

УДК 539.211:539.1.06

Ионно-ассистируемое осаждение тонких пленок на основе C, Ti, Zr, Mo на кремний

© 2004 И.С.Ташлыков, В.Веш*, Э.Вендлер*

Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь
E-mail: tashl@bvspu.unibel.by; iya_tb@mail.ru
* Университет им. Ф. Шиллера, Йена, Германия
Поступила в редакцию 1 сентября 2003 г.

Методами ROP/каналирования и компьютерного моделирования спектров рассеяния исследованы покрытия на основе C, Ti, Zr и Mo, нанесенные на Si подложку методом ионно-ассистируемого осаждения. Установлено, что в состав покрытий входят атомы материала подложки (Si), а также кислород, углерод и водород. Радиационное повреждение кремния вблизи межфазной границы практически не зависит от массы бомбардирующих ионов.

With the help of RBS/channeling method and scattering spectrum computer simulation, C-, Ti-, Zr-, and Mo-based coatings deposited by IBAD technique on Si substrate have been investigated. Si, O, C, and H atoms were found to be incorporated into the coatings composition. Radiation damage of Si in near the coating-substrate interface region does not depend on the mass of bombarded ions.

Введение

Осаждение тонких пленок на кремниевые пластины представляет как научный, так и практический интерес для микроэлектронной промышленности, так как позволяет формировать изолирующие или проводящие слои, твердые или эластичные защитные лиофильные или лиофобные в разных средах покрытия на поверхности изделий [1-3]. Для осаждения таких покрытий с успехом применяются методы, использующие облучение осаждаемой пленки ионами инертных или химически активных газов, так называемое ионно-ассистируемое осаждение (Ion Beam Assisted Deposition — IBAD) [4,5]. Эти методы за счет перемешивания атомов покрытия и подложки в каскадах атомных смещений, а также образования химических соединений на межфазной границе обеспечивают адгезию покрытия к подложке на атомном уровне [5,6]. Для исключения накопления в приповерхностных слоях системы пленка-подложка атомов инертных газов, часто используемых при ионно-ассистируемом осаждении

покрытий [5,7], желательно радиационное ассистирование осуществлять с помощью собственных ионов осаждаемого покрытия [8,9], при этом для управления составом покрытий необходимо изучать композиционный состав получаемых композиций покрытие-подложка. Кроме того, необходимо учитывать, что радиационное ассистирование влияет не только на структуру и качество наносимой тонкой пленки, но способно вызывать радиационное повреждение материала подложки [8-10]. В связи с этим, данная работа является продолжением систематических исследований элементного состава систем покрытие-кремний, сформированных методом ионно-ассистируемого осаждения покрытия на кремний, а также радиационного повреждения структуры кремния при ионной бомбардировке.

Методика эксперимента

Покрытия на основе C, Ti, Zr и Mo наносились на пластины (111)Si *n*-типа с удельным сопротивлением 200 Ом·см при ассистирующей бомбардировке

собственными ионами (в условиях саморадиации) с использованием резонансного ионного источника вакуумной ($P=10^{-2}$ Па) электродуговой плазмы [11], который генерирует поток нейтральных атомов металла (углерода) и их ионов. В отличие от ранее выполненных экспериментов [9,10], ускоряющий потенциал, подаваемый на держатель Si пластины, был понижен до 3 кВ. Плотность потока ассистирующих ионов I , которая в наших экспериментах составляла $\sim 1,6 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, определяли интегрированием тока ионов, попадающих на мишень с известной площадью из ионного источника за все время проведения эксперимента. Плотность потока нейтральных атомов A из ионного источника измеряли по величине соответствующего сигнала на спектре резерфордского обратного рассеяния (РОР) от образца при осаждении покрытия в течение заданного времени без подачи потенциала на держатель подложки, то есть без ионного ассистирования. Экспериментально было установлено, что отношение I/A для разных материалов составляет от 0,2 до 0,4, а скорость осаждения покрытий варьируется от 0,3 до 0,4 нм/мин.

Изготовленные системы покрытие-подложка изучали методом РОР/каналирования ионов гелия с $E_0=1,4$ МэВ. Для получения концентрационных профилей компонентов системы проводили компьютерное моделирование спектров РОР с использованием программы RUMP [12]. Радиационное повреждение структуры кремния оценивалось по известным методикам [13]. Энергетические спектры РОР снимались при угле рассеяния $\theta=168^\circ$, угле влета $\theta_1=0^\circ$ и вылета $\theta_2=12^\circ$ соответственно. Энергетическое разрешение анализирующей системы составляло 17 кэВ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено распределение по глубине в покрытии и подложке молибдена, кремния и сопутствующих примесей кислорода, углерода и водорода в системе покрытие-подложка Mo/Si. Как видно, концентрация Mo снижается от 6 ат.% на поверхности до 0,3 ат.% в области межфазной границы раздела покрытие-подложка, при этом атомы Mo с концентрацией $\sim 0,01$ ат.% обнаруживаются в кремниевой подложке на глубине до 100 нм, что свидетельствует о радиационно-стимулированной диффузии Mo в подложку за время осаждения покрытия. Профиль распределения атомов углерода по глубине качественно согласуется с распределением молибдена, однако концентрация углерода в покрытии выше в 5-8 раз, а в кремнии на глубине

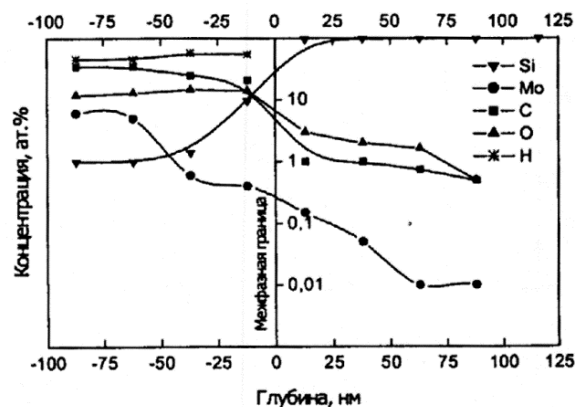


Рис. 1. Относительное содержание компонентов в покрытии на основе Mo, осажденном на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации.

100 нм — приблизительно на 2 порядка. Кислород в покрытии распределен достаточно равномерно, а его концентрация в кремнии хотя и снижается в несколько раз, но остается выше, чем концентрация молибдена. Концентрация водорода, наоборот, возрастает с 45 ат.% на поверхности покрытий до 60 ат.% вблизи межфазной границы. Распределение компонентов в системе Ti/Si [14] и в системе Zr/Si качественно сопоставимо с распределением компонентов в системе Mo/Si, а также в системах, сформированных при более высоких энергиях ассистирующих ионов [9,15]. Появление в изучаемых покрытиях кислорода, углерода и водорода может быть связано с их осаждением из остаточной атмосферы вакуумной камеры, откачиваемой диффузионным масляным насосом.

Вместе с тем было установлено, что при практически одинаковых условиях осаждения покрытий относительное содержание углерода и кислорода $(Nt)_C/(Nt)_O$ ($(Nt)_C$ и $(Nt)_O$ — слоевые концентрации углерода и кислорода в покрытии) в разных покрытиях существенно различается (Таблица). Так, например,

Таблица

Отношение массы иона M_i к массе атома мишени M_t , слоевых концентраций углерода и кислорода $(Nt)_C/(Nt)_O$, выхода рассеяния в максимуме на осевом спектре и в случайном спектре кристалла Si Y_{max}/Y_{rand} , уровень деканалирования анализирующих ионов гелия за пиком радиационного повреждения на осевых спектрах РОР χ_{min} и скорость деканалирования ионов гелия $\Delta Y/\Delta N$

Основа покрытия	Si	^{96}Mo	^{91}Zr	^{48}Ti	^{12}C
M_i/M_t	—	3,43	3,25	1,71	0,43
$(Nt)_C/(Nt)_O$	—	1,0	1,8	2,5	7,6
Y_{max}/Y_{rand}	—	0,31	0,32	0,23	0,26
χ_{min}	3,6	13,4	16,4	7,6	9,4
$\Delta Y/\Delta N$	1,7	5,4	7,5	4,2	5,1

в покрытии на основе Mo на один атом кислорода приходится приблизительно один атом углерода, тогда как в покрытии на основе Zr — 1,8, а на основе Ti — 2,5 атома углерода. Полученные данные свидетельствуют о разной эффективности захвата атомов кислорода и углерода осаждающимися атомами материала покрытия.

Метод POP не позволяет прямо определять присутствие водорода в покрытии, однако данные о значительном содержании водорода и о характере его распределения в покрытии, полученные компьютерным моделированием спектров POP с помощью программы RUMP, были подтверждены в прямых независимых экспериментах с использованием резонансной ядерной реакции ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha){}^{12}\text{C}$ [15].

Особенностью методики ионно-ассистируемого осаждения покрытий является обнаруженный ранее [9,14,15] эффект встречной диффузии атомов кремния через объем покрытия на его поверхность, который наблюдался, также, при понижении потенциала на мишени до 3 кВ (рис.1). Концентрация кремния при этом спадает не по экспоненциальному закону, как можно было бы ожидать, если бы движущей силой процесса захвата атомов кремния в покрытие было бы атомное перемешивание в каскадах атомных столкновений, а остается практически постоянной по толщине покрытия, достигая в некоторых системах 1-2 ат.%.

Для изучения радиационного повреждения структуры кремния в процессе бомбардировки ионами, ассистирующими осаждение тонких пленок, снимались (111) осевые спектры обратного рассеяния каналированных ионов гелия. На рис.2 представлены осевой и случайный спектры исходного кристалла Si, а также осевые спектры кристаллов Si с нанесенными покрытиями на основе Ti и Zr. Уровень остаточного повреждения структуры Si измеряли по

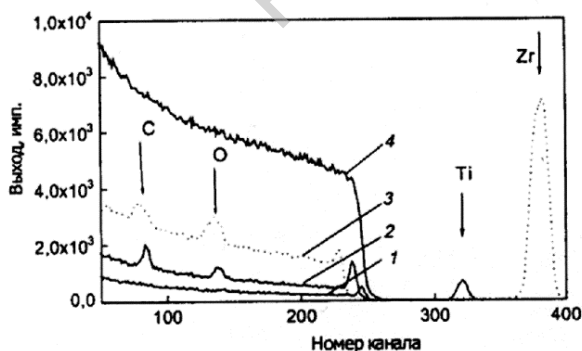


Рис.2. (111) осевые спектры обратно-рассеянных каналированных ионов гелия в исходном Si (1) и Si с покрытиями на основе Ti (2) и Zr (3). 4 — Случайный спектр POP исходного кремния.

величине отношения $Y_{\text{max}}/Y_{\text{rand}}$, где Y_{max} — выход рассеяния в максимуме на осевом спектре, а Y_{rand} — выход случайного спектра соответствующего кристалла. Как и следовало ожидать, максимальное повреждение кремния $Y_{\text{max}}/Y_{\text{rand}} \approx 0,3$ создают наиболее тяжелые ионы Mo^+ и Zr^+ (Таблица). Облучение кремния в два раза более легкими ионами Ti^+ в начальный момент осаждения покрытия на основе титана приводит к повреждению поверхности кремния до уровня $Y_{\text{max}}/Y_{\text{rand}} = 0,23$. Неожиданным и пока необъяснимым представляется измеренное увеличение уровня остаточного повреждения структуры кремния до $Y_{\text{max}}/Y_{\text{rand}} \approx 0,26$ ионами C^+ , масса которых в четыре раза меньше массы ионов титана.

Изменение уровня деканалирования анализирующих ионов гелия за пиком радиационного повреждения на осевых спектрах POP $\chi_{\text{min}} = Y_{\text{min}}/Y_{\text{rand}}$, где Y_{min} — выход за пиком повреждения на осевом спектре рассеяния (Таблица), связано, по-видимому, не с формированием дефектов разного типа в приповерхностной области кремния, поврежденной ускоренными ионами разной массы, а с тем, что осажденные покрытия имеют разную толщину. В пользу предложенной интерпретации наблюдаемого эффекта может служить тот факт, что скорость деканалирования ионов гелия $\Delta Y/\Delta N$, где ΔY — разность выхода на энергетическом интервале ΔN , измеренная за пиком дефектообразования на осевых спектрах рассеяния, соизмерима для всех четырех модифицированных кристаллов кремния (Таблица).

Из сравнения измеренного уровня повреждения структуры подложки ассистирующими ионами с $E=3$ кэВ с данными, полученными ранее при энергии ассистирующих ионов в интервале 7-20 кэВ [10], следует, что за счет уменьшения энергии ассистирующих ионов можно существенно, в 2-3 раза понизить уровень радиационного повреждения структуры кремния в области межфазной границы между покрытием и подложкой.

Выводы

Ионно-ассистируемое в условиях бомбардировки собственными ионами осаждение покрытий на основе C, Ti, Zr и Mo на Si подложку при ускоряющем потенциале на мишени 3 кВ обеспечивает физическое "сшивание" покрытия с подложкой по межфазной границе. В процессе ионно-ассистируемого осаждения наблюдается радиационно-стимулированная диффузия компонентов покрытия вглубь кремниевой подложки, а также встречная диффузия атомов кремния из подложки в покрытие.

В состав покрытий кроме основного компонента и атомов кремния входят атомы кислорода, углерода и водорода. Расчет слоевой концентрации легких примесей, содержащихся в покрытиях, показал существенное влияние основного материала покрытия на относительное содержание в нем углерода и кислорода, которое в тонких пленках на основе Mo, Zr, Ti и C составляет 1,0; 1,8; 2,5 и 7,6 соответственно.

Методом каналирования ионов гелия показано, что радиационное повреждение структуры кремния в области межфазной границы при бомбардировке ассистирующими процесс осаждения покрытий ионами C^+ , Ti^+ , Zr^+ и Mo^+ с энергией 3 кэВ в несколько раз ниже, чем при бомбардировке ионами с энергией 7-20 кэВ.

Один из авторов (И.С.Ташлыков) благодарен Немецкой службе академических обменов (ДААД) за выделение гранта, позволившего провести эксперименты в научных учреждениях Германии.

Литература

1. Witke T., Schuelke T., Berthold J., Meyer C.F., Schultrich B. Deposition of hard amorphous carbon coatings by laser and arc methods. *Surf.Coat.Technol.*, 1999, v.116-119, p.609-613.
2. Gotoh Y., Kagamimori K., Tsuji H., Ishikawa J. Ion beam assisted deposition of tantalum nitride thin films for vacuum microelectronic devices. *Surf.Coat.Technol.*, 2002, v.158-159, p.729-731.
3. Ueda M., Lepienski C.M., Rangel E.C., Cruz N.C., Dias F.G. Nanohardness and contact angle of Si wafers implanted with N and C and Al alloy with N by plasma ion implantation. *Surf.Coat.Technol.*, 2002, v.156, p.190-194.
4. Orfert M., Richter K. Plasma enhanced chemical vapor deposition of SiN films for passivation of three-dimension substrates. *Surf.Coat.Technol.*, 1999, v.116-119, p.622-628.
5. Картер Г., Коллигон Д., Ташлыков И.С. Простая теория и экспериментальное исследование ионно-ассистируемого нанесения покрытий кобальта на кремний. *Перспективные материалы*, 1999, №1, с.5-10.
6. Вальднер В.О., Заболотный В.Т., Свитов В.И., Старостин Е.Е. Топография покрытий, полученных методом ионно-атомного осаждения. *ФХОМ*, 1996, №5, с.51-54.
7. Ensinger W. The influence of the ion flux density on the properties of molybdenum films deposited from the vapor phase under simultaneous argon ion irradiation. *Thin Solid Films*, 1996, v.275, p.54-57.
8. Orrman-Rossiter K.G., Al-Bayati A.H., Armour D.G., Donnelly S.E., van den Berg J.A. Ion beam deposition epitaxial thin silicon films. *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.*, 1991, v.B59, p.197-202.
9. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Структура и состав покрытий на основе Zr, осажденных на кремний при ионном ассистировании в условиях саморадиации. *ФХОМ*, 2002, №5, с.40-43.
10. Бобрович О.Г., Ташлыков И.С. Анализ структурных нарушений в кремнии, модифицированном ионно-ассистируемым нанесением металлических покрытий в условиях саморадиации. *ФХОМ*, 2000, №5, с.46-49.
11. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РФ №2324. IC1 BУ, C23 C4/12, C4/18, C14/16. Оpubл. 1999, Офиц. бюл. гос. пат. ведом. РФ №1.
12. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res.*, 1986, v.B15, p.227-238.
13. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Ташлыков И.С. Неразрушающий анализ поверхностей твердых тел ионными пучками. Минск: Университетское, 1987, 256 с.
14. Tashlykov I.S., Wesch W., Wendler E. Composition of thin C, Ti, Zr and Mo-based layers, fabricated on Si by means of SIAD and accompanying radiation damage of Si surface. In: Proc. III Int. Symp. New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation-2003. Zakopane, Poland., May 13-16, 2003, p.198-200.
15. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Carter G., Kalbitzer S., Fabian S. Self ion assisted deposition of coatings on solid and non-rigid substrates. In: Proc. II Symp. New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation-2001. Kazimierz Dolny, Poland. Febr. 14-17, 2001, p.72-77.