

ПОВРЕЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННО-АССИСТИРОВАННОМ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ

И.С. Ташлыков, С.М. Барайшук, О.М. Михалкович
Белорусский государственный педагогический университет,
220050, г. Минск, Советская 18, 226-48-06, tashl@unibel.by

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения композиционного состава, повреждения структуры кремния, модифицированного ионно-ассистированным нанесением покрытий в условиях самооблучения.

Введение

Взаимодействие металлов с кремнием интенсивно исследуется, в силу важности для изготовления электронных устройств. Ионно-ассистированное нанесение покрытий (ИАНП) на кремний и на поверхности изделий из других материалов применяется для модифицирования разнообразных свойств поверхности изделий [1-3]. При этом известно что свойства модифицированной поверхности во многом определяются рядом факторов, среди которых такие как: элементный и фазовый состав покрытий, их структура, адгезия к подложке, топография и др. [4-6]. Поэтому при проведении исследований по нанесению покрытий необходима диагностика поверхности конструкции покрытие/подложка. В настоящей работе обсуждаются результаты изучения композиционного состава, повреждения структуры, топографии поверхности кремния, модифицированного ионно-ассистированным нанесением покрытий в условиях самооблучения (ИАНПУС).

Методика эксперимента

Для осаждения металлсодержащих (Ti, Co) покрытий на кремний в условиях ионного ассистирования использовали резонансный источник вакуумной дуговой плазмы (вакуум 10^{-2} Па) [7]. Такой метод нанесения покрытий позволяет совместить процесс физического напыления нейтральной фракции металла с облучением формирующегося покрытия ионами ионизированной фракции того же металла. В настоящем исследовании ускоряющее напряжение было 7 кВ.

В качестве подложки использовали пластины (100) Si. Отношение плотности потоков ионизированной и нейтральной фракции осаждаемого на подложку материала при нанесении покрытий составляло 0.2-0.4, скорость осаждения покрытий была 0.3-0.4 нм/мин. Элементный послыльный анализ конструкций пленка/кремний выполняли используя резерфордское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия He^+ с $E_0 = 2.0$ МэВ и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP [8]. При процессе ИАНП в результате перемешивания атомов подложки и осаждаемого покрытия в каскадах атомных столкновений, создаваемых ассистировующими ионами при торможении в области межфазной границы, понятие границы раздела фаз покрытие-подложка – условное. Поэтому для построения глубинных профилей компонентов изучаемых конструкций мы используем понятие положения исходной поверхности подложки (ПИПП), которое определяли в экспериментах по предваритель-

ному перед нанесением покрытия введению ионной имплантацией в часть Si пластины Хе маркера с энергией 10 или 20, или 40кэВ интегральным потоком от 1×10^{14} см⁻² до 2.7×10^{15} см⁻². Для изучения пространственного распределения радиационных дефектов в конструкциях покрытие/подложка применяли метод РОР каналированных ионов с энергией ионов He^+ 2 МэВ и геометрией рассеяния: углы влета, вылета, и рассеяния были соответственно, а также методику [9]. Разрешение детектора было 25 кэВ. Доза облучения ксенона уточнялась непосредственно из экспериментов путем измерения слоевой концентрации имплантированного Хе. Величины среднего проективного пробега элементов в матрице были рассчитаны при помощи компьютерной программы TRIM-89 [10].

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от исходного (100) Si и модифицированного ионно-ассистированным нанесением покрытия на основе титана показаны на рис. 1.

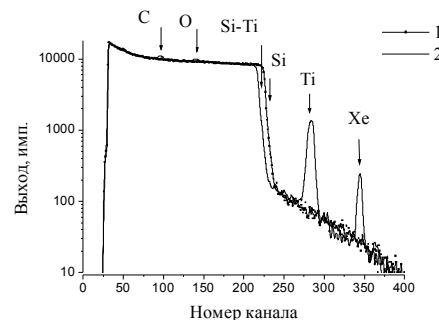


Рис.1. Энергетические спектры ОР ионов гелия с $E_0=2.0$ МэВ: 1 – от исходного (100) Si; 2 – от (100) Si, модифицированного ионно – ассистированным нанесением покрытия на основе титана.

Энергетический спектр ОР ионов гелия от исходного образца кремния имеет характерный вид ступеньки в области 226 канала по шкале многоканального анализатора. Как видно, поверхность кремния чистая, на ней отсутствуют примеси углерода и кислорода или их количество ниже предела чувствительности метода по этим элементам. На спектре РОР ионов гелия от структуры металлсодержащее покрытие/подложка, рис. 1, кривая 2, наблюдается сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов, свидетельствующий о том, что на поверхности кристаллов кремния образуется тонкое покрытие. Сигнал, имеющийся в области 280 – 290 каналов на спектрах РОР свидетельствует о наличии титана в осаждаемом покрытии, а сигнал в области 345

канала говорит о наличии небольшого количества ксенона, имплантированного в качестве маркера в кремний. Характер энергетических спектров ионов гелия от модифицированных образцов кремния (увеличение сигнала выхода на спектрах ROP в области 100 и 150 каналов) свидетельствует о присутствии в осажденных на кремний покрытиях атомов углерода и кислорода. Появление углерода и кислорода в покрытиях обусловлено наличием в мишенной камере достаточного количества остаточных газов, содержащих углерод и кислород, которые, очевидно, осаждаются в процессе формирования структуры тонкая плёнка/кремний на её поверхность.

Анализ спектров на рис. 1 показывает, что в области 222-226 каналов имеется ступенька. Её появление отражает тот факт, что в состав покрытия осаждаемого на поверхность кремниевого образца, входят атомы кремния, которые выходят на поверхность формируемой структуры в результате диффузии в процессе роста тонкой плёнки под ионной бомбардировкой.

На рис.2 показаны профили пространственного распределения компонентов конструкции, получаемой при нанесении титановой пленки на Si, без введенного ксенонового маркера (а) и с ним (б).

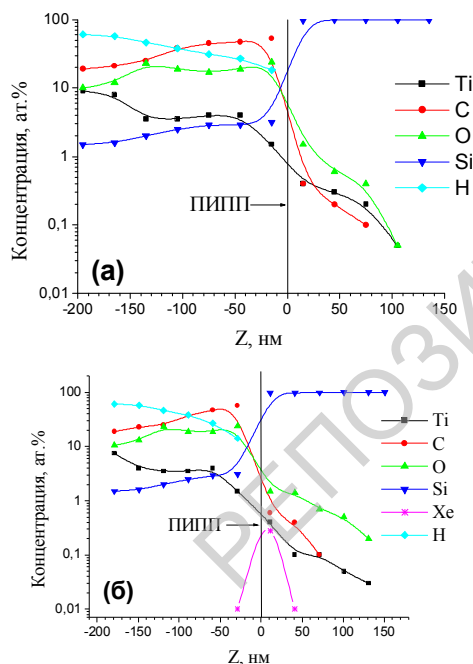


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в структуре металлосодержащее (Ti) покрытие/(100) Si, сформированных: (а) – методом ИАНПУС, б) – методом ИАНПУС на кремний с предварительно имплантированным маркером Хе (с энергией 10 кэВ и интегральным потоком 3×10^{14} Хе/см²).

Профиль Ti характеризуется концентрацией, снижающейся от 9 ат % на поверхности, до 1.5 ат % в области межфазной границы системы. Более того, атомы Ti идентифицируются в Si на глубине 105 нм с концентрацией ~0.03 ат %, что свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии вглубь в процессе нарастания покрытия под радиационным воздействием ассистирующих ионов. Кислород распределен в покрытии

неравномерно: его концентрация возрастает с 10 ат % на поверхности покрытия до 25 ат % вблизи ПИПП, а в кремнии, хотя его концентрация снижается в несколько раз, но остается выше, чем концентрация Ti. Профиль C качественно подобен пространственному распределению кислорода в покрытии, однако его концентрация примерно в 2 раза выше. Однако в подложке количество углерода в ~ 2 раза ниже количества кислорода на сопоставимой глубине. Профиль атомов водорода в покрытии качественно согласуется с пространственным распределением титана, однако их концентрация в покрытии на порядок по величине выше, но равна нулю в кремнии. Появление в изучаемых покрытиях O, C, и H мы связываем, с осаждением на поверхность покрытия в процессе его роста совместно с атомами Ti углеводородной фракции и O из остаточного вакуума в мишенной камере, откачиваемого диффузионным паромасляным насосом. Отметим, что используя ROP невозможно напрямую определить присутствие водорода в покрытии. Вместе с тем, данные о наличии значительного содержания водорода в системах и его распределении по покрытию, полученные при моделировании спектров ROP программой RUMP, были подтверждены на тех же образцах в прямых независимых экспериментах с использованием резонансной ядерной реакции $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha)^{12}\text{C}$ [11].

К особому свойству осаждения покрытий методом ИАНПУС можно отнести обнаруженную ранее при более высоких энергиях ассистирующих ионов встречную диффузию атомов кремния через покрытие титана на поверхность формируемой системы [12, 13]. При этом отметим, что концентрация Si не спадает по экспоненциальному закону, как можно было бы ожидать, если бы движущей силой процесса захвата атомов кремния в покрытие было атомное перемешивание в каскадах атомных столкновений, а остается практически постоянной по толщине покрытия, достигая 2 - 3 ат %. Возможно, такое поведение атомов подложки связано с особенностями структуры покрытия, в составе которого имеются низкоразмерные включения металла, так как известно [14], что поликристаллические материалы, в которых доля межзеренной границы велика, отличаются диффузной подвижностью атомов на несколько порядков по величине выше, чем в монокристаллических материалах.

Анализируя полученные результаты отметим, что атомы титана и кислорода проникают в кремниевую подложку на ~ 20 нм глубже, если в систему покрытие/подложка предварительно вводился маркер ксенона. Ионы Хе⁺, являясь маркером, определяют положение поверхности исходной подложки. Диффундируя на большую глубину, атомы Ti увлекают за собой атомы кислорода. Это можно объяснить тем, что при введении ксенонового маркера в кремниевой подложке образуются дефекты, по которым и происходит усиленное проникновение атомов покрытия, а также взаимодействием между собой атомов титана и кислорода. При этом концентрация кислорода на сопоставимой глубине в кремнии с введенным

маркером выше, чем в образцах только с покрытием, рис. 2 а и б.

На рис. 3 представлены распределения по глубине радиационных дефектов в кремнии с введенным Хе маркером (1), с кобальтовым покрытием на исходном Si (2) и на Si с Хе маркером (3).

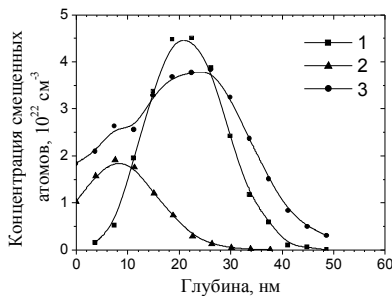


Рис. 3. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после: 1 - имплантации ионов Хе⁺ с E = 40 кэВ и дозой $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 2 - только ионно-ассистированного в условиях самооблучения нанесения Ti. 3 - ионно-ассистированного осаждения Ti на кремний с предварительно имплантированным Хе.

Экспериментально рассчитанный профиль дефектов соответствует теоретически полученному по программе TRIM. Так для ионов ксенона с энергией 40 кэВ средний проективный пробег и страгглинг пробега составляют $R_p \pm \Delta R_p = 27,1 \pm 7,1$ нм. Характер повреждения структуры кремния при его модифицировании, отсутствие "полочки" на профиле дефектов, генерируемых ионами Co^+ , кривая 2 на рис. 3, свидетельствует о том, что смещенные в междоузлия атомы Si диффундируют на поверхность и далее входят в состав покрытия. Максимальная концентрация смещенных из узлов атомов кремния, полученная при имплантации ионов Хе⁺, уменьшается при последующем ионно-ассистированном нанесении кобальтового покрытия, что объясняется нами с активацией миграционных процессов в глубь и к поверхности кремния, что также способствует вхождению атомов кремния в покрытие, с одной стороны, и миграции атомов компонентов покрытия в глубь подложки.

Заключение

С использованием метода Резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналирова-

нием ионов гелия и моделирующей программы RUMP получены профили радиационных дефектов в кремнии при введении Хе маркера и ионно-ассистированном нанесении титановых и кобальтовых покрытий. Установлен композиционный состав покрытий, в которые входят кроме атомов металлов атомы водорода, углерода, кислорода и кремния. Определено влияние радиационных дефектов на диффузию компонентов покрытия в глубь подложки и атомов кремния в покрытие. Диффузия компонентов покрытия в подложку усиливается при предварительном введении Хе маркера. Качество поверхности исходного и модифицированного кремния высокое.

Часть материалов исследования получена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект Ф06-300.

Список литературы

- Gotoh Y., Amioka T., et al. // Surf. Coat. Technol. – 2002. – V.158-159. – P.729-731.
- Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G. // Surf. Coat. Techn. – 2002. – V.158-159. – P.498-502.
- Тульев В.В., Поплавский В.В., Ташлыков И.С. // Матер. 4 межд. конф. Взаимодействие излучений с твердым телом -2001. Мн, 3-5 окт, 2001. – Ч.1. – С.312-314.
- Colligon J. // J. Vac. Sci. Technol. – 1995. – V.13. – P.1649-1657.
- Wolf. // Surf. Coat. Technol. -1990.-V.43/44.-P.920-935.
- Ostrovskaya L. Yu., Dementiev A.P. et al. // Diamond Relat. Mater. – 2005. – V.14. – P.486-490.
- Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ №2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Оп. 1999. офиц. бюл. гос. пат. ведом. РБ №1.
- Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. – 1985. – V.B 9. – P.227-231.
- Bögh E.// Canad. J. of Phys. - 1968. -V.46. – P.653-659.
- Zigler J.F., Biersak J.P., Littmark U. Pergamon Press, Oxford, 1985. – V.1. – P.321.
- Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Carter G., Kalbitzer S., Fabian S., In: Proc. II Symp. New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation-2001. Kazimierz Dolny. Pl. Febr. 14-17, 2001. – P.72-77.
- Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., и др. ФХОМ. – 2006. – №1. – С.54-58.
- Tashlykov I.S., Wesch W., Wendler E. // In: Proc. III Intern. Symp. New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation-2003. Zakopane. Poland., May 13 – 16, 2003. – P.198 – 200.
- Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., и др. Учебное пособие. Воронеж: Изд-во Воронежского ГУ, 2000. – 360 с.

DAMAGE OF SILICON STRUCTURE AT ION BEAM ASSISTED DEPOSITION

Igor Tashlykov, Sergei Baraishuk, Oleg Mikhalkovich

Belarusian State Pedagogical University, 18 Sovetskaya Street, 220050 Minsk, Belarus,
tel.: (017)226-48-06, tashl@bspu.unibel.by

Metal-silicon interaction is investigated intensively because of its great importance for electronic devices fabrication. In our work we have fabricated Me/Si structures (Me=Ti, Co) by method which we called self-ion assisted deposition (SIAD) technique and have investigated composition and damage of silicon during process of SIAD. Titanium and cobalt layers were deposited on (100) oriented silicon wafers using a resonance vacuum arc ion source. Substrate, silicon wafers, were floated to a negative potential with respect to the source of 7 kV to accelerate the ion species. The composition of the deposited films and radiation damage of silicon were investigated using Rutherford Backscattering Spectroscopy and Channeling of He⁺ ions with E₀=2,0 MeV. RBS data for concentration against depth were compared with data from the RUMP code simulation. We have shown that coating deposited on silicon include not only metal atoms but also carbon, oxygen, hydrogen and silicon (from substrate). The defects in silicon generated by irradiation with Ti⁺ and Co⁺ ions are concentrated near the thin film and Si substrate interface. But generally it is shown that damage of substrate depends on the procedure of Me/Si structure preparation. The interstitial Si atoms, generated by radiation effect, diffuse at deposition of thin coating, both in a depth of a wafer, and in coating.