

УДК 539.1.06:539.23.234

Состав и морфология покрытий Ti, W, осажденных на кремний при ионном ассистировании

О.Г.Бобрович, О.М.Михалкович*, И.С.Ташлыков*

Белорусский государственный технологический университет

E-mail: olegbobrovich@yandex.ru; physics@bstu.unibel.by

* Белорусский государственный педагогический университет

E-mail: tashl@bspu.unibel.by

Поступила в редакцию 16 июля 2013 г.

Методами РОР, ПЭМ, РЭМ и сканирующей зондовой микроскопии изучены состав и структура Ti, W покрытий, осажденных на (111)Si в условиях ионного (Ti^+ , W^+) ассистирования. В структуре Ti покрытий обнаружен слой силицидов $TiSi$, $TiSi_2$ и слой, содержащий карбиды и оксиды TiC , TiO_2 . При осаждении W покрытия формируется слой, содержащий скопления силицидов W_3Si , W_5Si_3 , WSi_2 и оксида WO_2 . Ионно-ассистированное осаждение металлических покрытий также приводит к аморфизации поверхностного слоя кремниевой подложки. Толщина покрытия увеличивается с уменьшением ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Ti^+ , W^+ от 15 кВ до 5 кВ.

Ключевые слова: Si, Ti и W покрытия, элементный состав, структура поверхности.

By RBS, TEM, SEM and scanning probe microscopy, the composition and structure of Ti, W coatings deposited on (111)Si substrate in the condition of ion (Ti^+ , W^+) assisting have been investigated. The layers containing $TiSi$, $TiSi_2$ silicides and TiC , TiO_2 carbides and oxides were detected in the structure of Ti coatings as well as the layer with the clusters of W_3Si , W_5Si_3 , WSi_2 silicides and WO_2 oxide were observed in W coatings. Ion-assisted deposition of metal coatings also leads to the amorphous layer formation on the Si substrate surface. Thickness of the coatings are increased with the decrease of accelerating voltage of assisting ions from 15 to 5 kV.

Keywords: Si, Ti and W coatings, elemental composition, surface structure.

Введение

Формирование границы между покрытием и кремнием является важным этапом в изготовлении полупроводниковых устройств. При исследовании покрытий, формирующихся в процессе ионно-ассистированного осаждения (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD), большое внимание уделяется анализу атомного перемешивания на межфазной границе металл/кремний, вызванного воздействием ускоренных ионов инертных газов Ar, Kr и Xe [1,2]. Ионное облучение растущей пленки применяется для контролируемого изменения характеристик тонких

пленок и покрытий, таких как адгезия к подложке, текстура, зернистость, структура, влияющих на их электрические и оптические свойства. К недостаткам метода IBAD можно отнести введение в поверхностный слой инертных газов, что может отрицательно сказываться на свойствах и качестве покрытия [3].

В наших экспериментах осаждение металлического покрытия проводилось в условиях ассистирующего облучения ионами этого же металла [4,5]. Ионная бомбардировка обеспечивает взаимное перемешивание атомов металла и подложки (кремния) на межфазной границе, при этом происходит образование новых фаз, например, силицидов [6].

Исследование этих процессов требует проведения послойного элементного анализа, изучения структурно-фазового состояния и морфологии поверхности модифицируемых образцов кремния.

Методика эксперимента

Металлические Ti, W покрытия осаждались на пластины монокристаллического (111)Si в условиях ассистирующей бомбардировки ионами осаждаемого металла (Ti^+ , W^+), полученными с помощью резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ [7]. При использовании электродов, изготовленных из материала наносимого покрытия (Ti, W), источник генерирует потоки ионов J_i и нейтральных атомов J_a осаждаемого металла. Отношение плотности ионного потока к плотности потока нейтральных атомов J_i/J_a в наших экспериментах составляло от 0,02 до 0,09, что соответствовало условиям роста покрытия на подложке [8]. При давлении в вакуумной камере $\sim 10^{-2}$ Па скорость осаждения покрытий варьировалась от $\sim 0,16$ до 0,45 нм/мин.

Ионный источник также использовался для получения двухслойных структур металл/кремний в процессе осаждения нейтральных атомов металла на кремниевую подложку без включения ускоряющего напряжения в течение 1 ч. На полученные образцы методом IBAD впоследствии наносились одноименные покрытия.

Послойный элементный анализ исходных образцов (111)Si, образцов металл/Si и модифицированных ионно-ассистируемым осаждением металлических покрытий проводился методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) ионов гелия с $E_0=1,5$ МэВ при углах рассеяния, влета и вылета 110° , 0° , 70° соответственно [9] и компьютерного моделирования экспериментальных спектров POP по программе RUMP [10]. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 15 кэВ, что обеспечивало разрешение по глубине ~ 13 нм.

Структура покрытий исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифракции на приборах ЭМВ-100А и УЭМВ-100. Топография поверхности покрытий изучалась методами растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе NT-206.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные спектры POP ионов He^+ от исходных образцов и образцов W/Si, полученных в

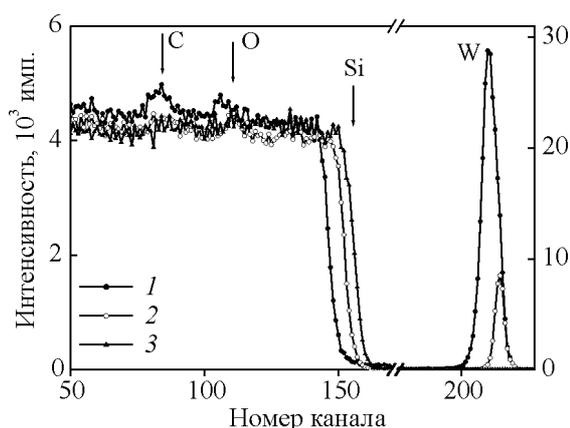


Рис.1. Экспериментальные спектры POP ионов He^+ с $E_0=1,5$ МэВ от образцов: 1 — W/Si, полученных при ионно-ассистируемом осаждении W покрытия при ускоряющем напряжении 15 кВ; 2 — W/Si, полученных без ионного ассистирувания; 3 — исходного Si.

условиях ассистирующей бомбардировки собственными ионами и без ионного ассистирувания, показаны на рис.1. Как видно, на спектре от образцов исходного кремния отсутствуют сигналы от примесей углерода и кислорода, то есть его поверхность чистая и на ней нет этих примесей (или их количество ниже предела чувствительности метода). Сдвиг сигнала от Si в область меньших каналов (140-150) на энергетических спектрах модифицированных образцов свидетельствует об образовании покрытия на поверхности подложки, что также подтверждается появлением сигнала от W на в области 200-250 каналов на спектрах POP от образцов с покрытием. Пики в области 80-110 каналов отражают появление в осажденных покрытиях атомов углерода и кислорода, по-видимому, из остаточной атмосферы вакуумной камеры экспериментальной установки. Качественно подобные результаты наблюдались и при пассивном (без ионного ассистирувания) и ионно-ассистируванном осаждении Ti покрытия на Si подложку.

На рис.2 приведены профили распределения элементов по глубине в образцах W/Si, полученных в разных условиях. Положение межфазной границы в системах покрытие/подложка устанавливалось по специально разработанной методике введения ксенонового маркера [11]. Анализ концентрационных зависимостей распределения элементов в формируемых металлических покрытиях обнаруживает существенные различия для разных осаждаемых металлов и технологических условий осаждения. При ускоряющем напряжении 15 кВ концентрация атомов W на поверхности покрытия, осажденного на подложке из Si, составляет 30 ат.%, а на поверхности покрытия, осажденного на W/Si подложку — ~ 40 ат.%.

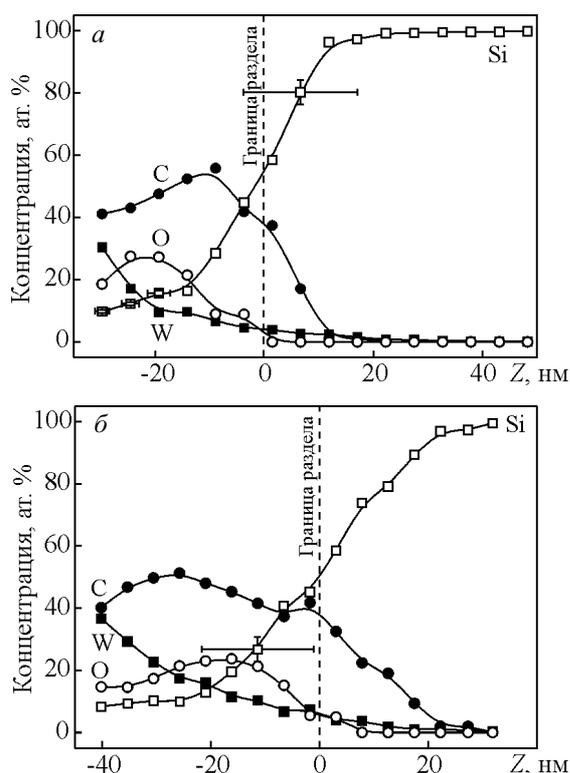


Рис.2. Распределение элементов по глубине в образцах с W покрытием, нанесенным при ионном ассистировании (ускоряющее напряжение 15 кВ) на образцы: *a* — исходного Si; *b* — W/Si, приготовленных пассивным осаждением W на Si.

Далее концентрация W плавно уменьшается до ~2-5 ат.% на границе раздела покрытие/подложка. Нанесение металлического покрытия на поверхность W, предварительно нанесенного на Si подложку, позволяет получить более толстые покрытия.

Распределение Ti в покрытии носит аналогичный характер, однако его максимальная концентрация на поверхности составляет 10 ат.%, а далее плавно снижается до 1,5-2 ат.% на границе раздела покрытие/подложка. Уменьшение ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов Ti^{+} или W^{+} до 5 кВ позволяет увеличить толщину осаждаемого покрытия, по-видимому, за счет уменьшения интенсивности распыления осаждаемого слоя.

Кислород и углерод распределены в покрытиях неравномерно. Так, концентрация кислорода в слое покрытия возрастает до 30 ат.%, затем снижается до 2-5 ат.% на границе раздела покрытие/подложка, а в кремнии становится ниже, чем концентрация W (рис.2*a*). Распределение углерода имеет качественно такой же характер, однако концентрация C в покрытии в ~2 раза выше (~55 ат.%), а на границе покрытие/подложка снижается до ~40 ат.%. В Si содержание

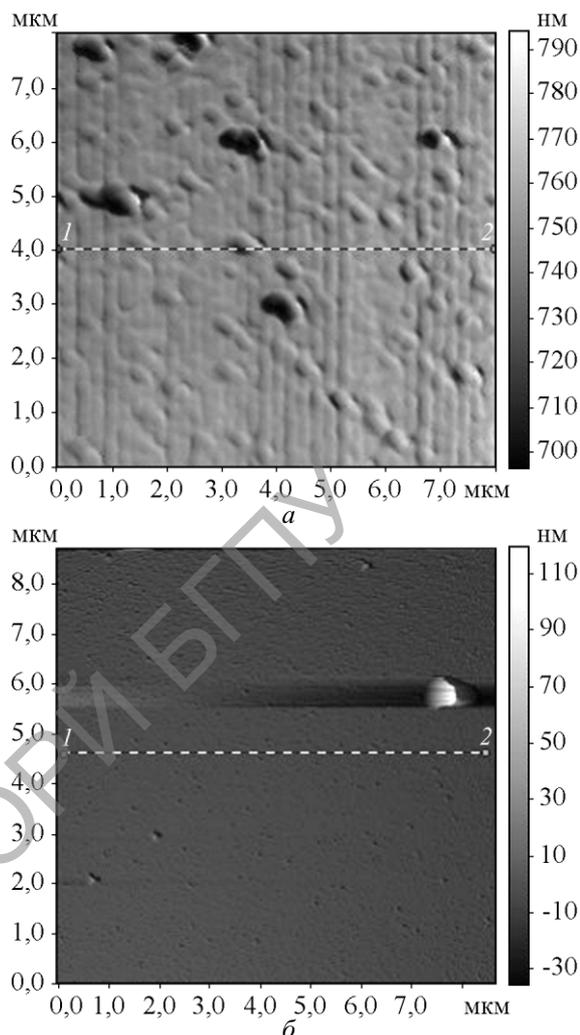


Рис.3. Топография поверхности образцов: *a* — исходного Si; *b* — Ti/Si, приготовленных методом ионно-ассистированного осаждения.

углерода на порядок превышает концентрацию W. Кроме того, по всей толщине осаждаемого покрытия содержится от 10 до 40 ат.% Si, появление которого обусловлено встречной диффузией из подложки. Подобный эффект встречной диффузии серы на поверхность из объема модифицируемой методом IBAD резины наблюдался ранее [12] при осаждении металлических покрытий на эластомер.

С использованием атомно-силовой микроскопии установлено, что шероховатость поверхности исходного Si не превышает 0,2 нм и увеличивается при нанесении Ti покрытий до 1,1 нм (рис.3).

На рис.4 представлены результаты электронно-микроскопического исследования структуры и фазового состава поверхностных слоев Si. Из полученных данных следует, что ионное ассистирование

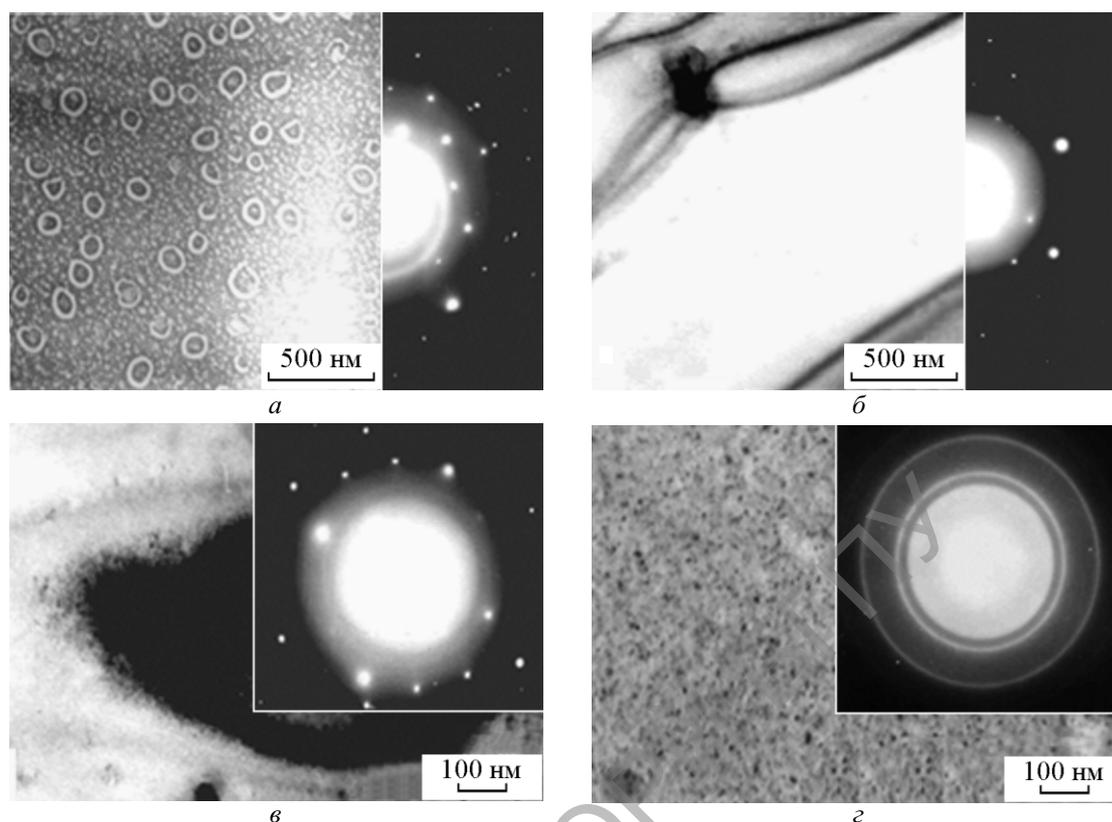


Рис. 4. ПЭМ изображения структуры и соответствующие дифракционные картины от W (а, б) и Ti (в, г) покрытия, нанесенного методом ионно-ассистированного осаждения на образцы: а — W/Si, приготовленные пассивным осаждением W на Si; б — исходного Si; в — Ti/Si, приготовленные пассивным осаждением Ti на Si; г — исходного Si.

повышает эффективность формирования металлических покрытий на пластинах (111)Si. Формируемые пленки имеют достаточно однородный состав как по поверхности, так и по толщине образца. По сравнению с пассивным осаждением металла, во всех случаях ионно-ассистированного осаждения зарегистрировано формирование более толстого поверхностного модифицированного слоя, что можно объяснить ионно-стимулированным формированием фаз (силицидов металлов, оксидных и карбидных фаз).

В случае ионно-ассистированного осаждения обнаруживается влияние массы ассистирующих ионов. Облучении более тяжелыми ионами (W^+) приводит к формированию на поверхности Si пластин тонкого сплошного аморфного слоя. Картины дифракции от таких образцов содержат, наряду с матричными рефлексами, диффузные кольца, свидетельствующие о разупорядочении материала (рис.4а). При бомбардировке ионами Ti^+ также происходит аморфизация поверхностных слоев, однако в этом случае они располагаются глубже, а на поверхности часто не являются сплошными (рис.4в).

При осаждении тонких покрытий без ассистирования ускоренными ионами, формирования каких

либо фаз, включающих в свой состав атомы Si, обнаружено не было. Однако осажденные Ti слои содержат оксиды и карбиды, что можно объяснить как высокой химической активностью Ti, так и наличием остаточных газов в вакуумной камере. Процессы, происходящие при ионно-ассистированном осаждении Ti, заметно подавляют образование оксидных и карбидных фаз, что может быть связано с деструктивным влиянием бомбардирующих ионов на формирующиеся оксидные и карбидные фазы и стимулированием процессов образования силицидов. Установлено, что в покрытии, образующемся при ионно-ассистированном осаждении Ti, существуют два слоя (рис.5а) — слой силицидов $TiSi$ и $TiSi_2$ с размером зерен $\sim 50-100$ нм, расположенный на подложке Si (слой 2), и тонкий слой карбидов TiC и оксидов TiO_2 с размером зерен $\sim 10-30$ нм, формирующийся на поверхности силицидного слоя (слой 1). В составе покрытия также обнаружен свободный титан.

В случае ионно-ассистированного осаждения W покрытия, в его структуре присутствуют области размером $\sim 5-10$ нм, содержащие скопления силицидов (W_3Si , W_5Si_3 , WSi_2) и оксидов (WO_2) воль-

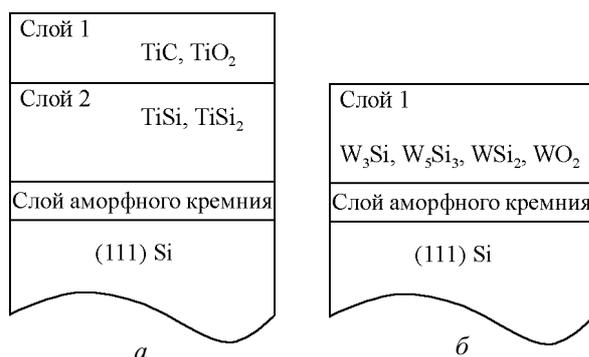


Рис.5. Структурная схема Ti (а) и W (б) покрытия, нанесенного методом ионно-ассистированного осаждения на (111)Si.

фрама (рис.5б). На дифракционной картине также наблюдаются аморфные кольца, характерные как для силицидов, так и для оксида вольфрама.

Кроме образования силицидов, карбидов и оксидов, при ионно-ассистированном нанесении металлических покрытий наблюдается аморфизация поверхностного слоя Si подложки.

Выводы

Установлено, что в состав металлических покрытий, полученных ионно-ассистированным осаждением Ti или W на поверхность (111)Si подложки, входят технологические примеси C и O, присутствующие в остаточной атмосфере вакуумной камеры, а также Si, попадающий в покрытие в результате встречной диффузии из подложки.

При уменьшении ускоряющего напряжения для ассистирующих ионов W^+ от 15 до 5 кВ толщина W покрытия увеличивается с ~30-45 до ~90-120 нм, что объясняется снижением интенсивности распыления поверхности.

В осадочном Ti покрытии формируются два слоя с различной структурой — слой, содержащий силициды TiSi и TiSi₂ размером ~50-100 нм, расположенный на подложке, и над ним — слой, содержащий карбиды TiC и оксиды TiO₂ размером ~10-30 нм. В покрытии также обнаружен свободный титан. При осаждении W покрытий на подложке формируется один слой, содержащий области скопления силицидов W₃Si, W₅Si₃, WSi₂ и оксида WO₂ размером ~5-10 нм.

Ионно-ассистированное нанесение металлических покрытий на образцы Si с предварительным нанесением слоем одноименного металла, осажденного без ионного ассистирования, позволяет получить более толстые пленки покрытия, содержащие силициды этих металлов.

Кроме образования силицидов, карбидов и оксидов, при ионно-ассистированном осаждении металлических покрытий наблюдается аморфизация поверхностного слоя Si подложки. Бомбардировка более тяжелыми ассистирующими ионами W^+ приводит к формированию сплошного тонкого аморфного слоя на поверхности пластин Si. При ассистирующей бомбардировке ионами Ti^+ в поверхностной области Si также формируются аморфные слои, однако они располагаются глубже, а на поверхности часто не являются сплошными.

Шероховатость поверхности образцов Ti/Si и W/Si, полученных методом ионно-ассистированного осаждения металлических покрытий, остается низкой, что свидетельствует о ее высоком качестве, удовлетворяющем требования к изделиям микроэлектроники.

Литература

1. Gotoh Y., Nagao M., Ura T. Ion beam assisted deposition of niobium nitride thin films for vacuum microelectronics devices. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1999, v.148, p.925-929.
2. Carter G., Colligon J., Tashlykov I.S. A simple theory and experimental investigation of ion assisted deposition of cobalt on silicon. J.Adv.Mater., 1999, v.5, No.1, p.1-6.
3. Mohan S., Krishna M.G. A review of ion beam assisted deposition of optical thin films. Vacuum, 1995, v.46, No.7, p.645-659.
4. Ташлыков И.С., Бобрович О.Г., Барайшук С.М., Михалкович О.М., Антонович И.П. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния ионно-ассистированным нанесением тонких пленок. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, №5, с.92-95.
5. Тульев В.В., Ташлыков И.С. Изучение композиционного состава покрытий на основе Cr, Ti и Zr, сформированных на алюминии и кремнии методом ионно-ассистированного нанесения в условиях саморадиации. Тр. IV междунар. конф. "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах". 12-19 августа 2004, Томск. Ред. А.П.Суржиков. Томск: Изд-во Томск. политехнич. ун-та, 2004, с.92-95.
6. Hirvonen J. K. Ion beam assisted thin film deposition: Fundamentals and applications of IBA processing. In: Materials and processes for surface and interface engineering. Ed. Y.Pauleau. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995, p.307-346.
7. Белый И.М., Ташлыков И.С. Способ нанесения покрытий. Патент РФ №2324, 1С1 ВУ, С23 С4/12,С4/18, С14/16. Официальный бюл. Гос. пат. ведом. РФ, 1999, №1, с.30.
8. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Формирование на графите металлсодержащих покрытий в условиях ионного ассистирования. Матер. 5 междунар. конф.

- “Взаимодействие излучений с твердым телом”. 6-9 окт. 2003, Минск. Мн.: БГУ, 2003, с.326-328.
9. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Мн.: Университетское, 1987, 256 с.
10. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1986, v.B15, p.227-234.
11. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С., Глухатаренко Т.И. Изучение границы раздела фаз в структуре Ti-Si с применением Хе маркера. Тр. БГТУ, сер. VI: Физико-математические науки и информатика, 2005, вып. XIII, с.90-92.
12. Тульев В.В., Верес О.Г., Ташлыков И.С. Исследование структуры и химических связей в покрытиях на основе W, полученных на эластомере методом ионно-ассистированного осаждения. Матер. 7 междунар. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”. 26-28 сент. 2007, Минск. Мн.: БГУ, 2003, с.338-340.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ