

УДК 538.95

ОКИСЛЕНИЕ И ТРАВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК РУТЕНИЯ В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ПРИ НИЗКОЙ ЭНЕРГИИ ИОНОВ

© 2024 г. И. И. Амиров^{а, *}, Н. В. Алов^б, П. Ю. Шаранов^б, Т. В. Рахимова^б

^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
НИЦ “Курчатовский институт”, Ярославль, 150067 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
НИИЯФ им. Д.В. Скобельцына, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ildamirov@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что окисление тонких пленок рутения в кислородной плазме с добавкой 5% инертных газов (Ar или Kr) происходит с образованием оксидного слоя RuO_2 . Обнаружено, что с увеличением энергии ионов от 20 до 140 эВ содержание кислорода в приповерхностном слое увеличивается от 60 до 70 ат. %. Скорость травления Ru также возрастала в несколько раз. Такая симбатная зависимость объясняется тем, что ионная бомбардировка поверхности стимулирует не только удаление слабосвязанных оксидов металла на поверхности, но также способствует их ускоренному образованию на поверхности. Лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов металла. Смещение пиков дублета $\text{Ru}3d$, изменение их относительной интенсивности в зависимости от энергии ионов, а также наличие обогащенного кислородом слоя на поверхности RuO_2 свидетельствует о том, что в процессе плазменной обработки на поверхности может образоваться оксид RuO_3 .

Ключевые слова: пленка рутения, кислородная плазма, окисление, травление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оксиды рутения.

DOI: 10.31857/S1028096024110095, EDN: REOQKV

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки Ru и RuO_2 являются одними из перспективных материалов наноэлектроники. Их используют в качестве электродов конденсаторов элементов памяти [1–4], материалов металлизации интегральных схем с размерами элементов до 10 нм [5–7]. Кроме того, они обладают каталитическими свойствами и находят применение в синтезе различных соединений [8]. Поэтому исследованию процессов термического и плазмохимического окисления и травления рутения посвящено много работ [9–19]. Показано, что травление Ru в кислородной плазме происходит с образованием на поверхности диоксида RuO_2 [12, 13]. Поэтому процессы травления Ru и RuO_2 одинаковы [10]. Полагают, что летучим продуктом реакций рутения с кислородом может быть RuO_4 [6, 10, 13]. Однако при травлении Ru в кислородной плазме методом масс-спектро-

метрии ион RuO_4^+ не был зарегистрирован. Он был обнаружен только в плазме $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{Ar}$ [12]. Высшие оксиды рутения не были обнаружены на поверхности Ru методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) после ее термического окисления, в том числе при анализе in situ [14–16]. На поверхности был обнаружен только диоксид RuO_2 . Установлено, что после обработки поверхности Ru в кислородной плазме пики дублетного спектра уровней $\text{Ru}3d$ смещаются и уменьшается их интенсивность в зависимости от времени обработки [13]. Наблюдаемое уширение линии $\text{Ru}3p_{3/2}$ (спин-дублет $\text{Ru}3p_{3/2}-3p_{1/2}$) может свидетельствовать о наличии на поверхности избыточного кислорода. С использованием методики определения содержания кислорода в оксиде металла можно найти избыток кислорода в пленке и высшие оксиды металла в поверхностном слое [20, 21]. Целью

настоящей работы было исследование процессов окисления и травления пленок рутения в кислородной плазме в зависимости от энергии ионов кислорода, определение степени окисления поверхностного слоя рутения при различной энергии ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в двухкамерном реакторе в плазме индукционного ВЧ-разряда ($f = 13.56$ МГц, $W = 800$ Вт) в кислородной плазме с малой (5%) добавкой криптона и аргона. Плазма генерировалась в разрядной камере, из которой она распространялась в реакционную камеру. Травление образцов, установленных на алюминиевом держателе на ВЧ-электроде, проводили в реакционной камере. На электрод подавали ВЧ-смещение от отдельного генератора ($f = 13.56$ МГц, $W = 600$ Вт). В зависимости от ВЧ-мощности смещения на электрод устанавливался определенный отрицательный потенциал смещения $-U_{см}$, который определял энергию падающих ионов [22]. Энергия ионов определялась выражением $E_i = e(|U_{см} - U_{пл}|)$, где $U_{пл}$ — потенциал плазмы ~ 20 эВ. Подробно конструкция реактора приведена в [23]. Условия проведения эксперимента были следующими: $W = 800$ Вт, $P = 0.6$ Па, расход газа $Q = 55$ см³/мин (при стандартных условиях). Плотность ионного потока на поверхность, которую определяли из зондовых измерений и измерений зависимости $U_{см}(W_{см})$ [23] была равна 0.75 мА/см². В качестве зонда использовали вольфрамовую проволоку диаметром 0.1 мм и длиной 9 мм. Плотность ионного тока определяли по ионной ветви вольт-амперной характеристики зонда.

Пленки Ru толщиной 20–25 нм наносили магнетронным способом на подслой Ti (5 нм) на окисленную поверхность кремниевой пластины. Состав поверхности пленки Ru до и после обработки в плазме определяли методом РФЭС на электронном спектрометре Leybold LHS-10 (Германия). В качестве источника возбуждения использовали рентгеновское излучение AlK_{α} с энергией 1486.6 эВ. Рентгеновская трубка расположена под углом 45° к поверхности образца, а полусферический электростатический анализатор энергии фотоэлектронов — перпендикулярно этой поверхности. РФЭС-спектры измеряли в камере анализа электронного спектрометра в условиях высокого вакуума ($p = 5.10$ – 8 мбар). Очистку поверхности проводили в камере подготовки ($p = 5.10$ – 6 мбар) с помощью бомбардировки ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см² в течение 10 мин. Скорость травления

поверхности оксидов металлов в этих экспериментальных условиях составляет примерно 1.5 нм/мин.

Скорость травления пленки Ru определяли по времени травливания пленки металла известной толщины. Окончание травления контролировали лазерно-рефлектометрическим способом по изменению сигнала отражения лазерного луча в момент травливания пленки металла [23]. Морфологию поверхности пленок Ru определяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Supra 40 (Carl Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ поверхности исходного образца Ru методом РФЭС показывает, что спектр уровня $Ru3d$ характерен для естественного оксидного слоя RuO_2 — наблюдается смещение влево дублетного спектра металлического Ru (рис. 1). Металлический спектр $Ru3d$ (спектр 1) возникал после обработки поверхности ионным пучком аргона. Он состоял из двух спин-орбитальных компонент, относящихся к $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3d_{3/2}$, при 280.2 и 284.4 эВ соответственно [10, 18]. Компоненты $Ru3d$ диоксида рутения RuO_2 были смещены на 0.9 эВ и наблюдались при 281.1 и 285.3 эВ соответственно [8, 18].

После обработки поверхности образца в плазме $O_2 + 5\% Kг$ при комнатной температуре в течение 360 с и минимальной энергии ионов ~ 40 эВ тонкая структура РФЭС-спектра значительно изменилась. Наблюдается большой сдвиг основных линий $Ru3d$ и изменение соотношения интенсивностей линий в дублете

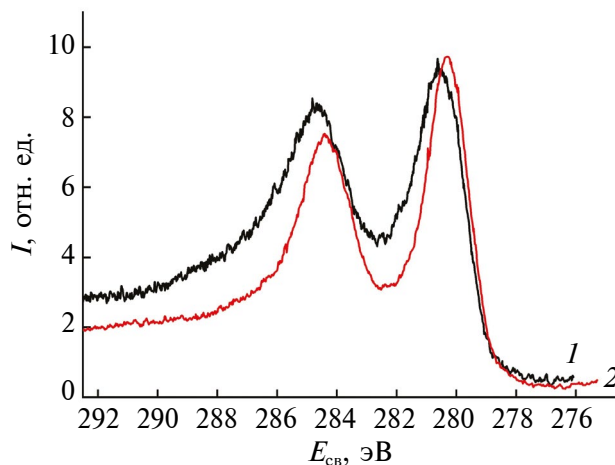


Рис. 1. РФЭС-спектры уровней $Ru3d$ поверхности исходной пленки с естественным оксидным слоем рутения (1) и после очистки ее с помощью бомбардировки ионным пучком аргона (2).

$\text{Ru}3d$ (рис. 2). Максимумы интенсивностей компонент $\text{Ru}3d_{3/2}$ и $\text{Ru}3d_{5/2}$ находятся при энергии связи 281.0 и 285.2 эВ соответственно. Обработка поверхности пленки Ru при минимальной энергии 20 эВ в течение 120 и 480 с показала максимумы интенсивностей пиков $\text{Ru}3d_{3/2}$ и $\text{Ru}3d_{5/2}$ при одинаковой энергии связи 280.5 и 284.3 эВ соответственно (рис. 3). С увеличением времени обработки уменьшались высоты левого крыла $\text{Ru}3d_{5/2}$ и правого крыла $\text{Ru}3d_{3/2}$. Концентрация кислорода в поверхностном слое с увеличением времени обработки от 120 до 480 с уменьшается от 56 до 49.5%. Это свидетельствует об изменении плотности оксидного слоя и/или его толщины. Такое уменьшение содержания кислорода в пленке может быть связано с бо-

лее высокой температурой образца в результате его нагрева плазмой в процессе экспонирования.

С увеличением энергии бомбардирующих ионов от 40 до 150 эВ вид спектров $\text{Ru}3d$ сильно изменяется (рис. 4). Ширина пика $\text{Ru}3d_{3/2}$ увеличивается, однако высота пиков $\text{Ru}3d_{5/2}$ изменяется немонотонно. Наиболее резко максимум пика $\text{Ru}3d_{3/2}$ возрастает при энергии 150 эВ, но он не сдвигается. В обоих случаях бомбардировки ионами максимумы пиков наблюдаются при одной энергии ~ 284.5 эВ. Максимумы пиков $\text{Ru}3d_{5/2}$ также наблюдались при одинаковой энергии ~ 280.5 эВ.

С увеличением энергии ионов степень окисления поверхности пленки Ru линейно увеличивается от 60 до 70% (рис. 5). Скорость

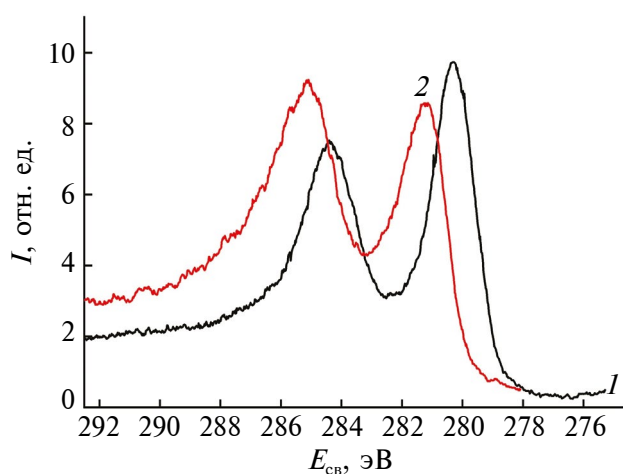


Рис. 2. РФЭ-спектры уровня $\text{Ru}3d$ чистой поверхности Ru (1) и после воздействия плазмы $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$ при энергии ионов ~ 40 эВ в течение 360 с (2).

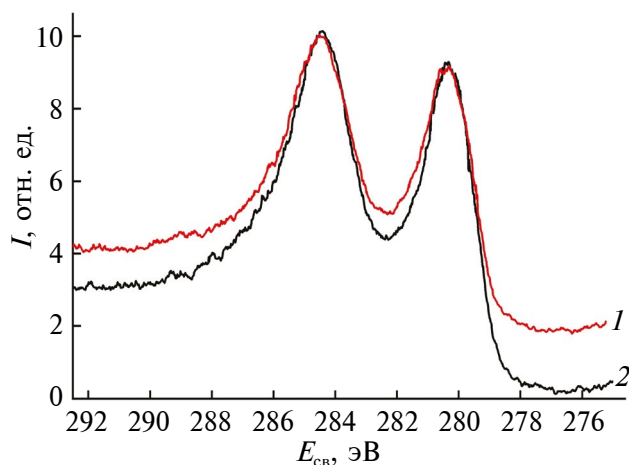


Рис. 3. РФЭ-спектры уровней $\text{Ru}3d$ поверхности пленки Ru, обработанной в плазме $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$ при энергии 20 эВ в течение 120 (1) и 480 с (2).

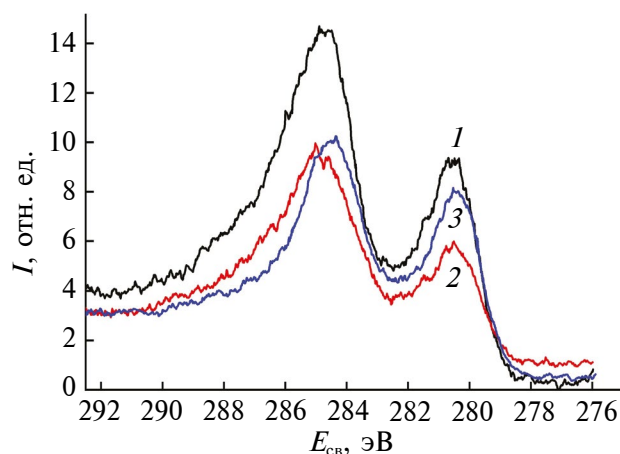


Рис. 4. РФЭ-спектры уровней $\text{Ru}3d$ поверхности пленки Ru, обработанной в плазме $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$ в течение 240 с при энергии 150 (1), 100 (2) и 60 эВ (3).

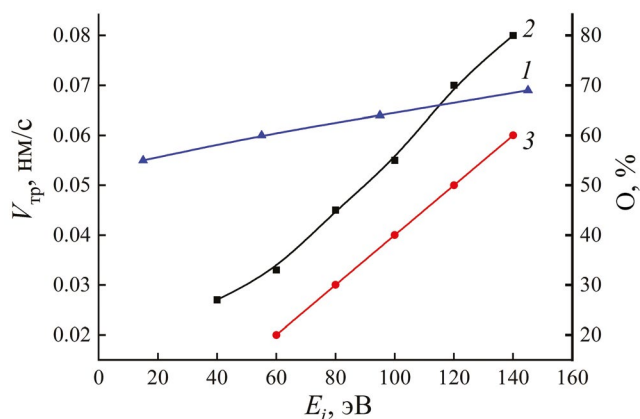


Рис. 5. Зависимость содержания кислорода в пленке (1) и скорости травления Ru в плазме $\text{O}_2+5\% \text{ Ar}$ (2) и $\text{O}_2+5\% \text{ Kr}$ (3) от энергии бомбардирующих ионов.

травления Ru также линейно увеличивается как в плазме $O_2+5\% Kr$, так и плазме $O_2+5\% Ar$. Такая симбатная зависимость объясняется тем, что ионная бомбардировка поверхности не только стимулирует удаление слабосвязанных оксидов металла на поверхности, но и также ускоряет их образование на поверхности. Лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов. Небольшое различие в абсолютной величине скорости травления Ru в плазме $O_2+5\% Kr$ и $O_2+5\% Ar$ может быть обусловлено разной концентрацией атомов кислорода. Однако в обоих случаях поверхность бомбардируют только ионы кислорода.

РФЭ-спектры уровней $Ru3d$ после обработки в кислородной плазме сильно отличались от спектров $Ru3d$, полученных при длительном термическом окислении при температурах, близких к $500^\circ C$ [19]. В последнем случае также наблюдались сдвиги линий спин-орбитального дублета $Ru3d$, по мере увеличения температуры окисления Ru величины пиков $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3d_{3/2}$ уменьшались. Это изменение относили к образованию на поверхности стехиометрического слоя рутила RuO_2 [19]. Термически окисленный рутений включает слои RuO_2 с низкой и высокой плотностью [15]. Однако в работе после обработки поверхности в плазме кислорода наблюдался более сильный сдвиг уровней $Ru3d$, сильное увеличение пика $Ru3d_{3/2}$ и уменьшение пика $Ru3d_{5/2}$. Наблюдаемое значительное изменение уровней $Ru3d$ при ионной бомбардировке (рис. 4) поверхности свидетельствовало о том, что при травлении Ru в кислородной плазме происходило обогащение поверхности атомами кислорода и, возможно, образование высших оксидов RuO_3 . Слабосвязанные оксиды RuO_x образуются на поверхности. Однако необходимо отметить, что интерпретация изменения РФЭ-спектров уровней $Ru3d$ затруднена в результате разной шероховатости поверхности RuO_2 , возникающей при травлении в кислородной плазме. Влияние шероховатости на вид РФЭ-спектров отмечено в [24]. Анализ морфологии поверхности пленки Ru показал, что при интенсивной ионной бомбардировке поверхность образца становится зернистой (рис. 6а). При более низкой энергии ионов на поверхности возникали одиночные точечные образования (рис. 6б). Можно отметить, что образование трехмерных кластеров металла наблюдалось и при термическом окислении рутения [14–16]. Уменьшение шероховатости поверхности Ru при его травлении происходило в режиме атомно-слоевого травления [25]. Изменение морфологии поверхности пленок металла

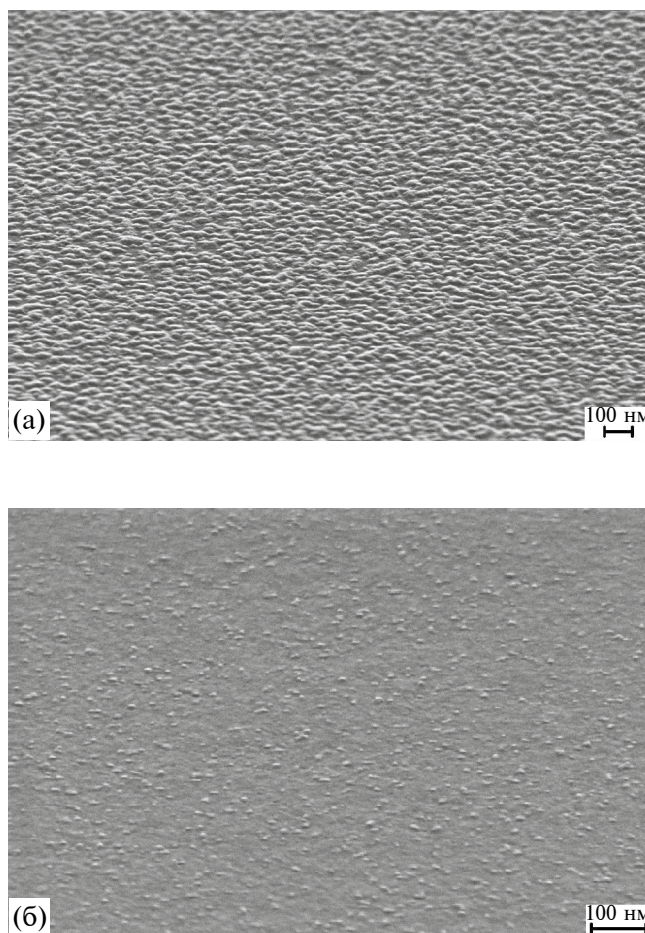


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхности пленки Ru после травления в плазме $O_2+5\% Kr$ при $U_{cm} = 130$ эВ в течение 240 с (а) и 30 эВ в течение 360 с (б).

при их обработке в плазме при низкой энергии ионов отмечалось ранее [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Травление пленки рутения в кислородной плазме показало, что оно происходит с предварительным образованием диоксида RuO_2 . Об этом свидетельствовал анализ состава поверхности методом РФЭС при разных энергии и времени травления. В плазме $O_2+5\% Ar$ с увеличением энергии ионов кислорода от 20 до 140 эВ скорость травления RuO_2 увеличивалась приблизительно в три раза, а содержание кислорода приповерхностном слое увеличилось от 60 до 70 ат. %. Это объясняется ионно-стимулированным характером как окисления, так и травления рутения, причем лимитирующей стадией травления является удаление слаболетучих оксидов металла. В плазме O_2 с небольшой (5%) добавкой Kr скорость травления также увеличилась в три раза с ростом энергии ионов от 20 до 140 эВ.

Наблюдаемое сильное изменение вида спектра $Ru3d$, значительное увеличение интенсивности пика $Ru3d_{5/2}$ с ростом энергии бомбардирующих ионов объясняется как увеличением содержания кислорода в поверхностном слое оксида RuO_x ($2 < x < 3$) и толщины слоя в процессе окисления/травления, так и изменением морфологии поверхности. Полученные результаты важны для понимания процесса анизотропного травления Ru в кислородной плазме.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0017) с использованием на оборудовании Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”. Авторы выражают благодарность Л.А. Мазалецкому за получение изображений поверхности методом РЭМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim S.K., Popovici M. // MRS Bull. 2018. V.40. P. 334-338.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2018.95>
2. Koroleva A.A., Kuzmichev D.S., Kozodaev M.G., ZabrosaeV I.V., Korostylev E.V., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V.122. P. 022905.
<https://doi.org/10.1063/5.0138218>
3. Kim S.E., Sung J.Y., Jeon J.D., Jang S.Y., Lee H.M., Moon S.M., Kang J.G., Lim H.J., Jung H.-S., Lee S.W. // Adv. Mater. Technol. 2023. V. 8. P. 2200878.
<https://doi.org/10.1002/admt.202200878>
4. Chernikova A.G., Lebedinskii Y.Y., Khakimov R.R., Markeev A.M. // Appl. Phys. Lett. 2023. V. 122. P. 021601.
<https://doi.org/10.1063/5.0132056>
5. Ezzat S.S., Mani P.D., Khaniya A., Kaden W., Gall D., Barmak K., Coffey K.R. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2019. V. 37. P. 031516.
<https://doi.org/10.1116/1.5093494>
6. Paolillo S., Wan D., Lazzarino F., Rassoul N., Piumi D., Tökei Z. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2018. V. 36. P. 03E103.
<https://doi.org/10.1116/1.5022283>
7. Decoster S., Camerotto E., Murdoch v, Kundu S., Le Q.T., Tökei Z., Jurczak G., Lazzarino F. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2022. V. 40. P. 032802.
<https://doi.org/10.1116/6.0001791>
8. Over H. // Chem. Rev. 2012. V.112. P. 3356.
<https://doi.org/10.1021/cr200247n>
9. Hrbek J., van Campen D.G., Malik I.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1995. V. 13. P. 1409.
<https://doi.org/10.1116/1.579573>
10. Blume R., Niehus H., Conrad H., Böttcher A., Aballe L., Gregoratti L., Barinov A., Kiskinova M. // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 14052.
<https://doi.org/10.1021/jp044175x>
11. Yunogami T., Nojiri K. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V. 18. P. 1911.
<https://doi.org/10.1116/1.1303812>
12. Hsu C.C., Coburn J.W., Graves D.B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2006. V. 24. P. 1.
<https://doi.org/10.1116/1.2121751>
13. Iwasaki Y., Izumi A., Tsurumaki H., Namiki A., Oizumi H., Nishiyama I. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 8699.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.063>
14. Herd B., Goritzka J.C., Over H. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 15148.
<https://doi.org/10.1021/jp404239y>
15. Ribera R.C., van de Kruijs R.W.E., Kokke S., Zoethout E., Yakshin A.E., Bijkerk F. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 131601.
<https://doi.org/10.1063/1.4896993>
16. Herd B., Over H. // Surface Science. 2014. V. 622. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.11.017>
17. Flege J.I., Herd B., Goritzka J., Over H., Krasovskii E.E., Falta J. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 8. P. 8468.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03393>
18. Khaniya A., Ezzat S., Cumston Q., Coffey K.R., Kaden W.E. // Surf. Sci. Spectra. 2020. V. 27. P. 024009.
<https://doi.org/10.1116/6.0000172>
19. Diulus J.T., Tobler B., Osterwalder J., Novotny Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. P. 244001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abedfd>
20. Алов Н.В., Лазов М.А., Ищенко А.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 68 с.
21. Alov N.V. // Phys. Stat. Sol. C. 2015. V. 12. P. 263.
<https://doi.org/10.1002/pssc.201400108>
22. Amirov I.I., Izyumov M.O., Naumov V.V., Gorlachev E.S. // J. Phys. D. 2021. V. 54. P. 06520.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc3ed>
23. Voloshin D., Rakhimova T., Kropotkin A., Amirov I., Izyumov M., Lopaev D., Zotovich A., Ziryayev S. // Plasma Sources Sci. Technol. 2023. V. 32. P. 044001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/acc355>
24. Krishna D.N.G., Philip J. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2022. V. 12. P. 100332.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>
25. Amirov I.I., Selyukov R.V., Naumov V.V., Gorlachev E.S. // Russ. Microelectronics. 2021. V. 50. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S106373972101003026>

26. Kanarik K.J., Tan S., Gottscho R.A. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 4814. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b00997>

Oxidation and Etching of Thin Ruthenium Films in Low Ion Energy Oxygen Plasma

I. I. Amirov^{1, *}, N. V. Alov², P. Yu. Sharanov², T. V. Rakhimova²

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch,
NRC "Kurchatov Institute" Yaroslavl, 150067 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ildamirov@yandex.ru

It has been established by X-ray photoelectron spectroscopy that the oxidation of thin ruthenium films in oxygen plasma with the addition of 5% inert gases (Ar or Kr) occurs with the formation of an oxide layer of RuO₂. With an increase in ion energy from 20 to 140 eV, the oxygen content in the near-surface layer was found to increase from 60 to 70 at. %. The Ru etching rate also increased several times. Such a symbate dependence is explained by the fact that ion bombardment of the surface stimulates not only the removal of weakly bound metal oxides on the surface, but also accelerates their formation on the surface. The limiting stage of etching is the removal of non-volatile metal oxides. The shift of the Ru3d doublet peaks, the change in their relative intensity depending on the ion energy, as well as the presence of an oxygen-enriched layer on the RuO₂ surface indicate the possibility of the formation of RuO₃ oxide on the surface during plasma treatment.

Keywords: ruthenium film, oxygen plasma, oxidation, etching, X-ray photoelectron spectroscopy, ruthenium oxides.