

快重离子束引起的 Cu-Si 膜系的 两种不同类型的增强附着效应

刘正民 杨坤山 杨化中 袁元勋
(兰州大学)

对沉积在 N 型半导体硅上的 Cu 薄膜用几 MeV 的 Cl 离子进行了不同剂量的辐照实验以观测其增强附着行为。结果表明, Cu-Si 膜系存在两种不同类型的增强附着效应。用扫描电镜对低剂量轰击出现附着增强区域的硅基底表面进行观察,未发现任何微裂现象。这与人们在解释 Au-SiO₂ 膜系出现类似增强附着时提出的微裂观点不相符合。

关键词: 增强附着 阈值 微裂

一、引 言

自 1982 年发现薄膜的增强附着效应以来^[1],人们对这一课题的研究兴趣与日俱增。尽管金属-金属、金属-半导体、金属-绝缘体等膜系的快重离子轰击实验均已进行,但至今对产生这一增强附着效应的机理仍没有一个较完善的统一图象^[2]。

解决这一问题的困难,最主要的是没有令人满意的定量测量手段和严格可重复的实验条件。目前人们所累积的知识一般都集中在快重离子引起不同膜系增强附着剂量阈值的大小、阈值与重离子能量的关系或与材料的阻止本领的关系上。

一些实验结果表明,薄膜增强附着效应的重离子辐照阈值与轰击能量有关。当重离子能量在电子阻止能损为主的能区,这一阈值的变化与电子阻止本领随入射离子能量的变化具有相反的趋势^[3]。这种增强附着效应在本文中称之为第一类增强附着。1985 年 C. R. Wie 等人意外地发现,在存在第一类增强附着现象的同时,还存在另一类增强附着效应^[4]。此效应发生的剂量阈值较低,且与入射离子的能量无关,近似为常数。进一步的研究发现,样品发生第二类增强附着的基底区域,表面出现大量的微裂缝。裂缝平均长度 100 μ m; 宽度 0.1 μ m。当剂量上升时,微裂缝的数量增加,继而相互交叠闭合,使基底材料表面重新变平,而增强附着现象也随之消失。继续增加剂量则导致第一类增强附着的发生。表面微裂的存在使实验者认为低剂量区域发生的第二类增强附着的原因是基底表面微裂引起的。很可能是由于离子轰击时,微裂缝边缘强静电场的电作用使薄膜的附着力增强。

本文报道以半导体硅为基底的 Cu 薄膜用几 MeV Cl⁺⁺ 离子轰击后引起增强附着效应的观测结果。实验表明, Cu-Si 膜系同样存在着两种类型的增强附着效应,而基底表面并无出现微裂现象,从而与 C.R.Wie 等人的观点相悖。

二、实验过程

实验采用的薄膜基底为市售表面已研磨、抛光的 N 型硅片。直径 50mm, 厚度 0.4mm, 表面晶向<110>, 电阻率 3 $\Omega \cdot$ cm。金属薄膜分别为 Cu 和 Au。硅片镀膜前用干净脱脂棉将表

面反复揩擦干净,再用高纯酒精清洗,而后用去离子水冲净。Cu 和 Au 膜采用真空镀膜机蒸镀得到。镀膜时,蒸发室真空度为 1.33mPa。膜的厚度用 2.5MeV α 粒子卢瑟福背散射方法测量。Cu 膜厚度约为 61nm;Au 膜为 56nm。沿硅片直径 8 个点的测量结果表明,薄膜厚度的不均匀性小于 5%。

重离子辐照实验在 $2 \times 1.7\text{MV}$ 串列加速器上进行。用三组不同能量的 Cl^{++} 离子对样品进行辐照。对 Cu 膜用 2.0、3.0、4.0MeV;对 Au 膜用 3.0、4.0、4.5MeV。人们在以前进行的增强附着实验中,都采用将束流散焦加限制光栏的方法^[1-6]。本实验利用三组静电透镜先将束流散至直径约 20mm,然后用两个相距 1m 的光栏截取束流中心 $4 \times 4\text{mm}^2$ 的部分对样品进行辐照。束流密度不均匀性的影响可以在辐照区经胶带法检验后显示出来^[1]。在平均辐照剂量较小的束斑区,束流密度较大的局部区域可能超过剂量阈值,而且能经受胶带的粘拉;平均辐照剂量超过阈值的束斑区,受较小束流密度轰击的局部区域可能受照剂量低于阈值,从而被胶带粘脱。本实验各轰击束斑区经胶带法检验后,表现了较好的均匀性,未出现部分粘脱、部分未粘脱的情况。 Cl^{++} 离子辐照样品的剂量分别取 1×10^{12} 、 5×10^{12} 、 1×10^{13} 、 5×10^{13} 、 1×10^{14} 、 2.5×10^{14} 、 5×10^{14} 、 1×10^{15} 、 2.5×10^{15} 、 5×10^{15} 、 1×10^{16} 、 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 。对应每个剂量值分别在样品上照射两个点。一个用于增强附着的检验,一个用于酸腐蚀实验。样品接受辐照时,轰击区离子束流强度控制在 $100\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下。样品所在靶室的真空度为 0.53mPa。

薄膜的附着能力及增强附着的剂量阈值采用常规的胶带法测量。胶带为上海产长城牌透明胶带。耐酸腐蚀能力,对各剂量值的 Cu 薄膜用 12mol/l 的 HNO_3 溶液浸泡;Au 膜用 12mol/l 的 HCl 与 12mol/l 的 HNO_3 按体积比 1:1 混合的溶液浸泡,并记录薄膜被酸全部溶去所需的时间加以比较。

三、结果与讨论

用胶带法测得的 Cu、Au 薄膜增强附着的区域见表 1。

表 1 Cu 和 Au 薄膜发生增强附着的剂量区域

Table 1 Cl ion dose ranges of enhanced adhesion for Cu and Au films

Cl 离子能量 (MeV) Energy of Cl ion	2.0	3.0	4.0	4.5
Cu 膜 Cu film	$5 \times 10^{13} - 2.5 \times 10^{14}$ $\geq 5 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$	$5 \times 10^{13} - 2.5 \times 10^{14}$ $\geq 2.5 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$	$5 \times 10^{13} - 2.5 \times 10^{14}$ $\geq 1.0 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$	
Au 膜 Au film		$\geq 5 \times 10^{14} (1/\text{cm}^2)$	$\geq 2.5 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$	$\geq 5 \times 10^{13} (1/\text{cm}^2)$

由表 1 可知 Cu 膜在两个间隔开的剂量区域发生增强附着现象。在低剂量 $5 \times 10^{13} - 2.5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 之间,轰击区可经受胶带的反复粘拉而膜不脱落;在剂量达到 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 以前的各轰击束斑区,均被胶带一次性粘脱, $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 及以上的区域重新又能经受胶带的粘拉。变化 Cl^{++} 离子的能量表明,低剂量区出现增强附着效应的阈值不随入射离子能量改变,而高剂量区增强附着现象发生的阈值随离子能量的增加而减小。这一规律与人们用 Cl 离子轰击 Au-SiO₂ 膜时观测到的现象相同。对 Au-Si 膜系,本实验未观察到剂量分隔开的两个增强附着区。只在剂量较高的区发生了增强附着效应,其阈值随入射离子的能量而变化。

为检验 Cu 膜低剂量增强附着区域的基体表面是否发生微裂,将该区表面的 Cu 膜用酸蚀

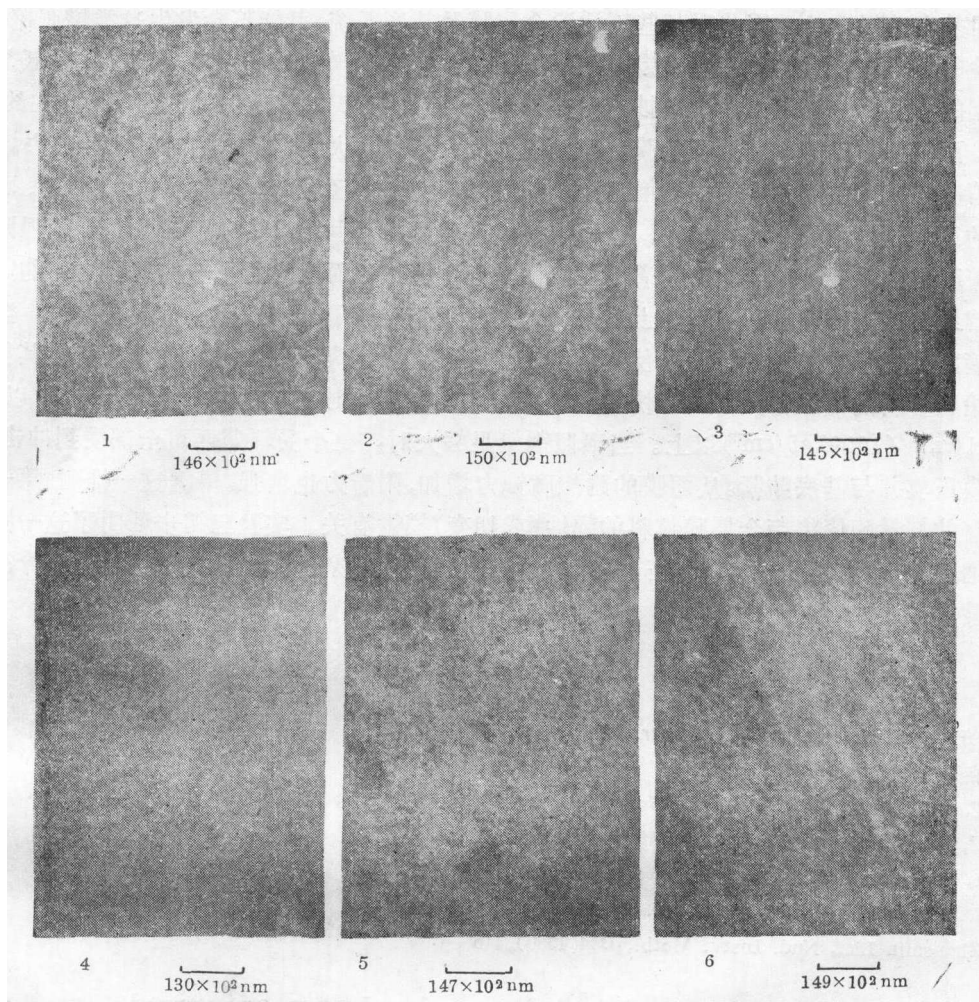


图1 低剂量 Cu 膜增强附着区硅基底表面的扫描电镜照片

1、2、3 为 2.0 MeV Cl 离子轰击的结果, 剂量分别为 5×10^{13} 、 1×10^{14} 、 $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$;

4、5、6 为 4.0 MeV Cl 离子轰击的结果, 剂量分别为 5×10^{13} 、 1×10^{14} 、 $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$

Fig. 1 Pictures showing no microcracks on Si substrates

Pictures from 1 to 3 correspond to 2.0 MeV Cl beam doses of 5×10^{13} , 1×10^{14} and $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$;

4 to 6 correspond to 4.0 MeV Cl beam doses of 5×10^{13} , 1×10^{14} and $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, respectively

去后在扫描电镜下进行观察。图1给出了拍摄的照片。观察表明, 半导体硅表面并无任何微裂的迹象, 这与离子注入半导体硅后其表面不会产生微裂这一多年来已普遍接受的事实相符合。它也表明, C.R. Wie 等人关于基体表面的微裂是引起增强附着的原因的观点与本实验的结果不相符合。熔融 SiO_2 表面的微裂很可能是与增强附着同时发生的现象。

重离子轰击引起的薄膜增强附着效应的机理至今尚不清楚。不同膜系产生的原因很可能不尽相同^[2]。为什么 Au-Si 膜系未观察到低剂量区的增强附着, 而 Cu-Si 膜系却存在这类效应? 按文献[4]、[5]给出的增强附着机制可能是界面化学键重组过程的推测, 在重离子轰击下, 膜与基底界面间产生局部区域存在的热化学环境。这一环境使基底与膜的原子产生结合, 从而使膜的附着力增加。本实验观测到的低剂量区的增强附着和这一观点相符。由于化

学作用是有选择性的,因此对某些不活泼金属膜及基底系统,可能不会发生这类增强附着(如本实验的 Au-Si 膜系)。对离子轰击后的 Cu、Au 薄膜进行酸腐蚀的实验表明,Cu 膜低剂量轰击引起的增强附着区域的耐酸腐蚀能力并未增加,而是与未轰击区的 Cu 膜相同,均在约 3s 内蚀去。而高剂量辐照附着增强的膜,耐蚀能力大大增加,大约需 61s 的时间才被蚀去。对 Au 膜,情况相似。在只发生第一类增强附着阈值以下的全部区域,Au 膜在约 11s 蚀去,而增强附着的区域却可耐受 92s 的腐蚀。这一结果似乎暗示,发生在 Cu-Si 膜系的两种增强附着可能有着不同的机理。对于增强附着剂量阈值随电子能损率而变化的第一类增强附着的起因,有人曾给出冲击压缩的观点^[6]。上述酸腐蚀实验似乎支持了这一观点。蒸发镀膜时,金属蒸汽液滴冷凝时的收缩及逐层淀积使膜的紧密性较差。当重离子轰击时,单个离子在其径迹上传递给膜材料的冲量很大,由于快重离子穿过薄膜所需的时间极短,相应的冲力可以大到 $9800\text{N}/\text{cm}^2$ ($1000\text{kgf}/\text{cm}^2$) 以上。当辐照剂量足够大时,整个受辐照区可全部受到冲击,而将金属膜压实并与基底贴紧。从而膜的耐酸腐蚀力增加,附着力也增强。根据这一推测,第一类增强附着的剂量阈值将与金属膜材料的弹性(或切变)模量有关。实验已初步证明了这一点^[7]。

增强附着的实验表明,产生这一现象的机理是比较复杂的。种种推测都有待于今后大量的实验来检验。

参 考 文 献

- [1] J.E. Griffith et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 198 (1982),607.
- [2] 袁元勋,核技术,(1986),7:1.
- [3] T.A. Tombrello, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 53(1983), 307,
- [4] C. R. Wie et al., *Nucl. Instr. Meth.*, B9(1985),20
- [5] I.V. Mitchell et al., *Appl. Phys. Lett.*, 45 (1984),137,
- [6] D.K. Sood et al., *Nucl. Instr. Meth.*, B7/8(1985),898
- [7] Zhensmin Lia., *Nucl. Instr. Meth.*, B44(1980),445

Two types of fast heavy ion beam enhanced adhesion for Cu film on Si

Liu Zhengmin Yang Kunshan Yang Huazhong Qiu Yuanxun

(Lanzhou University)

Abstract

The fast heavy ion beam enhanced adhesion of thin Cu film on Si substrate was studied for a wide range of Cl ion beam doses and for beam energies of 2.0,3.0 and 4.0 MeV. It is found that there are two types of enhanced adhesion. The surfaces of Si substrates were observed by means of a scanning electron microscope (SEM) after low dose ion bombardment. The micrographs show that no microcracks exist on the surfaces. This result seems to disagree with the explanation of low dose enhanced adhesion caused by the crazes on the substrate surface.

Keywords: Enhanced adhesion Threshold Microcrack

(1989 年 1 月 30 日收到)