

Структура и повреждение кремния, модифицированного ионно-ассистированным нанесением тонких пленок

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

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań składu, uszkodzenia struktury, morfologii powierzchni krzemu, modyfikowanego za pomocą dynamicznego mieszania jonowego w warunkach samonaświetlania. (Skład, uszkodzenia struktury, morfologia powierzchni krzemu modyfikowanego za pomocą dynamicznego mieszania jonowego).

Streszczenie. The composition, structure deterioration and morphology of silicon modifying by dynamic ion mixing in self-irradiating was investigated. (Igor Taschlykov, Sergei Baraischuk, Oleg Mihalkovitch, Igor Antonovitsch – Composition, structure and surface morphology of silicon modified by ion dynamic mixing).

Ключевые слова: поверхность, элементный состав, повреждение структуры, топография.

Słowa kluczowe: powierzchnia, rozkład pierwiastków, uszkodzenia struktury, morfologia powierzchni.

Keywords: silicon, surface, surface morphology.

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 металлосодержащих (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 послыйный анализ конструкций пленка/кремний выполняли используя резерфордовское обратное рассеяние (POP) ионов гелия He^+ с $E_0 = 2.0$ МэВ и компьютерное моделирование экспериментальных спектров POP по программе RUMP [8]. При процессе ИАНП в результате перемешивания атомов подложки и осаждаемого покрытия в каскадах атомных столкновений, создаваемых ассистирующими 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 предварительному перед нанесением покрытия введению ионной имплантацией в часть Si пластины Хе маркера с энергией 10 или 20, или 40 кэВ 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 POP/КИ с энергией ионов He^+ 2 МэВ и геометрией рассеяния: углы влета, вылета, и рассеяния были 0°, 12°, 168° 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].

Снимки топографии поверхности и данные о шероховатости были получены с применением методов атомно-силовой микроскопии на микроскопе NT-206.

Результаты и их обсуждение

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

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 POP ионов гелия от структуры металлосодержащее 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 POP 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 POP 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.

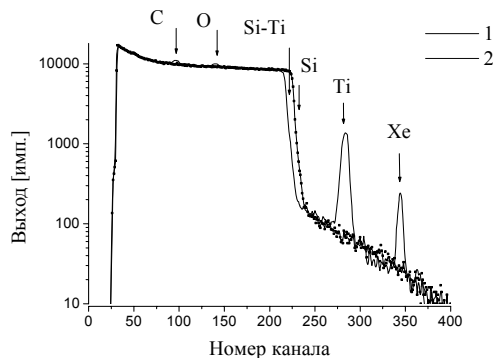


Рис. 1. Энергетические спектры ОР ионов гелия с $E_0=2.0$ МэВ: 1 – от исходного (100) Si; 2 – от (100) Si, модифицированного ионно – ассистированным нанесением покрытия на основе титана.

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.

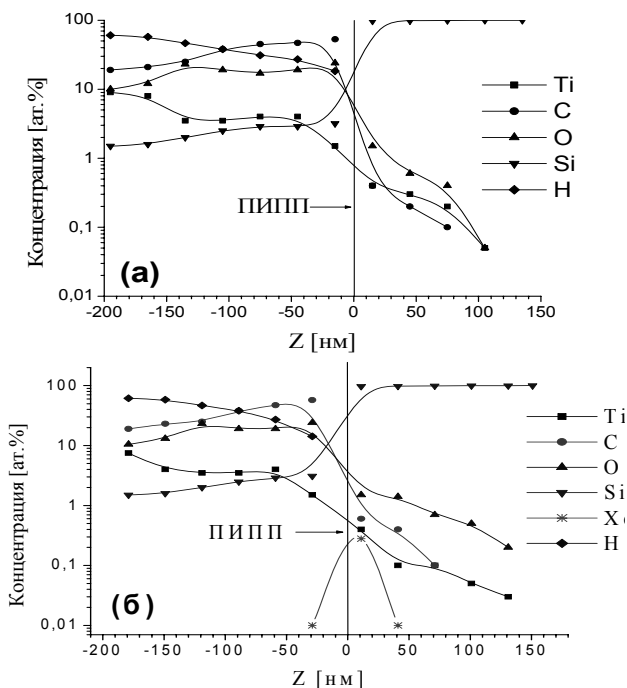


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в структуре металлсодержащее (Ti) покрытие/(100) Si, сформированных: (а) – методом ИАНПУС, б) – методом ИАНПУС на кремний с предварительно имплантированным маркером Хе (с энергией 10 кэВ и интегральным потоком 3×10^{14} Хе/см²).

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).

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, откачиваемой 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 $1H(15N, \alpha)12C$ [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 движущей силой процесса захвата атомов кремния в покрытие было бы 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 He^+ , 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. 3 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).

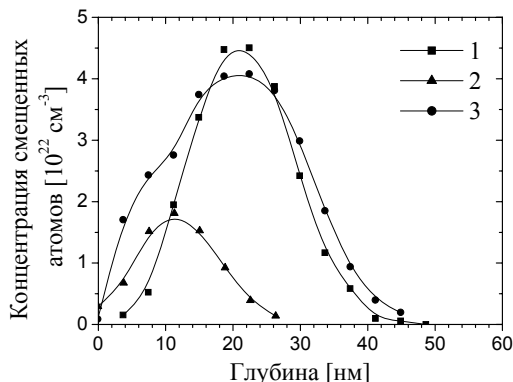


Рис. 3. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после: 1 – имплантации ионов Хе⁺ с E = 40 кэВ и дозой $9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; 2 – только ионно-ассистированного в условиях самооблучения нанесения Со. 3 – ионно-ассистированного осаждения Со на кремний с предварительно имплантированным 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 $R_p \pm \Delta R_p = 27.1 \pm 7.1 \text{ нм}$. Характер повреждения структуры кремния при его модифицировании, отсутствие “полочки” на профиле дефектов, генерируемых ионами Со⁺, 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 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.

На рис. 4 представлены изображения топографии поверхности исходных и модифицированных материалов

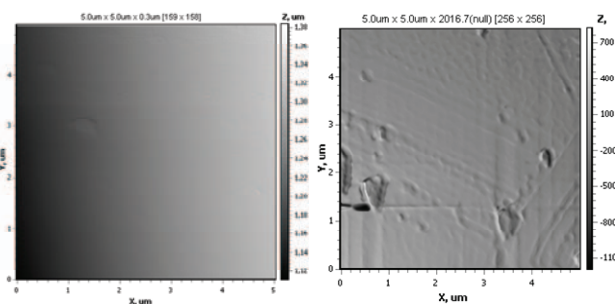


Рис. 4. Изображения топографии поверхности исходного кремния (а) и модифицированного нанесением Со (б)

Как следует из приведенных данных, средняя шероховатость весьма незначительна и изменяется от ~0.2 нм у исходного кремния до ~1.2 нм на поверхности кремния с покрытием на основе кобальта. Средняя ровность наоборот очень высока, то есть неровность составляет лишь ~0.4 нм у поверхности исходного

кремния, достигая ~1.9 нм у поверхности модифицированного кремния. Полная площадь фрагмента практически не отличается от проецируемой площади.

Таблица 1. Характеристика топографии поверхности исходного и модифицированного материала

| Параметр | Кремний исходный | Материал покрытия | |
|---------------------------|------------------|-------------------|-------|
| | | Ti | Co |
| Средняя шероховатость, нм | 0.169 | 0.553 | 1.101 |
| Средняя ровность, нм | 0.393 | 1.686 | 1.868 |

Заключение

С использованием метода резерфордского обратного рассеяния в сочетании с каналированием 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.

ЛИТЕРАТУРА

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

Авторы:

проф. Игорь Ташлыков, аспирант Сергей Барайшук, аспирант Олег Михалкович, аспирант Игорь Антонович, Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка, 220050, Минск, ул. Советская 18, E-mail: tashl@bspu.unibel.by, E-mail: beas_s@bspu.unibel.by, E-mail: phyzbober@tut.by, E-mail: tashl@bspu.unibel.by