

Исследование режимов ионно-стимулированного осаждения наноразмерных структур платины методом фокусированных ионных пучков

С.А. Лисицын, А.С. Коломийцев, О.И. Ильин, М.В. Ильина,
Б.Г. Коноплев, Ал.В. Быков, О.А. Агеев

*Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения
Южного федерального университета (г. Таганрог)*

Research of Modes of Ion Beam Induced Deposition of Platinum Nanostructures Using the Method of Focused Ion Beams

S.A. Lisitsyn, A.S. Kolomytsev, O.I. Ilin, M.V. Ilina,
B.G. Konoplev, Al.V. Bykov, O.A. Ageev

*Southern Federal University, Institute of Nanotechnologies,
Electronics and Electronic Equipment Engineering*

Представлены результаты экспериментальных исследований режимов ионно-стимулированного осаждения структур Pt толщиной от $(0,48 \pm 0,1)$ до $(24,38 \pm 0,1)$ нм методом фокусированных ионных пучков. Экспериментально определена скорость ионно-стимулированного осаждения Pt, которая в зависимости от режимов изменяется от $(0,28 \pm 0,02)$ до $(6,7 \pm 0,5)$ нм/с. Отклонение латеральных размеров структур Pt от заданных шаблоном уменьшается от $(29,3 \pm 0,07)$ % до $(2,4 \pm 0,2)$ % в зависимости от времени осаждения. При толщинах наноразмерных структур Pt более 3 нм их удельное сопротивление составляет $(23,4 \pm 1,8)$ Ом·см и слабо зависит от толщины. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов формирования структур микросистемной сенсорики, нанозлектроники, нано- и микросистемной техники.

Ключевые слова: нанотехнология; фокусированные ионные пучки; ионно-стимулированное осаждение; платина; атомно-силовая микроскопия.

The results of experimental studies of modes of ion beam induced deposition of Pt with thickness from (0.48 ± 0.1) to (17.38 ± 0.1) nm by focused ion beams have been represented. The experimentally determined rate of ion-induced deposition of Pt, which, depending on process parameters of the focused ion beam is changed from (0.28 ± 0.02) to (6.7 ± 0.5) nm/s. It has been found that the deviation of the lateral dimensions of Pt nanostructures from the designed pattern decreases from (29.3 ± 0.07) % to (2.4 ± 0.2) % for the various modes of deposition time. It has been shown that at the thicknesses of Pt nanostructures over 3 nm their resistivity is (23.4 ± 1.8) Ohm·cm and weakly depends on the thickness of the structure. The results can be used to develop processes of formation of nanostructures for microelectronics, nano- and microsystems technology on the basis of the focused ion beams method.

Keywords: nanotechnology, focused ion beams, ion-induced deposition, platinum, atomic-force microscopy.

Введение. Разработка перспективной элементной базы наноэлектроники и наносистемной техники зависит от развития методов формирования наноразмерных структур [1, 2]. Микроминиатюризация геометрических размеров элементов, а также необходимость использования новых материалов при формировании активных элементов структур интегральных микросхем существенно ограничивают возможности применения традиционных технологических процессов микроэлектроники, которые не обеспечивают требуемую разрешающую способность и точность [3–5]. В настоящее время активно применяются такие методы локального структурирования поверхности, как электронно-лучевая литография и метод фокусированных ионных пучков (ФИП) [6–10].

Метод ФИП позволяет проводить ионно-лучевое травление, сверхлокальное ионно-стимулированное осаждение наноразмерных структур проводящих материалов (Pt, W, Au, C и др.) с высоким пространственным разрешением без использования резистов, масок и травителей, воздействуя на поверхность подложки сфокусированным пучком ионов Ga^+ в атмосфере химически активного газа осаждаемого материала [7, 9–12]. Проводящие структуры на основе платины, сформированные методом ионно-стимулированного осаждения ФИП, применяются при формировании и модификации элементов МЭМС и НЭМС, создании электрических межсоединений при реконструкции СБИС, формировании проводящих зондов для сканирующей зондовой микроскопии и т.д. [1, 4, 5, 8, 9]. При этом необходимо обеспечить минимальное отклонение размеров от заданных шаблоном и контролируемые электрофизические параметры. Актуально применение наноразмерных структур на основе платины в чувствительных элементах сенсоров водорода [13]. Для этого наряду с контролируемыми электрофизическими параметрами необходимо обеспечить высокую интегральную чувствительность, что возможно, если использовать наноразмерные структуры платины толщиной несколько десятков нанометров и площадью несколько квадратных микрометров [13].

Особенности формирования проводящих наноструктур методом ФИП связаны с использованием в качестве источника осаждаемого материала летучих металлоорганических соединений. При этом в состав сформированных наноструктур, помимо осаждаемого материала, будут входить компоненты органических соединений, атомы и ионы галлия, а также переосажденные атомы материала подложки [11]. Таким образом, на электрические параметры проводящих структур, сформированных методом ионно-стимулированного осаждения ФИП, существенное влияние оказывают состав газаносителя осаждаемого материала, размеры структур, режимы ионно-стимулированного осаждения (ионный ток, время осаждения, степень перекрытия ионного пучка при его пошаговом перемещении и др.) [1, 11, 12]. Эти факторы затрудняют прогнозирование электрических параметров структур [6, 7], поэтому для определения закономерностей их влияния необходимо проведение комплексных экспериментальных исследований.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей влияния тока ионного пучка и времени ионно-стимулированного осаждения методом ФИП на геометрические и электрические параметры сформированных структур платины.

Методика эксперимента. Массив тестовых структур Pt формировался методом ионно-стимулированного осаждения на модуле FIB CVD кластерного нанотехнологического комплекса НАНОФАБ НТК–9 (ЗАО «НТ-МДТ», Россия), оснащенного ионными пушками Canion 31U (Orsay Physics, Франция), которые позволяют формировать пучок ионов Ga^+ с минимальным диаметром около 7 нм, энергией до 30 кэВ, током ионного пучка от 1 до 500 пА. В качестве подложки использовалась окисленная пластина кремния *n*-типа проводимости с удельным

сопротивлением 4,5 Ом·см. В качестве газа-носителя использовался триметил (метилциклопентадиенил) платины (IV) $C_5H_4CH_3Pt(CH_3)_3$ [1, 6].

Для ионно-стимулированного осаждения структур Pt разработана методика, согласно которой в программе управления модулем FIB CVD с помощью встроенных средств графического проектирования формировался шаблон из 24 структур размером 2×2 мкм при области перекрытия ФИП 0 %. Диапазон технологических параметров (таблица) выбран на основе анализа результатов, представленных в [11]. При этом число проходов при постоянном значении области перекрытия и учете диаметра ФИП позволяет определить соответствующее время осаждения. Размер и число структур выбирались для последующей статистической обработки результатов, а также для предотвращения влияния флуктуаций латеральных размеров наноструктур на результаты. В отличие от [11] ионно-стимулированное осаждение структур Pt проводилось в режиме дискретного воздействия ФИП в каждой точке графического шаблона (режим Dwell Time).

Технологические параметры ионно-стимулированного осаждения структур Pt методом ФИП

Номер ряда (см. рис.2)	Число проходов	Шаг изменения	Время осаждения, с	Шаг изменения времени осаждения, с
I	10 – 80	10	0,075 – 0,6	0,075
II	100 – 800	100	0,75 – 6	0,75
III	1000 – 8000	1000	7,5 – 60	7,5

Геометрические параметры (толщина и латеральные размеры) сформированных структур Pt определялись по АСМ-профилограмме по точкам, находящимся на 5 % выше усредненного уровня поверхности подложки. При этом осуществлялась статистическая обработка АСМ-изображений, полученных в полуконтактном режиме на зондовой нанолаборатории Ntegra (ЗАО «НТ-МДТ»).

Отклонение латеральных размеров сформированных структур от заданных шаблоном определяется выражением

$$\Delta = \frac{L_m - L_a}{L_a} \cdot 100,$$

где L_m – измеренный размер; L_a – заданный размер.

Электрические параметры структур измерялись методом АСМ в режиме отображения тока растекания при напряжении 5 В и комнатной температуре. В качестве верхнего контакта использовался зонд с платиновым покрытием марки NSG11/Pt. Схематическое изображение измерения сопротивления структур Pt методом АСМ в режиме отображения тока растекания представлено на рис.1,а.

Определяемое методом АСМ общее сопротивление $R_{общ}$ структуры платины представляет собой сумму последовательно соединенных сопротивлений (рис.1,б) [14, 15]:

$$R_{общ} = R_0 + R_{з.с} + R_c + R_{с.п},$$

где R_0 – сумма сопротивлений зонда АСМ R_z , подложки R_p , контакта подложки с контактной площадкой $R_{п.к}$ и контактной площадки R_k ; $R_{з.с}$ – сопротивление контакта острия зонда со структурой платины; R_c – сопротивление структуры; $R_{с.п}$ – сопротивление контакта структуры платины с кремниевой подложкой.

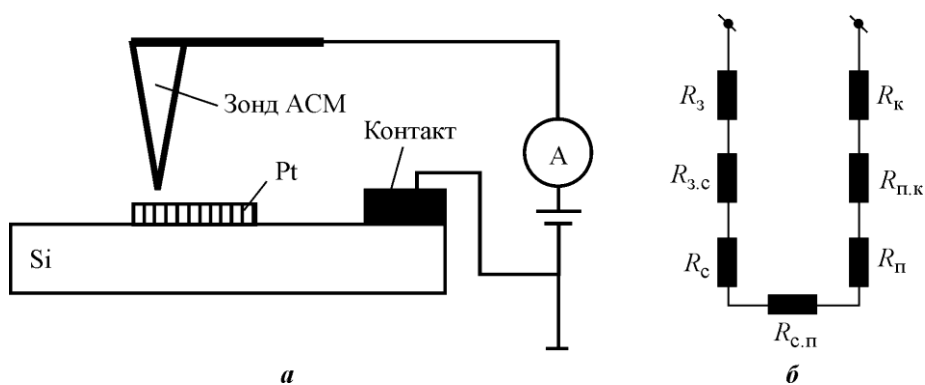


Рис.1. Схематическое изображение (а) и эквивалентная схема (б) измерения сопротивления структур платины методом АСМ

При условии, что сопротивления R_3 , $R_к$, $R_{п.к}$, $R_{п}$ не вносят существенный вклад в значение $R_{общ}$, можно принять, что $R_0 \ll R_{общ}$. Тогда удельное сопротивление структур платины и контактов к ним определяется как

$$\rho = R_{общ} \pi r^2 / d, \quad (1)$$

где r – радиус зонда АСМ (10 нм); d – толщина структуры.

Анализ результатов. На рис.2 приведены АСМ-изображения морфологии и распределения токов растекания поверхности образца со структурами платины, сформированными при токе 3,6 пА и времени осаждения, приведенном в таблице. Анализ АСМ-изображений показал, что при токе ФИП 3,6 пА толщина сформированных структур изменяется от $(0,48 \pm 0,1)$ до $(17,38 \pm 0,1)$ нм, при токе ФИП 7,9 пА – от $(0,506 \pm 0,11)$ до $(24,38 \pm 0,08)$ нм в зависимости от технологических параметров (см. таблицу).

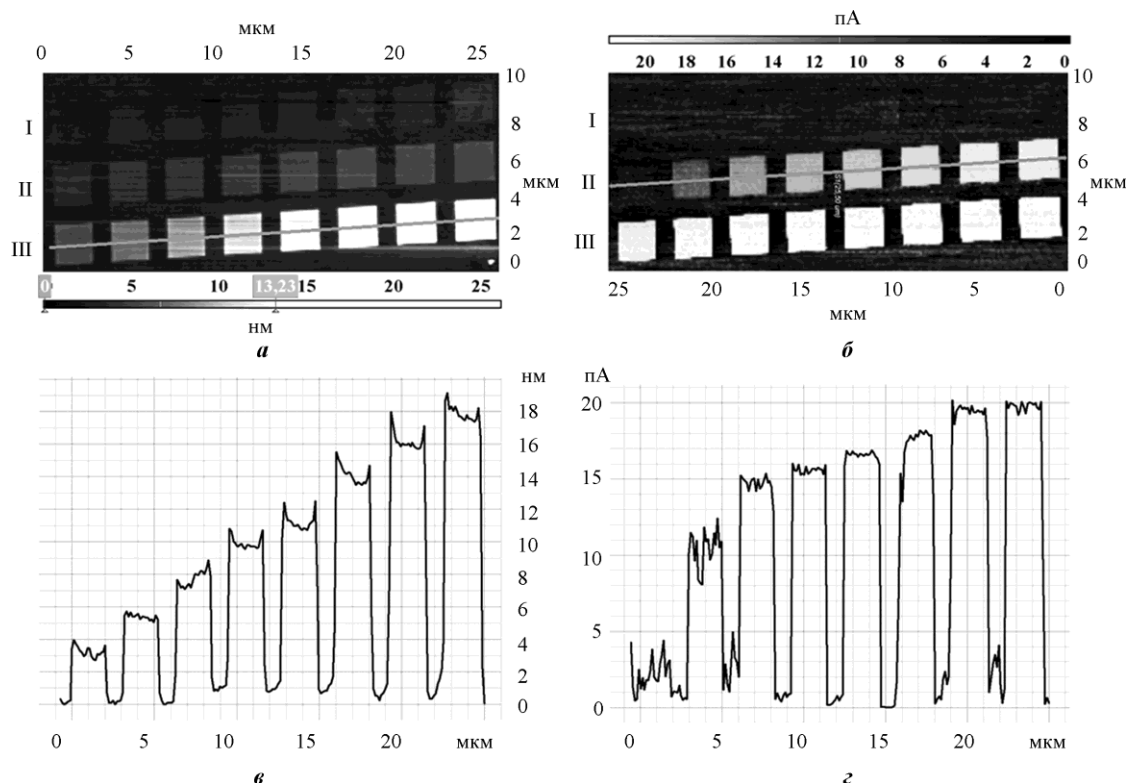


Рис.2. АСМ-изображения структур платины, сформированных при токе ФИП 3,6 пА: а – морфология; б – распределение тока растекания; в, г – профилограммы вдоль линий соответственно

На основе анализа полученных экспериментальных результатов построены зависимости толщины сформированных структур и скорости ионно-стимулированного осаждения от времени осаждения (рис.3) при различных токах ФИП. Эти зависимости практически одинаковые из-за близких значений токов, используемых при осаждении. Нелинейный характер зависимости толщины структур платины от времени осаждения, а также уменьшение скорости ионно-стимулированного осаждения отражают влияние конкурирующих процессов ионно-стимулированного осаждения и ионно-лучевого травления структуры [11]. Сравнение полученных результатов с данными, представленными в [11], показывает, что дискретное воздействие ФИП в каждой точке графического шаблона обеспечивает более прецизионное и воспроизводимое получение структур платины толщиной до 100 нм, с меньшим доверительным интервалом.

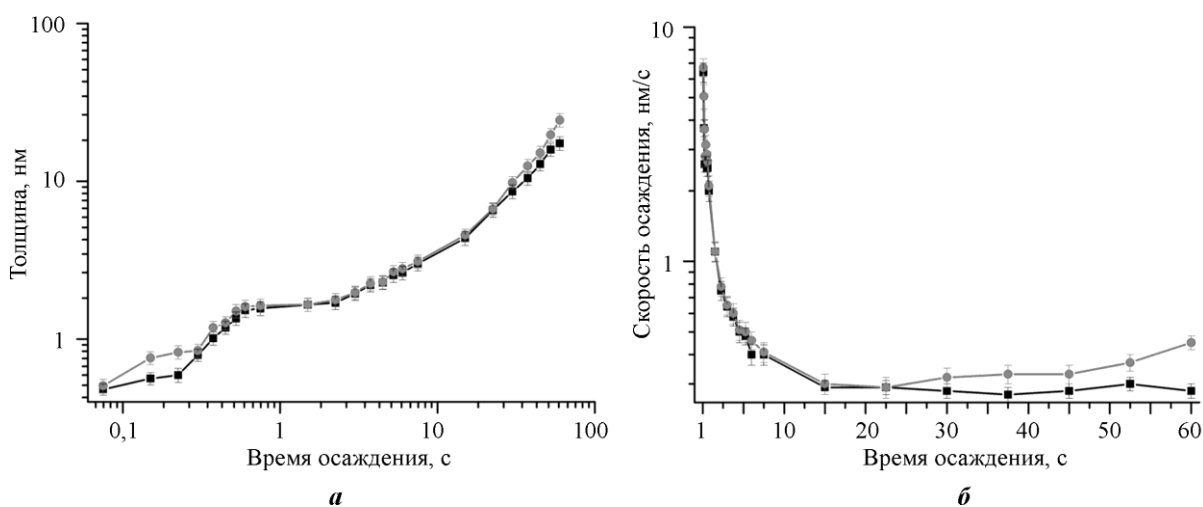


Рис.3. Зависимости толщины (а) и скорости ионно-стимулированного осаждения (б) структур платины от времени осаждения при различных токах ФИП: —■— 3,6 пА; —●— 7,9 пА

На основе анализа полученных экспериментальных результатов построены зависимости отклонения латеральных размеров структур платины от времени осаждения при различных токах ФИП (рис.4). Анализ зависимостей показывает, что размер сформированных структур больше размера заданного шаблоном, причем размер структур, сформированных при токе ФИП 7,9 пА, значительно больше, чем при токе 3,6 пА. Поскольку зависимость интенсивности ФИП от его радиуса описывается гауссовым распределением, то увеличение размеров сформированных элементов при росте тока связано с увеличением диаметра ФИП и повышением интенсивности ионно-стимулированного осаждения на периферийных областях ионного пучка. Также рост тока ФИП сопровождается усилением влияния эффекта переосаждения [8, 12], особенно на краях графического шаблона, что приводит к дополнительному увеличению латеральных размеров формируемых структур.

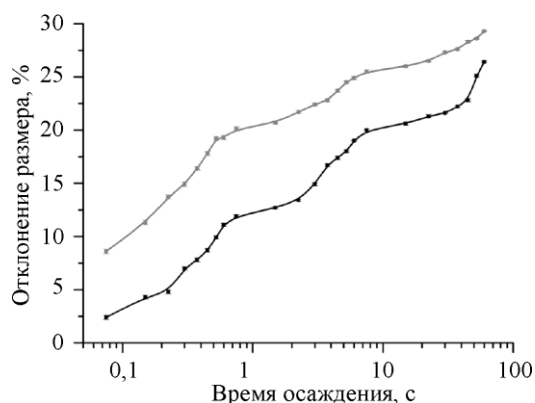


Рис.4. Зависимость отклонения латеральных размеров структур платины от времени осаждения при различных токах ФИП: —■— 3,6 пА; —●— 7,9 пА

Зависимости сопротивления $R_{\text{общ}}$ от толщины наноразмерных структур платины, полученные на основе результатов исследования методом АСМ в режиме тока растекания, представлены на рис.5,а. Анализ показал, что зависимость сопротивления структур от их толщины носит перколяционный характер. При толщинах менее 1 нм структуры состоят из нанокластеров, не контактирующих друг с другом, при этом сопротивление структуры определяется сопротивлением SiO_2 . При увеличении толщины структур от 1 до 3 нм размеры и плотность нанокластеров увеличивается и они начинают формировать проводящие цепочки, при этом сопротивление структуры снижается до $(19,26 \pm 5,08)$ МОм.

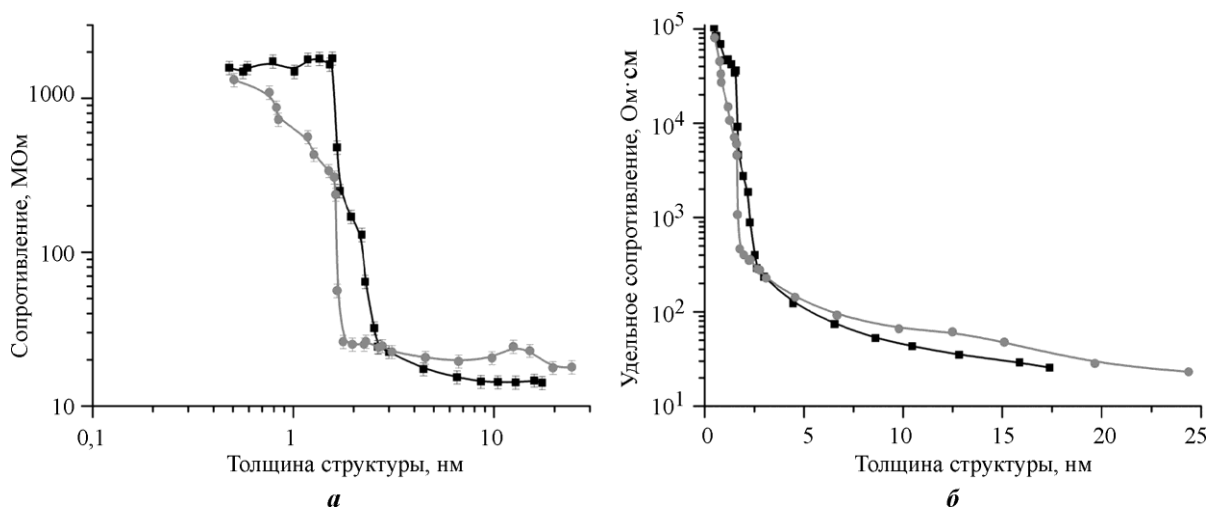


Рис.5. Зависимости сопротивления (а) и удельного сопротивления (б) структур платины, сформированных при различных токах ФИП, от толщины: —■— 3,6 пА; —●— 7,9 пА

Таким образом, толщина наноразмерных структур около 1–3 нм является пороговым значением, при превышении которого размерные эффекты перестают оказывать существенное влияние на проводимость.

Рассчитанное согласно (1) удельное сопротивление наноразмерных структур платины уменьшается от $(103,4 \pm 3,2)$ кОм·см до $(23,4 \pm 1,8)$ Ом·см при увеличении их толщины от $(0,48 \pm 0,1)$ до $(24,38 \pm 0,08)$ нм (рис.5,б). При этом минимальное значение удельного сопротивления сформированной структуры превышает объемное удельное сопротивление платины (~ 10 мкОм·см), что, вероятно, связано с включением в состав сформированных структур атомов газа-прекурсора и кремния, вследствие воздействия ФИП [15], а также с влиянием на токопрохождение аморфизации границы раздела наноразмерная структура – подложка в процессе ионно-стимулированного осаждения.

Заключение. Экспериментальные исследования закономерностей влияния основных технологических параметров ионно-стимулированного осаждения методом ФИП на геометрические и электрические параметры структур платины показали следующее. При увеличении времени ионно-стимулированного осаждения с 75 мс до 60 с скорость осаждения платины уменьшается с $(6,7 \pm 0,5)$ до $(0,28 \pm 0,02)$ нм/с, при этом отклонение латеральных размеров структур от заданных шаблоном увеличивается с $(2,4 \pm 0,2)$ до $(26,4 \pm 0,08)$ % для тока ФИП 3,6 пА и с $(8,6 \pm 0,22)$ до $(29,3 \pm 0,07)$ % для тока ФИП 7,9 пА. Установлено, что при толщинах сформированных наноразмерных структур более 3 нм их удельное сопротивление уменьшается до $(23,4 \pm 1,8)$ Ом·см и в дальнейшем слабо зависит от толщины структуры.

Полученные результаты подтверждают влияние неравномерности распределения интенсивности ионов в пучке, конкурирующих процессов ионно-стимулированного осаждения и ионно-лучевого травления, переосаждения материала и размерных эффектов на геометрические и электрические параметры структур Pt, сформированных ионно-стимулированным осаждением методом ФИП. Для формирования 1D- и 0D-структур этим методом использование меньших токов ФИП позволяет уменьшить отклонение размеров от заданных графическим шаблоном при сохранении скорости осаждения, что обеспечивает формирование массивов наноразмерных структур с большой плотностью компоновки, а также туннельных контактов.

Метод ионно-стимулированного осаждения позволяет получать наноразмерные структуры платины с контролируемыми параметрами, что делает его перспективным для использования при разработке технологических процессов изготовления элементной базы микроэлектронной сенсорики, наноэлектроники и наносистемной техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание №16.1154.2014/К) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (проект № МК-6163.2016.8) с использованием оборудования Научно-образовательного центра и Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южного федерального университета (г. Таганрог).

Литература

1. *Giannuzzi L.A., Stevie F.A.* Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice. – N.Y.: Springer, 2004. – 357 p.
2. Silicon-based nanostructures formed by plasma etching through a mask formed by a focused beam of a Ga⁺ ions / *I.I. Bobrinetskii, A.V. Volkova, A.A. Zaitsev et al.* // Russian Microelectronics. – 2015. – Vol.7. – Iss. 44. – P. 482–486.
3. Development of new metamaterials for advanced element base of micro- and nanoelectronics, and microsystem devices. Chapter In: Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications / *O.A. Ageev, S.V. Balakirev, A.V. Bykov et al.* / Eds. *Parinov, Chang, Topolov.* – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – P. 563–580.
4. *Лучинин В.В.* Нанотехнологии: физика, процессы, диагностика, приборы. – М.: Физматлит, 2006. – 552 с.
5. Formation of a memristor matrix based on titanium oxide and investigation by probe-nanotechnology methods / *V.I. Avilov, O.A. Ageev, A.S. Kolomiitsev et al.* // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48. – N 13. – P. 1757–1762.
6. *Utke I., Hoffmann P., Melngailis J.* Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication / Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2008. – Vol. 26. – P. 1197–1276.
7. *Fu Y., Bryan N., Shing O., Hung N.* Influence of the redeposition effect for focused ion beam 3D micromachining in silicon // International Journal of Advance Manufacturing Technology. – 2000. – №16. – P. 877–880.
8. *Konoplev B.G., Ageev O.A., Kolomiitsev A.S.* Formation of Nanosize Structures on a Silicon Substrate by Method of Focused Ion Beams // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45. – No 13. – P. 1709–1712.
9. Fabrication of advanced probes for atomic force microscopy using focused ion beam / *O.A. Ageev, A.S. Kolomiitsev, A.V. Bykov et al.* // Microelectronics Reliability. – 2015. – №55. – P. 2131–2134.
10. Формирование наноразмерных элементов затворов СВЧ-транзисторов методом ионно-лучевой литографии / *К.К. Лаврентьев, В.К. Неволин, Р.Ю. Розанов и др.* // Изв. вузов. Электроника. – Т. 20. – №6. – 2015. – С. 591–597.
11. Analysis of modes nanoscale profiling during ion-stimulated deposition of W and Pt using the method of focused ion beams / *O.A. Ageev, A.V. Vnukova, A.L. Gromov et al.* // Nanotechnologies in Russia. – 2014. – Vol. 9. – Iss. 3–4. P. 145–150.

12. Studying the resolving power of nanosized profiling using focused ion beam / **O.A. Ageev, A.M. Alekseev, A.V. Vnukova et al.** // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – Vol. 9. – Iss. 1–2. – P. 26–30.
13. **Bochenkov V.E., Sergeev G.B.** Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures // *Metal Oxide Nanostructures and Their application*. – 2010. – Vol. 3 – P. 31–52.
14. **Kalinin S., Gruverman A.** Electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale // *Handbook of Nanotechnology*. – Springer, 2007. – P. 31–49
15. **E.S. Sadki, S. Ooi, K. Hirata.** Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – N 25. – P. 6206–6208.

Статья поступила после доработки
5 октября 2016 г.

Лисицын Сергей Андреевич – аспирант кафедры нанотехнологий и микросистемной техники (НТ МСТ) Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета, г. Таганрог (ИНЭП ЮФУ). *Область научных интересов:* микро- и наноэлектроника, метод фокусированных ионных пучков, растровая электронная микроскопия, ионно-стимулированное осаждение материалов из газовой фазы, наносенсорика, МЭМС- и НЭМС-технология.
E-mail: lisitsynsa@sfnu.ru

Коломийцев Алексей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора ИНЭП ЮФУ по науке. *Область научных интересов:* электронная микроскопия, фокусированные ионные пучки, взаимодействие ионов с твердым телом, методы диагностики и анализа наноструктур, разработка и исследование технологических процессов изготовления элементной базы приборов микро- и наноэлектроники.

Ильин Олег Игоревич – кандидат технических наук, ассистент кафедры НТ МСТ ИНЭП ЮФУ. *Область научных интересов:* растровая электронная микроскопия, метод фокусированных ионных пучков, углеродные нанотрубки и сенсоры на их основе.

Ильина Марина Владимировна – кандидат технических наук, ассистент кафедры НТ МСТ ИНЭП ЮФУ. *Область научных интересов:* сканирующая зондовая микроскопия, атомно-силовая микроскопия, нанотехнологии, углеродные нанотрубки.

Коноплев Борис Георгиевич – доктор технических наук, профессор кафедры конструирования электронных средств ИНЭП ЮФУ, заслуженный деятель науки РФ. *Область научных интересов:* нанотехнологии, микро- и наноэлектроника, микро- и наносистемная техника.

Быков Александр Викторович – кандидат экономических наук, докторант кафедры НТ МСТ ИНЭП ЮФУ. *Область научных интересов:* МЭМС, атомно-силовая микроскопия, нанотехнологии, зондовые нанотехнологии.

Агеев Олег Алексеевич – доктор технических наук, профессор кафедры НТ МСТ ИНЭП ЮФУ, директор НОЦ «Нанотехнологии» ЮФУ. *Область научных интересов:* стимулированные фотонным, ионно- и электронно-лучевым воздействием физико-химические процессы технологии микро- и наноэлектроники; разработка и исследование технологических процессов изготовления элементной базы приборов наноэлектроники; твердофазные процессы в полупроводниках и диэлектриках при импульсной термообработке некогерентным излучением и электронно-лучевыми потоками; разработка и исследование технологических процессов формирования контактов к активным элементам приборов экстремальной электроники.