

**Формирование сверхтонких сплошных пленок  
методом ионно-лучевой обработки***Ю. П. Маишев, С. Л. Шевчук, В. П. Кудря*

*Предложен и исследован метод формирования сверхтонких (~ нм) пленок металлов и диэлектриков. Суть метода состоит в оптимизации соотношения скоростей нанесения тонких пленок и их одновременного травления пучком ионов, что позволяет управлять структурой пленок и их адгезией к подложке. Проведены исследования процессов формирования сверхтонких слоев меди (или серебра) и слоя диоксида гафния в едином вакуумном цикле. Проведено осаждение структур  $Si/SiO_2/Cu/HfO_2$  и  $Si/SiO_2/Ag/HfO_2$ . Скорость осаждения слоев металлов составляет примерно 1 нм/мин, слоя диоксида гафния – 0,65 нм/мин.*

*Ключевые слова:* осаждение, сверхтонкие пленки, ионно-лучевая обработка, единый вакуумный цикл.

**Введение**

Сверхтонкие сплошные пленки металлов на полупроводниковых и диэлектрических подложках представляют большой интерес в области микро- и нанoeлектроники. В частности, пленки толщиной порядка 1 нм из таких металлов, как Pt, Cu и Ag, используются для компенсации встроенного положительного заряда на границе Si/SiO<sub>2</sub> фоточувствительных ПЗС, освещаемых с тыльной стороны [1–3].

Решение проблемы создания сверхтонких сплошных пленок металлов на полупроводниковых и диэлектрических подложках связано с решением задачи подавления роста пленки по островковому механизму. Известно, что пленки многих металлов (в частности, металлов из первой подгруппы Cu, Ag и Au) при осаждении на диэлектрические подложки (в частности, на SiO<sub>2</sub>) растут по островковому механизму Фольмера-Вебера (Volmer-Weber). При этом рост пленки начинается с возникновения изолированных трехмерных зародышей (островков), которые в дальнейшем, разрастаясь, в конечном итоге объединяются в сплошной слой. Момент образования связной структуры сливающихся между собой островков называется перколяционным порогом.

Целью данной работы является обоснование предлагаемого метода формирования сверхтонких сплошных пленок металлов, основанного на чередовании процесса осаждения пленки путем распыления мишени и процесса частичного распыления растущей пленки вспомогательным пучком ионов (т. н. ассистирование). Неотъемлемым этапом процесса является предварительная очистка подложки ионным пучком. Фактически речь идет об управлении процессом формирования сверхтонких пленок различных материалов, обладающих сплошностью, высокой адгезией к подложке, однородностью толщины и гладкостью поверхности.

**Экспериментальное оборудование  
для нанесения сверхтонких пленок**

Процессы осаждения пленок меди и серебра на подложки из различных материалов проводились на модернизированной экспериментальной вакуумной установке Leybold LAB 600 SP. Вакуумная откачка рабочей камеры установки осуществлялась форвакуумным насосом Leybold EcoDry-L и турбомолекулярным насосом Leybold Turbovac T 1600. Вакуумная камера (см. рис. 1) была оснащена следующим оборудованием:

- источником ионов с ленточным пучком собственной конструкции типа «Радикал» [4] для распыления мишеней (на фотографии рис. 1 справа в стенке камеры);

- дополнительным источником ионов с ленточным пучком типа «Радикал» для очистки подложек и ассистирования процесса осаждения пленок пучком ионов аргона или кислорода (на фотографии слева от магнетрона);

---

**Маишев Юрий Петрович**, г.н.с., зав. лаб., д.т.н.  
**Шевчук Сергей Леонидович**, с.н.с., к.т.н.  
**Кудря Владимир Петрович**, в.н.с., к.ф.-м.н.  
Физико-технологический институт РАН.  
Россия, 117218, Москва, Нахимовский проспект, 36, корп. 1.  
Тел. 8(499) 129-76-33. E-mail: kvp@ftian.ru

*Статья поступила в редакцию 27 апреля 2018 г.*

- ВЧ-магнетроном с установленной кварцевой мишенью (в центре фотографии);
- трехпозиционным мишенедержателем с распыляемыми материалами (расположен за магнетроном), привод которого позволяет осуществлять выбор одной из трех предустановленных мишеней без разгерметизации камеры;
- планетарным устройством для перемещения подложек со скоростью вращения  $n$  от 1 до 25 об./мин, на котором одновременно могут быть размещены 6 пластин  $\varnothing$  100 мм (на фотографии в верхней части камеры);
- нагревательным элементом для обрабатываемых пластин;
- системой напуска газов (аргон, кислород и азот) с контроллерами потока газов фирмы Bronkhorst.



Рис. 1. Технологическая вакуумная камера экспериментальной установки.

Толщина пленки определялась эллипсометрическим методом на двухканальном спектральном эллипсометре ES-2 (Woollam Co.) и методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Supra 55VP (Zeiss). Для измерения оптического пропускания систем «пленка/подложка» использовался спектрофотометр HR4000 (Ocean Optics, Inc.) с источником света DH-2000-BAL. Спектральная полоса спектрофотометра составляла 200–1100 нм, оптическое разрешение – около 0,25 нм (определяется шагом применяемой фоточувствительной ПЗС-матрицы).

При измерениях коэффициента пропускания производилось усреднение по 16-ти сканированиям спектра, для сглаживания устанавливалась ширина окна, равная 16 (число точек усреднения справа и слева от центральной точки). Кроме того, активировалась коррекция нелинейности фотоприемника.

## Осаждение и исследование сверхтонких пленок меди

С целью отработки режимов осаждения пленки меди, а также определения скорости ее осаждения было проведено нанесение пленки при различных режимах работы источника на подложки из различных материалов: кремний, кремний с окислом, стекло (покровное для микроскопов), ситалл.

Первоначально осаждение пленки проводилось без очистки поверхности подложек и асистирирования при напряжении на разряде 1,0 кВ, 1,5 кВ, 2,0 кВ и расходе аргона 14 ст. см<sup>3</sup>/мин. Таким методом были получены образцы с толщиной пленки  $d$  от 1 до 25 нм. Было обнаружено, что скорость осаждения меди по мере роста пленки имеет нелинейный характер, что указывает на изменение механизма роста пленки при увеличении толщины.

На РЭМ-изображении поверхности пленки меди, полученной без очистки подложки и асистирирования в процессе осаждения, наблюдались характерные неровности, что указывает на кластерный механизм роста пленки на начальном этапе осаждения. Для повышения адгезии к подложке из SiO<sub>2</sub> и плотности сверхтонкой осаждаемой пленки меди в технологический процесс были введены операции очистки подложки и асистирирования на подложке пучком ионов аргона в процессе осаждения. Скорость распыления подложки из SiO<sub>2</sub> в выбранном режиме очистки составила примерно 1 нм/мин. Длительность процесса очистки была выбрана 10 мин. Напуск газа в камеру в процессе осаждения меди осуществлялся как через источник ионов для распыления мишени (14 ст. см<sup>3</sup>/мин), так и через источник для асистирирования (2 ст. см<sup>3</sup>/мин).

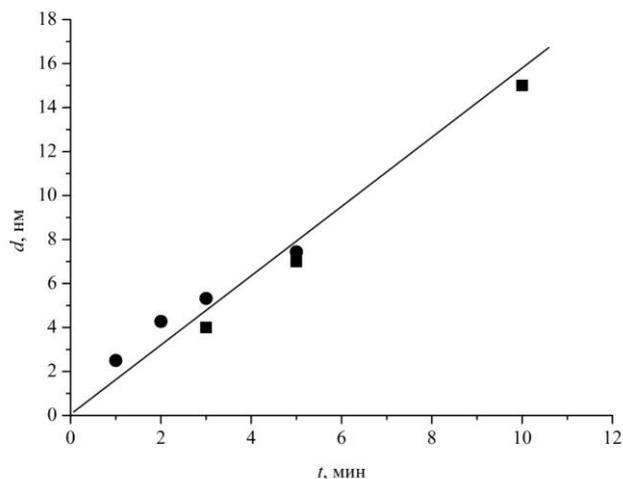


Рис. 2. Зависимость толщины пленки меди  $d$  от времени осаждения  $t$  для процессов с очисткой подложки и асистирированием (кружки – толщина пленки, полученная эллипсометрическим методом; квадраты – толщина пленки, полученная с помощью РЭМ).

На рис. 2 представлена зависимость толщины пленки меди от времени осаждения для процессов с ассистированием ( $P_{Ar} = 2,5 \times 10^{-4}$  мбар,  $U_{расп} = 1,5$  кВ,  $I_{расп} = 56$  мА,  $U_{ассист} = 1,5$  кВ,  $I_{ассист} = 10$  мА). Кружочкам на графике соответствуют экспериментальные данные толщины пленки, полученные эллипсометрическим методом; квадратикам соответствуют данные, полученные с помощью электронной микроскопии. Видно, что уменьшение времени осаждения до величины порядка 30 с позволяет получить пленку меди толщиной около 1 нм. В сочетании с уменьшением времени очистки стеклянной подложки до оптимального значения это обеспечивает повышение коэффициента пропускания в заданном диапазоне длин волн до приемлемого значения.

Были исследованы оптические характеристики сверхтонких слоев меди. В качестве подложек использовались покровные стекла толщиной 0,17 мм. Материал этих стекол обладает приемлемым пропусканием, только начиная с длины волны 350 нм. Поэтому исследования проводились в диапазоне длин волн 350–1100 нм. Результаты всех измерений нормировались на спектральный коэффициент пропускания чистой подложки. Это позволило определить эффект, вносимый обработкой. Нормированные таким способом спектральные зависимости будем далее называть относительным коэффициентом пропускания  $T(\lambda)$ .

Предлагаемая в настоящей работе технология получения сверхтонких пленок меди на  $SiO_2$  в качестве основного элемента включает в себя ионно-лучевое ассистирование процесса осаждения. Такое ассистирование позволяет не только улучшить однородность пленки, но и дает возможность дополнительного регулирования скорости роста пленки. Результаты исследования влияния длительности процесса ассистирования (при фиксированном времени осаждения) на величину оптического пропускания показывают, что ионно-лучевое ассистирование позволяет достаточно тонко регулировать толщину пленки меди, варьируя время ассистирования и расход газа в ионном источнике ассистирования.

Исследование влияния времени осаждения (при фиксированных расходах газов в обоих источниках) на оптическое пропускание пленок меди показывает, что при уменьшении времени осаждения спектральная зависимость коэффициента пропускания пленки становится монотонной. При этом исчезает характерный пик в области длин волн 550–600 нм, связанный, возможно, со спектральным минимумом коэффициента поглощения меди, а также минимум в области длин волн 600–700 нм, связанный, как предполагают, с поглощением на плазменных колебаниях в островках

пленки. Полученный монотонный характер спектральной зависимости коэффициента пропускания пленки меди должен, в частности, благоприятно сказаться на эффективности работы фоточувствительных ПЗС.

### **Осаждение сверхтонких слоев металлов и диоксида гафния в едином вакуумном цикле**

Технологический процесс осаждения сверхтонких слоев металлов и защитного слоя диоксида гафния в едином вакуумном цикле включает в себя следующие операции: 1) очистка поверхности мишеней; 2) очистка и активация подложки; 3) осаждение тонкого слоя металла; 4) осаждение слоя диоксида гафния. Очистка поверхностей мишеней из меди, серебра, гафния осуществлялась пучком ионов аргона, сформированным основным источником ионов для распыления мишеней. При этом напряжение разряда составляло 2 кВ, ток разряда – 45 мА, расход газа – 14 ст. см<sup>3</sup>/мин, давление в камере обработки –  $1,5 \times 10^{-4}$  мбар, длительность обработки – 10 мин.

Операция очистки и активации подложек существенно влияет на адгезию осаждаемого слоя к подложке и на формирование на ее поверхности центров зародышеобразования, позволяющих повысить сплошность пленки при сверхмалой ее толщине. Операция выполняется пучком ионов, сформированным в источнике для ассистирования. Были проведены процессы очистки поверхности кремния и диоксида кремния пучками ионов аргона и кислорода. Установлено, что обработка поверхности диоксида кремния пучком ионов аргона приводит как к распылению диоксида, так и к образованию нарушенного слоя на поверхности. При использовании ионов кислорода нарушенный слой не возникает, хотя поверхность незначительно подкисляется.

Осаждение тонких пленок серебра проводилось при различных значениях расхода газа в источнике для ассистирования (4–10 ст. см<sup>3</sup>/мин; напряжение на разряде 1,02 кВ). При этом напряжение на основном источнике составляло 1,6 кВ, ток разряда – 65 мА, расход газа – 14 ст. см<sup>3</sup>/мин, давление в камере обработки –  $2 \times 10^{-4}$  мбар. Скорость осаждения пленки серебра составляла примерно 0,8–1,0 нм/мин. Пленка имела зернистую поверхность, причем увеличение интенсивности ассистирования способствовало образованию протяженных кластеров.

Получение пленки оксида гафния выполнялось в два этапа. Сначала осаждалась пленка металлического гафния (скорость осаждения 0,5 нм/мин) путем распылением мишени гафния

пучком ионов аргона, формируемым источником для распыления мишеней. Затем выполнялось окисление осажденной пленки, причем ассистирование осуществлялось пучком ионов кислорода, формируемым отдельным источником для ассистирования.

РЭМ-фотография структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  (77 нм)/Si представлена на рис. 3. Осаждение слоя кремния проводилось с целью создания условий исследования образца методом РЭМ. Отметим, что все перечисленные процессы проводились в едином вакуумном цикле.

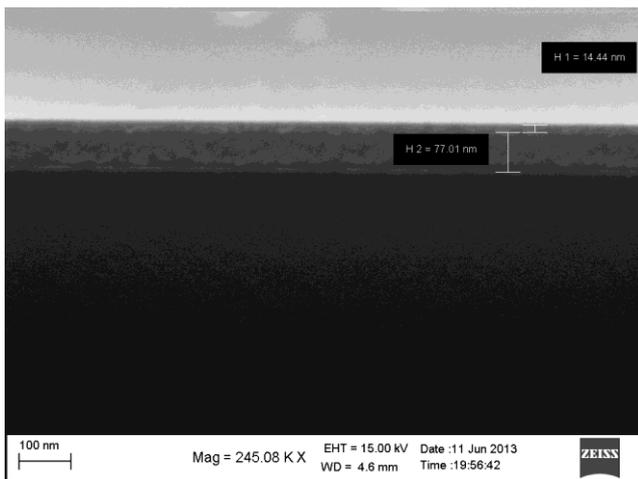


Рис. 3. РЭМ-фотография структуры  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{Si}$ .

### Оптические характеристики структур

Рассмотрим оптические характеристики полученных тонкопленочных структур. Неравномерность толщины пленки  $\text{HfO}_2$  на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  25 нм диаметром 100 мм была измерена с помощью эллипсометра. В этой методике эллипсометрические углы, полученные при сканировании луча (632,8 нм) по пластине, используются для вычисления (путем подгонки) толщины пленки и показателя преломления материала пленки в каждой точке. Для исследованного образца тонкопленочной структуры отклонение толщины пленки от среднего значения по исследованной области не превышает  $\pm 3,1\%$ .

Оптические свойства пленки  $\text{HfO}_2$  исследовались при использовании в качестве подложек кварцевого стекла КУ-1 толщиной 2 мм. Сравнение спектральных зависимостей коэффициента пропускания чистой подложки и подложки с нанесенным на нее слоем  $\text{HfO}_2$  толщиной 77 нм, показывает, что коэффициент пропускания пленки  $\text{HfO}_2$  имеет ожидаемый характер, но наблюдается завал в ультрафиолетовой области спектра. Возможно, он связан с возникновением переходного слоя на границе «пленка-подложка». Во всяком

случае, его наличие приводит к сужению полосы оптического пропускания структуры.

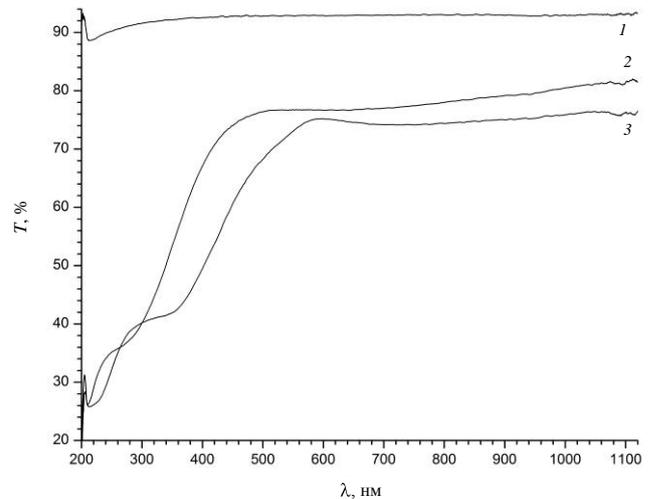


Рис. 4. Спектральные коэффициенты пропускания чистой подложки (кварцевое стекло КУ-1; кривая 1), а также структур КУ-1/Ag/ $\text{HfO}_2$  (кривая 2), КУ-1/Cu/ $\text{HfO}_2$  (кривая 3).

Описанная выше методика использовалась для получения структур  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Cu}/\text{HfO}_2$  и  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ag}/\text{HfO}_2$ . Пленка меди при толщине 4 нм была гладкой и сплошной. Пленка серебра, напротив, состояла из кластеров протяженностью порядка 14 мкм и высотой до 11 нм, то есть не является сплошной. На рис. 4 приведены спектральные коэффициенты пропускания финальных структур КУ-1/Ag/ $\text{HfO}_2$  и КУ-1/Cu/ $\text{HfO}_2$ . Следует отметить, что структура со слоем Ag имеет в данном случае более высокое значение коэффициента пропускания и более широкую полосу пропускания по сравнению со структурой, содержащей слой Cu.

### Заключение

В работе предложен и исследован метод формирования сверхтонких ( $\sim$  нм) пленок металлов и диэлектриков. Суть метода состоит в оптимизации соотношения скоростей нанесения тонких пленок и их одновременного травления пучком ионов, что позволяет управлять структурой пленок и их адгезией к подложке.

Полученные результаты показывают перспективность предложенного метода осаждения сверхтонких пленок меди и серебра на  $\text{SiO}_2$ , сочетающего ионно-лучевую очистку поверхности пучками ионов аргона и кислорода, осаждение путем ионно-лучевого распыления и ионно-лучевое ассистирование процесса осаждения в едином вакуумном цикле. Ионно-лучевое ассистирование позволяет тонко регулировать толщину осаждаемых пленок меди и серебра, варьируя время ассистирования и расход газа в источнике ионов ассистирования.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что очистка поверхности подложки SiO<sub>2</sub> и ассистирование в процессе нанесения пленок меди и серебра позволили:

- а) улучшить адгезию пленок к поверхности SiO<sub>2</sub>;
- б) снизить кластерность структуры пленки меди.

В рамках выполненной работы проведены исследования процессов формирования сверхтонких слоев меди или серебра и слоя диоксида гафния толщиной 80 нм в едином вакуумном цикле. Проведено осаждение структур Si/SiO<sub>2</sub>/Cu/HfO<sub>2</sub> и Si/SiO<sub>2</sub>/Ag/HfO<sub>2</sub>. Скорость осаждения слоев металлов составляет примерно 1 нм/мин, слоя диоксида гафния – 0,65 нм/мин.

*Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории микроструктурирования и субмикронных приборов*

*ФТИАН РАН к.ф.-м.н. А. В. Мяконьких за проведение эллипсометрических измерений и научному сотруднику лаборатории технологии микро- и наносистем ФТИАН РАН к.ф.-м.н. Н. А. Орликовскому за проведение измерений на электронном микроскопе.*

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Janesick J. R., Campbell D., Elliott T., Daud T. // Opt. Eng. 1987. Vol. 26. P. 852.
2. Lesser M. P. // Proc. SPIE. 1993. Vol. 1900. P. 219.
3. Westhoff R. C., Burke B. E., Clark H. R., Loomis A. H., Young D. J., Gregory J. A., Reich R. K. // Proc. SPIE. 2009. Vol. 7249. P. 1.
4. Маишев Ю. П., Терентьев Ю. П., Шевчук С. Л. // Интеграл. 2009. № 5. С. 10.

PACS: 81.15.Jj

## Formation of ultrathin continuous films by ion-beam treatment

*Yu. P. Maishev, S. L. Shevchuk, and V. P. Kudrya*

Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences  
Bld. 1, 36 Nakhimovsky av., Moscow, 117218, Russia  
E-mail: kvp@ftian.ru

*Received April 27, 2018*

***An ultrathin (~ nm) metal films producing method has been proposed and investigated. The method is based on optimization the relation between the film deposition rate and the simultaneous sputtering/etching rate. It provides to control the film structure and film adhesion to the substrate. The ultrathin copper (or silver) and hafnia films formation process during a single vacuum cycle has been studied. The structures Si/SiO<sub>2</sub>/Cu/HfO<sub>2</sub> and Si/SiO<sub>2</sub>/Ag/HfO<sub>2</sub> have been deposited. The metal deposition rate is about 1 nm/min, and the hafnia deposition rate is about 0.65 nm/min.***

**Keywords:** ultrathin film deposition, ion beam treatment, single vacuum cycle

#### REFERENCES

1. J. R. Janesick, D. Campbell, T. Elliott, and T. Daud, Opt. Eng. **26**, 852 (1987).
2. M. P. Lesser, Proc. SPIE **1900**, 219 (1993).
3. R. C. Westhoff, B. E. Burke, H. R. Clark, A. H. Loomis, D. J. Young, J. A. Gregory, and R. K. Reich, Proc. SPIE **7249**, 1 (2009).
4. Yu. P. Maishev, Yu. P. Terent'ev, S. L. Shevchuk, Integral, No. 5, 10 (2009).