

УДК 539.211:539.1.06

О. Г. Бобрович

Белорусский государственный технологический университет

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ С ИМПЛАНТИРОВАННЫМ МАРКЕРОМ Xe ПРИ НАНЕСЕНИИ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ

При изучении взаимопроникновения элементов подложки и тонкой пленки, получаемой методами ионно-ассистируемого нанесения покрытий, необходимо устанавливать границу раздела фаз в структуре пленка – подложка. С этой целью выполнены эксперименты с маркерными слоями ксенона, который имплантировался в кремниевые образцы с энергией 10 и 40 кэВ и дозами от $1 \cdot 10^{14}$ до $27 \cdot 10^{14}$ см⁻². Образцы кремния с имплантированным маркером ксенона модифицировали осаждением титана в условиях ионного Ti⁺ ассистирования при ускоряющем напряжении 7 кВ. Подготовленные и модифицированные таким образом образцы исследовались методом резерфордовского обратного рассеяния в сочетании с каналированием (РОР/К) ионов гелия с энергией 2 МэВ, а также применялось компьютерное моделирование с помощью программы RUMP. Анализ спектров РОР и компьютерное моделирование позволили обнаружить встречные потоки элементов матрицы в покрытии. Наряду с сопутствующими примесями водорода, углерода и кислорода в состав пленки на основе металла входит 10–15 ат. % кремния.

Ключевые слова: кремний, Ti-покрытие, Xe-маркер, дефектообразование, ионно-ассистируемое нанесение покрытий.

O. G. Bobrovich

Belarusian State Technological University

COMPOSITION AND DAMAGE OF SILICON WITH AN IMPLANTED MARKER Xe AT DEPOSITION OF TITANIUM IN THE CONDITIONS OF ION ASSISTANCE

Ion-beam mixing at the Ti – Si interface has been investigated with 7 keV Ti⁺ ions. The irradiations have been carried out at room temperature during self-ion-assisted deposition of Ti-coatings on silicon. Xe-marker layers have been prepared by embedding of Xe using ion implantation of 10 and 40 keV Xe⁺ ions, the doses ranging from $1 \cdot 10^{14}$ to $27 \cdot 10^{14}$ cm⁻². Atomic intermixing has been determined by means of Rutherford backscattering spectrometry. RBS data for concentration against depth have been compared with data from the RUMP and the RBS codes simulation data. Elemental analysis of the coatings shows a high content of oxygen, carbon, hydrogen and silicon. The structures Ti – Si are found to have a deep penetrated Ti, O, C into silicon and a high concentration of Si (up to 10–15 at. %) in the coatings. The observation of an enhanced mixing efficiency with a Xe⁺ dose possibly indicates that the radiation-enhanced diffusion contributes to the mixing process.

Key words: silicon, Ti-coating, Xe-marker, damage, self-ion-assisted deposition of coating.

Введение. Вакуумные методы модификации поверхности различных материалов являются неотъемлемой частью технологии микроэлектроники. Эти методы используются в первую очередь для нанесения различного рода тонкопленочных покрытий: контактные площадки; пленочные резисторы и конденсаторы; пленки и элементы схем на основе материалов со специфическими электрофизическими свойствами; защитные покрытия [1]. Среди вакуумных методов модификации поверхности представляет интерес ионно-ассистируемое нанесение покрытий на поверхность изделий из других материалов, при котором осаждение металлического покрытия сопровождается облучением ионами того же металла [2]. При этом известно, что свойства модифицированной поверхности во многом определяются рядом фак-

торов, среди которых, такие как: элементный и фазовый состав покрытий, их структура, адгезия к подложке, топография и др. [3]. Поэтому при проведении исследований по нанесению покрытий необходима диагностика поверхности конструкции покрытие – подложка.

Ионно-ассистируемое нанесение тонких пленок на подложку сопровождается радиационным повреждением поверхности из-за торможения ассистирующих ионов с образованием в подложке каскадов атомных столкновений на начальной стадии процесса осаждения [4, 5]. Таким образом, актуальным представляется исследование радиационных дефектов в кремнии, поверхность которого модифицировалась осаждением металлического покрытия в условиях ионного ассистирования. В экспериментах используются метки ксенона для определения ис-

ходной поверхности подложки кремния и изучения повреждения кристалла кремния при нанесении металлических покрытий. Ионная бомбардировка в процессе нанесения покрытий усиливает взаимное перемешивание на межфазной границе покрытие – подложка. Этот процесс и ряд других, например образование силицидов, являются предметом многочисленных исследований из-за широкого применения в новых электронных приборах [6].

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения композиционного состава, повреждения структуры кремния, модифицированного ионно-ассистируемым нанесением металлического покрытия.

Основная часть. Подложки представляли собой пластины кристалла (100) Si. Половина пластины защищалась маской, во вторую половину имплантировались метки ксенона с энергией 10 или 40 кэВ и интегральными потоками ионов $(1-27) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. После имплантации метки Si снималась, и затем на обе половины образца кремния осаждали титановое покрытие при ускоряющем напряжении 7 кВ для ассистирующих ионов Ti^+ при комнатной температуре. Средняя скорость нанесения покрытий находилась в пределах 0,4–0,5 нм/мин. Давление в вакуумной камере при имплантации ионов Xe^+ было $4 \cdot 10^{-4}$ Па, а давление в процессе осаждения металлического покрытия составляло $\sim 10^{-2}$ Па. Таким образом, в данной работе изучались две серии образцов кремния с покрытиями. Одна серия образцов кремния имела имплантированные метки Xe, а другая – нет.

Покрытия Ti наносились на кремний с использованием резонансного ионного источника вакуумной электродуговой плазмы. Данный источник создает плазму вакуумного электродугового разряда, в которой одновременно генерируются положительные ионы и нейтральная фракция из материала электродов источника ионов. В качестве материала электродов использовался титан технической 99,9% чистоты.

Элементный состав, повреждение исходных образцов кремния и образцов кремния с имплантированной меткой ксенона до и после модифицирования изучали методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с каналированием (РОР/К) с энергией 2 МэВ и геометрией рассеяния $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 12^\circ$, $\theta = 168^\circ$. Разрешение детектора было 25 кэВ. Доза имплантации ксенона уточнялась непосредственно из экспериментов путем измерения слоевой концентрации имплантированного Xe. Величины среднего проективного пробега элементов в матрице

были рассчитаны при помощи компьютерной программы TRIM-89 [7].

На рис. 1 представлены спектры обратного рассеяния ионов гелия от кремния с ксеноновым маркером до и после осаждения титанового покрытия в условиях ассистирующего ионами Ti^+ . Вид спектров РОР от структуры покрытия Ti – (100) Si + Xe позволяет сделать вывод о том, что в покрытии, кроме атомов осаждаемого металла титана, содержатся атомы кислорода и углерода, которые являются технологическими примесями вакуума, созданного паромасляным диффузионным насосом, и вводятся в покрытие в процессе осаждения.

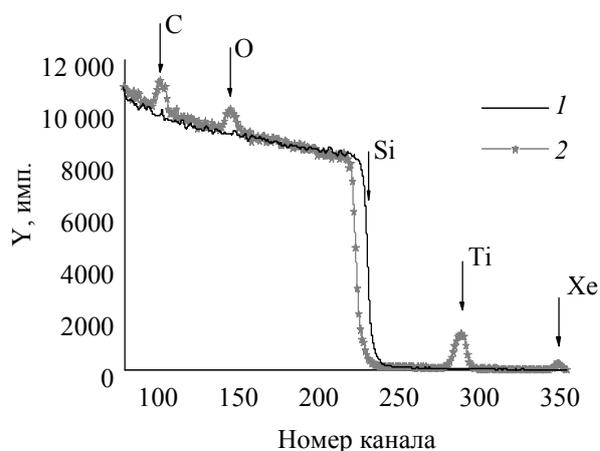


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от образца кремния с имплантированным Xe до (1) и после осаждения титанового покрытия (2)

На рис. 2 показаны профили глубинного распределения элементов в покрытии и подложке при нанесении титановой пленки на Si без введенного ксенонового маркера при моделировании спектров РОР по программе RUMP.

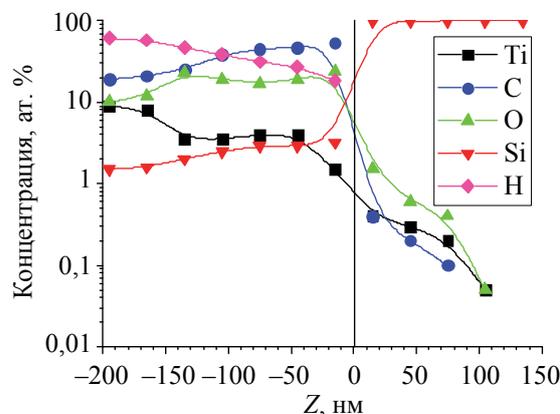


Рис. 2. Распределение элементов по глубине в структуре покрытия Ti – (100) Si, сформированной осаждением титана в условиях ионного Ti^+ ассистирующего

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 Ti⁺. Профиль атомов водорода в покрытии качественно согласуется с пространственным распределением титана, однако их концентрация на порядок выше и равна нулю в кремнии.

Кислород распределен в покрытии неравномерно: его концентрация возрастает с 10 ат. % на поверхности покрытия до 25 ат. % вблизи границы пленка – подложка, а в кремнии, хотя его концентрация снижается в несколько раз, но остается выше, чем концентрация Ti, – примерно на порядок. Профиль углерода качественно подобен пространственному распределению кислорода в изучаемой системе, однако их концентрация примерно в 2 раза выше в покрытии и в 2 раза ниже в кремнии. Появление в изучаемых покрытиях атомов O, C и H связано с осаждением на поверхность покрытия в процессе его роста совместно с атомами Ti углеводородной фракции и кислорода из остаточного вакуума в мишенной камере, откачиваемой диффузионным масляным насосом.

Используя метод POP, невозможно напрямую установить присутствие водорода в покрытии. Наличие водорода и его распределение по глубине в покрытии определялось ранее [8] в прямых экспериментах с применением резонансной (1,86 кэВ) ядерной реакции при взаимодействии ионов азота с водородом ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ путем амселевского сканирования энергии ионов N⁺ в интервале 6,38–7,00 МэВ.

На рис. 3 показаны каналированные спектры POP от кристаллов (100) Si, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением Ti. Выход на каналированных спектрах в области 205–230 каналов, связанный с повреждением в кристалле, увеличивается в случае образца Si с имплантированным Хе (спектр 2, рис. 3) по сравнению с образцом Si без Хе (спектр 3, рис. 3), что свидетельствует о дополнительном внесении повреждений в кристалл кремния при осаждении титанового покрытия. Вместе с тем пик (спектры 2 и 3) повреждений смещается в глубину относительно поверхности исходного кремния, отмеченной стрелкой (спектр 4) на рис. 3, что соответствует росту покрытия на поверхности кристалла кремния.

Расчет слоевых концентраций дефектов, выполненный по спектрам POP/К, показывает, что, как и ожидалось, с увеличением дозы им-

плантируемых в кремний ионов Хе⁺ от $1 \cdot 10^{14}$ до $27 \cdot 10^{14}$ см⁻² с последующим нанесением покрытий Ti на кремний слоевое содержание дефектов в кремнии также увеличивается от $9,5 \cdot 10^{16}$ до $18,3 \cdot 10^{16}$ см⁻².

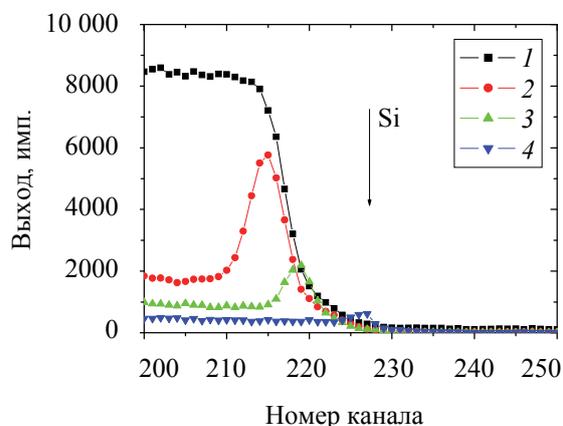


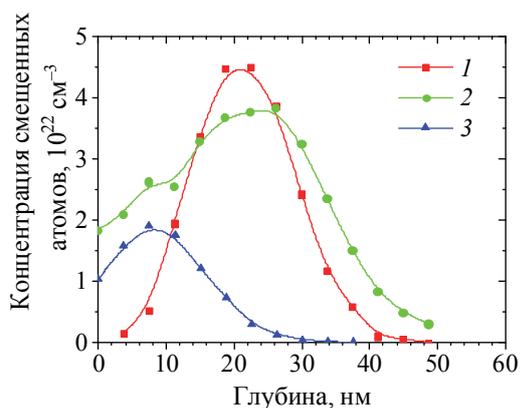
Рис. 3. Спектры POP/К от кристаллов (100) Si, модифицированных осаждением покрытия титана в условиях ионного Ti⁺ ассистирующего с имплантированным Хе-потоком $9 \cdot 10^{14}$ см⁻²: 1 – случайный; 2 – каналированный; 3 – без Хе; 4 – от исходного кристалла кремния

Характер повреждения на спектрах POP (рис. 3) каналированных ионов отражает тот факт, что кремний повреждается лишь в начальный момент времени модифицирования образца. Действительно, если бы это было не так, то намного раньше, чем при используемых дозах титана $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², должна была бы наступить аморфизация поверхностного слоя кремния, а этого не наблюдается. Так выход каналированных спектров POP на рис. 3 не достигает выхода случайного спектра POP, т. е. доза ассистирующих ионов титана, падающих на кремний, меньше дозы аморфизации.

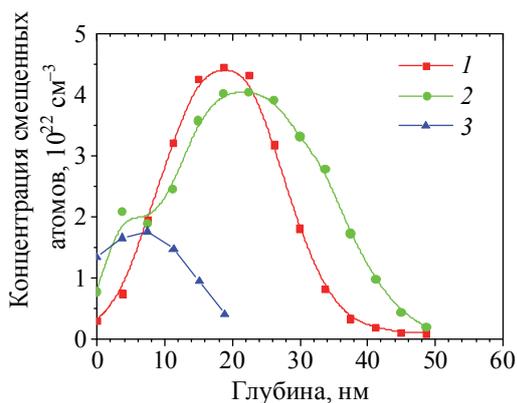
На рис. 4 приведено распределение концентрации радиационных дефектов в кремнии по глубине, рассчитанное на основе спектров POP/К от образцов Si, с имплантацией метки Хе и без, модифицированных ионно-ассистируемым нанесением металлических титановых покрытий. Глубинные профили дефектов нормированы на поверхность исходного кремния, которая устанавливается согласно методике, описанной ранее в статье [8].

Осаждение покрытий на кремний с имплантированной меткой Хе приводит к размытию профиля повреждений и миграции дефектов в кремнии на глубины, превышающие проективный пробег (12,9 нм) ионов Ti⁺, свидетельствуя о том, что процессы являются радиационно активируемыми в результате управляемого энерговыделения (0,22 эВ/атом) в каскаде

атомных столкновений при нанесении покрытия в условиях ассистирования ионами Ti^+ . Максимальная концентрация смещенных из узлов атомов кремния, полученная при имплантации ионов He^+ , уменьшается при последующем нанесении покрытия в условиях ассистирования ионами Ti^+ , что также связывается с активацией миграционных процессов вглубь кремния при повышенном энерговыделении.



а



б

Рис. 4. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после:

- 1 – имплантации ионов He^+ с $E = 40$ кэВ и дозами $\Phi = 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (а) и $\Phi = 27 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (б);
- 2 – ионно-ассистируемого осаждения Ti -покрытия на кремний с имплантированным He ;
- 3 – ионно-ассистируемого нанесения Ti

О характере радиационного повреждения кремния при облучении ионами He^+ , Ti^+ свидетельствуют данные о зависимости слоевой концентрации дефектов в подложке от дозы ионов маркера (He^+) с энергией 10 и 40 кэВ при ионно-ассистируемом нанесении покрытий Ti при ускоряющем напряжении 7 кВ (рис. 5). Из рис. 5 видно, что при облучении ионами He^+ происходит насыщение кремния радиационными дефектами.

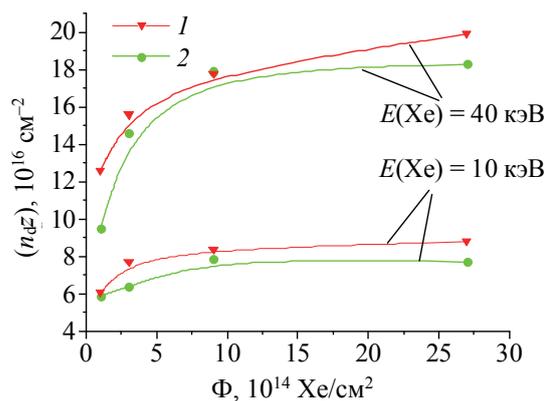


Рис. 5. Дозовая зависимость слоевой концентрации смещенных из узлов атомов кремния: 1 – с имплантированным He в (100) Si; 2 – с имплантированным He в (100) Si и при последующем осаждении покрытия титана

Однако при последующем облучении ионами Ti^+ слоевая концентрация дефектов, созданных в кремнии во время имплантации ионами He^+ с энергией 10 и 40 кэВ, уменьшается. По-видимому, под действием ионов титана, ассистирующих нанесение покрытий, в результате радиационного усиления диффузионных процессов происходит частичное восстановление концентрации радиационных повреждений кремния (рис. 5).

Заключение. Методом POP/K и компьютерного моделирования спектров по программе RUMP установлено, что при облучении Si ионами He^+ концентрация смещенных из узлов кристаллической решетки радиационно-индуцированных междоузельных атомов растет с увеличением дозы имплантированных атомов He , играющих роль маркера. Максимальная концентрация междоузельных атомов Si, образующихся при имплантации ионов He^+ , уменьшается в процессе ионно-ассистируемого осаждения Ti -покрытий, что приводит к снижению слоевой концентрации радиационных дефектов. Наблюдаемые эффекты объясняются радиационным усилением диффузии в процессе облучения системы покрытия – подложка ассистирующими ионами, приводящей к взаимной миграции атомов компонентов покрытия в Si-подложку и атомов Si из подложки в покрытие. Установлено, что в процессе ионно-ассистируемого нанесения тонких пленок Ti на Si-подложку в составе покрытия обнаруживаются атомы углерода, кислорода, водорода и кремния. Предварительные результаты свидетельствуют о влиянии упругих напряжений, вызванных введением в Si ксенона, на формирование осаждаемых покрытий и миграционные процессы в области границы раздела покрытие – подложка.

Список литературы

1. Hirvonen J. K. Ion beam assisted thin film deposition: Fundamentals and Applications of IBAID Processing // *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering* / Y. Pauleau (ed.). Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995. P. 307–346.
2. Ion beam assisted deposition of tantalum nitride thin films for vacuum microelectronic devices / Y. Gotoh [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 158–159. P. 729–731.
3. Bobrovich O. G., Mikhalkovich O. M., Tashlykov I. S. Composition and morphology of Ti and W coatings deposited on silicon during ion-beam assistance // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015. Vol. 6, no. 3. P. 229–233.
4. Colligon J. Energetic condensation: Processes, properties, and products // *J. Vac. Sci. Technol.* 1995. Vol. 13. P. 1649–1657.
5. On the efficiency of deposited energy density for ion beam mixing processes with ions implanted during and after thin metal film deposition / I. S. Tashlykov [et al.] // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1993. Vol. B80/81. P. 98–101.
6. Композиционный состав и повреждение поверхности кремния ионно-ассистированным нанесением тонких пленок / И. С. Ташлыков [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. № 5. С. 92–95.
7. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1986. Vol. B15. P. 227–238.
8. Изучение ядерно-физическими методами металлосодержащих (Ti, Co)-покрытий, осажденных методом ионного ассистирования на кремний / О. Г. Бобрович [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. 2006. № 1. С. 54–58.

References

1. Hirvonen J. K. Ion beam assisted thin film deposition: Fundamentals and Applications of IBAID Processing. *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. Y. Pauleau (ed.). Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1995, pp. 307–346.
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, vol. 158–159, pp. 729–731.
3. Bobrovich O. G., Mikhalkovich O. M., Tashlykov I. S. Composition and morphology of Ti and W coatings deposited on silicon during ion-beam assistance. *Inorganic Materials: Applied Research.*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 229–233.
4. Colligon J. Energetic condensation: Processes, properties, and products. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, vol. 13, pp. 1649–1657.
5. 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 processes with ions implanted during and after thin metal film deposition. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1993, vol. B80/81, pp. 98–101.
6. Tashlykov I. S., Bobrovich O. G., Barayshuk S. M., Mikhalkovich O. M., Antonovich I. P. Composition and damage of silicon surface at ion assisted deposition of thin films. *Poverkhnost'. Rentgenovskiyе, sinkhrotronnyye i neytronnyye issledovaniya* [Surface. X-ray, synchrotron and neutron studies], 2009, no. 5, pp. 92–95 (In Russian).
7. Doolittle L. R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, 1986, vol. B15, pp. 227–238.
8. Bobrovich O. G., Tashlykov I. S., Tul'ev V. V., Barayshuk S. M. The study of nuclear-physical methods of metal (Ti, Co)-coating deposited by ion-assisting of on silicon. *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and chemistry of material processing], 2006, no. 1, pp. 54–58 (In Russian).

Информация об авторе

Бобрович Олег Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Information about the author

Bobrovich Oleg Georgievich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olegbobrovich@belstu.by

Поступила после доработки 01.04.2020