

聚焦离子束诱发金属有机化学气相淀积碳-铂薄膜

江素华 唐 凌 王家楫

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 通过一系列实验, 对聚焦离子束诱发 MOCVD 的成膜机理进行了研究, 给出了淀积速率同离子束流等参数之间关系的理论模型。发现随着离子束流的增大, 薄膜淀积速率增大, 但并非完全线性增加, 薄膜中的 C/Pt 比例也随之变化, 薄膜电阻率则随之降低, 最后趋向恒定。研究结果对实际工作中的工艺参数选取和薄膜电学性质的改进都有一定价值。

关键词: 聚焦离子束; 金属有机化学气相淀积; 薄膜; 铂; 碳

PACC: 8160C; 6855; 8115

中图分类号: TN 305

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)11-1458-06

1 前言

聚焦离子束(focused ion beam, FIB)集微分析和微细加工于一体, 近年来得到了迅猛发展, 被广泛地应用于半导体集成电路设计、生产和研发工作中。它具有精确定位、定形的离子束刻蚀^[1]、反应离子束刻蚀^[2]和金属介质薄膜淀积^[3]等功能, 配合二次电子或二次离子成像功能可以实现边加工边分析观测, 在微电子、光电子和 MEMS 领域都很有发展前景^[4~7]。

微区定位碳-铂(C-Pt)薄膜 FIB 诱发金属有机化学气相淀积(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)是 FIB 在集成电路产业和研发中最主要的应用之一, 用这种手段进行失效分析后的线路修正, 或者测试结构的制备, 能大大缩短产品的研发和生产周期。但值得注意的是, 在广泛应用的背后, 对这种成膜机理的探讨以及各种不同参数对该种薄膜成分和性质的影响分析相对滞后。这从某种程度限制了 FIB 技术的进一步应用开发。

本文通过一系列实验对 FIB 诱发金属有机化学气相淀积的机理进行了深入研究, 总结出了淀积速率和离子束流、有机气体分子束流、溅射产额、有机气体在基底表面的粘附系数及寿命等参数之间的

关系, 推导出了理论模型, 同时还讨论了不同离子束流下薄膜组分和电阻率的变化情况。这对实际工作中的工艺参数选取和薄膜电学性质的改进都有一定价值。

2 C-Pt 薄膜的 MOCVD 生长

C-Pt 薄膜淀积的基本过程是聚焦离子束、淀积辅助金属有机气体和基底表面的一系列相互作用。如图 1 所示, 淀积辅助气体喷涂在样品表面, 由于离子束的轰击, 高能离子通过一系列的碰撞, 把能量传递给金属有机气体分子。这些动能被转化为分子内的势能, 当此势能远大于有机分子的键能时, 键发

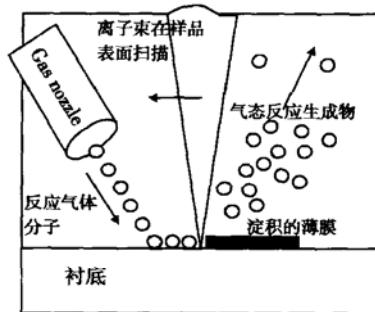


图 1 FIB 诱发 MOCVD 过程示意图

Fig. 1 FIB induced MOCVD

生断裂, 有机基团被分解。气态分解产物被真空系统抽走, 而固态物质(包含 C, Pt 原子)就被沉积在离子轰击的位置。

2.1 系统结构

实验所用 FIB 为 FEI 公司 XP200 型, 采用液态镓离子源, 分辨率最高可达几个纳米^[8], 加速电压为 30kV, 束流可在 1~12nA 间调节^[9]。一种特定的沉积辅助气体通过辅助气体喷嘴喷涂到样品表面, 在离子轰击的位置形成薄膜沉积。离子束产生的二次电子或二次离子被用于成像, 对沉积位置和情况进行实时监控和调整。

2.2 辅助气体

实验使用的金属有机气体分子的分子式为: $(C_5H_4)CH_3Pt(CH_3)_3$, 其分子结构如图 2 所示。一个 Pt 原子(或者离子)分别与三个甲基和一个带甲基的环戊二稀基相连, 其中 $[Pt(CH_3)_3]^{+1}$ 是比较稳定的基团, $Pt-CH_3$ 的平均键能 $D = 165\text{ kJ/mol}$ ^[10]。

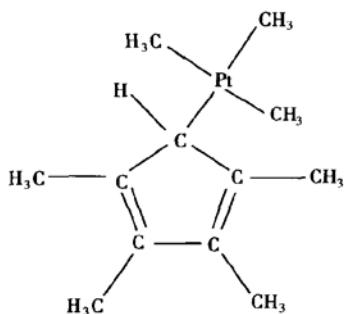


图 2 金属有机沉积气体分子结构

Fig. 2 Molecular structure of metalorganic vapor

2.3 薄膜沉积机理

FIB 诱发 MOCVD 生长的整个过程, 首先是金属有机分子在基底表面的吸附, 其中包括化学吸附和物理吸附两种。 $(C_5H_4)CH_3Pt(CH_3)_3$ 在传输涂敷过程中部分被分解成基团, 在基底表面形成化学吸附, 而同时, 其他未分解的分子则通过范德瓦尔斯力在表面吸附。

在一系列级联碰撞的过程中, 入射离子束把绝大部分动能传递给了吸附在基底表面的分子, 并被转化为分子内的势能, 当这个能量远超过分子内部的键和能时, 分子就发生分解。由于每个入射离子都

带有非常高的能量, 经过一系列的碰撞, 往往可以使多个气体分子发生分解。分解后的非挥发性产物, 如 C, Pt 原子或者一些尚未完全分解的基团就被沉积在基底上, 气体产物则被真空系统抽走。在气体分子得到能量并且分解的整个过程中还伴随着以下效应:(1)相当一部分入射离子受到气体分子的核阻止而背向散射;(2)部分入射离子与基底上的分子经过多次碰撞后, 能量损失殆尽, 停留在沉积薄膜内;(3)薄膜内的粒子受到入射离子的碰撞或级联碰撞, 有的会脱离自己的晶格, 当获得足够的能量后一些已经沉积的 C, Pt 原子从表面脱离飞出, 成为被溅射粒子;(4)一些被包覆在薄膜内部的未分解的有机气体分子经过一系列碰撞获得能量进一步充分分解^[11]。

3 结果和讨论

3.1 沉积速率

从图 3 中可以看出, 沉积速率是离子束流的函数。沉积速率随离子束流的增加而显著增加, 但并非始终呈线性增长。在离子束流增加到 1nA 以上后, 沉积速率增长速度趋缓。这说明离子束流的增长不仅使有机气体分子的分解加速, 加快了薄膜的沉积, 同时也增加了一些抵消因素, 比如溅射效应。

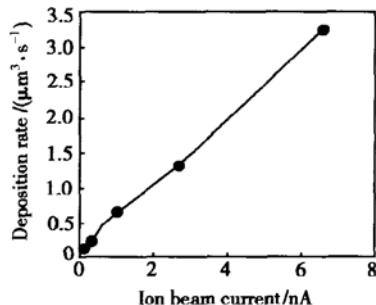


图 3 沉积速率和离子束流的关系

Fig. 3 Relationship between deposition rate and ion beam current

3.2 关于 FIB 诱发 MOCVD 薄膜沉积速率的理论模型

从高能离子和基底表面的有机分子相碰撞到生成连续的 C-Pt 薄膜需要经过以下一系列过程: 首先是形成小的晶核, 按照一定的统计规律分布在基底表面; 接下来, 以晶核为中心扩展成较大的岛状结

构,这些岛通常具有小晶体的形状;然后岛和岛之间聚结并形成含有空沟道的互相连接着的网络、迷津结构;最后沟道不断被填充,形成连续膜.

与此同时,离子束的轰击又使刚刚沉积的薄膜中的原子或原子团逸出表面,产生溅射现象^[12,13].为了能对这个复杂的过程实现数学上的处理和归纳,我们以一个比较简单的模型来描述 FIB 的沉积过程. 我们假定:(1) 溅射现象只发生在膜的最上面一层;(2) 金属有机气体的分解产物全部在基底上沉积,没有任何损失.

在上面假设的基础上,同时考虑沉积和溅射效应,吸附在表面的气体分子数和基底表面的气流 F ,气体的粘滞系数 g 以及基底表面可供气体分子吸附的空位密度有关. 假设 N 是已经吸附在基底表面的气体分子密度, n_0 是在一个吸附层上最大的分子密度,则气体分子的吸附速率 R_a 可表示为

$$R_a = gF(1 - \frac{N}{n_0}) \quad (1)$$

若 τ 是吸附的有机气体分子的寿命,则气体分子的脱附速率为

$$R_b = \frac{N}{\tau} \quad (2)$$

f 是离子束流密度(即束流/束流面积), q 是在离子束作用下使吸附在基片表面的辅助气体分子分解的横截面积,则由离子束引发的气体分子分解速率 R_d 为:

$$R_d = qNf \quad (3)$$

综合以上三项,气体分子在基底表面的净吸附速率为:

$$\frac{dN}{dt} = gF(1 - \frac{N}{n_0}) - \frac{N}{\tau} - qNf \quad (4)$$

在稳态下, $dN/dt = 0$, 平衡时吸附在基片上的分子数 N_E 为:

$$N_E = n_0 \times \frac{gF/n_0}{gF/n_0 + 1/\tau + qf} \quad (5)$$

由上式可见,分母总是大于等于分子,这意味着 $N_E < n_0$, 只有在分子吸附寿命 τ 趋向于无穷大, 离子束流密度 f 为 0 时,两者才会相等. 在给定的条件下, N_E 随着离子束流强度的增加而减小.

对于总的沉积速率 R , 可表示为:

$$R = R_d - R_s \quad (6)$$

R_d 为气体分子分解速率, R_s 原子的溅射速率. 设 C 原子和 Pt 原子的溅射产额为 Y_{sc} 和 Y_{sp} , 则

$$R_s = f(Y_{sp} + Y_{sc}) \quad (7)$$

把(3)和(7)式代入(6)式可得,

$$R = qNf - f(Y_{sp} + Y_{sc}) \quad (8)$$

在稳态条件下,即 $N = N_E$ 时,得到:

$$R = qf n_0 \times \frac{gF/n_0}{gF/n_0 + 1/\tau + qf} - f(Y_{sp} + Y_{sc}) \quad (9)$$

从上式可见,薄膜的沉积速率与离子束流、有机气体分子束流、溅射产额、辅助气体在基体表面的粘附系数和寿命等因素都有很密切的关系. 离子束流越大,单位时间内带来的离子轰击就越多,金属有机气体分子就分解得越快,沉积就进行得越快((9)式中的第一项). 与此同时,束流的增大也增强了溅射效应,减缓了沉积速率的增加,甚至会减小速率((9)式中的第二项). 但是在本次实验的范围内,离子束流 f 相对较低,速率的变化始终由(9)式中的第一项起主导作用,沉积速率随束流的增加而增长. 如图 4 所示,该模型与实际所测曲线符合较好,变化趋势完全符合. 在拟合过程中充分考虑了束斑随束流大小变化对束流密度的影响.

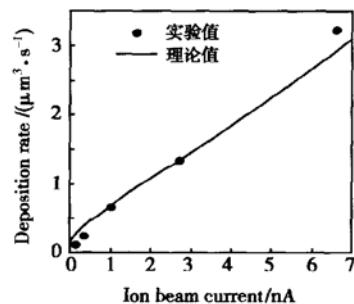


图 4 理论模型与实验结果的比较

Fig. 4 Comparison of theoretical results and experimental results

3.3 薄膜的组分

C-Pt 薄膜的性质与沉积条件密切相关. 沉积的入射离子束流越大,与金属有机气体分子发生碰撞的离子越多,气体分解就越彻底,沉积的薄膜中 Pt 的含量就越大. 同时,也存在溅射现象,一方面,使沉积的薄膜更致密;另一方面,由于薄膜内各个组分的元素溅射产额不一样,会产生选择性沉积现象,使沉积的薄膜组分变化. 图 5 给出了 C-Pt 薄膜的组分随离子束流变化的曲线.

通过 EDX 成分分析可见,薄膜中的主要成分是碳、铂和镓. 碳主要来自于未完全分解的金属有机气体分子,镓的存在则是由于高能离子束产生的注

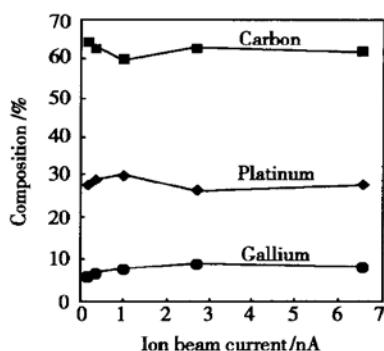


图 5 薄膜组分和束流强度的关系

Fig. 5 Relationship between composition of the film and ion beam current

入。从图中还可以看到随着淀积束流的增大, 淀积的薄膜物质组分有很大的变化: 在束流小于 1nA 时, 碳元素所占的原子百分比随着束流增大有所下降, 而铂元素的原子百分比则随着束流增大呈上升趋势。当束流大于 1nA 后, 碳元素所占的原子百分比有所提高, 而铂元素有所减少。整个束流增长过程中, 镓元素所占的原子百分比呈增加的趋势。

束流小于 1nA 时, 碳元素的组分下降主要是由于随着束流增大和入射离子的增多, 使有机金属气体分子分解得更加彻底, 含有碳元素的反应产物大部分属于易挥发气体, 容易被真空系统抽出样品室。而由于同样的原因, 气体分解的另一产物 Pt 大部分淀积下来, 使其原子百分比有所增加。同时, 随着淀积离子束流的增大, 溅射现象越来越明显, 入射离子对碳的溅射产额较大, 使薄膜中碳的含量有所下降; 镓原子质量较重, 并且有复杂的能级结构, 不容易获得足够的动能以脱离薄膜晶格的束缚, 从而大部分留在薄膜中。当束流继续增大, 离子束对碳元素的溅射产额达到最大值后开始下降, 淀积的组分更加依赖于淀积时的产物, 所以图中在束流大于 1nA 后, 碳元素的含量有所提高, 而铂元素的含量有所下降。当离子束流增大, 入射离子数增多, 注入样品表层的镓离子增多, 所以通过 EDX 分析的淀积薄膜各元素的组分中, 镓元素的原子百分比随着聚焦离子束系统使用的离子束流的增大而增加。

3.4 薄膜电阻率

由 EDX 分析结果知道, 淀积的薄膜中大部分为碳元素(原子百分比大于 60%), 而 Pt 原子只占 30% 左右, 同时碳元素的禁带宽度很大, 是很好的绝

缘材料, 所以将淀积的薄膜定为金属-绝缘体材料薄膜很恰当。由于铂在薄膜中的体积百分比较高(铂原子的体积较碳大许多), 金属铂的粒子相互接触, 形成被绝缘体材料碳元素包围的连续金属, 薄膜仍保持电子在金属中的迁移特性。但由于介质和粒子边界有很强的电子散射, 其电子的平均自由程要较金属状态减小很多。同时, 由于薄膜中镓离子的存在, 连同在淀积过程中引入的杂质一起, 成为散射中心, 改变了局域的势场, 对薄膜的电阻率产生很大的影响。由单位体积内 n_i 个散射中心引起的电阻率可表示如下:

$$\Delta\rho = \frac{mv_F}{ne^2} \times n_i \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2} \right)^2 \int_0^\pi \frac{2\pi(1 - \cos\theta)}{(k^2 + \alpha^2)^2} \sin\theta d\theta \quad (10)$$

从上式可以看出, 杂质引起的电阻率与单位体积内杂质数成正比。另外, 薄膜中的空洞也减缓了电子的传输。由隧穿理论可知, 电子在两个中性粒子之间传输的过程中, 需要克服静电势垒, 粒子间距越大, 所需要的传输能就越大。以上各项原因都导致了薄膜电阻率的上升, 致使薄膜的电阻率与块状 Pt 晶体相比大三个数量级(块状 Pt 的电导率为 $9.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)。

图 6 给出了实验所得的薄膜电阻率和离子束流强度的关系。实验中我们利用了 VDP 结构来测试薄膜电阻率。从图 6 可以发现, 淀积的 Pt 薄膜的电阻率随着淀积所使用的离子束流的增大呈下降趋势, 并且在束流小于 1nA 时, 下降得较为明显, 而当束流大于 1nA 后, 薄膜的电阻率随着束流的增大只有略微的下降。结合 EDX 分析的组分结果和上面

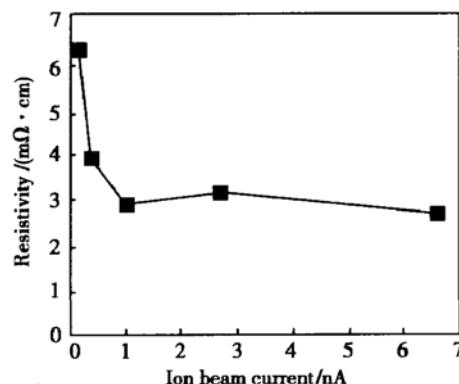


图 6 薄膜电阻率和离子束流强度的关系

Fig. 6 Relationship between resistivity and ion beam current

论述的电阻率的影响因素可以知道, 当束流较小时

($< 1\text{nA}$), 随着束流增大, 沉积产物中铂元素的含量增多, 碳元素含量减少, 并且溅射现象明显增加, 使沉积的薄膜内空位杂质减少, 导致薄膜电阻率明显下降。当束流较大时(实验中指大于 1nA 时的情况), 离子束对已沉积部分的溅射现象和离子注入现象增多, 使薄膜内部空位体积进一步减少, 薄膜内缺陷的减少会使电子散射减少, 导致电导率的提高; 但同时, 由 EDX 分析结果知道, 此时薄膜中碳元素的组分有略微上升, 而 Pt 原子的含量下降, 致使电阻率提高。结合上面的现象, 此时, 随着束流的进一步增大, 薄膜的电阻率呈下降趋势, 但下降比较缓慢。

4 结论

通过以上的实验研究及理论探讨, 对于 FIB 诱发 MOCVD 碳-铂薄膜我们得到以下结论:

(1) FIB 诱发 MOCVD 碳-铂薄膜的过程是, 入射离子通过一系列碰撞将能量传递给吸附在衬底表面的金属有机气体分子, 这些分子得到能量并将动能转化为分子势能, 摆脱分子间键的束缚分解成易挥发部分和不易挥发部分。不易挥发部分(如 C, Pt 原子)沉积下来成膜, 易挥发部分被系统的真空泵抽走。

(2) C-Pt 薄膜的沉积速率随离子束流的增长而提高。沉积速率和离子束流强度、金属有机气体的粘滞系数、样品表面气流和分子的吸附寿命有关。在文中我们给出了理论模型, 与实验值符合较好。

(3) 薄膜的组分受到沉积速率和溅射速率的共同影响。

(4) 薄膜的电阻率和薄膜中 Pt 的含量有很大的关系, 同时也受到杂质缺陷数目影响。

(5) 当束流强度在 $1\sim 7\text{nA}$ 之间变化时, 薄膜的电阻率基本处于较低的状态, 数值也较稳定, 在 7nA 时沉积速率最快。在实际应用中可以参考这个结果。

参考文献

[1] Xie Jin, Jiang Suhua, Wang Jiaji, et al. Investigation on etch

performance of focused ion beam. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(2): 151 (in Chinese) [谢进, 江素华, 王家楫, 等. 聚焦离子束刻蚀性能的研究. 半导体学报, 2001, 22(2): 151]

- [2] Jiang Suhua, Ni Jingfeng, Wang Jiaji. Investigation on properties of focused ion beam enhanced etching. 6th International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technol Proceedings, 2001, 2: 1091
- [3] Park Y K, Nagai T, Takai M, et al. Comparison of beam-induced deposition using ion microprobe. Nucl Instum Methods Phys Res B, 1999, 148: 25
- [4] Liu Lijian, Xie Jin, Wang Jiaji. Focused ion beam technology and its application in the field of microelectronics. Semiconductor Technology, 2001, 26(2): 19 (in Chinese) [刘立健, 谢进, 王家楫. 聚焦离子束(FIB)技术及其在微电子领域中的应用. 半导体科技, 2001, 26(2): 19]
- [5] Walker J F, Reiner J C, Solenthaler C. Microscopy of semiconducting materials. UK: Oxford, 1995: 629
- [6] Blauner P G. High resolution X-ray mask repair. J Vac Sci Technol B, 1995, 13(6): 3070
- [7] Cui Z, Prewett P D, Watson J G. Focused ion beam biased repair of conventional and phase shift masks. J Vac Sci Technol B, 1996, B(14): 3942
- [8] Sakaguchi K, Sekine T. Focused ion beam optical column design and consideration on minimum attainable beam size. J Vac Sci Technol B, 1998, 16(4): 2462
- [9] FIB workstation user's guide. OR FEI Company, 1997: 13
- [10] Yamamoto A. Metallorganic chemistry. Beijing: Science Publish House, 1997: 47
- [11] Matsui S, Kojima Y. High-resolution focused ion beam lithography. J Vac Sci Technol B, 1991, 9(5): 2622
- [12] Nagamachi S, Ueda M, Ishikawa J. Focused ion beam direct deposition and its application s. J Vac Sci Technol B, 1998, 16(4): 2515
- [13] Petzold H C, Heard P J. Ion-induced deposition for X-ray mask repair: Rate optimization using a time-dependent model. J Vac Sci Technol B, 1991, 9(5): 2664

Focused Ion Beam Induced Metalorganic Chemical Vapor Deposition of C-Pt Thin Film

Jiang Suhua, Tang Ling and Wang Jiaji

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: C-Pt film is prepared by focused ion beam induced MOCVD. A theoretical model is presented to describe the relationship between deposition rate and processing parameters. From the experiment, the deposition rate increases and the resistivity of thin film decreases with the rising of ion beam current. The varying composition of C-Pt film and the mechanism of experimental result are also discussed.

Key words: focused ion beam; MOCVD; platinum; carbon; thin film

PACC: 8160C; 6855; 8115

Article ID: 0253-4177(2004)11-1458-06

Jiang Suhua female, was born in 1976, PhD candidate. She is engaged in the research on reliability and failure analysis of microelectronic materials and devices.