

МАТЕРИАЛЫ

УДК 54.063

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБИЯ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТОЛБИКОВЫХ СТРУКТУР**Н.Г. ЦИРКУНОВА¹, С.К. ЛАЗАРУК¹, В.А. УХОВ², В.Е. БОРИСЕНКО¹¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь*²*НТЦ "Белмикросистемы" УП "Завод Полупроводниковых приборов"
Корженевского, 12, 220108, Минск, Беларусь**Поступила в редакцию 30 декабря 2009*

Показана возможность формирования наноразмерных столбиковых структур кремния высотой до 1 мкм с использованием в качестве маски при травлении наноструктурированных пленок ниобия толщиной 15–200 нм, а также влияние исходной толщины ниобиевой пленки, наносимой магнетронным распылением, на размер зерна и геометрические размеры островков масочного слоя.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, модификация поверхности, параметры поверхности.

Введение

Современный уровень развития электроники ориентирован на создание наноразмерных приборов. Интерес привлекают технологии, позволяющие проводить массовое формирование наноструктур с минимальными затратами. Перспективные методы создания ЖКИ матриц, полевых эмиттеров, зондовых устройств сегодня опираются на формирование столбиковых структур [1–5]. Первые работы в этом направлении появились уже в семидесятые годы. Они основывались на ионно-лучевой литографии и последующем ионном [6, 7] или реактивном травлении [8–10] через полученную маску. Однако этот подход имеет ряд ограничений, в том числе и низкую производительность ионно-лучевой литографии. Практический интерес представляют подходы, которые позволяют формировать наноструктуры на подложках большого размера без использования литографических процессов. Такие разработки появились в 1990-х годах и основывались на электрохимическом осаждении материала [11], на воздействии лазерным излучением [12–15], на селективном эпитаксиальном осаждении материала из газовой фазы [16] с использованием катализатора [17, 18]. Последний метод получил наибольшее распространение, так как позволяет формировать кремниевые столбиковые структуры и хорошо совмещается с имеющимися технологическими процессами. Однако необходимость формирования слоя катализатора с нанометровыми размерами элементов по-прежнему остается сдерживающим фактором.

Одновременное формирование наноразмерных структур на большой площади использует закономерности зародышеобразования и роста монокристаллических зерен [19–22, 23] в процессе нанесения пленок, которые затем используются в качестве масок при травлении нижежащего материала. Существующие ограничения в размере зерна, связанные с природой самого материала [24], а также метода формирования пленки [25] сужают спектр материалов, пригодных для этих целей. Исследования ряда авторов показали, что использование магнетронного распыления по сравнению с другими методами является более контролируемым про-

цессом и позволяет формировать мелкозернистые структуры [26–31, 32]. Известно также, что при малых толщинах осаждаемой пленки она приобретает специфическую поверхностную и объемную структуру [33–39].

Нами предложен метод формирования столбиковых наноструктур из кремния с использованием в качестве маски наноструктурированного ниобия, выбор которого продиктован его свойством формировать мелкозернистые структуры, и склонностью к самоорганизации его атомов при невысоких температурах. С другой стороны, наноструктуры из этого материала перспективны для магнитных носителей информации [40] и приборов, основанных на сверхпроводимости [41–43]. Суть метода и результаты его экспериментальной проверки представлены в данной статье.

Методика эксперимента

Для формирования столбиковых структур кремния, предложено использовать его ионное распыление или плазмохимическое травление (ПХТ) через масочный слой наноструктурированного ниобия. Подбирая режимы проведения этих процессов, можно добиться значительных отличий в скоростях травления ниобия и кремния и сформировать кремниевые столбики высотой более 1 мкм.

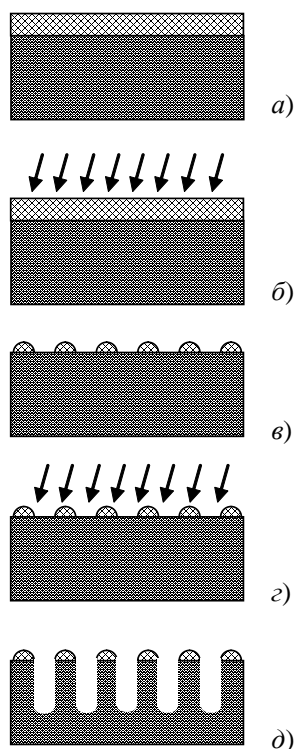


Рис. 1. Этапы формирования столбиковых структур

Пленки ниобия с 10%-ным содержанием железа наносили на кремниевую подложку (рис. 1,а) на установке ионно-лучевого и магнетронного распыления (Aspiga, ООО "Изовак", РБ). Режим работы магнетрона — рабочее напряжение 3,8 кВ, ток разряда 200 мА. Держатель подложек специально не подогревался. Толщину осаждаемых пленок — 15, 30, 100, 200 нм, регулировали соответствующим выбором времени осаждения.

Полученные пленки исследовали неразрушающими методами — растровой электронной микроскопией (РЭМ) и атомно-силовой микроскопией (АСМ), используя микроскоп Hitachi S-806 и зондовую лабораторию NTEGRA Prima (Россия, Зеленоград, NT-MDT) соответственно. В качестве датчиков АСМ использовали кремниевые зонды с радиусом закругления ~10 нм. Сканирование проводили в динамическом режиме на воздухе. Для более точной характеристики поверхности исследование образцов проводили на различных областях сканирования (5×5 мкм, 2,5×2,5 мкм и 1,2×1,2 мкм). Для каждого полученного изображения анализировали профили поверхности в нескольких сечениях, оценивали шероховатость, определяли параметры зерна.

После неразрушающего контроля проводили определение состава и толщины пленок послойным распылением со скоростью 10 нм/мин (рис. 1,б) с помощью оже-анализа (оже-спектрометр РН-660 ф. Perkin Elmer, США). Распыление проводили до появления кремниевой составляющей в спектре распыляемого образца. Далее полученную структуру (рис. 1,в) повторно исследовали при помощи РЭМ и АСМ. В процессе последующего ионного распыления (рис. 1,з) формировали столбиковые структуры (рис. 1,д).

Результаты и обсуждение

Формирование тонких пленок ниобия с наличием 10% железа различной толщины позволило получить поверхность с различными исходными параметрами [44]. Изображения, полученные с помощью АСМ (рис. 2), наглядно демонстрируют разницу в поверхностной структуре для каждого из четырех образцов. Значения параметров поверхности для образцов приведены в табл. 1. Отметим также, что исследования, проведенные при помощи РЭМ, не позволили различить структуру имеющихся образцов, так как шероховатость поверхности образцов составляет доли нанометра и неразличима для данного метода контроля.

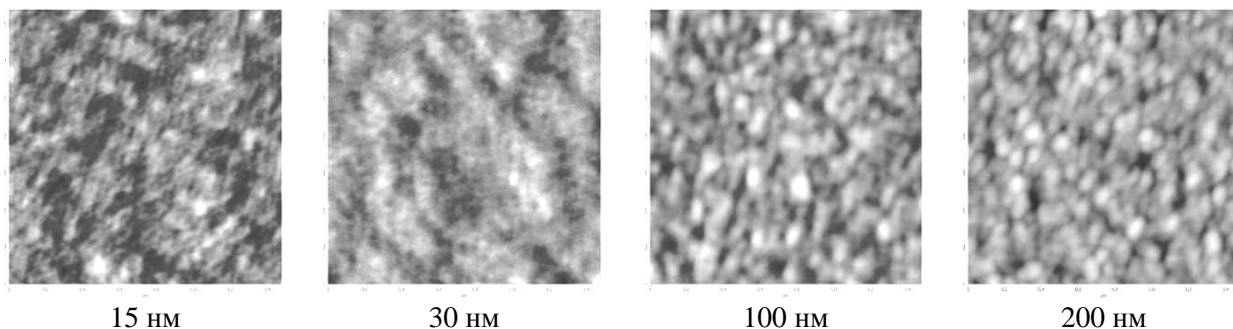


Рис. 2 Изображение поверхности тонких пленок ниобия полученные с помощью АСМ (размер области сканирования 1,2×1,2 мкм)

Таблица 1. Параметры пленок ниобия различной толщины с добавлением 10% железа

№ пластины	1	2	3	4
Толщина пленки Nb, нм	15	30	100	200
Среднее значение, нм	1,32396	0,49794	1,09466	2,71129
Шероховатость, нм	0,11962	0,09492	0,20890	0,55351
Ср. кв. значение, нм	0,16767	0,11925	0,26299	0,69244
Размер зерна, нм	60-80	40-70	40-80	60-100

Согласно полученным данным, увеличение толщины пленки приводит к увеличению шероховатости и размера зерна. Аналогичные результаты приведены в работе [36]. Исключением является образец с толщиной пленки ниобия 15 нм, что, по-видимому, связано с ощутимой диффузией ниобия в кремниевую подложку в процессе магнетронного напыления [45]. Наличие структурных различий позволило предположить, что и после ионного распыления пленок мы получим на базовой кремниевой поверхности островки металла различного диаметра. Таким образом, контролируя толщину начальной пленки, мы сможем создавать маскирующий слой с элементами необходимого размера и соответственно сможем контролировать диаметр, формируемых в дальнейшем столбиков.

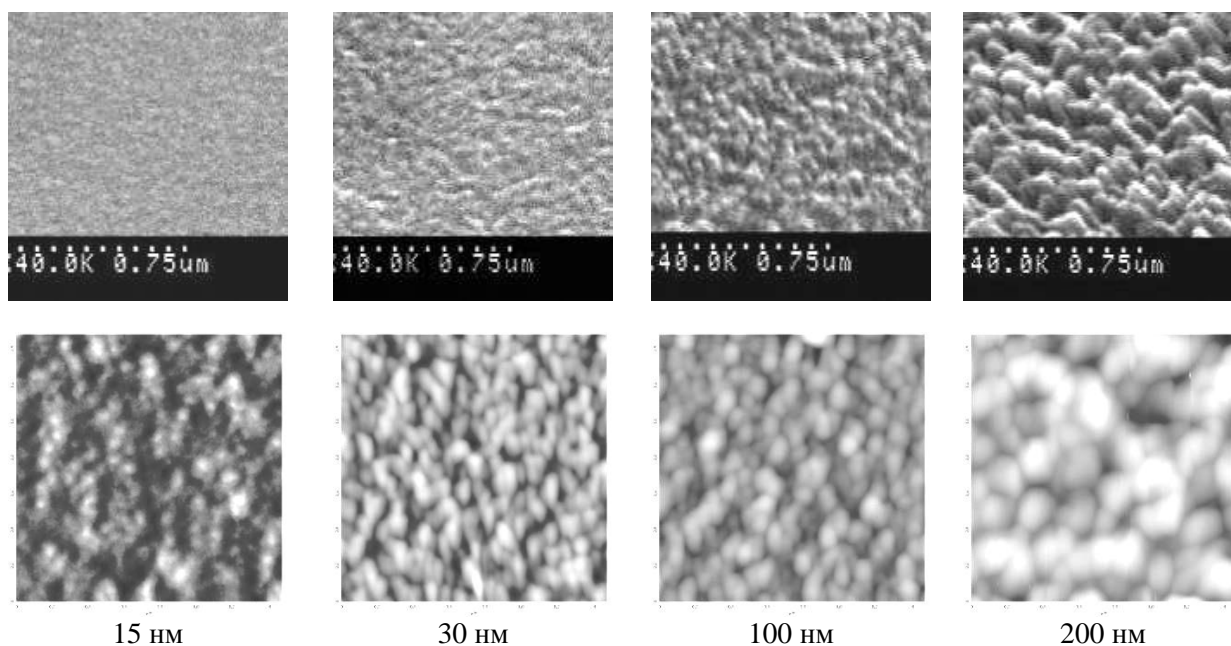


Рис. 3. Изображения поверхности тонких пленок ниобия после ионного распыления: *а* — изображения, полученные с помощью РЭМ; *б* — изображения, полученные с помощью АСМ (размер области 1,2×1,2 мкм)

Исследования полученных пленок, проводимые при помощи оже-анализа, подтвердили значения толщин сформированных пленок, а так же подтвердили предположения относительно остаточной структуры металлических пленок (рис. 3), кроме того, обнаружено наличие окисленного приповерхностного слоя толщиной порядка 15 нм [44]. Ниобий не является инертным материалом, и после извлечения из камеры напыления образует окисел на поверхности.

После ионного распыления мы получили достаточно развитую структуру. Так как рельеф поверхности имел перепады в десятки нанометров, отличия в структуре образцов наблюдались и при помощи РЭМ (рис. 3,*а*) и АСМ (рис. 3,*б*). Значения параметров поверхности для образцов после ионного распыления приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры пленок ниобия различной толщины с добавлением 10% железа после распыления

№ пластины	1	2	3	4
Толщина пленки Nb, нм	15	30	100	200
Максимальное значение, нм	4,17804	14,7925	20,6644	72,043
Среднее значение, нм	1,581	7,67874	10,1622	44,8295
Шероховатость, нм	0,482679	1,74023	1,68195	7,9347
Ср. кв. значение, нм	0,61	2,135	2,07948	9,80758
Размер зерна, нм	20	30	40	60

Таблица 3. Параметры пленок ниобия с исходной толщиной 100 нм после ионного распыления

	Распыление 12 мин	Распыление 14 мин
Максимальное значение, нм	20,6644	70,575
Среднее значение, нм	10,1622	41,2157
Шероховатость, нм	1,68195	8,34887
Ср. кв. значение, нм	2,07948	10,5293
Размер зерна, нм	40	40

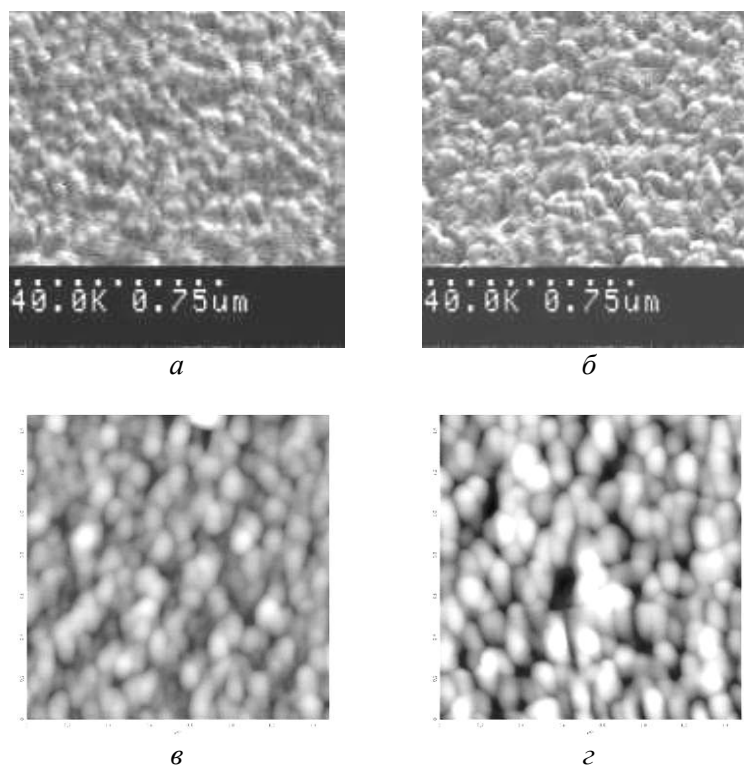


Рис. 4 Изображение поверхности тонких пленок ниобия (100 нм) после ионного распыления: *а* — время распыления 12 мин; *б* — время распыления 14 мин; *в* — время распыления 12 мин; *г* — время распыления 14 мин (*а, б* — получены с помощью РЭМ; *в, г* — получены с помощью АСМ (размер области сканирования 1,2×1,2 мкм))

После ионного распыления отмечено резкое увеличение шероховатости поверхности. Для пленок толщиной 200 нм перепады рельефа достигают до 45 нм. Это достаточная толщина для использования полученной структуры в качестве масочного слоя в дальнейших процессах травления. Также наблюдается однозначное увеличение горизонтального размера островков остаточного металла с увеличением толщины исходной пленки. Резкое уменьшение диаметра остаточного металла для пленки толщиной 15 нм пленок может быть объяснено тем, что для очень тонких пленок окисление происходит практически на всю глубину, тем самым создавая дополнительные напряжения и дефекты в межзеренном пространстве [33]. В процессе ионного распыления первоначально удаляется материал с нарушенной структурой, т.е. на границах зерен. Так как для тонких пленок область границ зерен расширена за счет внедрения атомов кислорода, то остается лишь небольшая центральная часть. В более толстых пленках этот эффект присутствует только на поверхности и после распыления деформированного слоя влияние оказывает сформированная зернистая структура с увеличением толщины исходной пленки остаточные островки металла имеют больший диаметр. Соответственно, основываясь на имеющихся данных, можно варьировать диаметр формируемой столбиковой структуры.

Для определения функциональных свойств формируемой металлической маски было предложено увеличить время распыления. В наших экспериментах распыление проводили до появления более 50% кремниевой составляющей в сигнале, регистрируемом при помощи оже-спектрометра. Параметры полученной структуры представлены в табл. 3.

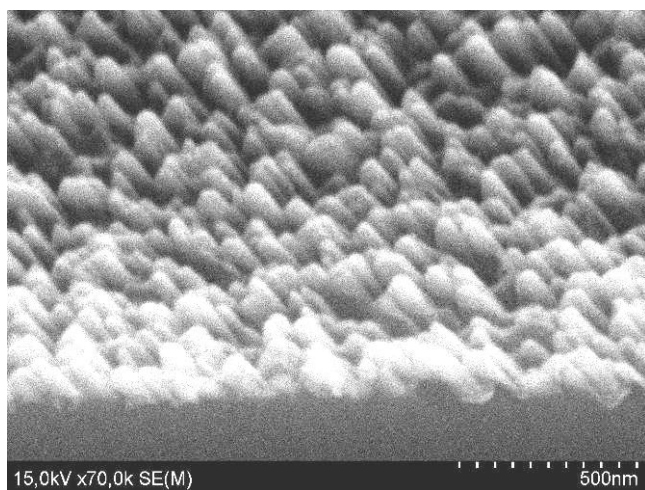


Рис. 5 РЭМ изображение столбиковой структуры, формируемой при распылении 200 нм пленки ниобия на кремнии

Увеличение времени ионного распыления привело к резкому увеличению рельефа структуры и совершенно не изменило размера зерен маски металла (рис. 4). Это объясняется тем, что кремний распыляется быстрее ниобия. Таким образом, уже на этом этапе возможно создавать столбиковые структуры, высота которых будет зависеть от толщины исходной маски и разницы в скоростях распыления материала маски и модифицируемого материала, в данном случае кремния (рис. 5). Имеющийся на изображении наклон столбиков зависит от угла распыления. Плазмохимическое травление материала в местах, не защищенных сформированной наноструктурированной маской из ниобия, также может быть использовано для создания столбиковых структур. Варьированием параметров и среды плазмохимического травления можно получать периодически расположенные столбики с нанометровым сечением и высотой 1 мкм и более.

Заключение

Проведенные исследования подтвердили, что с увеличением толщины пленки ниобия от 15 нм до 200 нм, наносимой магнетронным распылением, увеличивается размер зерна в ней. Последующее ионное распыление таких пленок обеспечивает формирование наноструктурированной маски, которая пригодна для формирования столбиковых структур из нижележащего материала путем ионного распыления или плазмохимического травления. Варьирование толщины начальной пленки ниобия позволяет задавать диаметр формируемых столбиковых структур.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF THIN NIOBIUM FILMS FOR FORMATION OF COLUMN STRUCTURES

N.G. TSIRKUNOVA, S.K. LAZAROUK, V.A. UHOV, V.E. BORISENKO

Abstract

This work is oriented on investigation of possibility of formation nanosize column structures on the basis of thin niobium films. Influence of an initial thickness Nb film received by magnetron sputtering, upon the size of grain and the geometrical sizes of islets of mask layer, formed by dispersion is shown. As methods of surface research we used raster electronic microscope and atomic force microscope.

Литература

1. Пат. США. № 6113451.
2. Пат. США. № 6328620.
3. Пат. США. № 6326221.
4. Пат. США. № 6605535.
5. Пат. США. № 7161148.
6. Goodhue W.D., Pang S.W., Johnson G.D. et al. // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51, P. 1726.
7. Craighead H.G., Howard R.E., Jackel L.D., Mankiewich P.M. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 42, P. 38.
8. Scherer, Craighead H.G. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 49. P. 1284.
9. Stern M.B., Craighead H.G., Liao P.F., Mankiewich P.M. // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 45, P. 410.
10. Jackel L.D., Howard R.E., Hu E.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39, P. 268.
11. Galathara L.M., Kahanda K.S., Xiao-qun Zou et al. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, P. 3741.
12. Pedraza J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 77, P. 3018.
13. Pedraza J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74, P. 2322.
14. Wang N., Tang Y.H., Zhang Y.F. et al. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. R16024–R16026.
15. Sánchez F., Morenza J.L., Trtik V. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75, P. 3303.
16. Wagner R.S., Ellis W.C. // Appl. Phys. Lett. 1964. Vol. 4, P. 89.
17. Bales G.S., Zangwill A. // J. Vac. Sci. Technol. A. Vol. 9, No. 1. P. 145–149.
18. Fathauer R.W., Xiao Q.F., Hashimoto S., Nieh C.W. // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57, P. 686.
19. Thompson C.V. // Rev. Mat. Sci. 1990. Vol. 20. P. 245–268.
20. Fecht H.J. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. P. 610–613.
21. Thompson C.V. // Rev. Mat. Sci. 2000. Vol. 30. 159–190.
22. Karoutsos V., Papisotiriou P., Pouloupoulos P. et al. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102, P. 043525.
23. Tersoff J., Denier van der Gon A.W., Tromp R.M. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72, P. 266–269.
24. Huang Hanchen, Woo C.H., Wei H.L., Zhang X.X. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82, P. 1272.
25. Mahamuni S., Borgohain K., Bendre B.S., et al. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 2861.
26. Rode D.L., Gaddam V.R., Ji H.Y. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 024303.
27. Kolar M., Mach P. // Proc. ISSE. 2001. Vol. 24. P. 42.
28. Lita A.E., Sanchez, Jr. J.E. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61. P. 7692.
29. Elsholz F., Schöll E., Scharfenorth C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 103516.
30. Eisenmenger-Sittner C. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 6085.
31. Ekpe S.D., Dew S.K. // J. Vac. Sci. Technol. A 2002. Vol. 20. P. 1877.
32. Meyer K., Schuller I.K., Falco C.M. // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. P. 5803.
33. Masanori M., Tadashi Y. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 211.d
34. Hong J., Was G.S., Jones J.W. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. P. 6754.d
35. Okolo B., Lamparter P., Welzel U., Mittemeijer E.J. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 466.d
36. Hazra D., Datta S., Mondal M. et al. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 103535.d
37. Müller K.-H. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. P. 1796.
38. Gulians E., Anderson W.A. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 3532.d
39. Lita A.E., Sanchez, Jr. J.E. // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 85. P. 876.d
40. Гусев С.А., Мазо Л.А., Нефедов И.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68, № 6. С. 475-479.
41. Minhaj M.S.M., Meepagala S., Chen J.T., Wenger L.E. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 15235–15240.
42. Воїтович И.Д., Лебедева Т.С., Шпилевой П.Б., Якопов Г.В. // Комп'ютерні засоби, мережі та системи. 2004. Т. 3. С. 35-42.
43. Zdravkov V.I., Morari R.A., Sidorenko A.S. // Smart Materials for Energy, Communications and Security. 2008. Vol. 1. P. 13–20.
44. Циркунова Н.Г., Лазарук С.К., Ухов В.А., Борисенко В.Е. // Докл. БГУИР. 2008. № 4. С. 48–53.
45. Афонин Н.Н., Логачева В.А., Шрамченко Ю.С. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11, № 1. С. 21–30.