

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК
В МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМАХ**

Снитовский Юрий Павлович

кандидат технических наук,

доцент кафедры микро- и нанoeлектроники

Белорусского государственного университета

информатики и радиоэлектроники

Минск, Белоруссия

E-mail: yu.snitovsky@tut.by

Работа посвящена изучению влияния последовательности слоев металла в двухслойных пленках (Al – 0,5 % Ni)/Mo и состава SiO₂/Si (111) на фазовый состав и структурное совершенство Al – 0,5 %. Образцы, использованные в эксперименте, представляли собой двухслойные металлические пленки (Al – 0,5 % Ni)/Mo и Mo/(Al – 0,5 % Ni), которые были нанесены на подложки из монокремния ориентации (111) и состава SiO₂/Si (111). Исследовано влияние расположения металлических слоев на фазовый состав, кристаллографическую ориентацию зерен алюминия и их распределение по толщине пленок Al – 0,5 % Ni. Показано, что отжиг системы Al/Mo/Al в атмосфере кислорода существенно влияет на плотность оксидов на поверхности алюминиевой пленки, чему способствуют высокое сродство алюминия к кислороду и полиморфизм его соединений с кислородом в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: многослойные покрытия, сплавы алюминия, тонкие пленки, поликристаллические структуры, рентгенофазовый анализ, отжиг поверхности.

**STRUCTURAL-PHASE INHOMOGENEITY
OF ALUMINUM FILMS IN MULTILAYER SYSTEMS**

Yuri P. Snitovsky

Candidate of Technical Sciences,

Associate Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics,

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Minsk, Belarus

E-mail: yu.snitovsky@tut.by

The work is devoted to the study of the influence of the sequence of metal layers in two-layer films (Al – 0.5% Ni)/Mo and composition SiO₂/Si (111) on the phase composition and structural perfection of Al – 0.5% Ni films. The samples used in the experiment were two-layer metal films (Al – 0.5% Ni)/Mo and Mo/(Al – 0.5% Ni), which were deposited on monosilicon substrates of orientation (111) and composition SiO₂/Si (111). The influence of the arrangement of metal layers on the phase composition, crystallographic orientation of aluminum grains and their distribution over the thickness of Al – 0.5% Ni films has been studied. It is shown that the annealing of the Al/Mo/Al system in an oxygen atmosphere significantly affects the density of oxides on the surface of the aluminum film, which is facilitated by the high affinity of aluminum for oxygen and the polymorphism of its compounds with oxygen in a wide temperature range.

Keywords: multilayer coatings, aluminum alloys, thin films, polycrystalline structures, X-ray phase analysis, surface annealing.

Введение

Тонкие поликристаллические пленки (ТПП) металлических [1], полупроводниковых [2], диэлектрических материалов и их многослойные [3, 6], в частности эпитаксиальные, композиции (ЭК) широко применяются в самых различных областях [26-28, 30-36]. Без них невозможно, например, электронная техника и особенно микроэлектроника [22, 23]. Одним из основных и трудно выполняемых требований, предъявляемых к ТПП и ЭК, является необходимость стабильного (от партии к партии) воспроизведения их состава, структуры, а применительно к поликристаллам – величины зерна и текстуры и, в конечном итоге, уровня служебных (электрофизических, механических и других) характеристик [24-27].

Эти трудности связаны с резкой зависимостью фазового состава и особенно структуры пленок от небольших колебаний в условиях их получения. ТПП, в частности металлических материалов, характеризуются высокой дисперсностью микроструктуры, высокой концентрацией различного рода структурных несовершенств (дислокаций, двойников, дефектов упаковки, частиц метастабильных фаз, точечных дефектов и их скоплений), различных для разных текстурных компонент, разнородностью, см., например, работы [1, 4, 22, 24].

Цель работы – совершенствование механизма формирования тонких поликристаллических пленок, их структуры и путей управления этим механизмом, а также исследования связи между структурой и свойствами пленок. Вследствие различий состава и коэффициентов термического расширения у различных слоев многослойных композиций в пленках возникают значительные упругие макронапряжения, которые могут приводить к изгибу, отслаиванию пленок, а релаксация этих макронапряжений – к образованию дислокаций и двойников, развитию нежелательных процессов на границах раздела между слоями и в самих пленках [30, 33]. Это ведет к браку или снижению служебных характеристик прибора микроэлектроники или пленочной композиции.

Методика исследования

В первой серии экспериментов использовались образцы для исследований, представляющие собой двухслойные металлические пленки (Al – 0,5 % Ni)/Mo и Mo/(Al – 0,5 % Ni), осажденные на подложки из монокремния ориентации (111) и композиции SiO₂/Si (111). Исследовалось влияние расположения металлических слоев на фазовый состав, кристаллографическую ориентацию зерен алюминия и их распределение по толщине Al – 0,5 % Ni пленок.

В частности, были изготовлены четыре системы: (Al – 0,5 % Ni)/Mo/Si, Mo/(Al – 0,5 % Ni)/Si, (Al – 0,5 % Ni)/Mo/SiO₂/Si, а также и Mo/(Al – 0,5 % Ni)/SiO₂/Si. Системы Mo/(Al – 0,5 % Ni)/Si и Mo/(Al – 0,5 % Ni)/SiO₂/Si были необходимы для корректного описания роли барьерного слоя Mo.

Влияние расположения металлических слоев в двухслойных пленках (Al – 0,5 % Ni)/Mo и SiO₂/Si (111) на фазовый состав и структуру пленок

В качестве подложки использовались пластины монокремния КЭФ 10/0,1 ориентации (111), вырезанные из слитка диаметром 40 мм, которые исходно были легированы фосфором до получения удельного сопротивления 10 Ом·см. При этом поверхность пластин подвергалась химико-механической полировке. А толщина слоя SiO₂, сформированная термическим окислением подложек монокремния, составила ~0,3 мкм.

Для нанесения пленок молибдена на поверхность подложек Si (111), на поверхность композиции SiO₂/Si (111), на слой алюминия с добавками никеля использовали метод магнетронного распыления молибденовой мишени на установке «Магна-2М» в среде аргона. Вакуум в системе был не хуже 0,25-0,65 Па. Ток 2-3 А, напряжение 400-500 В. Время распыления составило 15-19 мин., толщина пленки молибдена ~70 нм, а поверхностное сопротивление ~4 Ом/мкм.

Слой алюминия толщиной ~ 1 мкм с добавками никеля на поверхность подложек, на поверхность композиции SiO_2/Si (111), а также на поверхность пленок молибдена наносили термическим испарением навесок алюминиевой и никелевой проволоки в вакууме ($\sim 1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) на нагретую до 200°C подложку на установке УВП-2М2, что обеспечивало в напыляемой пленке содержание никеля $\sim 0,5\%$ (масс.).

Исследования вышеуказанных тонкопленочных систем проводились методом рентгенофазового анализа в скользящей геометрии, так как запись дифрактограмм при фиксированных углах скольжения рентгеновского пучка в диапазоне от $0,5$ до 25° позволяет получать информацию с различной глубины. Метод является неразрушающим и позволяет исследовать интегральные структурные характеристики многослойных композиций, не требует специальной подготовки пленок или предварительной обработки их поверхности.

Для исследований использовали дифрактометр ДРОН-3 с использованием плоского графитового монохроматора на отраженном пучке, при этом применяли CuK_α -излучение. Для установления распределения кристаллографической ориентации алюминиевых пленок по толщине использовали метод «скользящего пучка», основанный на регистрации отраженного рентгеновского излучения при угловом сканировании детектора при фиксированных значениях угла α [5]. Изменяя угол α , варьировали толщину информативного слоя, то есть слоя, отражающего 90% падающего рентгеновского излучения.

Рассматривалось изменение фазового состава многослойных систем в зависимости от величины угла скольжения α , а также оценивалась структура пленок $\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni}$. Степень кристаллографической ориентации пленок определяли по соотношению интенсивности первых двух линий $\text{Al}(111)$ и $\text{Al}(200)$ в изучаемом слое $(I_{111}/I_{200})_{\text{экс}}$ и табличными данными $(I_{111}/I_{200})_{\text{таб}}$, взятыми из картотеки ASTM:

$$N = (I_{111}/I_{200})_{\text{экс}} / (I_{111}/I_{200})_{\text{таб}}. \quad (1)$$

При отсутствии ориентации в слое $N = 1$. При $N > 1$ в изучаемом слое преобладает ориентация (111), а при $N < 1$ – ориентация (100). Причем чем выше степень ориентации (111), тем больше значение N . Построив зависимость $N = f(\alpha)$, можно проследить характер изменения ориентации в пленках от толщины рассеиваемого слоя, температурного воздействия и т. д., то есть ее зависимость от технологии изготовления.

Экспериментальные штрихдиаграммы, отражающие изменение фазового состава по толщине в двухслойных пленках $(\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni})/\text{Mo}$ и $\text{Mo}/(\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni})$ на подложках из монокремния ориентации (111) представлены на рис. 1, а на композиции $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ – на рис. 2.

Система $(\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni})/\text{Mo}/\text{Si}$ (111). В том случае, когда пленка $\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni}$ расположена сверху (рис. 1а), образования каких-либо соединений между этой пленкой и монокремнием не выявлено, так как пленка молибдена служит барьером и препятствует протеканию диффузионных процессов.

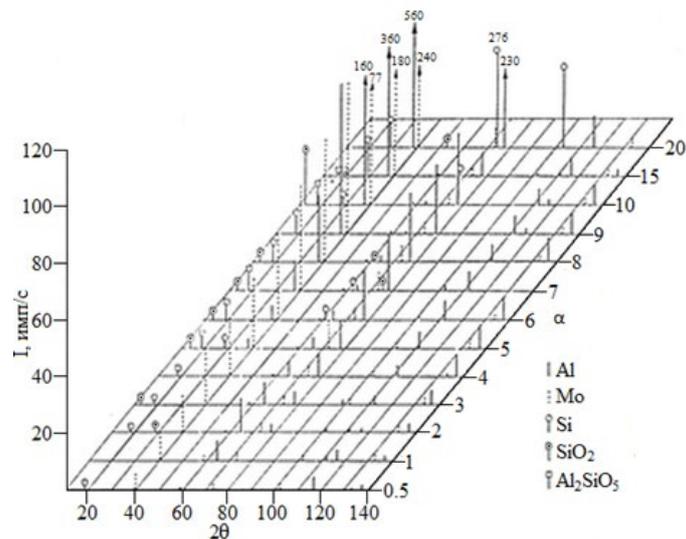
Наиболее существенные изменения, однако, наблюдаются в ориентации зерен пленки $\text{Al} - 0,5\% \text{ Ni}$. На основании отношения интенсивностей линий 111 и 200 можно заключить, что зерна алюминия имеют в основном преимущественную ориентацию в плоскости (111), изменение которой с ростом угла α отражено в табл. 1.

В области углов α от $0,5^\circ$ до $8,0^\circ$ имеется три угла (1° , 4° и 7°), в которых отношения интенсивностей линий 111 и 200 выше, чем для других углов, но особенно выделяется максимум ($\alpha = 15^\circ$), расположенный в области границы раздела двух пленок: алюминия и молибдена. В работе [5] при исследовании однослойных пленок сплавов алюминия было показано, что степень кристаллографической ориентации зерен этих пленок зависит главным образом, от типа, концентрации примеси и температуры отжига. При этом установлено, что при малой концентрации примеси исходное состояние пленки можно было характеризовать как нетекстурированное, так как только в узкой переходной области пленки-подложки наблюдалось

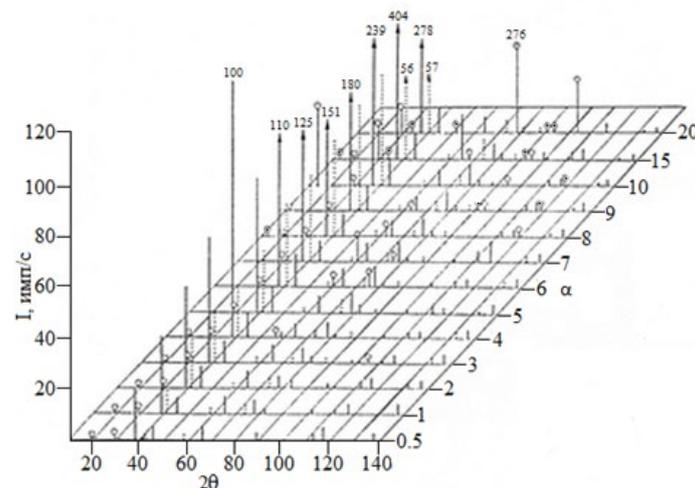
появление ориентации зерен пленки алюминия в плоскости (111), незначительно возрастающей по мере приближения к границе раздела.

Для системы (Al – 0,5 % Ni)/Mo/Si высокий уровень преимущественной ориентации зерен алюминия в плоскости (111), особенно в переходной области алюминий – молибден, обусловлен напряжениями, возникающими в пленках Al и Mo при их наращивании из-за структурного несоответствия и различия коэффициентов теплового расширения пленок и подложки.

Дополнительными источниками напряжений являются: окисные фазы и другие включения, имеющиеся в пленках, наличие растворенных атомов никеля и газов, неоднородно распределенных в алюминиевой пленке, замораживание структурных дефектов в решетке пленки в процессе конденсации, а также поверхностное натяжение на границе «пленка – внешняя среда». Эти напряжения приводят к пластической деформации этой области, по сравнению с остальным объемом пленки, и тем самым сказываются на последующих процессах возврата и рекристаллизации [1].



а)



б)

Рисунок 1. Штрихдиаграммы, отражающие изменение фазового состава по толщине в двухслойных пленках (Al – 0,5 % Ni)/Mo (а) и Mo/(Al – 0,5 % Ni) (б) на подложках Si(111) (цифры около некоторых линий показывают их интенсивность в имп/с)

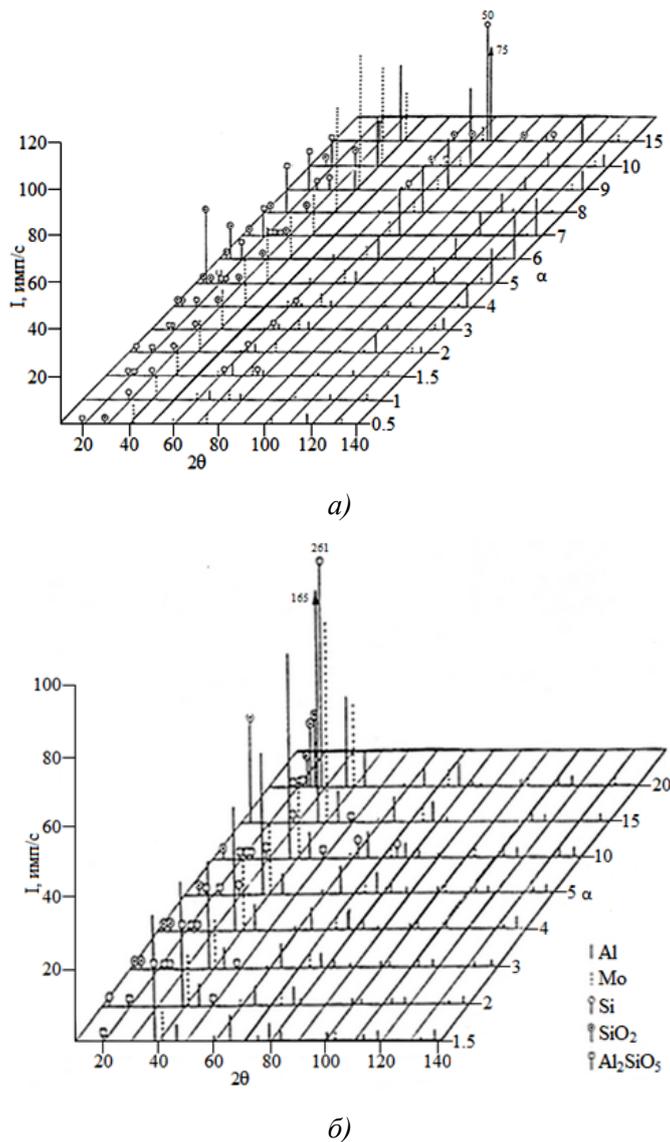


Рисунок 2. Штрихдиаграммы, отражающие изменение фазового состава по толщине в двухслойных пленках Mo/(Al – 0,5 % Ni) (а) и (Al – 0,5 % Ni)/Mo (б) на композиции SiO₂/Si(111) (цифры около некоторых линий показывают их интенсивность в имп/с)

Таблица 1 – Отношение относительной интенсивности рентгеновских линий $(I_{111}/I_{200})_{\text{экс}} / (I_{111}/I_{200})_{\text{таб}}$ пленки Al – 0,5 % Ni в зависимости от ее положения в системах (Al – 0,5 % Ni)/Mo/Si(111), (Al – 0,5 % Ni)/Mo/SiO₂/Si(111), Mo/(Al – 0,5 % Ni)/Si(111) и угла скольжения рентгеновского пучка α

Система	Угол скольжения рентгеновского пучка $\alpha, ^\circ$	$(I_{111}/I_{200})_{\text{экс}} / (I_{111}/I_{200})_{\text{таб}}$
(Al – 0,5 % Ni)/Mo/Si	0,5	1,4
	1,0	1,8
	2,5	1,7
	3,0	2,2
	4,0	4,6
	5,0	3,0
	6,0	3,1

	7,0	4,0
	8,0	3,1
	15,0	11,0
	20,0	8,6
(Al – 0,5 %Ni) /Mo/SiO ₂ /Si	0,4	0,9
	1,0	0,9
	3,0	1,6
	4,0	1,2
	6,0	2,4
	10,0	4,3
	15,0	1,6
	20,0	7,0
Mo/(Al – 0,5 %Ni)/Si	5,0	2,3
	6,0	4,0
	7,0	11,0

Примечание: отношение относительной интенсивности рентгеновских линий $(I_{111}/I_{200})_{\text{экс}} / (I_{111}/I_{200})_{\text{маб}}$ приведено до отжига

Это согласуется с результатами, см., например, [4], где утверждается, что «как правило, тонкие поликристаллические пленки обладают в большей или меньшей степени развитой аксиальной (осесимметричной) однокомпонентной или многокомпонентной текстурой с той или иной степенью рассеяния». При этом текстура в ТПП связана с механизмом и кинетикой их получения, и она формируется под действием температурных либо концентрационных градиентов как непосредственно при наращивании пленок, так и при последующих термообработках.

Следует помнить, что текстурой называется преимущественное кристаллографически ориентированное относительно внешней системы координат расположение кристаллитов в поликристаллических материалах (изделиях). Практический интерес к текстурам, однако, связан с тем, что они вызывают анизотропию свойств.

При этом если практически все кристаллиты поликристаллического материала имеют одну преимущественную ориентировку, то текстуру называют однокомпонентной. Если в поликристалле имеется несколько групп кристаллитов, каждой из которых присуща своя ориентировка, то такую текстуру принято называть многокомпонентной.

Система Mo/(Al – 0,5 % Ni)/Si(111). Картина существенно образом меняется, когда пленка Al – 0,5 % Ni наносится непосредственно на кремниевую подложку ориентации (111), а сверху наносится пленка Mo. Отсутствие барьерного слоя приводит к образованию фазы Al₂SiO₅ (рис. 1б), концентрация которой возрастает с ростом угла скольжения α , то есть по мере приближения к границе раздела «пленка-подложка». При исследовании, однако, однослойных пленок сплавов алюминия были зарегистрированы только следы Al₂SiO₅ [5].

Значительные изменения наблюдаются также и в кристаллографической ориентации зерен пленки Al – 0,5 % Ni. Так, например, поверхностному слою пленки Al – 0,5 % Ni или, точнее, приграничной области раздела молибден – алюминий свойственна ориентация (110), которая затем переходит в ориентацию (311). Появление и усиление дифракционной линии (311) наблюдалось синхронно с появлением и усилением линий фазы Al₂SiO₅. Это может

служить косвенным доказательством того, что в этом случае знак и уровень напряжений в пленках будут другими.

По мере приближения к границе раздела «пленка-подложка» (начиная с $\alpha = 5^\circ$, табл. 1) дополнительно появляется и усиливается ориентация (111). Таким образом, эта область пленки Al – 0,5 % Ni характеризуется двойной кристаллографической ориентацией (111)·(311). Степень ориентации (111) резко возрастает с приближением к границе раздела (табл. 1, система Mo/(Al – 0,5 % Ni)/Si), превышающей уровень ориентации, наблюдаемый в первом случае. Следовательно, наличие пленки молибдена сверху пленки алюминия приводит к образованию сложной ориентации с сильным изменением ее по толщине пленки Al – 0,5 % Ni.

Система (Al – 0,5 % Ni)/Mo/SiO₂/Si(111). Отличие четырехслойных систем от трехслойных систем состоит в наличии слоя SiO₂ толщиной ~0,3 мкм, получаемого термическим окислением подложек монокремния ориентации (111), на которые наносились металлические пленки. Штрихдиаграммы этих пленок приведены на рис. 2.

В системе (Al – 0,5 % Ni)/ Mo/SiO₂/Si, то есть когда пленка Al – 0,5 % Ni расположена сверху, в ней ярко выражена ориентация (111) (табл. 1). Анализ распределения кристаллографической ориентации (111) по толщине пленки Al – 0,5 % Ni в трехслойной и четырехслойных системах показал, что максимальные значения относительной интенсивности рентгеновских линий 111 и 200, расположенные на определенных глубинах пленки Al – 0,5 % Ni в трехслойной системе, заменяются в четырехслойной на минимальные [6]. Особенно это изменение существенно для экстремума, расположенного в области границы раздела (Al – 0,5 % Ni)/Mo (табл. 1). Очевидно, что для системы (Al – 0,5 % Ni)/Mo/SiO₂/Si наличие слоя диоксида кремния благодаря вязкотекучим свойствам последнего снижает воздействие молибдена на кремний и уменьшает величину макронапряжений в системе Mo/Si. Чем меньше макронапряжение, тем меньше пластическая деформация области границы раздела (Al – 0,5 % Ni)/Mo, и, как следствие, значительно меньше степень ориентации зерен пленки Al – 0,5 % Ni в плоскости (111) на этой границе раздела для четырехслойной системы по сравнению с трехслойной [6].

Система Mo/(Al – 0,5 % Ni)/SiO₂/Si(111). Отличительной особенностью системы Mo/(Al – 0,5 % Ni)/SiO₂/Si является более сложный фазовый состав переходной области (Al – 0,5 % Ni)/SiO₂ (рис. 2а). Вблизи границы раздела надежно регистрируется фаза диоксида кремния в виде квазимонокристаллического или сильно текстурированного слоя меланофлогита (диоксид кремния, содержащий органические вещества [7, 8]), имеющего кубическую структуру и соединение Al₂SiO₅. Формула меланофлогита: 46[SiO₂]·6[CO₂, N₂]·2[CH₄, N₂]. Сингония: кубическая.

По мере удаления от границы раздела (Al – 0,5 % Ni)/SiO₂ кубическая структура диоксида кремния заменяется псевдогексагональной структурой тридимита.

Отличие фазового состава системы (Al – 0,5 % Ni)/Mo/SiO₂/Si от Mo/(Al – 0,5 % Ni)/SiO₂/Si состоит в отсутствии соединения Al₂SiO₅ и образовании слоя кубической квазимонокристаллической структуры меланофлогита меньшей толщины [6].

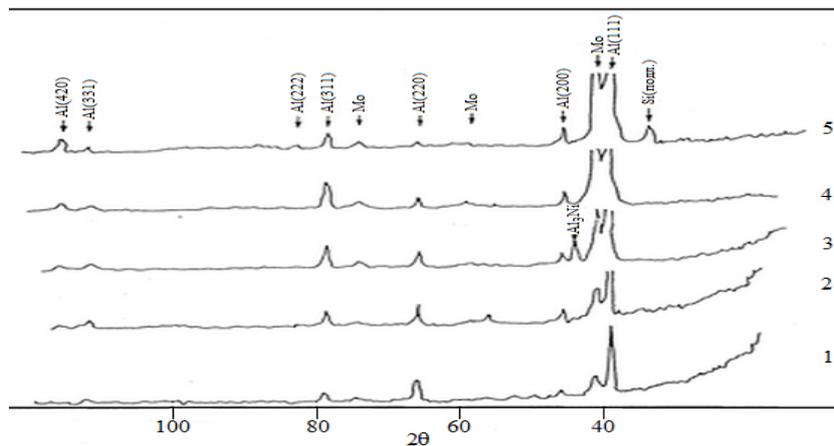
Структурное совершенство Al – 0,5 % Ni пленок в многослойных системах и физико-химические свойства пленок. Высокая степень кристаллографической ориентации определенных слоев пленки Al – 0,5 % Ni приводит к тому, что изотропность свойств, присущая для поликристаллического состояния материала, исчезает. Появление четко выраженной кристаллографической ориентации влияет на такие физико-химические свойства, как поверхностная энергия, модуль упругости и др. [9]. Алюминий, однако, имеет гранецентрированную кубическую решетку, при этом плоскости (111) обладают минимальной поверхностной энергией, а плоскости (110) – большей и поэтому химически более активны. Следовательно, они более активны при контактировании с другими материалами и окружающей средой. Низкое значение поверхностной энергии приводит к тому, что адгезионные свойства этих плоскостей также имеют минимальное значение, а максимальное значение модуля

упругости наблюдается в направлении, перпендикулярном к плоскости (111). Следовательно, при решении проблемы адгезии, например тонких полиамидных пленок к материалам элементов СВЧ-транзисторных структур, в частности к пленкам алюминия, это необходимо учитывать [10-12]. Кроме того, алюминиевые пленки с оптимальной структурой: с незначительным разбросом размеров зерен и с сильной преимущественной ориентацией зерен, в частности в плоскости (111), позволяют увеличить среднее время электромиграционного срока службы (безотказной работы) и энергию активации отказа тонких алюминиевых пленок вследствие электромиграции алюминия [13, 14]. Ориентация поверхности алюминиевой пленки влияет и на кинетику сегрегации примеси. Как правило, на плоскостях плотной упаковки атомов и низкой поверхностной энергии сегрегация примеси выражается менее ярко. Растворенные в объеме примесные атомы скапливаются в первую очередь у плоскостей с низкой атомной плотностью и высокой поверхностной энергией. Образование сильной ориентации поверхностного слоя, переходной области или какой-либо другой зоны пленки может приводить к локализации примеси в определенном месте.

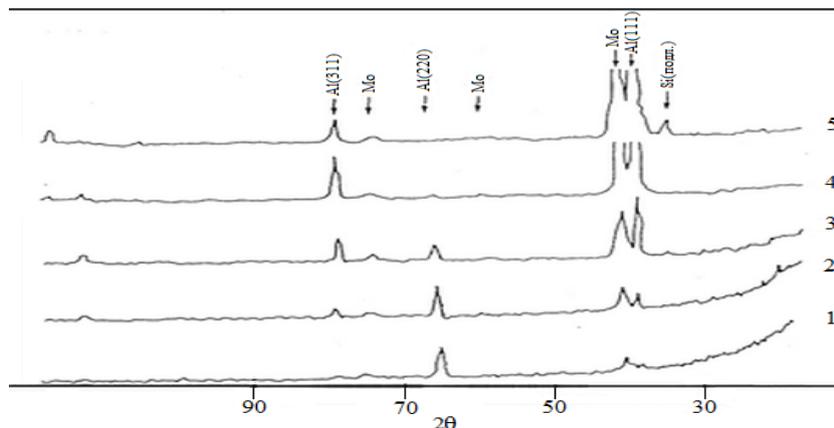
Следовательно, создавая определенную ориентацию и меняя характер ее распределения по толщине пленки, можно управлять физико-химическими свойствами пленок [6].

Влияние отжига двухслойных металлических пленок (Al – 0,5 % Ni)/Mo на подложках кремния ориентации (111) на их фазовый состав и структурное совершенство Al – 0,5 % Ni пленок. Результаты второй серии экспериментов, посвященных изучению влияния отжига двухслойных пленок (Al – 0,5 % Ni)/Mo на подложке кремния ориентации (111) на ее фазовый состав и ориентацию зерен Al – 0,5 % Ni пленок, представлены на рис. 3. Отжиг образцов продолжительностью 1 ч проводили в атмосфере кислорода при температуре 50, 150, 370 и 500 °С. Анализ дифрактограмм образцов при температуре отжига 50 °С выявил сильную ориентацию зерен алюминия в плоскости (111) во всем объеме пленки Al – 0,5 % Ni и наличие локализованной фазы Al₃Ni. Повышение температуры отжига до 150 °С привело к появлению в приповерхностном слое пленки Al – 0,5 % Ni ориентации (110) вместо (111). Кроме того, отжиг при температуре 150 °С приводит к увеличению доли компонент (111) и (311) в пленке и «исчезновению» фазы Al₃Ni. Это связано с тем, что наличие в пленках часто встречающейся четкой текстуры (одно- или многокомпонентной) самая интенсивная линия может отсутствовать, а слабая – стать наиболее сильной, интенсивной, см., например, [4]. Дальнейшее повышение температуры отжига не привело к выявлению каких-либо соединений в системе (Al – 0,5 % Ni)/Mo/Si, наблюдалось только усиление ориентации (111) при сохранении ориентации (110) в поверхностном слое пленки Al – 0,5 % Ni. Отжиг системы при 500 °С привел к существенным изменениям в составе. Образовались соединения типа Al₂SiO₅ и MoAl_{1,3}Si_{0,7}, что связано с интенсивным протеканием диффузионных процессов. При этом поверхностный слой пленки характеризуется ориентацией (100), а переходная область – (111). Исследования фазового состава системы Al/Mo/Si, подвергнутой отжигу в аргоне при температуре 550 °С в течение 15 мин., были также проведены в работе [15]. При этом было показано, что в процессе отжига значительного взаимодействия слоев не происходит, о чем свидетельствуют результаты рентгенодифрактометрических исследований, не выявивших откликов интерметаллидов молибдена с алюминием и с кремнием в пленках.

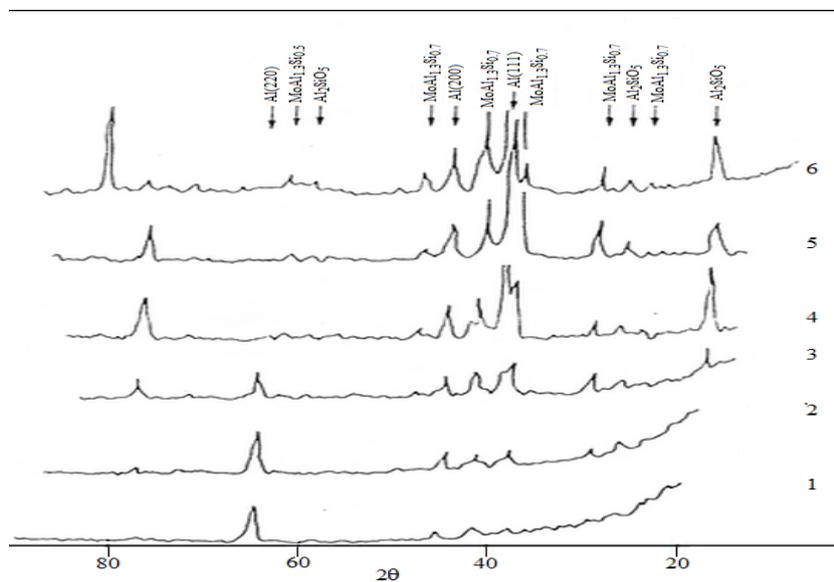
Влияние отжига системы Al/Mo/Al/Si(111) в атмосфере кислорода на плотность поверхностного слоя пленок алюминия. В результате взаимодействия поверхности металла (сплава) с кислородом, водой или другими окислителями на границе между твердой и газобразной фазами возникает слой оксида, разделяющий реагирующие вещества. Механизм образования такого оксида – сложный. Для его выяснения нужно знать структурные характеристики оксида и параметры диффузии атомов, ионов и электронов, вступающих в реакцию продуктов. Тем не менее появление такого оксида может сильно изменить эксплуатационные свойства изделий, сократить или увеличить срок их службы и др.



a)



б)



в)

Рисунок 3. Дифрактограммы двухслойных пленок (Al – 0,5 % Ni)/Mo на подложке Si(111) после отжига: (а) – $T_{отж} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (б) – $T_{отж} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (в) – $T_{отж} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$; значение $\alpha = 1^{\circ}$ (1); 2° (2); 5° (3); 10° (4); 15° (5); 20° (6)

Методом рентгеновской рефлектометрии [16] исследовали плотность поверхностного слоя пленок алюминия с помощью рентгеновского рефлектометра, собранного на базе дифрактометра УРС-50 ИМ. Условия съемки: $I = 5\text{ mA}$, $U = 15\text{ kV}$. Съемку производили в излу-

чении CuK_α . При этом к кремниевой подложке предъявляются специальные требования к кривизне поверхности. Это означает, что плоскостность и шероховатость измеряемой поверхности образца должны быть такими, чтобы вносимые искажения не приводили к увеличению полуширины профиля зеркального отражения более чем в 1,5 раза и уменьшению интенсивности зеркального отражения более чем в 5 раз [17].

Поэтому в качестве подложки использовались пластины кремния марки КЭФ 10/0,1(111), вырезанные из слитка диаметром 40 мм, которые исходно были легированы фосфором до получения удельного сопротивления 10 Ом·см, имеющие толщину 5 мм. При этом поверхность пластин подвергалась оптической полировке, на которую в последующем осаждали многослойную систему Al/Mo/Al. Использование толстых подложек позволяет избежать значительных отклонений от плоскостности за счет напряжений, возникающих после нанесения пленок, и таким образом уменьшить погрешность измерения критического угла полного внешнего отражения рентгеновских лучей, по величине которого определяется плотность поверхностного слоя пленки по следующим формулам [18, 19].

Для одноэлементных веществ плотность материала связана с электронной плотностью по формуле:

$$n_e = f \cdot n_a = f \cdot (N_a/A) \rho,$$

где n_e – электронная плотность; ρ – плотность массивного материала; f – атомный фактор рассеяния; n_a – атомная концентрация; N_a – число Авогадро; A – атомная масса.

Для практических целей при исследовании изменений плотности поверхностного слоя в результате какого-либо воздействия удобно пользоваться следующим соотношением [6]:

$$\rho_x = \rho_m (\theta_{\text{exp}}/\theta_{\text{cr}})^2,$$

где ρ_m – табличное (или исходное) значение плотности материала; θ_{cr} – критический угол, вычисленный (или измеренный) для образца в исходном (монокристаллическом) состоянии; θ_{exp} – критический угол исследуемого образца.

Точность определения критического угла полного внешнего отражения рентгеновских лучей составляла $\pm 5''$, при этом максимальная ошибка при расчете плотности не превышала 1 %. Расчетная глубина проникновения рентгеновского пучка не превышала 30 нм. Образцы для исследований представляли собой нанесенные на кремниевые подложки с ориентацией (111) трехслойные пленки Al/Mo/Al, выполняющие роль невыпрямляющих контактов к активным областям СВЧ-транзисторов. Пленки алюминия, молибдена и снова алюминия многослойной системы Al/Mo/Al получали термическим испарением в вакууме не хуже $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па в одном процессе без разгерметизации вакуумной камеры [20]. При этом нижний слой алюминия создает низкоомный невыпрямляющий контакт к n^+ -кремнию (эмиттер транзистора) и имеет толщину 30-50 нм, второй слой – молибдена – служит барьерным слоем и имеет толщину 70-100 нм, третий – верхний слой из нелегированного алюминия – является токоведущим слоем и имеет толщину 800-900 нм. Нанесение пленок производится в едином вакуумном цикле для снижения переходного сопротивления между слоями металлов. Отжиг образцов Al/Mo/Al/Si продолжительностью 1 ч проводили в атмосфере кислорода при температурах 25, 75, 100, 200, 300, 370, 400 и 450 °С. Толщину оксида алюминия на поверхности алюминиевых пленок измеряли с помощью лазерного эллипсомера ЛЭМ-2 с точностью ± 3 нм.

Исследования поверхностного слоя алюминиевой пленки методом рентгеновской рефлектометрии свидетельствуют о существенных процессах, протекающих в тонком поверхностном слое при отжиге. В табл. 2 представлены значения плотности, из которых видно, что плотность поверхностного слоя меняется уже при незначительных температурах стационарного отжига. Такие изменения плотности могут быть объяснены наличием различных модификаций оксидов алюминия [6]. В пользу этого аргумента говорит и тот факт, что толщина оксида алюминия находится не в линейной зависимости от плотности оксидов алюминия

(табл. 3). Наблюдаемые изменения плотности поверхностного оксидного слоя алюминия в системе Al/Mo/Al/Si хорошо объясняются на основе следующих представлений.

Таблица 2 – Плотность оксидов алюминия и температура отжига системы Al/Mo/Al/Si(111) (время отжига – 1 ч)

Плотность оксидов алюминия, г/см ³	Температура отжига системы Al/Mo/Al/Si, °С	Окислительная среда
2,87	25	кислород
2,72	75	то же
2,81	100	"
2,91	200	"
2,71	300	"
2,66	370	"
2,72	400	"
2,55	450	"

Поверхностный слой металлических поликристаллических пленок представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из адсорбированных молекул окружающей среды, неоднородной пленки естественного оксида и переходного слоя металла с искаженной кристаллической решеткой.

Таблица 3 – Толщина оксидов алюминия и температура отжига системы Al/Mo/Al/Si (время отжига – 1 ч)

Толщина оксидов алюминия, нм	Температура отжига системы Al/Mo/Al/Si, °С
6	25
5	75
4	100
6	200
4	300
7	370
7	400
6	450

При отжиге его свойства изменяются, главным образом, за счет структурно-фазовых превращений в пленке [6], сопровождающихся появлением градиента макронапряжений, процессами интенсивного дефектообразования в структуре переходного слоя и формированием нового типа текстуры металлической пленки. Дополнительными источниками напряжений в алюминиевых пленках служат полиморфные превращения в оксидном слое, протекающие в широком диапазоне температур и приводящие к существенным изменениям плотности.

Исходя из сопоставления данных по плотности оксидов алюминия от температуры отжига (табл. 2) с известными температурными интервалами полиморфных превращений в гидроксиде алюминия Al(OH)₃ и значениями плотности различных кристаллических модификаций Al(OH)₃ [21, 22], полученные экспериментальные данные можно интерпретировать следующим образом.

На поверхности верхнего слоя пленки алюминия непосредственно после осаждения системы Al/Mo/Al на кремний образуется слой сложного состава, состоящий из гидроксидных и оксидных фаз алюминия [2, 22, 23]. Так, например, в работе [2] утверждается, что на поверхности любого оксида, в том числе оксида алюминия, всегда присутствует структурная вода. Эта вода в большинстве случаев имеет поверхностное происхождение и может входить в решетку оксида в виде OH-групп, а также в виде молекул – гидраты и оксигидраты. При этом температурные границы удаления воды достаточно высоки.

Помимо структурной воды, свойственной природе оксида, на поверхности всегда присутствуют разнообразные адсорбционные органические загрязнения (контакт с атмосферой, пары масла и т. д.). Например, по данным [23], оксидные пленки на алюминии состоят из внутреннего, компактного, прилегающего к металлу слоя и внешнего, пористого слоя. При этом толщина внутреннего слоя зависит в основном от температуры, а внешнего – от продолжительности реакции и влажности окружающей среды. Кроме этого, некоторые оксиды, в частности Al_2O_3 , могут образовывать на алюминии тонкую аморфную пленку [22]. В свою очередь авторы работы [3] считают, что хемосорбцию кислорода в разнообразных случаях на поверхности алюминия можно представить как реальную химическую реакцию с образованием реальных оксидных фаз, приводящих к реконструкции поверхности алюминия.

Под влиянием температурных воздействий происходят существенные колебания плотности окисленного поверхностного слоя пленки алюминия. Уменьшение плотности слоя пленки алюминия при увеличении температуры отжига от комнатной до $75\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлено образованием гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Этот вывод подтверждается результатами работы [24], в которой методом масс-спектропии вторичных ионов было показано, что при распылении поверхностного слоя образцов алюминия, предварительно выдержанных в вакууме $6,65 \cdot 10^{-5}$ Па при температуре $25\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, выход ионов гидроксида алюминия значительно превышает выход ионов оксида алюминия. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к росту плотности оксидов на поверхности пленки алюминия с максимумом при температуре отжига $200\text{ }^\circ\text{C}$ ($2,91\text{ г/см}^3$). Это следует связать с образованием фазы бемита $AlO(OH)$. Этот вывод не противоречит данным работы [21], где показано, что гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ при $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в бемит, плотность которого составляет $3,01\text{ г/см}^3$.

Выводы

1. Снижение величины плотности оксидов при температуре отжига $300\text{ }^\circ\text{C}$ и выше может быть обусловлено рядом причин, основными из которых являются: порообразование в пленке, протекающее под влиянием процессов структурно-фазовых превращений и релаксации напряжений; превращение бемита выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ в Al_2O_3 [21], аморфизация структуры Al_2O_3 .

2. Установлена преобладающая роль процесса аморфизации оксидного слоя пленок алюминия в уменьшении плотности по данным измерения толщины этого слоя, показывающим ее увеличение (см. табл. 3), что должно было привести к повышению плотности в случае сохранения кристаллической структуры оксида и не противоречит данным, полученным в работе [25].

3. Появление небольшого максимума плотности поверхностного слоя исследуемых образцов после отжига при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ можно объяснить кристаллизацией аморфной γ - Al_2O_3 . Так, существование именно γ - Al_2O_3 в аморфных оксидных пленках на алюминии подтверждено экспериментально (см., например, [3, 22]).

4. Проведенные исследования позволили обнаружить величину плотности образцов при температуре отжига $450\text{ }^\circ\text{C}$, которая составила $2,55\text{ г/см}^3$, что близко к значению плотности для байерита ($2,53\text{ г/см}^3$).

Таким образом, отжиг системы $Al/Mo/Al$ в среде кислорода существенно влияет на плотность оксидов на поверхности алюминиевой пленки, чему способствует большое сродство алюминия к кислороду и полиморфизм его соединений с кислородом в широком диапазоне температур. Установленный характер изменения плотности оксидов алюминия необходимо учитывать при выборе технологических режимов получения тонкопленочных твердотельных структур и других изделий, содержащих алюминий. Результаты исследований плотности оксидов алюминия на поверхности алюминиевых пленок в результате отжига позво-

лили разработать новый способ создания металлизации СВЧ-транзисторов и новый способ изготовления металлизации интегральных микросхем.

Список литературы

1. Горелик, С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик. – 2-е издание. – Москва : Металлургия, 1978. – 568 с. – Текст : непосредственный.
2. Киселев, В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев. – Москва : Наука, 1970. – 400 с. – Текст : непосредственный.
3. Емельянов, А. В. Реконструкция поверхности кремния и некоторых металлов при адсорбции кислорода / А. В. Емельянов, В. В. Егоркин, Э. П. Бочкарев. – Текст : непосредственный // Доклады АН СССР. – 1985. – Т. 281, № 4. – С. 866–868.
4. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие для вузов по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – Москва : МИСиС, 1994. – 328 с. – Текст : непосредственный.
5. Распределение текстуры по толщине тонких пленок сплавов алюминия / В. М. Колешко, В. Ф. Белицкий, И. В. Кирюшин [и др.]. – Текст : непосредственный // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1987. – № 12. – С. 76–83.
6. Структурно-фазовая неоднородность алюминиевых пленок в многослойных системах / А. Ф. Заико, Ю. П. Снитовский, Т. В. Башун, В. В. Лагун. – Текст : непосредственный // Микроэлектроника. – 1992. – Т. 21, Вып. 2. – С. 78–86.
7. Skinner, B. J. Melanophlogite, a cubic polymorph of silica / B. J. Skinner, D. E. Appleman // American Mineralogist. – 1963. – Vol. 48, № 7-8. – P. 854–867.
8. Zak, L. A contribution to the crystal chemistry of melanophlogite / L. Zak // American Mineralogist. – 1972. – Vol. 57, № 5-6. – P. 779–796.
9. Бакли, Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном воздействии / Д. Бакли. – Москва : Машиностроение, 1986. – 360 с. – Текст : непосредственный.
10. Сенько, С. Ф. Радиационнотойкая система металлизации СБИС / С. Ф. Сенько, Ю. П. Снитовский. – Текст : непосредственный // Радиационная физика твердого тела : труды XI международного совещания, Севастополь, 25-30 июня 2001 г. – Москва, 2001. – С. 310–311.
11. Sen'ko, S. F. New VLSI Multilevel Metallization Technology Using Polyimide Insulation / S. F. Sen'ko, Yu. P. Snitovskii // Russian Microelectronics. – 2002. – Vol. 31, № 3. – P. 170–178.
12. Сенько, С. Ф. Адгезия пленок полиимида к компонентам изделий микроэлектроники / С. Ф. Сенько, Ю. П. Снитовский. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, Вып. 10. – С. 1701–1705.
13. Д'Эрль, Ф. Электромиграция в тонких пленках / Ф. Д'Эрль, Р. Розенберг. – Текст : непосредственный // Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения : пер. с английского ; сборник статей / под редакцией В. В. Сандомирского, А. Г. Ждана. – Москва, 1977. – Т. 7. – С. 284–339.
14. Yoo, S. Effect of the Ti-underlayer microstructure on the texture of Al thin films / S. Yoo, Y.-H. Kim, C. S. Yoon // Journal of Vacuum Science and Technology (B). – 2001. – Vol. 19, № 3. – P. 856–858.
15. Структурно-морфологические и электрофизические свойства контактов к кремнию на основе алюминия с барьерными слоями / Е. Л. Сакович, В. П. Лесникова, Л. Я. Портнов [и др.]. – Текст : непосредственный // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1994. – № 3. – С. 44–53.
16. Синайский, В. М. Рентгеновская рефлектометрия / В. М. Синайский, В. И. Сиденко. – Текст : непосредственный // Приборы и техника эксперимента. – 1974. – № 6. – С. 5–13.
17. Румак, Н. В. Изучение неоднородности строения термических пленок SiO₂ методом полного внешнего отражения рентгеновских лучей / Н. В. Румак, А. Ф. Заико. – Текст : непосредственный // Вестник АН БССР. Серия физико-технических наук. – 1985. – № 1. – С. 28–32.

18. Прецизионное измерение плотности и толщины маскирующих органических пленок / А. Ф. Заико, Ю. И. Гудименко, И. В. Резников, В. Е. Агабеков. – Текст : непосредственный // Микролитография : тезисы докладов II Всесоюзного семинара. – Черноголовка, 1988. – С. 145.
19. Мельник, В. Л. Определение плотности металлов методами полного внешнего отражения рентгеновских лучей и двойного кристалл-спектрометра / В. Л. Мельник. – Текст : непосредственный // Заводская лаборатория. – 1979 – Т. 45, № 5. – С 429–431.
20. Кремниевые транзисторы КТ909А и КТ909Б с выходной мощностью 20-25 и 40-60 Вт на частоте 500 МГц / В. И. Диковский [и др.]. – Текст : непосредственный // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. – 1972. – Вып. 5. – С. 31–41.
21. Химия. Большой энциклопедический словарь / главный редактор И. Л. Кнунянц. – Москва : Большая Российская энциклопедия. – 2000. – 792 с. – Текст : непосредственный.
22. Канье, М. Экспериментальные данные о структуре окисных слоев / М. Канье. – Текст : непосредственный / М. Канье. – Текст : непосредственный // Окисление металлов : перевод с французского : в 2 томах / под редакцией Ж. Бенара. – Москва, 1968. – Т. 1. – С. 366–426.
23. Удар, Ж. Легкие металлы / Ж. Удар, Ж. Пойдасси. – Текст : непосредственный // Окисление металлов перевод с французского : в 2 томах / под редакцией Ж. Бенара. – Москва, 1968. – Т. 2. – С. 311–328.
24. Зависимость состава поверхностных соединений алюминия от его объемных загрязнений и температуры / А. Г. Коваль [и др.]. – Текст : непосредственный // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. – 1977. – Вып. 1. – С. 16–24.
25. Румак, Н. В. Влияние температуры отжига на плотность поверхностного слоя пленок алюминия / Н. В. Румак, А. Ф. Заико. – Текст : непосредственный // Доклады АН БССР. – 1986. – Т. 30, № 10. – С. 913–916.
26. Патент SU 1069571, МПК H01L 21/28 (2006.01). Способ создания металлизации СВЧ-транзисторов : № 343933/25 : заявл. 14.05.1982 : опубл. 10.05.2012 / Гурский Л. И., Заико А. Ф., Румак Н. В. [и др.]. – 1 с. – Текст : непосредственный.
27. Патент SU 1241937, МПК H01L 21/28 (2006.01). Способ изготовления металлизации интегральных микросхем : № 3805834/25 : заявл. 29.10.1984 : опубл. 10.05.2012 / Гурский Л. И., Снитовский Ю. П., Румак Н. В., Заико А. Ф. – 1 с. – Текст : непосредственный.
28. Бороненко, М. П. Телевизионная измерительная система наносекундного разрешения / М. П. Бороненко, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1 (31). – С. 60–64.
29. Измерение скорости и температуры частиц в потоке низкотемпературной плазмы / М. П. Бороненко, И. П. Гуляев, П. Ю. Гуляев, А. Е. Серегин. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 3-2. – С. 70–73.
30. Dolmatov, A. V. Investigation of structure formation in thin films by means of optical pyrometry / A. V. Dolmatov, I. V. Milyukova, P. Y. Gulyaev. – DOI 10.1088/1742-6596/1281/1/012010 // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 14-16.05.2019. – Saint Petersburg : Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012010.
31. Григорьевская, А. А. Компьютерный эксперимент верификации инвариантных свойств Трасе-критерия спиновой неустойчивости / А. А. Григорьевская. – Текст : непосредственный // Математика : материалы LIX Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 12-23.02.2021. – Новосибирск : Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2021. – С. 94–95.
32. Criteria for spin instability based on the node distribution in Trace-transform of the SHS / A. Grigoryevskaya, V. Jordan, I. Shmakov, P. Gulyaev. – DOI 10.1088/1742-6596/1745/1/012065 // Journal of Physics: Conference Series : 6, Samara, 26-29.05.2020. – Samara, 2021. – P. 012065.

33. Цуи, Х. Ж. Сценарии структурообразования в волне горения системы Ni-Al с упрочняющими добавками / Х. Ж. Цуи, А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – DOI 10.17816/byusu20200241-49. – Текст : непосредственный // Вестник Югорского государственного университета. – 2020. – № 2 (57). – С. 41–49.

34. Gulyaev, P. Experimental observation of the instability mode in the combustion wave by the differential chronoscopy method / P. Gulyaev, A. Grigoryevskaya, V. Jordan. – DOI 10.1109/EFRE47760.2020.9241952 // VII International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020), Virtual, Tomsk, Russia, 14-26.09.2020. – Tomsk : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020. – P. 1227–1231.

35. Equipment and technologies of air-plasma spraying of functional coatings / V. Kuzmin, I. Gulyaev, D. Sergachev [et al.]. – DOI 10.1051/mateconf/201712901052 // MATEC Web of Conferences, Sevastopol, 11-15.09.2017. – Sevastopol : EDP Sciences, 2017. – P. 01052.

36. Солоненко, О. П. Плазменная обработка и напыление порошков оксидов металлов, состоящих из полых сфер / О. П. Солоненко, И. П. Гуляев, А. В. Смирнов. – Текст : непосредственный // Письма в Журнал технической физики. – 2008. – Т. 34, № 24. – С. 22–27.