

УДК 537.9 + 539.534.9:535.37

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК Al_2O_3 ,
ПОДВЕРГНУТЫХ ИОННОМУ ОБЛУЧЕНИЮ КРЕМНИЕМ
И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ**

© 2010 г.

**А.И. Белов¹, А.В. Ершов², М.А. Кудряшов², А.Н. Михайлов¹,
И.А. Чугров², А.И. Машин², Д.И. Тетельбаум¹**¹ Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им. Н.И. Лобачевского² Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ershov@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 08.04.2010

Приведены результаты атомно-силовой микроскопии поверхности тонких плёнок Al_2O_3 , имплантированных ионами Si^+ , в зависимости от дозы облучения ($5 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{17}$ см⁻²) и температуры последующего высокотемпературного отжига. Обнаружено формирование холмиков (хиллоков) и кратеров, размеры и поверхностная плотность которых зависят от дозы ионов и температуры отжига (700–1100°C). Происхождение холмиков связано с блистерованием газообразного кислорода, попадающего в плёнку в процессе напыления и/или освобождающегося при диссоциации оксида в процессе ионного облучения. Обсуждается связь результатов с люминесцентными свойствами имплантированных плёнок.

Ключевые слова: плёнка оксида алюминия, кремний, ионная имплантация, атомно-силовая микроскопия, хиллок, кратер.

Введение

Обнаружение интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) в видимом и ближнем ИК-диапазоне системы нанокристаллов кремния (НК Si) в матрице диоксида кремния (или $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$), сформированной имплантацией ионов Si^+ в SiO_2 , а также методами осаждения с последующим высокотемпературным отжигом (ВТО) (см., например, [1, 2]), стимулировало исследования системы НК Si в матрицах других диэлектрических материалов. Среди последних актуален оксид алюминия (Al_2O_3), имеющий на частотах 10 МГц – 10 ГГц (в рабочем диапазоне современных КМОП-интегральных схем) относительно высокую диэлектрическую проницаемость ($k \approx 9$) [3]. Будучи аморфным в тонкоплёночном исполнении и термически стабильным при воздействии большинства типовых процессов стандартной КМОП-технологии, оксид алюминия даёт резкую границу с кремнием с разрывами энергетических зон, близкими к таковым для системы Si/ SiO_2 [3, 4]. Плёночная система Al_2O_3 с НК Si (или $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nc-Si}$) обладает люминесцентными свойствами в красном / ближнем ИК-диапазоне [5]. Кроме того, система $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nc-Si}$ привлекательна в качестве недорогого подзатворного диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью для элементов флэш-памяти на основе МОП-структур с «плавающим» затвором [6, 7].

Наряду с изучением люминесцентных, структурных свойств и электропереноса в отожжённых ионно-синтезированных системах НК Si в Al_2O_3 [8–10] определённый интерес представляет также изучение влияния облучения и отжига на морфологию поверхности наноструктур. Так, с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что формирование и рост НК Si в матрице SiO_2 проявляется в «выходе» границ НК на поверхность с соответствующей модификацией микрорельефа [11–13]. Установлено также, что имплантация в диэлектрические плёнки и кремний химически активных и неактивных ионов с разными энергиями и дозами $\sim 10^{15}$ – 10^{17} см⁻² [14–17] может приводить к эрозии поверхности вследствие формирования блистеров и их вскрытия (образования кратеров). В данном сообщении представлены полученные методом атомно-силовой микроскопии данные о модификации микрорельефа поверхности плёнок Al_2O_3 при ионно-лучевом синтезе нанокристаллов Si и результаты обсуждаются в связи с люминесцентными свойствами плёнок.

Методика

Аморфные плёнки Al_2O_3 толщиной ~ 150 нм были получены электронно-лучевым испарением в вакууме холоднопрессованных таблеток

Al_2O_3 (ТУ 6-09-426-75) на установке ВУ-1А. Осаждение осуществлялось в атмосфере кислорода (с давлением $2 \cdot 10^{-2}$ Па) при давлении остаточной атмосферы $(6-8) \cdot 10^{-4}$ Па. Ток электронной эмиссии ~ 200 мА, а давление паров $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 8 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве подложек использовались пластины Si (111) марки КДБ-0.005, температура которых в процессе осаждения поддерживалась равной 150°C .

Имплантация ионов кремния с энергией 100 кэВ и дозами в интервале $5 \cdot 10^{16} \div 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока ионов, равной 5 мкА/см^2 , производилась на установке ИЛУ-200. После облучения образцы подвергались высокотемпературному отжигу в атмосфере осушенного азота при температурах 700, 900 и 1100°C в течение двух часов.

Исследование морфологии поверхности осуществлялось на зондовом микроскопе Solver Pro компании НТ-МДТ в неконтактной моде, резонансном режиме при частоте колебаний 260 ± 60 кГц. Для обработки результатов использовался программный пакет SPMLab.

Контрольные измерения ФЛ образцов проводились в диапазоне длин волн 350–900 нм при возбуждении импульсным азотным лазером на длине волны 337 нм при комнатной температуре с использованием монохроматора SP-150 (Staford Research Systems) и ФЭУ Hamamatsu R928. Истинная форма спектров была восстановлена с учетом спектральной чувствительности оптической схемы.

Результаты и их обсуждение

Предваряя проведение исследования морфологии поверхности плёнок Al_2O_3 , облучённых

ионами кремния и подвергнутых ВТО, были выполнены контрольные измерения их спектров ФЛ. Результаты этих измерений приведены на рис. 1. Эти спектры, в целом, согласуются с данными [9, 10] по ФЛ подобным образом сформированных структур $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nc-Si}$ толщиной 300 нм. Полосы ФЛ, наблюдаемые на части спектров при длинах волн менее 700 нм, обусловлены кислородно-дефицитными F - и F_2 -центрами [9, 10, 18]. Длинноволновая полоса в области 700–800 нм соответствует ФЛ от нанокристаллических включений кремния [5]. Эта полоса вызывает наибольший интерес, поскольку ионная имплантация Si^+ в оксид обычно производится с целью её формирования. Как и в [5, 8, 10], интенсивность полосы немонотонно зависит от дозы. Она максимальна при дозах $5 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Рост интенсивности излучения вызван возрастанием числа НК Si без существенного изменения их среднего размера. Спад при увеличении дозы до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наблюдается и в случае системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ [1, 2]. Однако если для системы $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$ спад сопровождается объяснимым с точки зрения теории размерного квантования «красным» сдвигом, связанным с коалесценцией НК Si, в нашем случае такой сдвиг отсутствует. Ниже мы вернемся к обсуждению этих данных.

Рассмотрим результаты изучения микро-рельефа поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии. На рис. 2 приведены «трехмерные» АСМ-топограммы поверхности необлучённой и облучённых Si^+ плёнок Al_2O_3 (не подвергнутых отжигу) в зависимости от дозы облучения, а в табл. указаны средние значения параметров микро-рельефа поверхности облучённых пленок при различных дозах как без

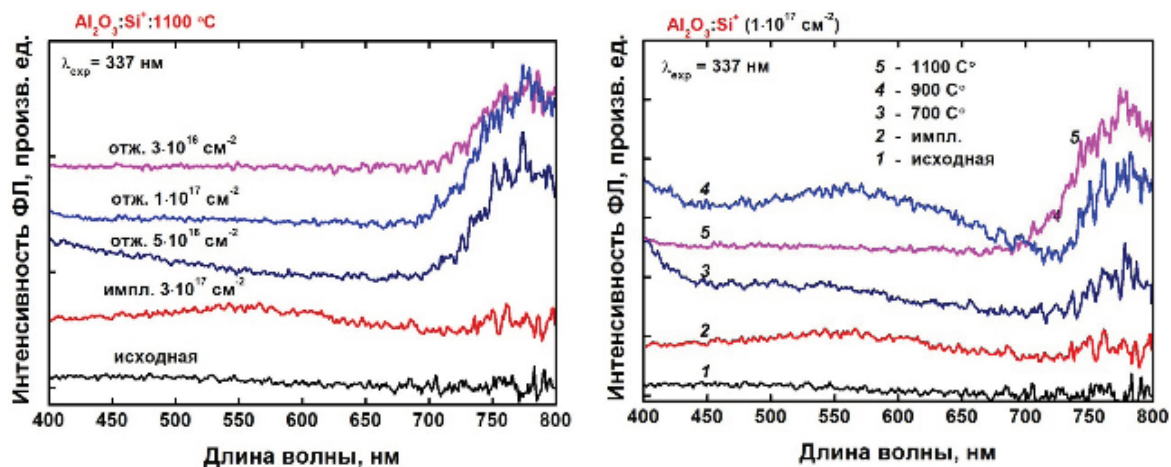


Рис. 1. Спектры ФЛ плёнок Al_2O_3 после напыления (исходная), имплантации ионов кремния до и после отжигов: а – случай разных доз облучения и одной температуры ВТО при 1100°C ; б – случай одной дозы облучения ($1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и разных температур отжига

отжига, так и после ВТО (700–1100°C). Там же приведены соответствующие «двумерные» АСМ-изображения (25×25 мкм).

Из рис. 2а следует, что исходная (необлучённая) плёнка Al_2O_3 характеризуется относительно гладкой поверхностью. Неровности имеют вид дискообразных выступов или холмиков (hillocks) со средней высотой 20 нм, средним латеральным размером 430 нм и средней плотностью $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Согласно нашим предыдущим исследованиям [19, 20], их можно считать типичными для данного вида пленок. Мы объясняем эти особенности рельефа как наследуемые от поверхности подложки кремния, но с учетом увеличения размеров неровностей с ростом толщины плёнки, что прослеживается в работах [12, 19, 20]. Увеличение размеров можно объяснить наличием локальных упругих напряжений в подложке, например в местах выхода дислокаций и микродефектов. Напряжения приводят к стягиванию материала в эти участки за счет восходящей диффузии к ним осаждаемых молекул в соответствии с принципом уменьшения свободной энергии. Таким образом, холмики «декорируют» исходные дефекты. Декорирование дефектов особенно наглядно демонстрируется рис. 2в, где видны прямолинейные «просеки», очевидно, связанные со следами царапин на поверхности под-

ложки (см. также средний скан верхнего ряда в табл.).

Как видно из рис. 2 (б–г) и табл. (верхний ряд), облучение Si^+ уже в отсутствие отжига приводит к образованию на поверхности многочисленных холмиков (hillocks), средняя высота и поверхностная плотность которых существенно больше, чем для необлучённой плёнки. В литературе приводятся многочисленные данные о формировании холмиков при ионном облучении твердых тел (см. [21] и ссылки там). Однако эти холмики, как правило, образуются при наклонном облучении, в определенном интервале углов падения ионного пучка. Образование таких особенностей рельефа объясняют неустойчивостью исходной (квазиплоской) поверхности по отношению к процессам распыления при наличии поверхностной диффузии. Неровности при этом чаще всего имеют вид гряд (ripples), перпендикулярных или параллельных проекции пучка ионов. В нашем случае облучение проводилось перпендикулярно к поверхности, а распределение холмиков в целом хаотично. Картина рельефа более напоминает блистеры, характерные для случаев ионного облучения газовыми ионами [14–16]. Хотя ионы Si^+ не относятся к газовым, роль газа при блистерообразовании может играть кислород. Существуют два источника газообразного кислорода. Во-первых,

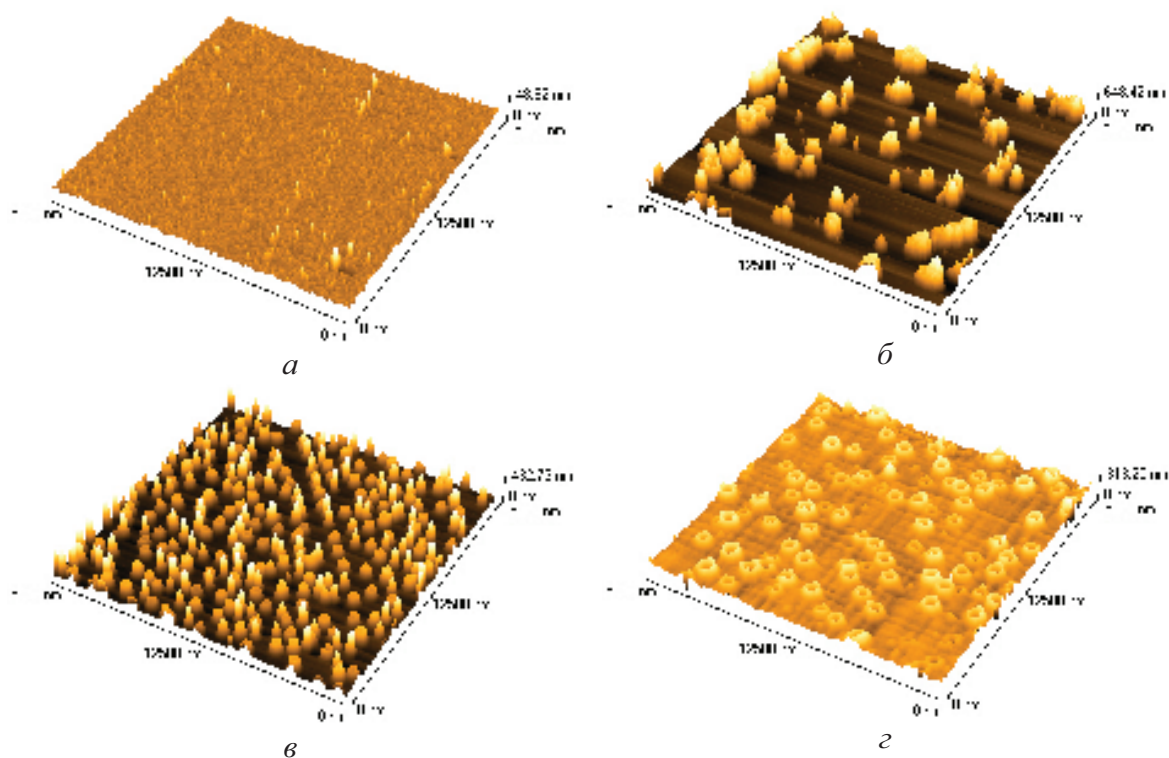
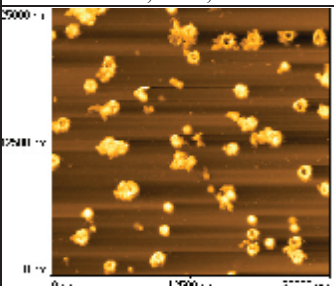
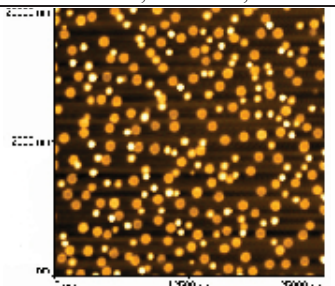
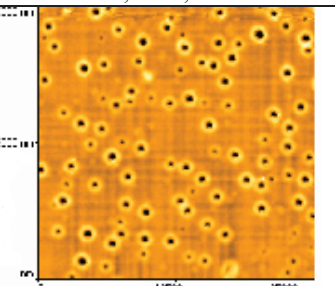
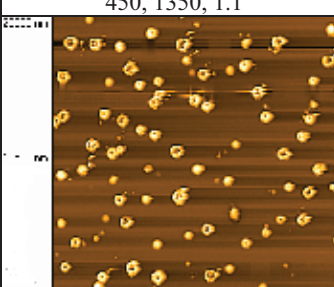
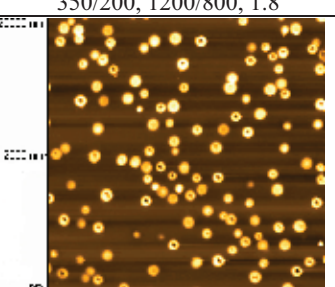
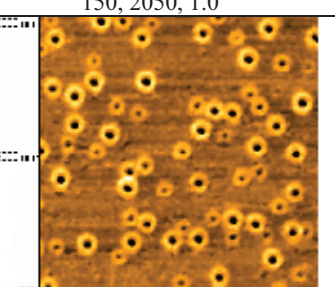
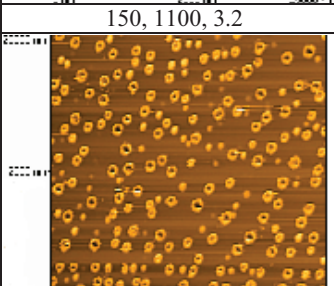
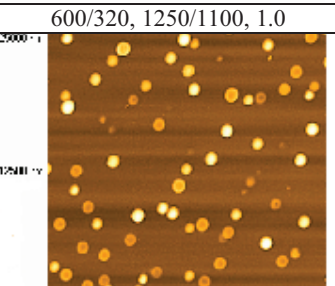
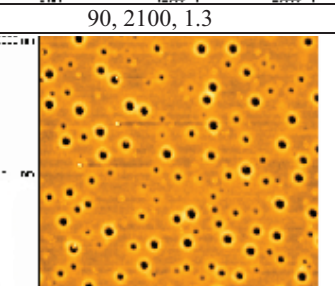
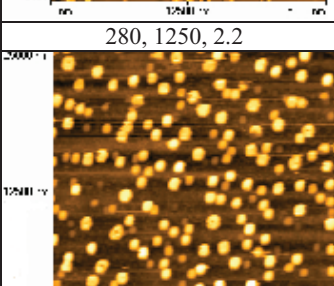
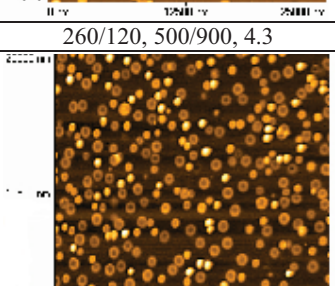
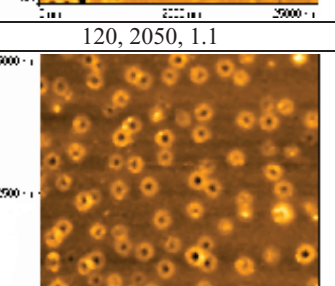


Рис. 2. «Трёхмерные» АСМ-изображения неотожжённых плёнок Al_2O_3 , облучённых ионами Si^+ с дозами, см^{-2} : а – 0; б – $5 \cdot 10^{16}$; в – $1 \cdot 10^{17}$; з – $3 \cdot 10^{17}$

Таблица

Типичные АСМ-сканы поверхности плёнок Al_2O_3 , подвергнутых облучению Si^+ при разных дозах, без отжига и после отжигов при температурах 700, 900 и 1100°C ¹⁾

$T_{отж}, ^\circ C$	Доза, $10^{17} Si^+/cm^2$		
	0.5	1.0	3.0
Без отжига	400, 1700, 0.7	400/180, 600/1000, 4.0	90, 1900, 1.1
			
700	450, 1350, 1.1	350/200, 1200/800, 1.8	150, 2050, 1.0
			
900	150, 1100, 3.2	600/320, 1250/1100, 1.0	90, 2100, 1.3
			
1100	280, 1250, 2.2	260/120, 500/900, 4.3	120, 2050, 1.1
			

¹⁾ Числа, приведенные над сканами, означают соответственно: средние высота и латеральный размер (нм) холмиков, их средняя поверхностная плотность (10^7 см^{-2}). В случае бимодального распределения размеров холмиков приведены средние размеры для каждого типа (разделены косой чертой).

поскольку плёнки наносились в среде кислорода при относительно высоком его давлении, молекулы газа попадали в растущую плёнку и «замуровывались» в ней. Во-вторых, облучение оксидов, в том числе Al_2O_3 , приводит к диссоциации [22]; освободившийся кислород за счет

радиационно-ускоренной диффузии может собираться в пузырьки, а затем, как и при имплантации газовых ионов, формировать блистеры. В пользу блистерообразования свидетельствует то, что при большой дозе ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) внутри холмиков образуются кратеры, характерные для

случая вскрытия блистеров (отрыва их крышек при увеличении давления газа [14–16]).

Из табл. видно, что размеры и поверхностная плотность холмиков в большинстве случаев немонотонно зависят от дозы. Эту зависимость, по-видимому, можно объяснить следующим образом. При малых дозах с ростом дозы увеличивается концентрация мест зарождения блистеров. В качестве таких мест служат скопления радиационных вакансий (нанопор). При больших дозах, когда концентрация кремния возрастает, часть свободного кислорода связывается с его атомами. Кроме того, часть потенциальных мест зарождения блистеров – скоплений вакансий – заполняется кремнием. В результате концентрация блистеров уменьшается, но они разрастаются и затем вскрываются вследствие повышения в них давления кислорода, а также утонения крышек из-за распыления. При этом газ из блистеров выходит и высоты холмиков снижаются, но холмики остаются из-за пластической деформации материала.

Последующие отжиги для максимальной дозы $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ мало изменяют картину, при этой дозе эволюция рельефа в основном завершается уже на стадии облучения. Для двух других доз влияние отжигов выражено сильнее. Так, для дозы $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ отжиги при 700 и 900°C приводят к росту концентрации блистеров и вскрытию части из них. Этот процесс связан с термической диффузией тех молекул кислорода, которые не успели стянуться в блистеры на стадии облучения. В случае отжига при более высокой температуре 1100°C для этой дозы вскрытие блистеров не происходит (кратеры отсутствуют), поскольку часть кислорода из блистеров улетучивается за счет более интенсивной при такой температуре диффузии и давление в блистерах не достигает критического для вскрытия значения. При увеличении дозы, когда количество кислорода, освобожденного за счет диссоциации и затем участвующего в блистерообразовании, выше, диффузия уже не предотвращает вскрытия блистеров и кратеры образуются. Интересно, что для дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ отжиг при 700°C снижает концентрацию блистеров по сравнению с неотожженными образцами, при 900°C происходит дальнейшее понижение их концентрации, но отжиг при 1100°C вновь её увеличивает. Такая немонотонность влияния температуры свидетельствует о протекании двух противоположных процессов при отжиге – «растворения» одних блистеров и возникновения новых. Соотношение между скоростями этих процессов зависит от ряда факторов – концентрации «свободного» кислорода, температуры, поведения точечных дефектов и

атомов кремния, что определяет сложный характер эволюции блистеров.

Таким образом, при ионной имплантации кремния имеет место перераспределение кислорода, внедрённого в плёнки из внешней среды в процессе напыления и/или выделившегося за счёт радиационной диссоциации Al_2O_3 . Имплантированный кремний оказывается тоже вовлечённым в этот процесс, и это влияет на характер ФЛ (см. рис. 1). С одной стороны, наличие свободного кислорода приводит к окислению поверхностных слоёв нанокластеров Si, что способствует проявлению их люминесцентных свойств [10] благодаря «амортизации» упругих напряжений и снижению вклада безызлучательной рекомбинации за счёт пассивации поверхности. С другой стороны, связывание части атомов Si с кислородом при больших дозах снижает долю кремния, участвующего в формировании нанокластеров. Как уже говорилось выше, снижение интенсивности ФЛ при дозе $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ по сравнению с $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1) не сопровождается «красным» сдвигом полосы, в отличие от системы SiO_2 : *nc*-Si [1, 2]. Это указывает на то, что основной причиной снижения интенсивности служит не коалесценция нанокристаллов, а уменьшение доли имплантированного кремния, входящего в их состав. Интенсивность ФЛ может снижаться также вследствие распыления части плёнки (уменьшения её толщины с ростом дозы). Толщина плёнки вне блистеров при дозах $5 \cdot 10^{16}$ и $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ еще не испытывает большого изменения. В пользу этого свидетельствуют данные рис. 3, где приведено, с более высоким разрешением, АСМ-изображение типичного кратера для дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и температуры отжига 700°C. Если считать, что нижний уровень профилограммы соответствует уровню подложки, а уровень вне блистера – поверхности плёнки, то разность этих уровней (150 нм) даёт толщину облучённой плёнки, которая совпадает с исходной толщиной. При дозе $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ аналогичные измерения свидетельствуют о некотором уменьшении толщины плёнки за счёт распыления.

Холмик внутри кратера (рис. 3), по-видимому, является результатом образования вторичного блистера (после вскрытия первичного). Однако объяснить его происхождение не столь просто, как в случае облучения газовыми ионами: если вторичный блистер связан с газообразным кислородом, возникает вопрос – откуда берется последний после вскрытия первого блистера и выхода из него газа? Можно предположить, что, поскольку толщина пленки (150 нм) оксида не слишком велика по

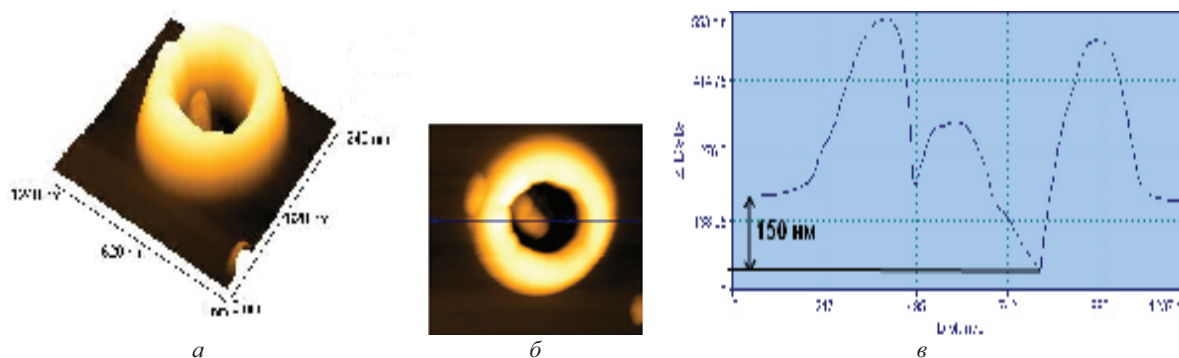


Рис. 3. АСМ-изображение ($1240 \times 1240 \text{ nm}^2$) кратера на поверхности пленки Al_2O_3 , облученной дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ после отжига при температуре 700°C : а – «трехмерное» изображение; б – вид сверху; в – профилограмма по линии, показанной на рис. 3б

сравнению с пробегом ионов Si^+ ($R_p = 90 \text{ nm}$, $\Delta R_p = 30 \text{ nm}$), кислород из Al_2O_3 «вбивается» в подложку до вскрытия первичного блистера. Кислород может вбиваться также со стенок кратера в первичном блистере после вскрытия последнего.

В заключение заметим, что рельеф поверхности пленки Al_2O_3 нарушается при облучении не столь сильно, как это может показаться при рассмотрении сканов: следует учитывать разные масштабы сканов в латеральном и вертикальном направлениях, а также существенно меньший коэффициент заполнения площади поверхности блистерами (например, при дозе $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и температуре 900°C , при которых ФЛ наиболее интенсивна, он равен 0.1).

Выводы

1. При облучении пленок Al_2O_3 ионами Si^+ имеет место формирование блистеров за счет кислорода, «замурованного» в пленки при их напылении и/или освобожденного при разложении оксида ионным пучком.

2. Зависимость характера блистерования от дозы и температуры отжига имеет сложный характер.

3. Наличие свободного кислорода в пленках, проявляющееся в образовании блистеров, объясняет возможность частичного окисления формирующихся нанокластеров Si и образования вокруг них оболочек SiO_2 , что способствует проявлению люминесцентных свойств нанокластеров.

Работа выполнена частично в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП 2.1.1.933), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 1414 и ГК № П2086), гранта РФФИ (09-02-01365-а) и гранта Президента РФ (МК-185.2009.2).

Список литературы

1. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А. и др. // ФТП. 2002. Т. 36, вып. 6. С. 685–689.
2. Garrido Fernandez B., Lopez M., Garcia C., et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91, № 2. P. 798–807.
3. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, № 10. P. 5243–5275.
4. Robertson J. // J. Non-Cryst. Sol. 2002. V. 303. P. 94–100.
5. Tetelbaum D.I., Gorshkov O.N., Ershov A.V., et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 515, № 1–2. P. 333–337.
6. Wan Q., Zhang N.L., Liu W.L., et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83, № 1. P. 138–141.
7. Гриценко В.А., Насыров К.А., Гриценко Д.В. и др. // ФТП. 2005. Т. 39, вып. 6. С. 748–753.
8. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Горшков О.Н. и др. // Нанотехника. 2006. № 3. С. 36–52.
9. Kovalev A., Wainstein D., Tetelbaum D., et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2008. V. 100. P. 072012.
10. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Белов А.И. и др. // ФТП. 2009. Т. 51, вып. 2. С. 385–392.
11. Zhang D., Hu X., Li T. // Proc. of SPIE. 2006. V. 6149. P. 61492(1–7).
12. Nesheva D., Petrova A., Stavrev S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 675–680.
13. Дунаевский М.С., Grob J.J., Забродский А.Г. и др. // ФТП. 2004. Т. 38, вып. 11. С. 1294–1300.
14. Демидов Е.С., Добычин Н.А., Карзанов В.В. и др. // ФТП. 2009. Т. 43, вып. 7. С. 961–965.
15. Ежевский А.А., Лебедев М.Ю., Морозов С.В. // ФТП. 2005. Т. 47, вып. 1. С. 22–25.
16. Лебедев М.Ю., Ежевский А.А., Максимов Г.А. и др. // Вестник ННГУ. ФТП. 2003. № 1. С. 60–65.
17. Скуратов В.А., Ефимов А.Е., Загорский Д.Л. // ФТП. 2002. Т. 44, вып. 1. С. 165–169.
18. Stashnis A., Kotomin E., Calais J.L. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, № 21. P. 14854–14859.
19. Ершов А.В., Чучмай И.А., Хохлов А.Ф. и др. // Труды II раб. совещ. по проекту НАТО SPr-973799 «Полупроводники», апрель 2002 / Ред. А.В. Якимов. Н. Новгород: ТАЛАН, 2002. С. 100–110.

20. Ershov A.V., Malysheva E.I., Nekorkin S.M., et al. // Proc. Int. Workshop «Scanning Probe Microscopy-2003», Nizhni Novgorod, March 2–5, 2003. Nizhni Novgorod: IPM RAS, 2003. P. 143–145.
21. Carter G., Vishnyakov V. // Phys. Rev. 1996. V. 54, № 24. P. 17647.
22. Анисимов С.И., Горшков О.Н., Васильев В.К. // ЖТФ. 1981. Т. 51, вып. 3. С. 628–633.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF Al_2O_3 FILM SURFACE EXPOSED TO SILICON ION IRRADIATION AND HIGH-TEMPERATURE ANNEALING

*A.I. Belov, A.V. Ershov, M.A. Kudryashov, A.N. Mikhailov, I.A. Chugrov,
A.I. Mashin, D.I. Tetelbaum*

The results of atomic force microscopy investigations of Al_2O_3 thin film surface implanted with Si^+ ions have been presented as dependent on irradiation dose ($5 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) and the temperature of the subsequent high-temperature annealing. The formation of hillocks and craters has been found, their sizes and surface density being dependent on the dose and annealing temperature (700–1100°C). The origin of hillocks is connected with the blistering of gaseous oxygen penetrating into the film during the deposition and/or released due to ion-irradiation-induced dissociation of oxide. The relation between the results and the luminescent properties of the implanted films are discussed.

Keywords: alumina film, silicon, ion implantation, atomic force microscopy, hillock, crater.