

ЭЛЕКТРОННО–ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2004 А. А. Величко, Е. Л. Казакова, Д. О. Кикалов, Н. А. Кулдин, А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, Д. Г. Стефанович

ВПетрозаводский государственный университет

Поступила в редакцию 01.09.07

В работе представлены результаты исследования модификации физико-химических свойств аморфных плёнок оксидов переходных металлов (тантала, ниобия и ванадия) под действием электронного облучения. Показано, что при достижении пороговых экспозиционных доз изменяются оптические и электрические (проводимость, напряжение пробоя, пороговые характеристики эффекта переключения) свойства пленок. Обнаружен и исследован эффект селективного жидкофазного и сухого плазменного травления исследуемых оксидов после их электронно-лучевой модификации. Обсуждаются причины аномально высокой чувствительности аморфного оксида ванадия, позволяющей рассматривать его как перспективный неорганический материал для разработки электронорезиста для субмикронной литографии.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование модификации физико-химических свойств твердых тел (и происходящих при этом процессов на межфазных границах) под воздействием лазерного излучения [1,2], представляет интерес, как с практической, так и с научной точки зрения. Очевидно, что аналогичное утверждение справедливо и относительно модификации под действием облучения электронными и ионными пучками.

В ряде работ [3-5] нами было показано, что пленки оксидов переходных металлов (ОПМ), получаемые методом анодного окисления, меняют свои свойства под действием лазерного облучения. При этом некоторые оксидные фазы показали рекордную для неорганических материалов фоточувствительность, сопоставимую с чувствительностью, например, органических сенсibilизированных материалов, применяемых в качестве фоторезистов в литографических процессах [6]. В данной работе представлены результаты исследования модификации свойств пленок ОПМ при электронно-лучевом (ЭЛ) облучении. Исследовались анодные оксидные пленки (АОП) Ta, Nb и V, полученные по методике, представленной в [3]. Кроме того, методика анодного окисления ванадия была нами более подробно описана недавно в работе [7]. Все оксиды имели аморфную структуру; стехиометрия

АОП Ta и Nb соответствовала высшей степени окисления металлов – Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , соответственно. Анодный оксид V содержал в основном фазу VO_2 , обладающую переходом металл-изолятор, с тонкими слоями высшего (V_2O_5) и низших оксидов на внешней и внутренней границах пленки. Толщина пленок составляла ~ 100 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для изучения модификации свойств под действием электронного луча использовалась электронная пушка, позволяющая получать электронные пучки большой площади, достаточной для проведения аналитических исследований модифицированных поверхностей. Энергия электронов варьировалась в пределах от 1 до 7 keV. Ряд экспериментов был проведен на электронном микроскопе “Hitachi 5400” с приставкой для генерирования рисунков нанометрового масштаба (NPGS).

Для всех исследованных оксидов ЭЛ облучение изменяло их физико-химические свойства. Это можно продемонстрировать результатами, полученными при исследовании оптических свойств исходных и облученных пленок. При увеличении дозы облучения наблюдался сдвиг интерференционных спектров отражения в коротковолновую область (рис. 1, а). При этом пороговые дозы (W_0) для оксидов Nb и Ta составили 400–450 и 600–630

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$, соответственно. Для оксида ванадия величина W_0 равнялась 15–100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Для оксидов ванадия при малых дозах облучения ($W \sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) наблюдалась также обратимая модификация оптических свойств. Энергетические характеристики этого эффекта неоднозначны и зависят от режимов окисления и времени хранения образцов. Эти изменения могут быть описаны следующим образом: после облучения ($W \approx 1\text{--}10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) наблюдалось изменение цвета образца, которое стабильно сохранялось некоторое время (от нескольких секунд до часов в зависимости от дозы), а затем в течение нескольких минут цвет образца возвращался в исходное состояние (рис. 1, b). При этом времена стабилизации нового состояния и релаксации в исходное состояние зависели от электронной дозы и увеличивались с ее ростом. При увеличении дозы до $W > 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ новая фаза стабилизируется необратимо.

В результате ЭЛ воздействия наблюдался эффект селективного жидкофазного и сухого травления – скорости травления исходных и подвергнутых электронно-лучевому воздействию участков существенно различались. Так при травлении оксидов Ta и Nb в растворах плавиковой кислоты исходная пленка травилась за 10 min., тогда как полное стравливание экспонированного участка происходило за 30–35 min. Эффект селективного

жидкофазного травления особенно заметен для оксида V. Так исходный образец травится в дистиллированной воде в течение порядка нескольких секунд (в зависимости от условий анодирования и времени хранения образцов), тогда как облученный образец травится за время от 10 до 1800 секунд при изменении дозы от 20 до 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Изучение селективности сухого процесса травления было проведено для анодного оксида ванадия. Плазмохимическое травление проводилось в планарном реакторе с незаземленным подложкодержателем с использованием ВЧ плазмы. ВЧ (13,5 MHz) мощность варьировалась в пределах от 25 до 250 W. Использовались следующие газы и газовые композиции: SF_6 , CF_4/O_2 , CF_4 , CF_4/H_2 , SF_6/CHF_3 и Cl_2 . Давление газов варьировалось от 100 до 1000 mTorr. Скорость травления и селективность сильно зависели от условий получения и хранения оксида и уменьшались в ряду вышеназванных газов и газовых смесей. Травление оксида в плазме хлора с высокой селективностью удалось реализовать только при относительно высокой температуре процесса (150–300°C), тогда как при комнатных температурах оксид не травился.

Подчеркнем, что эффект изменения химической реактивности имел место как в случае “стационарного” (т.е. при дозах $W > W_0$), так и нестационарного (при $W \sim 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, до релаксации образ-

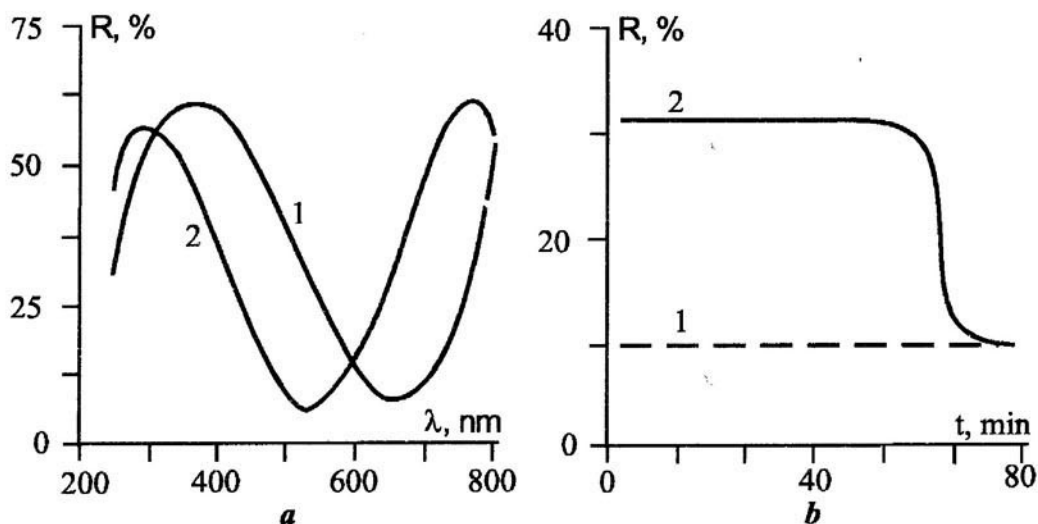


Рис. 1. (а) Влияние электронно-лучевого облучения на спектральную зависимость коэффициента отражения света для АОП на ванадии (1 – исходная пленка, 2 – пленка, подвергнутая электронно-лучевому воздействию с дозой облучения $W=100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). (б) Временные зависимости коэффициента отражения на длине волны He-Ne лазера (630 nm) исходной (1) и облученной с дозой $W=10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (2) пленки.

ца в исходное состояние) режимов модификации.

Наблюдалось влияние ЭЛ обработки (также как и лазерно-лучевой [5]) на электрические свойства АОП. Так как оксиды ванадия имели самую высокую чувствительность к электронно-лучевой обработке, то основные исследования модификации электрических свойств были выполнены для анодных оксидов ванадия. Отметим, однако, что качественное поведение других оксидов (т.е. АОП Ta и Nb) было подобное.

При увеличении дозы облучения возрастала проводимость пленок – при изменении W от 15 до $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ проводимость АОП V, определяемая по омическому участку ВАХ, возрастала почти на 2 порядка. Облучение электронами снижало также электрическую прочность оксидов. Ранее было показано [8], что электрической пробой в исследуемых пленках часто не приводит к полной потере электрической прочности, а переводит оксид в новое состояние с S-образной ВАХ (процесс электроформовки). Таким образом, электронное облучение снижает напряжение электрической формовки. Процесс электроформовки, так же как и пробой, определяется случайным распределением слабых мест в оксидной пленке и носит статистический характер, что приводит к широкому распределению напряжений формовки и, как результат, к разбросу пороговых параметров переключения. Обработка электронным лучом существенно снижает разброс напряжений электроформовки и унифицирует пороговые характеристики переключателей. Например, если разброс порогового напряжения после формовки для исходных оксидов составляет 5–10 V, то после дозы облучения $\sim 200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ он не превышает одного вольта. Отметим, что при увеличении экспозиционной дозы исходный оксид можно модифицировать таким образом, что электрическое переключение будет наблюдаться сразу же после электронного облучения без предварительной электроформовки. Разброс пороговых параметров при этом минимален.

Далее мы исследовали зависимость пороговой дозы от энергии электронов (E_0) и величины электронного тока (I_0). Было обнаружено, что при изменении ускоряющего напряжения от 5 до 25 kV (при фиксированном значении тока $I_0 = 50 \text{ pA}$), минимальная доза, при которой наблюдался эффект селективного химического травления оксида V, увеличивалась с 1,5 до $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Заметим, что вышеописанная зависимость чувствительности от E_0 является

вполне типичной. Подобное поведение характерно для всех электроно-чувствительных материалов (в том числе, электронных резистов [6]). Кроме того, изменение тока от 10 до 300 pA ($E_0 = 10 \text{ keV}$) приводило к уменьшению W_0 с 25 до $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Что касается возможных механизмов трансформации свойств ОПМ под действием электронного облучения, то здесь необходимо отметить следующее. При больших дозах облучения характер модификации свойств аналогичен процессам, наблюдаемым при термической обработке оксидных пленок. Доминирующей причиной модификации свойств в данном случае являются кристаллизационные процессы в исходно аморфных структурах. Это подтверждается прямыми рентгенографическими исследованиями изменения структуры АОП после их электронно-лучевой обработки.

Определенные сложности возникают, однако, при анализе эффекта модификации свойств оксидов при низких плотностях энергии (малых дозах). В особенности это относится к оксиду ванадия и к наблюдаемому в нем эффекту обратимой ЭЛ модификации. Мы полагаем, что наиболее вероятным процессом в данном случае является электронно-стимулированное возбуждение перехода металл-изолятор в VO_2 и переход пленки в металлическое состояние. Подобный эффект образования метастабильной металлической фазы под действием электронного облучения наблюдался ранее в кристаллических пленках диоксида ванадия [9]. При этом также происходит электронно-индуцированное изменение стехиометрии оксида за счет перераспределения кислорода между внешними (V_2O_5) и внутренними (VO_2) слоями оксида, а также металлической подложкой. Аналогичный процесс восстановления $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{VO}_2$ происходит при лазерной модификации АОП ванадия [4]. Дальнейшая генерация, под действием облучения, дефектов типа кислородных вакансий, играющих роль донорных центров, будет стабилизировать металлическую фазу VO_2 [10]. Такой механизм объясняет обратимость модификации свойств оксида при малых дозах облучения. В случае длительного хранения образцов на воздухе происходит окисление оксида, исчезновение донорных центров и релаксация металлической фазы в исходное состояние (см. рис. 1, б).

Кроме того, при ЭЛ-индуцированном восстанов-

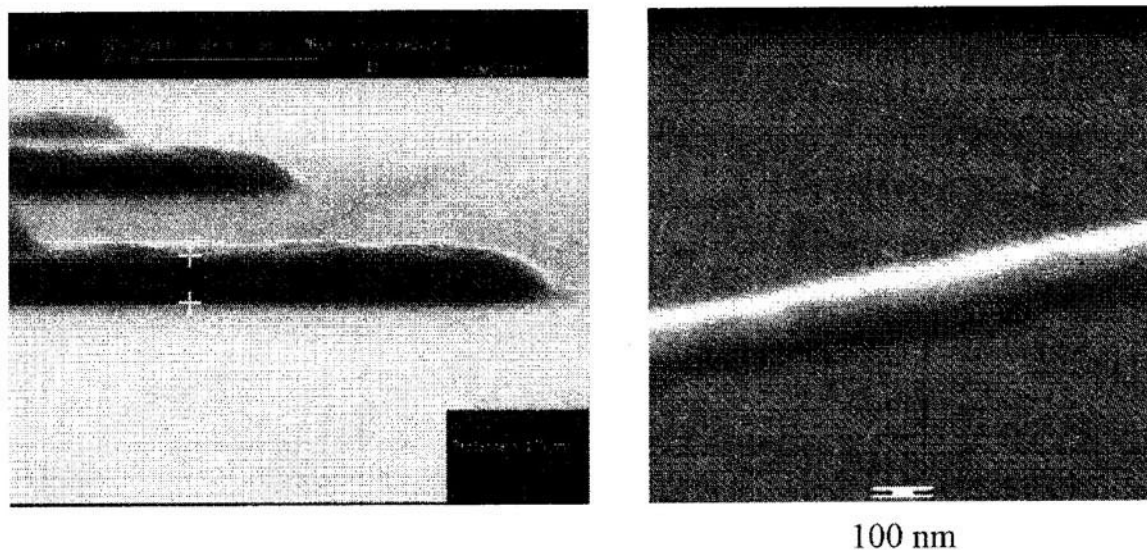


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение фрагментов рисунка, полученного на пленке оксида ванадия после экспонирования с помощью системы NPGS ($W=175 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) и жидкофазного проявления.

лении возможно дополнительное образование низших оксидов ванадия за счет взаимодействия АОП с металлической подложкой. Данные низшие оксиды обладают более высокой химической стабильностью по сравнению с исходной АОП, что подтверждается более низкой скоростью их травления (при переходе к травлению внутренних, т.е. прилегающих к подложке слоев, при послойном стравливании).

В заключение отметим, что низкие пороговые дозы и потенциально высокое разрешение (см. рис.2) делают аморфный оксид ванадия перспективным материалом для разработки неорганических резистов для субмикронной литографии, что является одной из актуальных проблем современной наноэлектроники [6]. Более детальное обсуждение проблем использования АОП ванадия в нанотехнологии и наноэлектронике содержится в работе [7]. Отметим также, что нами начаты работы по исследованию ионно-лучевой модификации [11] аморфного оксида ванадия (геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [12]), однако эти работы находятся еще в начальной стадии, а их результаты (более подробные по сравнению с материалами, доложенными на конференции [11]) будут опубликованы позднее.

Исследования, описанные в данной работе, были проведены в рамках проекта PZ-013-02, поддерживаемого совместно Американским фондом гражданских исследований и развития (CRDF), Министерством образования РФ и правительством Республики Карелия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // Успехи физических наук. 1996. Т. 166. № 1. С. 3–32.
2. Ховив А. М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 58–66.
3. Ильин А. М., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б. и др. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. В. 1. С. 46-50.
4. Chudnovskii F. A., Pergament A. L., Schaefer D. A. et al. // J. Solid State Chem. 1995. V.118. P. 417-418.
5. Stefanovich G. B., Pergament A. L., Chudnovskii F. A. et al. // Proc. SPIE. 1999. V. 3725. P. 164-167.
6. Van Zant P. // Microchip Fabrication. New York: McGraw-Hill. 1997.
7. G.B. Stefanovich, A.L. Pergament, A.A. Velichko et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. № 16. P. 4013–4024.
8. Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1994. Т. 36, В. 10, С. 2988-3001.
9. Бугаев А. А., Гаврилюк А. И., Гурьянов А. А. и др. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. В. 2. С. 65-69.
10. Никулин Е. И., Чудновский Ф. А., Шадрин Е. Б. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. В. 12. С. 2411-2413.
11. Г.Б. Стефанович, А.Л. Пергамент, А.А. Величко и др. // Тезисы докл. конф. ФНТП. 2004. С. 123 – 126.
12. Е.Л. Казакова, Л.А. Луговская, А.Л. Пергамент и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 187 – 192.