Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i3.449

Влияние ионной бомбардировки и последующего прогрева на состав поверхности монокристаллической меди

З.А. Исаханов[*,1], И.О. Косимов[1], А.С. Халматов[1], З.Э. Мухтаров[1], Б.Е. Умирзаков[2], А.А. Ахмедов[2]

[1] Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Дурмон йули 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2] Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 28.06.2023, revised 22.09.2023

Corresponding author: e-mail: za.isakhanov@gmail.com, Phone: +998 93 565 10 89.

В статье исследовано изменение элементного и химического состава поверхности Cu при очистке прогревом в сочетании с ионной бомбардировкой. Для элементного анализа меди и химических состояний атомов примесных элементов, в первую очередь, кислорода и водорода, мы использовали методы ЭОС и ВИМС. По методу ОЭС проведены расчеты концентрации основных и примесных элементов. Также проведена очистка поверхности имплантацией ионов активных металлов с последующим отжигом при $T\simeq1000$ К. Для этого Cu очищали сначала прогревом до $T\simeq1200$ К, затем на очищенную поверхность направляли ионы Cs^+ с E_0=1 кэВ при дозе насыщения $d\simeq6\times10^{16}$ см$^{-2}$. Полученные результаты позволяют корректировать технологический процесс получения меди с улучшенной чистотой.

Ключевые слова: очистка, прогрев, имплантация, отжиг, концентрация, состав, водородная болезнь, бомбардировка, интенсивность.

In this work, we studied the change in the elemental and chemical composition of the Cu surface during cleaning by heating in combination with ion bombardment. For the elemental analysis of copper and the chemical states of atoms of impurity elements and, first of all, oxygen and hydrogen in it, we used the OES and SIMS methods. Using the OES method, we calculated the concentrations of the main and impurity elements. Also, the surface was cleaned by implantation of active metal ions with subsequent annealing at $T\simeq1000$ K. To do this, Cu was cleaned first by heating to $T\simeq1200$ K, then Cs^+ ions with E_0=1 keV were directed to the cleaned surface at a dose saturation $d\simeq6\ 10^{16}$ cm^{-2}. With the help of such results, it is possible to correct technological processes for obtaining copper with improved purity.

Keywords: cleaning, heating, implantation, annealing, concentration, compound, hydrogen disease, bombardment, intensity.

I. Введение

Расширение области применения меди поднимает требования к свойствам медных изделий, в частности, к повышению их электро- и теплопроводности, пластичности, устойчивости против ползучести под действием напряжений в процессе службы медных деталей [1-5]. Кроме того, Cu вызывает особый интерес при создании МДП-структур для разработки новых видов СВЧ приборов (транзисторов, больших и ультра больших ИС, дисплеев и запоминающих устройств, оптических и оптоэлектронных приборов). Эти системы, в частности, содержат контактные, барьерные и токопроводящие слои на основе Al, Cu, Au и Ag [6, 7]. При этом барьерный слой может являться и контактным слоем [7]. Качество барьерного слоя зависит от физико-механических свойств материала, взаимной растворимости материалов в многослойной структуре ИС в процессе термообработки, состояния поверхностей раздела слоев, технологических методов, которые не должны вызывать боль-

ших радиационных повреждений в процессе нанесения пленок, и др. факторов. Поэтому в последние годы интенсивно ведутся и работы по разработке различных технологических методов получения чистых и качественных образцов меди [8]. Особый интерес вызывают системы типа Cu/Si, GaAs/Cu, $Cu/SiO_2/Si$ и др. [9-11]. Во многих случаях Cu может использоваться в качестве подложки. Это требует повышения чистоты поверхности Cu путем снижения вредных примесей, особенно газов (углерод, кислород, водород, азот и т.д.) и щелочных металлов.

Получение особо чистой меди (99.999% Cu и выше) возможно тремя способами: повторным электролитическим рафинированием, зонной плавкой и электронно-лучевой плавкой. Известно явление "водородной болезни", когда происходит реакция $Cu_2O+H_2=H_2O+2Cu$ между частичками закиси меди и водородом. При этом образующиеся пары воды H_2O могут привести к возникновению микропор и микротрещин и соответственно к ослаблению межкристаллических связей, в результате чего медь становится ломкой и хрупкой [12-14]. На основании изложенного можно заключить, что определение элементного состава меди и особенно его химического состояния, в частности, наличия закиси меди и водорода, а также их соединений с кислородом имеет огромное научное и практическое значение. Немаловажным является также максимальная очистка поверхности Cu от атомов кислорода и углерода.

Основной целью данной работы является исследование изменения элементного и химического состава поверхности Cu при очистке прогревом в сочетании с ионной бомбардировкой.

II. Методика исследования

В качестве объекта исследования выбраны особо чистые монокристаллические образцы Cu(111). Для элементного анализа меди и химических состояний атомов примесных элементов и, в первую очередь, кислорода и водорода, мы использовали методы электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС).

Образцы бомбардировали под углом падения пучка электронов $\varphi=45^o$, а вторичные электроны, в том числе оже-электроны, анализировали по энергиям с помощью электростатического анализатора типа Юза-Рожанского [15], установленного по отношению нормали к поверхности мишени под углом вылета $\varphi=45°$. Для теоретических исследований принципиальным является описание модели, а также указание всех применяемых аналитических методов, приближений и аппроксимаций. Для экспериментальных работ следует указать исследуемые объекты, материалы, дать описание техники и условий эксперимента.

III. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлен спектр оже-электронов, эмитированных поверхностью меди под действием пучка электронов с начальной энергией E_p=2800 эВ. При снятии спектра оже-электронов, представленного на рис. 1 (кривая *а*), образец из меди не подвергался очистке, т.е. поверхность его оставалась в первоначальном состоянии. Из спектра на рис. 1 (кривая *а*) видно, что поверхность меди обогащена (загрязнена) примесью углерода и кислорода. Поэтому интенсивность оже-пика атомов меди низкая, что связано с наличием на поверхности углерода и кислорода, а также атомов никеля и железа небольших концентраций.

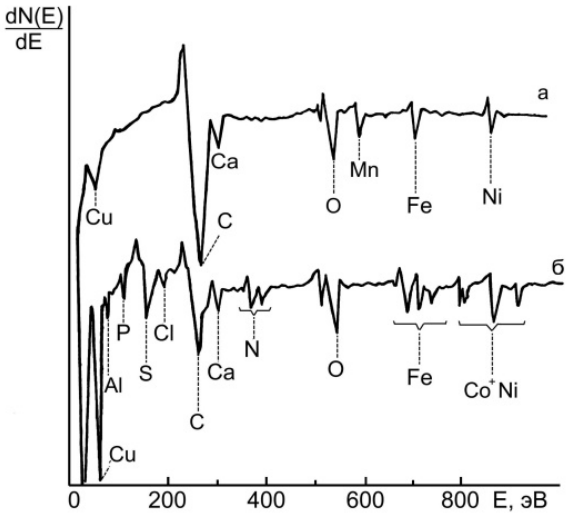


Рисунок 1. Спектры оже-электронов, эмитированных поверхностью образца Cu(111) до очистки (*а*); после прогрева при T=900 К (*б*). E_p=2600 эВ, $\varphi=45^o$.

Спектр оже-электронов, полученный после очистки поверхности меди нагревом при температуре T=900 К в течение 20–25 мин, приведен на рис. 1, кривая *б*. Как видно, после очистки поверхности меди интенсивности оже-пиков меди, железа и никеля возрастают, интенсивность оже-пика углерода уменьшается, а интенсивность оже-пика кислорода заметно не меняется. В случае уг-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

лерода химический сдвиг оже-пика не наблюдается, что свидетельствует о том, что большая часть атомов углерода на поверхности находится в свободном физически сорбированном состоянии. При этом энергетическое положение оже-пика кислорода несколько сдвигается в сторону больших энергий, т.е. обнаруживается не при энергии около 505 эВ, а около 515 эВ. Присутствие кислорода также влияет на положение и форму низкоэнергетического оже-пика Cu.

Из рис. 2 видно, что образование химической связи C и O приводит к образованию нового пика вблизи оже-пика $M_{2,3}VV$ пика Cu. Указанные экспериментальные факты свидетельствуют, что кислород в составе меди в основном находится в химически связанном состоянии (CuO и Cu_2O).

Также показано (рис. 1, кривая *б*), что очистка поверхности мишени тепловой обработкой приводит к появлению малоинтенсивных оже-пиков примесей: A1, P, S, C1, N и Co, что объясняется диффузией их из объема меди.

Результаты исследований элементного состава меди, показывают, что на поверхности исследованной меди присутствуют следующие элементы: Al, P, S, Cr, C, Ca, N, O, Fe, Co Ni и т.п.

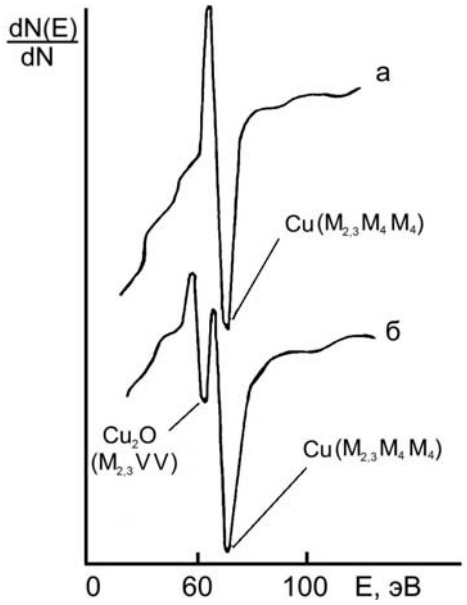


Рисунок 2. Динамика изменения низкоэнергетического оже-пика меди при химическом соединении с кислородом (Cu_2O): без кислородная медь (*а*); медь, соединённая с кислородом (Cu_2O) (*б*).

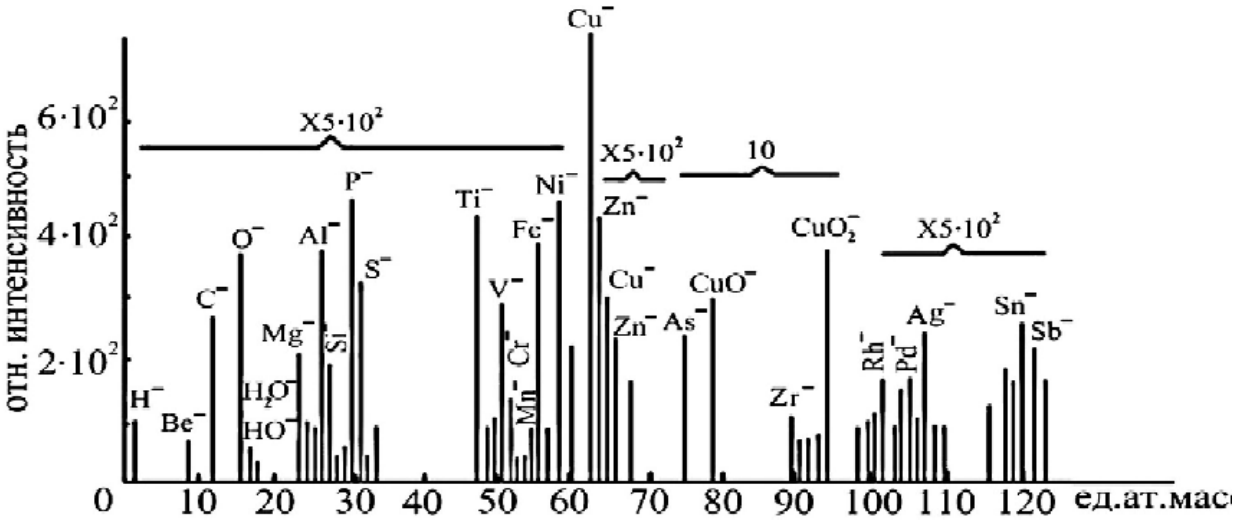


Рисунок 3. Масс-спектрограмма отрицательно заряженных, распыленных частиц, полученных при бомбардировке пучком ионов Cs^+ с E_0=6.3 кэВ.

После очистки поверхности наблюдается существенный рост интенсивности оже-пиков меди. Дальнейший повторный нагрев показал, что интенсивность оже-пика O остается почти постоянной, т.е. концентрация атомов O в приповерхностном слое почти не меняется с температурой. Последнее еще раз подтверждает, что атомы кислорода, оставшиеся после повторных тепловых обработок поверхности медной мишени, находятся в химически связанном виде.

Для определения присутствия водорода и других элементов с очень низкой концентрацией (<0.1%) в меди мы использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии [16].

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

На рис. 3 представлена масс-спектрограмма отрицательно заряженных распыленных частиц, полученная при бомбардировке медной мишени пучком ионов цезия Cs^+ с начальной энергией E_i=6.7 кэВ.

Видно, что в масс-спектрограмме, наряду с пиками других примесных элементов, обнаруживаются пики (максимумы) примесного водорода и его соединений с кислородом в виде HO и H_2O.

Пары воды могут, залегая между кристалликами и кристаллическими зернами, ослаблять межкристаллические связи, и в результате медь становится ломкой и хрупкой.

Сравнение масс-спектрограмм и оже-спектрограмм меди показывает, что в первом случае, кроме примесных элементов, обнаруженных в оже-спектре, дополнительно наблюдаются пики примесных элементов: Mg, Mn, Si, K, Cr, V, Zn, As, Zr, Pd, Ag, Sn, Sb, и др., что связано высокой чувствительностью масс-спектрометра по сравнению с оже-спектрометром.

Методом ОЭС проведены расчеты концентрации основных и примесных элементов. После прогрева при T=1200 К в течение 3 час. концентрация Cu составляет ~98.7 ат%, кислорода и его соединений ~0.6 ат%, углерода ~0.3 ат%. Можно считать, что общая концентрация всех других примесных элементов не превышает ~0.5 ат%. Дальнейшую очистку поверхности проводили бомбардировкой ионами Ar^+ в сочетании с отжигом при $T\simeq$1000 К. В результате $C_{Cu}\simeq$99.0, а C_C и C_O уменьшались соответственно до ~0.5 ат% и ~0,2 ат%. При ионной бомбардировке температура $T\simeq$1000 К оказалась наиболее оптимальной. Увеличение T до 1200 К приводило к некоторому росту концентрации примесных атомов.

Дальнейшие исследования были направлены к очистке поверхности имплантацией ионов активных металлов с последующим отжигом при $T\simeq$1000 К. Для этого Cu очищали сначала прогревом до $T\simeq$1200 К, затем на очищенную поверхность направляли ионы Cs^+ с E_0=1 кэВ при дозе насыщения $d_{нас}\simeq 6\times10^{16}$ см$^{-2}$. Выбор Cs обусловлен высокой активностью и малой температурой десорбции (600–700 К). После прогрева ионно-имплантированного Cu при $T\simeq$1000 К в течение 30 мин. поверхность максимально очищалась и концентрация чистого Cu увеличивалась до ~99.5 ат%, CO уменьшалась до 0.2 ат%, а C_C до нуля (в пределах чувствительности оже-спектрометра). По-видимому, из-за высокой активности атомы Cs образуют химическую связь с атомами кислорода и углерода и после прогрева испаряются в виде Cs+O, Cs+C [17].

Полученные результаты позволяют корректировать технологический процесс получения меди с улучшенной чистотой.

С помощью расчета химического сдвига ожепика, основанного на использовании изменения эффективного заряда атома меди при его соединении с кислородом [18], установлено наличие соединений CuO, CuO_2 и Cu_2O в химически связанном состоянии.

Исследования масс-спектрального состава отрицательно заряженных распыленных частиц из образцов медной катанки при бомбардировке ее пучком ионов цезия показали присутствие водорода и паров воды в составе исследованных медных образцов, возникающих в результате химической реакции $Cu_2O+H_2= 2Cu+H_2O$, что является причиной "водородной болезни" меди.

IV. Заключение

В статье методами ЭОС и ВИМС исследовано изменение элементного и химического состава поверхности Cu при очистке прогревом в сочетании с ионной бомбардировкой. По методу ОЭС расчитаны концентрации основных и примесных элементов. Дополнительно наблюдаются пики примесных элементов, полученных масс-спектрометрическим методом. Исследование масс-спектрального состава отрицательно заряженных распыленных частиц из образцов медной катанки при бомбардировке ее пучком ионов цезия показало присутствие водорода и паров воды (HO и H_2 O), а также химических соединений CuO и Cu_2O в составе исследованных медных образцов. Наличие паров воды является прямым доказательством существования "водородной болезни" меди.

Также проведена очистка поверхности имплантацией ионов активных металлов с последующим отжигом при $T\simeq$1000 К. Для этого очищенную поверхность меди бомбардировали ионами Cs^+ с E_0=1 кэВ при дозе насыщения $d\simeq 6\times10^{16}$ см$^{-2}$. По-видимому, из-за высокой активности атомы Cs образуют химическую связь с атомами кислорода и углерода и после прогрева испаряются в виде Cs+O, Cs+C.

Исследования элементного состава и, особенно, определения вредных примесей в меди, а также химических соединений с атомами меди показали их научную и практическую важность. С

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

помощью таких результатов можно корректировать технологический процесс получения меди с необходимой чистотой для выпуска качественной продукции для электронной и электротехнической промышленности, народного хозяйства.

Метаданные

Influence the ion bombardment and following heating on surface composition of the cuprum monocrystals

Z.A. Isakhanov[1], I.O. Kosimov[1], A.S. Khalmatov[1], Z.E. Mukhtarov[1], B.E. Umirzakov[2], A.A. Akhmedov[2]

[1]Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of Uzbekistan Academy of Sciences, Durmon yuli st. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Tashkent State Technical University, Universitetskaya str. 2, 100174, Tashkent, Uzbekistan

In this work, we studied the change in the elemental and chemical composition of the Cu surface during cleaning by heating in combination with ion bombardment. For the elemental analysis of copper and the chemical states of atoms of impurity elements and, first of all, oxygen and hydrogen in it, we used the OES and SIMS methods. Using the OES method, we calculated the concentrations of the main and impurity elements. Also, the surface was cleaned by implantation of active metal ions with subsequent annealing at $T \simeq 1000$ K. To do this, Cu was cleaned first by heating to $T \simeq 1200$ K, then Cs^+ ions with $E_0=1$ keV were directed to the cleaned surface at a dose saturation $d \simeq 6\ 10^{16}$ cm^{-2}. With the help of such results, it is possible to correct technological processes for obtaining copper with improved purity.

Keywords: cleaning, heating, implantation, annealing, concentration, compound, hydrogen disease, bombardment, intensity.

Литература (References)

[1] N.K. Dosmuxamedov, E.E. Joldasbay, G.B. Nurlan, M.B. Kurmanseitov., Fundamentalnie issledovaniya No.1, 50, (2017).
[2] V.M. Ajaja, G.P. Kovtun, G.F. Tikhinskiy. Metallofizika i noveyshie tekhnologii **320**, No.2, 21 (2000).
[3] D.A. Solopikhin. Voprosi atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chistye materiali, sverkhprovodniki **16**, No.4, 204 (2007).
[4] T. Cheung, N. Cheung, A. Garcia. Journal of Electronic Materials **39**, No.1, 49 (2010).
[5] N.K. Dosmukhamedov, E.E. Zholdasbay. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences No.3, 20 (2016).
[6] V.K. Adamchuk, V.M. Pusenkov, A.M. Shikin. Poverkhnost' No.6, 66 (1991).
[7] C. Calandra, O. Bisi, G. Ottaviane. Surf. Sci. Rep. **4**, No.516, 271 (1985).
[8] S. Dost, Y.C. Liu, J. Haas, J. Roszmann, S. Grenier, N. Audet. Journal of Crystal Growth **307**, 211 (2007).
[9] K. Ghosh, V.N. Mani and S. Dhar. Journal of Applied Physics **40**, No.7 (2008).
[10] I. Tanaka, H. Hoshikawa, T. Megumi. Refining technology and low temperature properties for high purity aluminium (Sumitomo Chemical Co Ltd, 2013).
[11] G.M. Lalev, J.-W. Lim, N.R. Munirathnam, G.-S. Choi, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki. Met. Mater. Int. **15**, No.5, 753 (2009).
[12] J.-W. Lim, M.S. Kim, N.R. Munirathnam, M.T. Le, M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki, H.C. Kwon, and G.S. Choi1. Materials Transactions **49**, No.8, 1826 (2008).
[13] T.-G. Woo, I.-S. Park, and K.-W. Seol. Electronic Materials Letters **5**, 105 (2009).
[14] Y. Zhu, K. Mimura, Y. Ishikawa, and M. Isshiki. Materials Transactions. **43**, No.11, 2802 (2002).
[15] A.A. Aliev, Z.A. Isaxanov, Z.E. Muxtorov, M.K. Ruzibaeva. JTF .**80**, No.1, 110 (2010).
[16] V.A. Baturin, S.A. Ermin, S.A. Pustovoitov. JTF **77**, No.6, 93 (2007).
[17] DA. Tashmukhamedova, B.E. Umirzakov, Yo.S. Ergashov, M.B. Yusupjanova, R.M. Yorqulov. JTF **92**, No.4, 638 (2022).
[18] M.N. Mirakhmedov and E.S. Parilis. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 115 (1988).

Монокристалл мис юзаси таркибига ион билан бомбардимон қилишнинг ва сўнгра қиздиришнинг таъсири

З.А. Исаханов[1], И.О. Косимов[1], А.С. Халматов[1], З.Э. Мухтаров[1], Б.Е. Умирзаков[2], А.А. Ахмедов[2]

[1]ЎзФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти, Дўрмон йўли кўч., 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Тошкент давлат техника университети, Университет кўч. 2, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Мақолада Cu сиртининг элементар ва кимёвий таркиби ўзгаришини қиздириш билан бирга ион бомбардимон қилиш орқали тозалаш жараёни ўрганиб чиқилди. Мисни элементар ва мисда аралашмали элементлар атомлари кимёвий ҳолатини, биринчи навбатда, кислород ва водородни таҳлил қилишда, биз ЭОС ва ВИМС усулларидан фойдаландик. Асосий ва аралашмали элементларнинг концентрацияси ЭОС усули ёрдамида ҳисоблаб чиқилган. Шунингдек сиртни тозалаш, фаол металл ионларини имплантация қилиш ва кейин $T \simeq 1000$ К да товлаш орқали олиб борилди. Бунинг учун Cu дастлаб $T \simeq 1200$ К гача қиздириб тозаланди, сўнгра тозаланган сиртга $E_0=$ 1 кэВ, тўйинганлик дозаси $d \simeq 6\times10^{16}$ см$^{-2}$ бўлган Cs^+ ионлари йўналтирилди. Олинган натижалар тозалиги яхшиланган мис ишлаб чиқаришнинг технологик жараёнини созлаш имконини беради.

Калит сўзлар: тозалаш, қиздириш, имплантация, товланиш, концентрация, таркиб, водород касаллиги, бомбардимон қилиш, интенсивлиги.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.