

УДК 539.1.06:539.211:539.23.234

## Взаимопроникновение элементов подложки и тонкой пленки, осаждаемой в условиях ионного ассистирования

© 1999 И.С.Ташлыков, О.Г.Бобрович, В.М.Вишняков\*, Дж.Картер\*\*

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

*\* Халлам университет, Шеффилд, Великобритания*

*\*\* Салфордский университет, Салфорд, Великобритания*

*Поступила в редакцию 24 августа 1999 г.*

Для установления положения границы раздела при изучении взаимопроникновения элементов подложки и тонкой пленки Ti или Co, получаемой методом ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС), выполнены эксперименты с маркерными слоями ксенона, предварительно имплантированного в кремниевые образцы с энергией 40 кэВ дозами от  $1 \cdot 10^{14}$  до  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Энергия ассистирующих ионов Ti<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> составляла 7 кэВ. Полученные образцы исследовались методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 2 МэВ и компьютерного моделирования спектров рассеяния с использованием программы RUMP. Анализ спектров РОР позволил обнаружить встречные потоки элементов матрицы в покрытие.

For determination of phase interface position during study of mutual components penetration of substrate and coating produced by Self Ion Assisted Deposition (SIAD) method, experiments with preliminary implanted Xe (40 keV,  $(1-9) \cdot 10^{14}$  cm<sup>-2</sup>) marker layers were carried out. Energy of assisting ions Ti<sup>+</sup> and Co<sup>+</sup> was 7 keV. By the means of RBS analysis and computer simulation of scattering spectrum with the help of RUMP routine an opposing fluxes of matrix elements into the coating were detected.

### Введение

Бомбардировка собственными ионами в процессе нанесения покрытий усиливает взаимное перемешивание на межфазной границе металл/кремний. Этот и некоторые другие процессы, например, силицидообразование, являются предметом многочисленных исследований из-за широкого применения в технологии производства новых электронных приборах [1].

Известны различные механизмы, способные вносить вклад в процесс ионного перемешивания. При низкотемпературном осаждении покрытий преобладают ударные модели и модели теплового пика [2]. Ударные модели успешно объясняют результаты экспериментов по перемешиванию, в том числе и ионами металлов с низкими атомными номерами [3]. Модели теплового пика описывают ионное перемешивание на основе термодинамических параметров, таких как теплота перемешивания [4]. При высокотемпературном осаждении создается высокая плотность дефектов, что усиливает подвижность атомов металла и кремния. В этом случае атомное перемешивание определяется механизмом

радиационно-стимулированной диффузии [5]. С другой стороны, в работах [6,7] в экспериментах по ионному перемешиванию было отмечено сильное влияние химической движущей силы.

При изучении взаимопроникновения компонентов подложки и покрытия в процессе ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) возникает проблема определения границы раздела фаз в структуре пленка/подложка. Для ее решения были проведены эксперименты с маркерными слоями ксенона, который, как известно [8], нерастворим в кремнии.

### Методика эксперимента

Подложки представляли собой (111) пластины монокристалла Si. Половина пластины защищалась маской, во вторую половину имплантировался ксенон с энергией 40 кэВ дозами от  $1 \cdot 10^{14}$  до  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Перед установкой в камеру образцы чистились в растворе HF и в деионизованной воде. На приготовленные таким образом образцы методом ИАНПУС при комнатной температуре осаждали титановые и кобальтовые покрытия при энергии ассистирующих ионов Ti<sup>+</sup> и Co<sup>+</sup> 7 кэВ. Средняя скорость нанесения покрытий составляла от 0,16 до 0,48 нм/мин. Давление в вакуумной камере при имплантации Xe<sup>+</sup> было  $3 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст., а в процессе осаждения покрытий —  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст.

Состав образцов до и после осаждения покрытий исследовали методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 2 МэВ

под углом 168° при разрешении детектора 25 кэВ. Дозы облучения ионами ксенона определялась путем измерения слоевой концентрации имплантированного Хе.

Величины среднего проективного пробега элементов в матрице рассчитывали с помощью программы TRIM-89 [9]. Экспериментальные спектры обратного рассеяния моделировали с помощью программы RUMP [10].

### Результаты и обсуждение

Были изучены две серии образцов кремния с покрытиями — с имплантированным Хе и без него. Покрытия осаждались одновременно на обе половины Si пластин. Экспериментальные спектры РОР от образцов Si с имплантированным маркером Хе и нанесенными методом ИАНПУС покрытиями показаны на рис. 1. Стрелками отмечены положения пиков находящихся на поверхности элементов Si и Хе, определенные по спектрам РОР от исходных образцов Si с имплантированным маркером Хе. На спектрах РОР наблюдается смещение в сторону меньших номеров каналов сигналов выхода обратного рассеяния от кремния и ксенона, что указывает на изменение толщины пленки на поверхности кремния при варьировании дозы Хе. Кроме введенных элементов Ti и Хе, анализ энергетических спектров рассеянных ионов He от образцов кремния с имплантированным маркером Хе после ИАНПУС показывает присутствие достаточно высоких концентраций кислорода и углерода (табл.1),

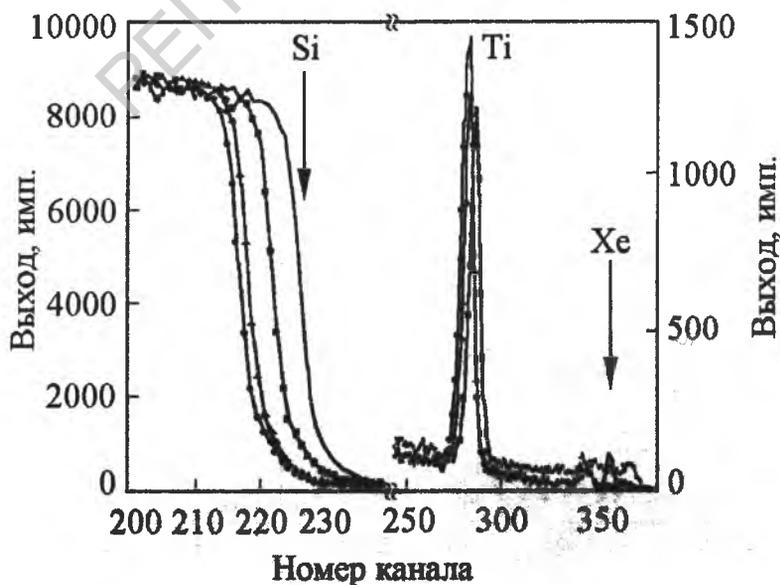


Рис. 1. Спектры обратного рассеяния ионов гелия от образцов Si с имплантированным маркером Хе дозами  $1 \cdot 10^{14}$  (1),  $3 \cdot 10^{14}$  (2) и  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> (3) и модифицированных затем методом ИАНПУС. 4 — образец Si с имплантированным маркером Хе дозой  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Таблица 1

Количественные характеристики состава структур, полученные при изучении образцов кремния с маркером Хе (образцы №1-3 и №7-9) и без Хе (образцы №4-6), модифицированных методом ИАНПУС с энергией ионов  $Ti^+$  (№1-6) и  $Co^+$  (№7-9) 7 кэВ.

№	Доза Хе, см <sup>-2</sup>	Слоевая концентрация, см <sup>-2</sup>					$\frac{(Ni)_C}{(Ni)_Ti}$	$\frac{(Ni)_O}{(Ni)_Ti}$
		Ti, 10 <sup>16</sup>	Co, 10 <sup>16</sup>	Хе, 10 <sup>13</sup>	C, 10 <sup>17</sup>	O, 10 <sup>17</sup>		
1	1·10 <sup>14</sup>	2,1	—	1,7	2,0	0,9	9,2	4,4
2	3·10 <sup>14</sup>	5,3	—	5,1	2,9	1,9	5,4	3,5
3	9·10 <sup>14</sup>	7,9	—	16,8	3,3	1,5	4,2	1,9
4	—	1,3	—	—	1,8	0,7	13,1	5,3
5	—	3,6	—	—	2,5	0,7	7,1	2,0
6	—	4,6	—	—	2,6	1,0	5,7	2,2
7	1·10 <sup>14</sup>	—	3,3	6,3	2,6	0,8	7,8	2,4
8	3·10 <sup>14</sup>	—	6,4	7,6	3,6	0,8	5,6	1,3
9	9·10 <sup>14</sup>	—	5,9	19,6	3,5	1,0	5,9	1,7

которые также присутствуют и на спектрах РОР от образцов с покрытиями на основе кобальта. Сигналы углерода и кислорода в спектрах РОР обусловлены наличием в вакуумной камере при давлении  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст. достаточного количества углерода и кислорода, которые могут взаимодействовать с атомами металла покрытия. С другой стороны, наличие кислорода в поверхностном слое может быть обусловлено внедрением кислорода, адсорбированного на поверхности электродов ионного источника и входящего в состав изоляционной керамики, которая состоит из смеси оксидов кремния и алюминия.

Расчет относительных концентраций углерода и кислорода (по отношению к титану и кобальту) показывает уменьшение значений  $(Ni)_C/(Ni)_{Ti}$ ,  $(Ni)_O/(Ni)_{Ti}$  и  $(Ni)_C/(Ni)_{Co}$ ,  $(Ni)_O/(Ni)_{Co}$  с увеличением дозы ксенона в матрице кремния (табл.1).

Контроль за введением примесей методом РОР осуществлялся и после имплантации ксенонового маркера. Анализ спектров РОР при этом не выявил наличие каких-либо примесей в кремнии, кроме ксенона.

С помощью программы RUMP было проведено компьютерное моделирование концентрационных профилей исследуемых образцов после ИАНПУС (рис.2). Следует отметить, что глубина проникновения кислорода и углерода в кремний сравнима с глубиной проникновения титана и кобальта [8].

Данные, приведенные в табл.1, показывают, что значение слоевой концентрации титана в матрице кремния увеличивается с увеличением дозы ксенона. Различия в значениях слоевых концентраций титана наблюдаются также и в образцах кремния без ксенона. В настоящее время объяснить обнаруженную особенность формирования покрытий достаточно сложно, одной из вероятных причин изменения толщины покрытий может быть появление упругих напряжений в подложке с имплантированным Хе.

На рис.3 представлены концентрационные профили элементов по глубине образцов с введенным маркером ксенона, модифицированных методом ИАНПУС. Анализируя полученные зависимости, следует отметить увеличение глубины проникновения титана в кремниевую матрицу при увеличении дозы ксенона. Такое поведение атомов титана может быть связано также и со структурными нарушениями в облученном ионами ксенона кремнии. Существенную роль в этом случае может играть радиационно-стимулированная диффузия атомов титана в матрицу кремния, которая способствует усилению миграционных процессов в

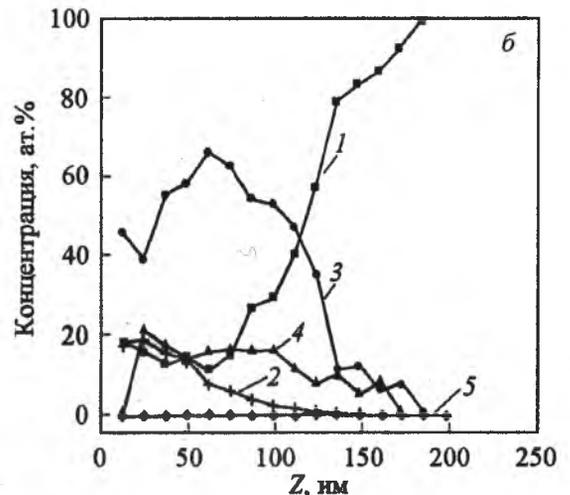
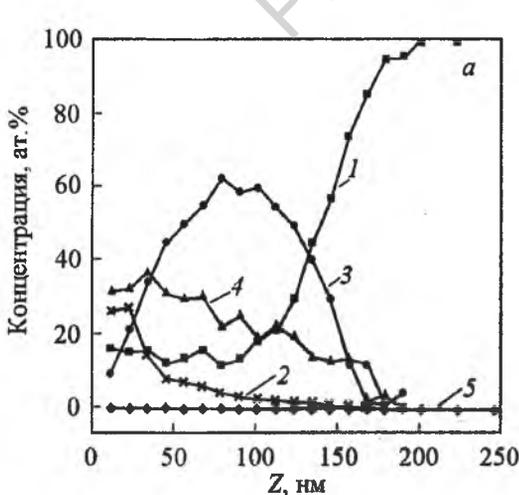


Рис.2. Профили распределения Si, Ti, Co, C, O, Хе по глубине в образце кремния с имплантированным маркером Хе дозой  $9 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> и модифицированного затем методом ИАНПУС с энергией ионов  $Ti^+$  (а) и  $Co^+$  (б) 7 кэВ. а: 1 — Si, 2 — Co, 3 — C, 4 — O, 5 — Хе; б: 1 — Si, 2 — Ti, 3 — C, 4 — O; 5 — Хе.

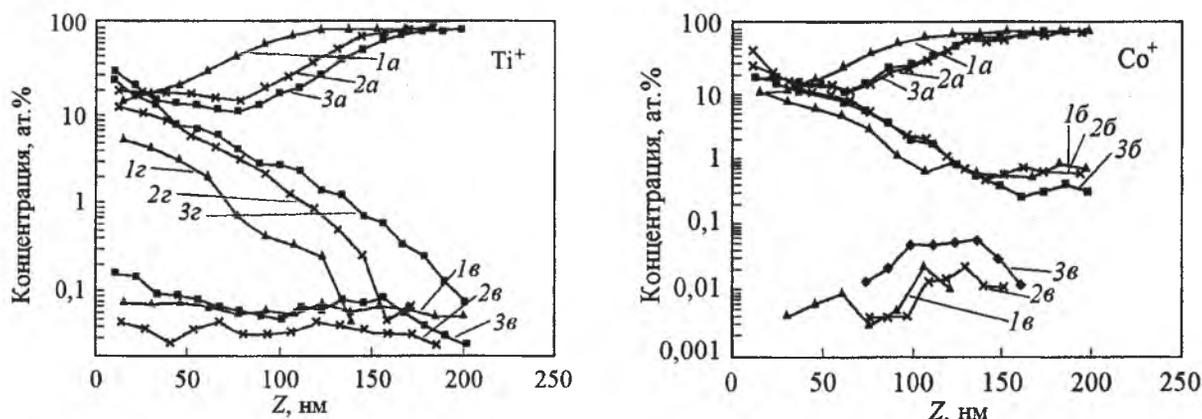


Рис.3. Профили распределения Si (а), Co (б), Xe (в), Ti (г) по глубине в образце кремния с имплантированным маркером Хе дозой  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (1),  $3 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (2),  $9 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (3) и модифицированного затем методом ИАНПУС с энергией ионов Ti $^{+}$  и Co $^{+}$  7 кэВ.

области межфазной границы. Распределение ксенона по глубине носит сопоставимый характер в образцах с разными дозами Хе, наблюдается лишь обусловленное различием в дозе незначительное изменение концентрации атомов Хе в анализируемом поверхностном слое.

Сравнение определенного по спектрам РОР расстояние между пиками ксенона и кремния для образца кремния, имплантированного ионами Хе $^{+}$  и затем обработанного методом ИАНПУС, с этим же расстоянием для образцов кремния с имплантированным Хе, позволяет судить о взаимопроникновении элементов матрицы в покрытие и элементов покрытия в матрицу (табл.2).

Как видно, расстояние между пиками ксенона и кремния  $\Delta n_{Si-Xe}$  в исходных образцах с имплантированным Хе (№7) составляет 129 каналов, тогда как в образцах, имплантированных Хе и затем обрабо-

танных методом ИАНПУС (№1-3), это расстояние уменьшается. По смещению пиков ксенона и кремния после ИАНПУС можно судить о характере миграции элементов матрицы и покрытия на межфазной границе. Например, для образца №2 смещение пика Хе составляет  $\Delta N_{Xe} = 357 - 345 = 12$  каналов, а смещение пика Si  $\Delta N_{Si} = 228 - 219 = 9$  каналов. Это указывает на то, что при осаждении покрытий методом ИАНПУС кроме ожидаемой диффузии элементов покрытия в матрицу возникает встречный поток Si в пленку. Компьютерное моделирование показывает, что концентрация Si в покрытии достигает 10-15 ат.%. Вместе с тем, как показывают результаты табл.2 (образцы №7-9), процессы взаимопроникновения компонентов матрицы и покрытия не согласуются с обсужденными выше для образцов №1-3, что требует дополнительных исследований.

Таблица 2

Номера каналов пиков обратного рассеяния элементов  $n_p$ , содержащихся на поверхности, и расстояние между пиками ксенона и кремния  $\Delta n_{Si-Xe}$  в образцах, имплантированных Хе и обработанных методом ИАНПУС с энергией ионов Ti $^{+}$  (№1-3) и Co $^{+}$  (№7-9) 7 кэВ, образцах с Ti покрытиями без Хе (№4-6) и образцах с Хе без покрытия (№10)

№	Доза Хе, см $^{-2}$	Номера каналов пиков элементов $n_p$ , содержащихся на поверхности				$\Delta n_{Si-Xe}$
		$n_{Ti}$	$n_{Co}$	$n_{Si}$	$n_{Xe}$	
1	$1 \cdot 10^{14}$	287	—	223	350	127
2	$3 \cdot 10^{14}$	283	—	219	345	126
3	$9 \cdot 10^{14}$	284	—	218	343	125
4	—	287	—	224	—	—
5	—	284	—	221	—	—
6	—	283	—	220	—	—
7	$1 \cdot 10^{14}$	—	305	221	347	126
8	$3 \cdot 10^{14}$	—	302	217	345	128
9	$9 \cdot 10^{14}$	—	301	217	346	129
10	$1 \cdot 10^{14}$	—	—	228	357	129

## Выводы

Экспериментально установлено наличие встречных потоков элементов покрытия в матрицу и элементов матрицы в покрытие на межфазной границе пленка/подложка при ассистированном собственными ионами осаждении покрытий. Расчет относительных концентраций углерода и кислорода в образцах после ИАНПУС показывает уменьшение значений  $(Ni)_C/(Ni)_П$  и  $(Ni)_O/(Ni)_П$  в матрице кремния с увеличением дозы имплантации маркера (ксенона). Наряду с сопутствующими примесями углерода и кислорода в состав металлической пленки входит 10-15 ат.% кремния. Предварительные результаты свидетельствуют о влиянии упругих напряжений, вызванных введением в Si ксенона, на формирование осаждаемых покрытий.

**Литература**

1. Hung L.S. Mayer J.W. Pai C.S., Lau S.S. Marker experiments in growth studies of NiSi, PdSi and CrSi formed both by thermal annealing and ion mixing. *J.Appl.Phys.*, 1985, v.58(4), p.1527-1536.
2. Borgesen P., Alford T.L., Lilienfeld D.A., Johnson H.H. Low temperature ion beam mixing of bilayers and multilayers in Ti-Cu system. *Appl.Phys.*, 1990, v.A50, p.161-164.
3. Ma E., Workman T.W., Johnson W.L. Nicolet M.A. Ion mixing of metal/Al bilayers near 77 K. *Appl.Phys.Lett.*, 1989, v.54, p.413-415.
4. Johnson W.L., Cheng Y.-T., Van Rossum M. Nicolet M.A. When is thermodynamics relevant to ion-induced atomic rearrangements in metals? *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.*, 1985, v.B7/8, p.657-665.
5. Shreter U., So F.C.T., Nicolet M.A. Chromium silicide formation by ion mixing. *J.Appl.Phys.*, 1985, v.55(10), p.3500-3504.
6. Wang Z.L., Westendorp J.F.M., Saris F.W. Laser and ion-beam mixing of Cu-Au-Cu and Cu-W-Cu thin films. *Nucl.Instrum.Meth.*, 1983, v.209/210, p.115-124.
7. Rauschenbach B., Erfurth W., Linker G., Meyer O. Ion mixing of Cu/Ti and Cu/Fe bilayers. *Nucl.Instrum.Meth. Phys.Res.*, 1992, v.B69, p.277-280.
8. Villars P., Prince. A, Okamoto H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. ASM International, 1996, 13808 p.
9. Biersack J.P., Haggmark L.G. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl.Instrum.Meth.*, 1980, v.174, p.257-269.
10. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.*, 1986, v.B15, p.227.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ