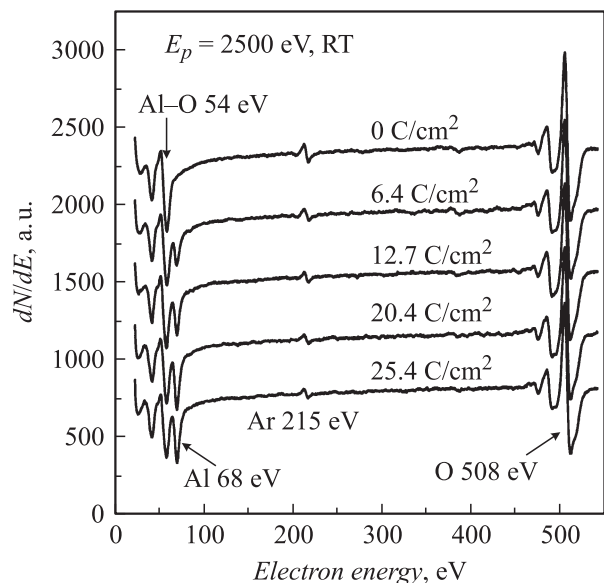


Рис. 1. Оже-спектр исходной пленки Al_2O_3 после ее очистки с помощью ионной бомбардировки и оже-спектры пленки после воздействия на нее электронного облучения с энергией $E_p = 2500$ eV. $T \approx 300$ K.

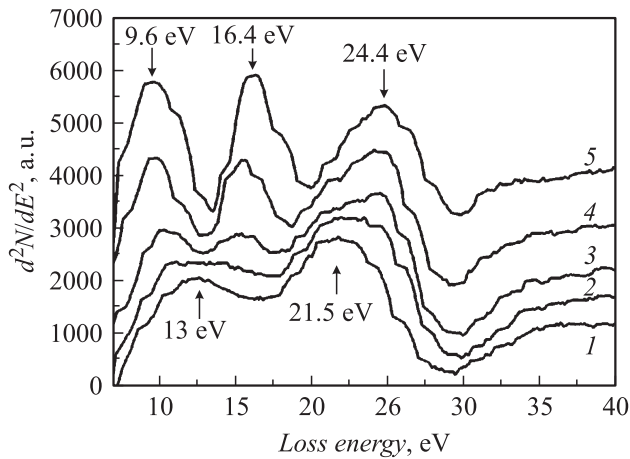


Рис. 2. Эволюция спектров характеристических потерь энергии электронами, полученных при энергии первичного пучка 1000 eV. Дозы облучения для различных кривых, c/cm²: 1 — исходная поверхность, 2 — 2.0, 3 — 5.1, 4 — 10.2, 5 — 20.4.

в пределах погрешности к значению 10.4 eV, приведенному в [12] для пленки Al толщиной 2 моноатомных слоя (МС), осажденной на Si(111)7 × 7. Пик с энергией около 24.4 eV ассоциируют с облученным Al₂O₃. Пик с конечным значением энергии около 16.4 eV отождествляют с объемным плазмоном Al (в работе [12] для пленки Al толщиной 2 МС, осажденной на Si(111)7 × 7, приведено значение 15.2 eV).

Таким образом, электронное облучение пленок Al₂O₃, полученных с помощью метода атомного наслаивания (ALD), приводит к ЭСД кислорода и восстановлению металлического алюминия, о чем свидетельствуют появление оже-пика Al(LVV) 68 eV и наблюдение в спектрах СХПЭЭ пиков плазменных потерь с энергиями 9.6 и 16.4 eV. Скорость процесса слабо зависит от энергии электронов в диапазоне 1000–2500 eV. Эффект ЭСД практически не наблюдается при энергии электронов 200 eV.

2.2. Увеличение электронно-стимулированной десорбции при нагреве

Увеличение температуры подложки при электронном облучении приводит к заметному увеличению скорости ЭСД кислорода. На рис. 3 представлены оже-спектры, записанные для различных доз облучения Al₂O₃ при температуре подложки 500 °С. Видно, что скорость изменения интенсивности пиков в сравнении с аналогичным процессом для КТ заметно увеличивается (ср. с рис. 1). Пик Al(LVV) 68 eV появляется уже в процессе записи первого спектра и его интенсивность растет с дозой облучения существенно быстрее, чем это происходит при КТ. При этом интенсивности пиков Al(L)O(LL) 54 eV и O(KLL) 508 eV убывают с ростом дозы облучения быстрее, чем при КТ. Отличительной особенностью процесса при 500 °С по сравнению с процессом,

проведенным при КТ, является то, что при больших дозах облучения наблюдается появление пика кремния Si(LVV) с энергией 92 eV.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к дальнейшему увеличению скорости ЭСД, практически полному исчезновению пика Al(L)O(LL) с энергией 54 eV и заметной интенсивности пика Si(LVV) при больших дозах облучения, как показано на рис. 4, а.

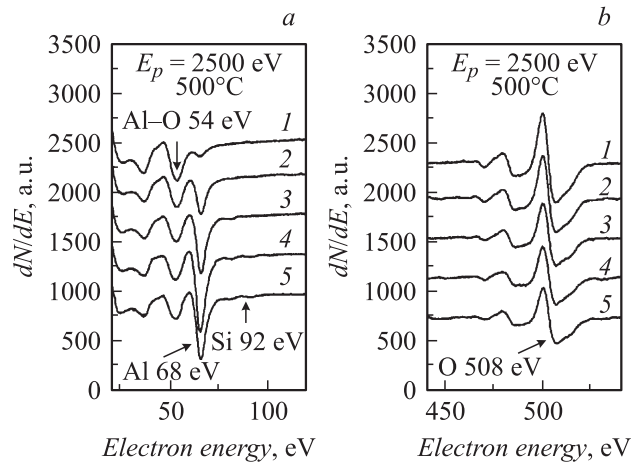


Рис. 3. Электронные оже-спектры поверхности Al₂O₃ после облучения пучком электронов с энергией E_p = 2500 eV при температуре подложки T_s = 500 °С. Дозы облучения для различных кривых, c/cm²: 1 — исходная поверхность, 2 — 4.5, 3 — 11.8, 4 — 19.7, 5 — 27.6.

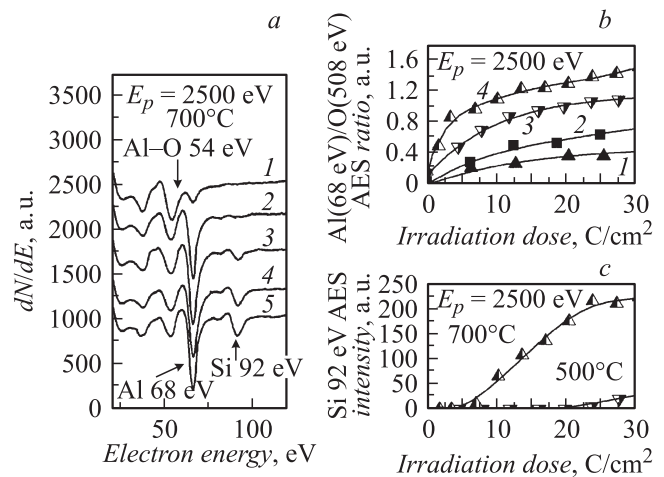


Рис. 4. а — электронные оже-спектры поверхности Al₂O₃ после облучения пучком электронов с энергией E_p = 2500 eV при температуре подложки T_s = 700 °С. Дозы облучения для различных кривых, c/cm²: 1 — исходная поверхность, 2 — 4.5, 3 — 11.8, 4 — 19.7, 5 — 27.6. б — зависимости отношения интенсивностей оже-пиков Al(LVV) (68 eV)/O(KLL) (508 eV) для температур T, °С: комнатной, 300, 500, 700 (кривые 1, 2, 3, 4 соответственно). в — зависимости интенсивности оже-пика Si(LVV) (92 eV) от дозы облучения для температур T, °С: 500, 700.

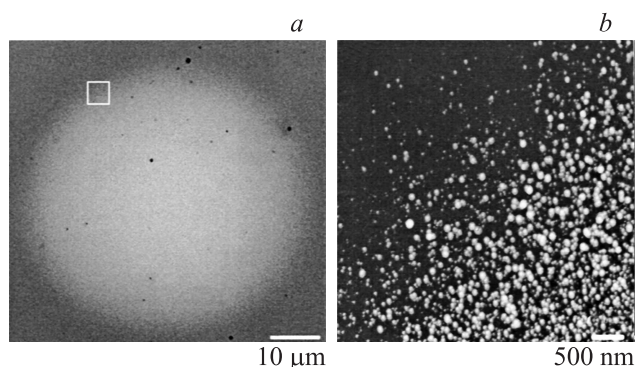


Рис. 5. *a* — облученная область в виде светлого пятна на изображении на сканирующем электронном микроскопе. Область получена при температуре подложки $T_s = 700^\circ\text{C}$ при воздействии электронным пучком в течение 90 min. Белым квадратом отмечена область сканирования, полученная методом атомно-силовой микроскопии. *b* — изображение левого верхнего края облученной области, полученное сканированием поверхности пленки полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии. Плотность островков увеличивается при движении от края облученной области (см. левый верхний угол) к ее центру.

Зависимость отношения интенсивностей оже-пиков $\text{Al}(L_{VV})$ 68 eV/ $\text{O}(KLL)$ 508 eV для температур: КТ, 300, 500 и 700°C (кривые 1–4 соответственно) представлена на рис. 4, *b*. Видно, что данное отношение пиков растет как при увеличении дозы облучения, так и при увеличении температуры подложки.

На рис. 4, *c* представлена зависимость интенсивности оже-пика $\text{Si}(L_{VV})$ 92 eV в зависимости от дозы облучения для температур, при которых данный пик наблюдали: 500 и 700°C . При температуре 500°C пик Si появляется при большей дозе облучения и изменяется слабее с увеличением дозы облучения. При температуре 700°C пик появляется при значительно меньшей дозе облучения, его интенсивность быстро растет и выходит на некоторое насыщение при дозе облучения порядка 23 C/cm^2 .

Данные по исследованию облучавшихся при условиях максимального эффекта ЭСД, т. е. при 700°C , образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа представлены на рис. 5, *a*. Облученная область выглядит как светлое пятно, края которого размыты. Исследование данным методом в более высоком разрешении показывает, что пятно состоит из отдельных зерен, однако структуру их разрешить не удастся. Основываясь на представленных выше данных и на данных работ [7–9], предполагаем, что зерна состоят из металлического Al. В целом плотность и размеры этих зерен хорошо коррелируют с плотностью и размерами островков, наблюдаемых при сканировании поверхности пленки полуконтактным методом АСМ (представлены на рис. 5, *b*). Плотность островков увеличивается при движении от края облу-

ченной области (см. левый верхний угол рис. 5, *b*) к ее центру. Большинство наблюдаемых островков имеет диаметр порядка 50 nm при высоте порядка 10 nm.

В области, не подвергавшейся облучению, такие островки отсутствуют, как и отсутствуют зерна, наблюдавшиеся с помощью СЭМ внутри облученной области. Следует отметить, что данные ЭОС даже при нагреве до 700°C и отжиге в течение 90 min не показали присутствия пика кремния вне области облучения. Оже-спектр аналогичен спектру исходной поверхности до облучения. Вместе с данными СЭМ и АСМ это позволяет сделать вывод, что пленка Al_2O_3 толщиной 20 nm остается сплошной при таких условиях отжига, если на нее не воздействует электронный пучок.

Выводы

Исследован эффект ВТ ЭСД на пленках Al_2O_3 толщиной 20 nm, нанесенных на подложку кремния. Показано, что эффект ЭСД значительно усиливается при нагреве, причем эффект усиливается с ростом температуры. Обнаружен эффект разрушения пленки до появления чистого Al электронным пучком при нагреве подложки, при этом происходит формирование островков и по данным ЭОС областей практически чистой поверхности кремния. Вне области облучения даже при нагреве до 700°C и отжиге в течение 90 min пленка Al_2O_3 толщиной 20 nm остается сплошной. Исследовано влияние энергии пучка первичных электронов на эффект ЭСД от пленки Al_2O_3 толщиной 20 nm на кремнии и установлено, что скорость процесса слабо зависит от энергии электронов в диапазоне 1000–2500 eV, в то время как при энергии электронов 200 eV ЭСД практически не наблюдается.

Исследования выполнены при поддержке Интеграционного проекта ДВО РАН — СО РАН № 09-II-CO-02-003, проекта ДВО РАН № 12-III-A-02-010 и Интеграционного проекта № 70 СО РАН.

Список литературы

- [1] *Перевалов Т.В., Гриценко В.А.* // УФН. 2010. Т. 180. Вып. 6. С. 587–603.
- [2] *Perevalov T.V., Tereshenko O.E., Gritsenko V.A., Pustovarov V.A., Yelisseyev A.P., Park Ch., Han J.H., Lee Ch.* // J. Appl. Phys. 2010 Vol. 108. N 1. P. 013 501-1–013 501-4.
- [3] *Новиков Ю.Н., Гриценко В.А., Насыров К.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. С. 599–603.
- [4] *Morant C., Sanz J.M., Galan L.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 1391–1398.
- [5] *Соколов А.А., Овчинников А.А., Лысенков К.М., Марченко О.Е., Филатова Е.О.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 131–136.
- [6] *Golek F., Bauer E.* // Surf. Sci. 1996. Vol. 365. P. 547–556.
- [7] *Chen C.L., Furusho H., Mori H.* // Philosophical Magazine Letters. 2010. Vol. 90. N 10. P. 715–721.

- [8] *Rar A., Yoshitake M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. Vol.39. P. 4464–4468.
- [9] *Chen C.L., Arakawa K., Mori H.* // Scripta Materialia. 2010. Vol. 63. P. 355–358.
- [10] *Hoffman A., Paterson P.J.K.* // Surf. Sci. 1996. Vol. 352–354. P. 993–997.
- [11] *Hoffman A., Paterson P.J.K.* // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 93. P. 301–308.
- [12] *Chung Y.W., Siekhaus W., Somorjai G.* // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. P. 959–963.