

УДК 539.211:539.1.06

## Анализ структурных нарушений в кремнии, модифицированном ионно-ассистируемым нанесением металлических покрытий в условиях саморадиации

© 2000 О.Г.Бобрович, И.С.Ташлыков

Белорусский государственный технологический университет, Минск  
E-mail: root@bgtu.minsk.by  
Поступила в редакцию 15 июня 2000 г.

Методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (РОПК) исследована энергетическая зависимость развития повреждений в кремнии при комнатной температуре при ионно-ассистируемом нанесении Co, Mo и W в условиях саморадиации. Установлена зависимость повреждения структуры кремния от энергии облучающих ионов  $Co^+$ ,  $Mo^+$  и  $W^+$ . Концентрация смещенных атомов растет с энергией ионов, однако уровень деканалирования в области за пиком повреждений на спектрах РОПК уменьшается с увеличением энергии ионов в системах Co/Si и Mo/Si и увеличивается в системе W/Si.

The energy dependencies of radiation damage evolution in Si in the process of self ion-assisted deposition (SIAD) of thin metal (Co, Mo, W) films at room temperature are investigated. RBS/channeling technique was applied to investigation of depth distributions of damages. It is established that defect concentration is increased with ion energy increasing, however dechanneling rate in the region beyond the damage peak decreases with ion energy increasing for Co/Si and Mo/Si systems but increases for W/Si one.

### Введение

Формирование границы металл-кремний представляется важным этапом в изготовлении полупроводниковых устройств. Большинство опубликованных статей посвящены анализу перемешивания на межфазной границе металл-кремний, вызванному ионами инертных газов Ar, Kr и Xe (метод IBAD) [1,2]. Данный метод использует одновременное осаждение материала на мишень и облучение формируемой структуры ионами благородных газов. Облучение растущей пленки ускоренными частицами применяется для модификации ряда характеристик и свойств, критических к эффективности тонких пленок и покрытий, например, для улучше-

ния адгезии к подложке, управления текстурой, модификации зернистости и закономерностей строения осаждаемого слоя, модификации оптических свойств. К недостаткам метода IBAD можно отнести введение в приповерхностный слой инертных газов, что может сказываться на качестве покрытий [3,4]. В данной статье исследовано влияние на радиационное повреждение кремния осаждения покрытий методом ионно-ассистируемого нанесения в условиях саморадиации [5], в котором осаждение покрытия происходит в условиях одновременного облучения ионами этого же металла.

### Методы исследования

Образцы модифицировали осаждением покрытий с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы [6],

Работа была доложена на XXX Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. 29-31 мая 2000 г., МГУ, Москва.

который генерирует поток нейтральных частиц металлов и их ионов. Проводилось осаждение тонких покрытий Co, Mo и W на пластины (111)Si и структуры Me/(111)Si (Me=Co, Mo, W) с одновременным облучением ионами  $Co^+$ ,  $Mo^+$  и  $W^+$  соответственно. Энергия ионов составляла 7, 15 и 20 кэВ, флюенс —  $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Структуры Me/(111)Si изготавливали в режиме пассивного (без облучения) нанесения покрытия, толщина которого при этом составляла 15-25 нм. Измеренные скорости осаждения металлических покрытий составляли от 0,0058 до 0,0186 нм/с, а плотности ионного тока — от 6 до 20 мкА/см<sup>2</sup> в зависимости от энергии ионов (табл. 1). Вакуум в процессе осаждения покрытий составлял  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст. Для изучения структурного повреждения кремния применялся метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с  $E_0=1,5$  МэВ в сочетании с каналированием. Энергетическое разрешение детектора составляло 15 кэВ.

Таблица 1

Содержание дефектов (смешанных из узлов атомов) в образцах кремния, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Co, Mo, W в условиях саморадиации, плотность тока ионов, проективный пробег и страгглинг пробега ионов  $Co^+$ ,  $Mo^+$  и  $W^+$  в кремнии при различных значениях энергии ионов

Мишень	Ион	Энергия иона, кэВ	$J$ , мкА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , нм	$\Delta R_p$ , нм	Слоевое содержание дефектов, $10^{17} \text{ ат/см}^2$
Si	Co	7	8	13,1	8,1	1,3
		15	12	21,9	12,7	2,4
		20	20	26,9	15,3	3,2
Si/Co	Co	7	8	—	—	0,37
		15	12	—	—	0,65
		20	20	—	—	0,93
Si	Mo	7	6	9,7	3,7	1,0
		15	9	15,2	5,6	1,1
		20	9	18,2	6,5	1,6
Si/Mo	Mo	7	6	—	—	0,44
		15	9	—	—	1,0
		20	9	—	—	1,5
Si	W	7	6	10,3	3,1	2,0
		15	8	15,1	4,3	2,6
		20	9	17,6	4,9	4,0
Si/W	W	7	6	—	—	0,87
		15	8	—	—	1,5
		20	9	—	—	1,8

**Результаты и обсуждение**

На рис.1 показаны энергетические осевые спектры РОР кристаллов (111)Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Co в условиях саморадиации при комнатной температуре.

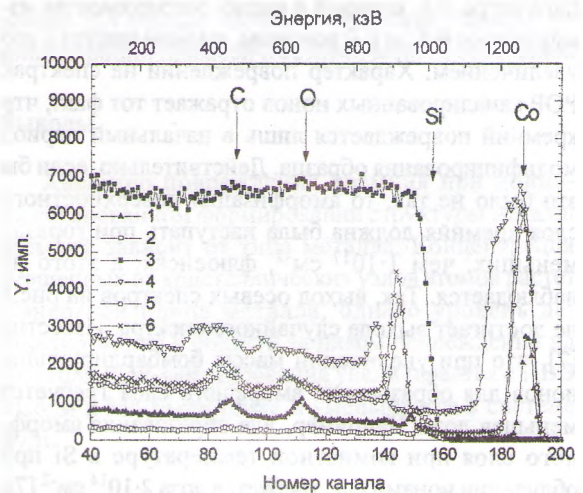


Рис. 1. Энергетические (111)осевые спектры ионов  $^4He$  с  $E_0=1,5$  МэВ образца Si/Co, модифицированного ионно-ассистируемым нанесением Co в условиях саморадиации: 1 — исходный образец Si/Co; 2 — исходный кремний; 3 — случайный спектр. Энергия ионов  $Co^+$ : 4 — 7 кэВ; 5 — 15 кэВ; 6 — 20 кэВ.

Увеличение осевого выхода ориентированного спектра в области 130-160 каналов, связанное с повреждением кристаллов, растет с увеличением энергии ионов Co, что также характерно и для систем Mo/Si и W/Si. Вместе с тем, изменение уровня деканализации за пиком повреждений обнаруживает различную зависимость от энергии ионов  $Co^+$ ,  $Mo^+$  и  $W^+$  (рис.1, кривые 4-6). С увеличением энергии ионов наблюдается рост деканализации в системе W/Si и уменьшение — в системе Co/Si и Mo/Si, что может быть связано с формированием в кремнии структурных дефектов разного типа при облучении ионами  $Co^+$ ,  $Mo^+$  и  $W^+$ . Расчет слоевых концентраций дефектов показывает, что, как и ожидалось, при одинаковой энергии ионов концентрация дефектов выше для ионов с большей массой (табл.1). Анализ спектров РОР свидетельствует о наличии в составе покрытий на основе металла значительного количества примесей углерода и кислорода.

На спектрах рис.1 наблюдается смещение пика повреждений в глубину от поверхности исходного кристалла кремния, что свидетельствует об образовании на поверхности кремния покрытий на основе металла. Плотность потока нейтральных частиц металлов на кремний  $A$  варьировалась в интервале  $(2,3-4,0) \cdot 10^{13} \text{ ат/см}^2 \cdot \text{с}$ , плотность ионного потока  $J$  составляла  $(2,0-3,9) \cdot 10^{13} \text{ ион/см}^2 \cdot \text{с}$  в зависимости от энергии ионов и типа наносимого металла. Установлено, что толщина металлического покрытия при ионно-ассистируемом осаждении зависит от

параметра  $J/A$ , который в наших экспериментах изменялся от 0,5 до 0,9 ион/атом, и уменьшается с его увеличением. Характер повреждений на спектрах РОР каналированных ионов отражает тот факт, что кремний повреждается лишь в начальный период модифицирования образца. Действительно, если бы это было не так, то аморфизация поверхностного слоя кремния должна была наступать при гораздо меньших, чем  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , флюенсах, а этого не наблюдается. Так, выход осевых спектров на рис. 1 не достигает выхода случайного спектра. Известно [7], что при увеличении массы бомбардирующих ионов для образования аморфного слоя требуется меньшая доза. Например, для образования аморфного слоя при комнатной температуре в Si при облучении ионами  $\text{Ga}^+$  требуется доза  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  [7], а для аморфизации кремния ионами  $\text{Pb}^+$  —  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  [8]. Учитывая это, можно полагать, что отсутствие аморфизации кремния связано с ростом на поверхности кремния покрытия, которое экранирует кристалл Si от ассистирующего осаждение ускоренных ионов  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{W}^+$ .

На рис.2-4 приведено рассчитанные с помощью спектров РОР распределение концентрации радиационных дефектов по глубине  $N_d(z)$  после ионно-ассистируемого нанесения покрытий на основе

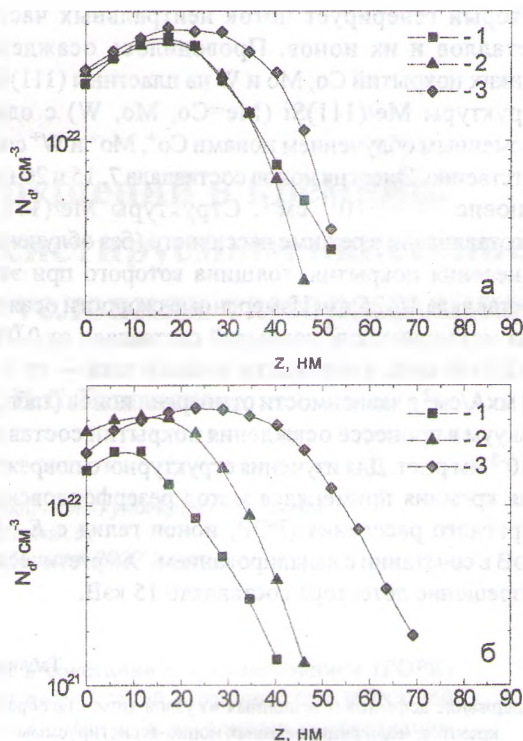


Рис.3. Профили распределения дефектов в Si (а) и Si/Mo (б), модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Mo в условиях саморадиации: 1 — 7 кэВ; 2 — 15 кэВ; 3 — 20 кэВ.

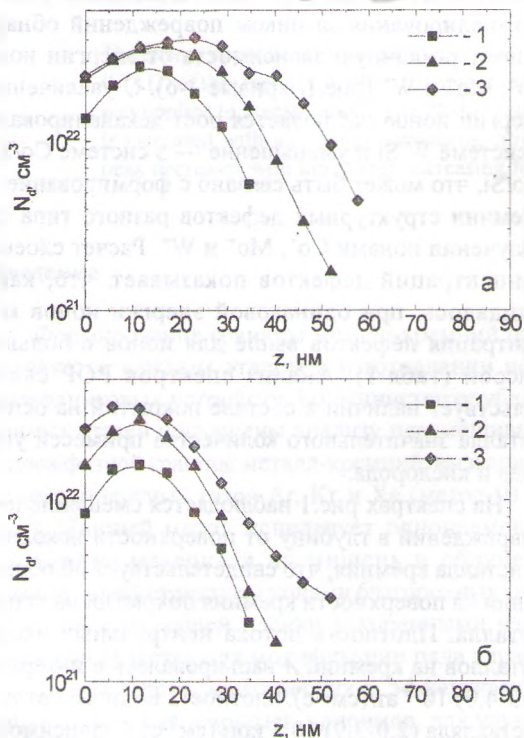


Рис.2. Профили распределения дефектов в Si (а) и Si/Co (б), модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Co в условиях саморадиации: 1 — 7 кэВ; 2 — 15 кэВ; 3 — 20 кэВ.

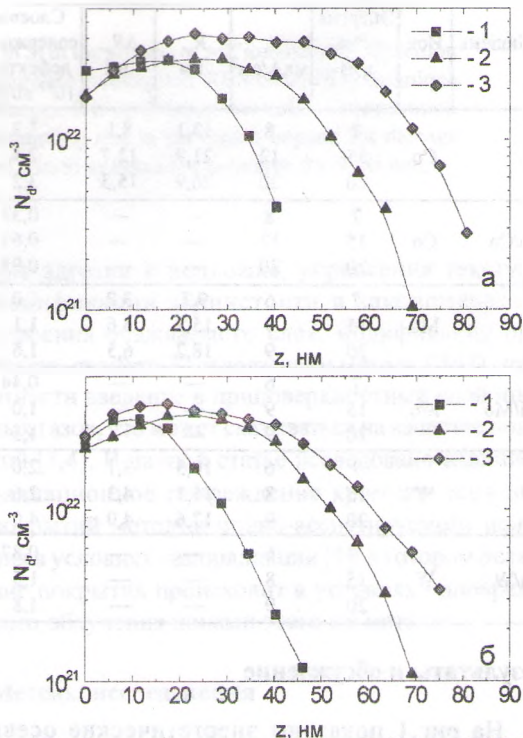


Рис.4. Профили распределения дефектов в Si (а) и Si/W (б), модифицированных ионно-ассистируемым нанесением W в условиях саморадиации: 1 — 7 кэВ; 2 — 15 кэВ; 3 — 20 кэВ.

Таблица 2

Плотность выделенной энергии в каскадах атомных столкновений [10]

Мишень	Ион	$M_M/M_{\text{ион}}$	ПВЭ (эВ/ат) для энергии, кэВ		
			7	15	20
Si	Co	2,1	0,71	0,33	0,26
Co	Co	1	8,6	4,02	3,02
Si	Mo	3,4	0,96	0,45	0,35
Mo	Mo	1	15,9	7,42	5,58
Si	W	6,5	2,50	1,17	0,89
W	W	1	71,4	33,3	25,0

кобальта и вольфрама в условиях саморадиации ионами  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Mo}^+$  и  $\text{W}^+$  на пластины (111)Si и структуры  $\text{Me}/(111)\text{Si}$ . Исследование дефектообразования в Si методом POP-каналирования показало, что концентрация дефектов в приповерхностном слое кристалла растет с увеличением энергии ионов. Глубина максимальной концентрации дефектов сравнима с глубиной проникновения ионов с соответствующими энергиями в кремнии, которая рассчитана по программе TRIM (табл.1) [9], а максимум нарушений смещается в глубину с увеличением энергии ионов. Полная глубина нарушенного слоя выше при ионно-ассистируемом нанесении вольфрама, чем кобальта и молибдена при сравнимых энергиях ионов, что, по-видимому, может быть связано с большей плотностью выделенной энергии (ПВЭ) в упругих процессах каскадов атомных столкновений (табл.2) при ионно-ассистируемом нанесении Co, Mo и W. С этим параметром согласуется различие в радиационном повреждении структуры кристалла при ионно-ассистируемом нанесении кобальта и вольфрама в условиях саморадиации. Так, из табл.2 видно, что для энергии ионов  $\text{Co}^+$  и  $\text{W}^+$  7 кэВ ПВЭ в каскадах атомных столкновений составляет 0,71 и 2,5 эВ/ат. соответственно. Сравнение кривых  $I$  на рис.2 и 4 показывает, что при ионно-ассистируемом нанесении вольфрама максимум концентрации и весь профиль нарушений смещается на большую, чем при нанесении кобальта, глубину.

В системах Co/Si, Mo/Si и W/Si существует очевидная зависимость повреждения структуры кремния от энергии облучающих ионов  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{W}^+$  и, соответственно, от параметра ПВЭ. С другой стороны, влияние энергии ионов на радиационное повреждение модифицируемых образцов не оди-

наково для разных систем и, возможно, зависит от концентрации примеси и ее химического состояния.

## Выводы

Характер повреждения кремния при ионно-ассистируемом формировании структуры металл/кремний зависит от типа металла. Концентрация смещенных из кристаллических узлов атомов растет с энергией ионов металла, однако уровень деканалирования в области за пиком повреждений на спектрах POP-каналирования увеличивается с ПВЭ в Co/Si и Mo/Si системах и уменьшается в системе W/Si.

## Литература

1. Wolf G. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. Surf. Coat. Technol., 1990, v.43-44, p.920-935.
2. Hirvonen J.K. Ion beam assisted thin film deposition: Fundamentals and application of IBAD processing. In: Materials and processes for surface and interface engineering. Ed. Y.Pauleau. Kluwer Academic Publishers, 1995, p.307-346.
3. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G.K., Enders B. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing process with ions implanted during and after thin metal film deposition. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1993, v.B80/81, p.98-101.
4. Ensinger W. The influence of the ion flux density on the properties of molybdenum films deposited from the vapour phase under simultaneous argon ion irradiation. Thin Solid Films, 1996, v.275, p.54-57.
5. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G., Palchek V.Ch., Tuljev V.V., Alov N.V., Kulikauskas V.C., Wolf G. Deposition of metal layers on carbon assisted with the same metal's ion radiation. Surf. Coat. Technol., 1995, v.74-75, p.945-948.
6. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РФ №2324, пер. 16.03.98.
7. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М.: Наука, 1983, 360 с.
8. Christodoulides C.E., Kadhim N.J., Carter G. Fluence dependence of disorder depth profiles in Pb implanted Si. Rad.Effects, 1980, v.9, p.225-234.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. V.1. Ed. J.F.Ziegler. New York: Pergamon Press, 1985, 321 p.
10. Sigmund P. Energy density and time constant of heavy-ion-induced elastic-collision spikes in solids. Appl. Phys.Lett., 1974, v.25, No.3, p.169171.