

УДК 539.211:539.1.06

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ И ПОВРЕЖДЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ИОННО-АССИСТИРОВАННОМ НАНЕСЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© 2009 г. И. С. Ташлыков¹, О. Г. Бобрович², С. М. Барайшук¹,
О. М. Михалкович¹, И. П. Антонович¹

¹Белорусский государственный педагогический университет, Минск, Беларусь
²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 18.09.2007 г.

Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов в сочетании с каналированием изучены состав и структура поверхности Si(100), модифицированной ионно-ассистированным нанесением покрытий в условиях самооблучения. Установлено, что в состав покрытия входят атомы металла, водорода, углерода, кислорода, кремния. Межузельные атомы Si, генерируемые радиационным воздействием, диффундируют при нанесении металлосодержащего покрытия как в глубь кристалла, так и в покрытие. Обнаружено влияние величины энергии и интегрального потока ионов He⁺ на диффузионные процессы в кремнии.

ВВЕДЕНИЕ

Ионно-ассистированное нанесение покрытий (ИАНП) на поверхность кремния и других материалов применяется для модифицирования ее свойств [1–3]. Известно, что свойства модифицированной поверхности определяются рядом факторов, среди которых элементный и фазовый состав покрытий, структура, адгезия к подложке, топография и др. [4–6]. Так, при нанесении на кремний тонких пленок циркония формируются многокомпонентные покрытия, однородные по составу, не содержащие пор, с включениями нанокристаллитов Zr [7, 8]. Твердость таких покрытий может быть сравнима с твердостью пленок алмаза [2]. Получаемые многокомпонентные покрытия, содержащие металл, могут рассматриваться как некоторый аналог твердой смазки [9]. Действительно, такие покрытия способствуют улучшению триботехнических и эксплуатационных характеристик поверхности изделий из эластомеров [2, 10]. Поэтому при проведении исследований по нанесению покрытий необходима диагностика поверхности формируемых конструкций покрытие/подложка. В настоящей работе обсуждаются результаты изучения композиционного состава, повреждения структуры, топографии поверхности кремния, модифицированной ионно-ассистированным нанесением титановых и кобальтовых 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 ($P = 10^{-2}$ Па), который описан в [2, 11]. Такой метод позволяет совместить процесс осаждения нейтральной фракции металла с облучением формирующегося покрытия ионами ионизированной фракции того же металла. В настоящем

исследовании ускоряющее напряжение, подаваемое на держатель образцов, было равно 7 кВ.

В качестве подложки использовали пластины Si(100). Отношение плотности потоков ионизированной и нейтральной фракций измерялось в отдельных экспериментах по нанесению тонких пленок без подачи напряжения на держатель образцов и составляло 0.2–0.4. Скорость осаждения покрытий была 0.3–0.4 нм/мин. Элементарный послойный анализ конструкций пленка/кремний выполняли, используя резерфордовское обратное рассеяние (РОР) ионов гелия He⁺ ($E_0 = 2.0$ МэВ) и компьютерное моделирование экспериментальных спектров РОР по программе RUMP [12]. В 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 в работе вводится понятие “положение исходной поверхности подложки” (ПИПП). Его определяли в экспериментах путем имплантации ионов Хе в часть пластины Si (Хе-маркера) с энергией 10 или 40 кэВ интегральным потоком $(3–9) \times 10^{14}$ см². После такой подготовки образцов снимались спектры обратного рассеяния каналированных ионов (РОР/КИ), а затем осаждались покрытия на всю поверхность образцов. После этих процедур от обеих областей подложки вновь снимались спектры РОР/КИ. Для изучения пространственного распределения радиационных дефектов в конструкциях покрытие/подложка применяли метод РОР/КИ с энергией ионов He⁺ 2 МэВ. Углы влета, вылета и рассеяния ионов составляли: $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 12^\circ$, $\theta_3 = 168^\circ$, разрешение детектора 25 кэВ. Использовалась также методика [13]. Доза облучения ксенона уточнялась непосред-

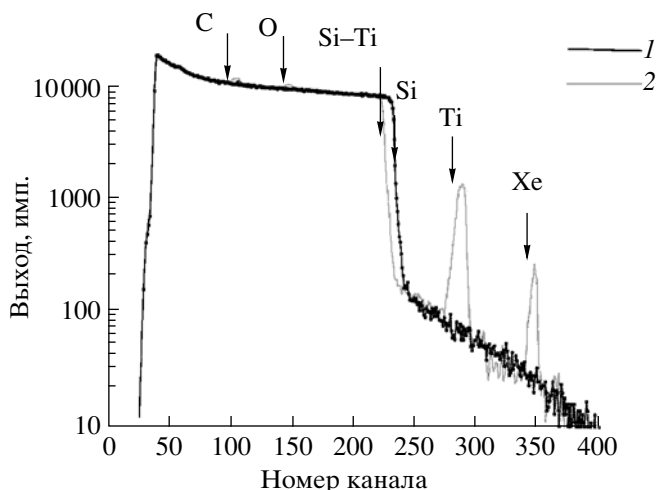


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия, $E_0 = 2.0$ МэВ: 1 – исходная поверхность Si(100); 2 – поверхность, модифицированная ионно-ассистированным нанесением покрытия на основе титана.

ственно из экспериментов путем измерения слоевой концентрации имплантированного Хе. Величины среднего проективного пробега ионов Xe^+ , Ti^+ , Co^+ в кремнии рассчитывались при помощи компьютерной программы TRIM-89 [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные спектры РОР ионов гелия от исходного образца Si (100) и модифицированного ионно-ассистированным нанесением покрытия на основе титана показаны на рис. 1. Энергетический спектр исходного образца кремния имеет характерную ступеньку в области канала 226 по шкале многоканального анализатора. Поверхность кремния чистая, на ней не выявлены примеси углерода и кислорода (или их количество ниже предела чувствительности метода). На спектре РОР структуры покрытие/подложка (рис. 1, кривая 2) наблюдается сдвиг сигнала от кремния в область меньших номеров каналов, свидетельствующий о том, что на поверхности кремния образуется тонкое покрытие. Сигнал, имеющийся в области каналов 280–290 на спектрах РОР свидетельствует о наличии титана в осаждаемом покрытии, а сигнал канала 345 соответствует ксенону, имплантированному в качестве маркера в кремний. Характер энергетических спектров ионов гелия от модифицированных образцов (увеличение сигнала выхода на спектрах РОР в области каналов 100 и 150) свидетельствует о присутствии в покрытиях атомов углерода и кислорода. Их появление обусловлено наличием в мишенной камере остаточных газов, содержащих углерод и кислород, которые, очевидно, захватываются в процессе формирования тонкой пленки на поверхности кремния.

Анализ спектров рис. 1 показывает, что в области каналов 222–226 имеется ступенька, которая свидетельствует о наличии в покрытии атомов

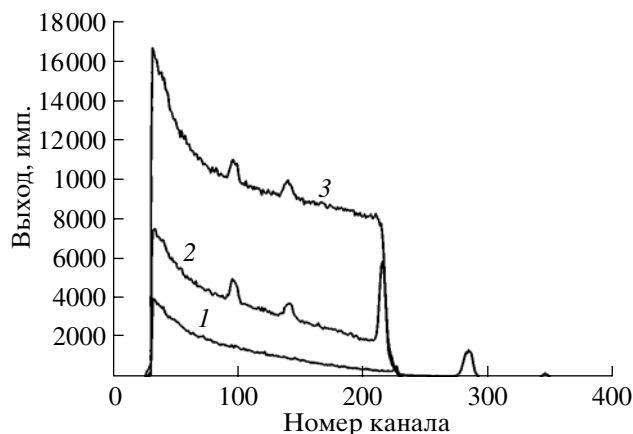


Рис. 2. Спектры РОР/КИ от исходного кремния (1) и от структуры Ti/Si(100), сформированной методом ИАНПУС (2); 3 – случайный спектр от модифицированного кремния, предварительно имплантированного ионами Xe^+ , $E = 40$ кэВ, доза 9×10^{14} см^{-2} (3).

кремния, которые выходят на поверхность формируемой структуры в результате диффузии в процессе роста тонкой пленки под действием ионной бомбардировки.

На рис. 2 представлены энергетические (100) осевые спектры РОР кристаллов исходного образца Si и образца, модифицированного ионно-ассистированным нанесением Ti в условиях самооблучения, который предварительно имплантировался ионами ксенона. Выход обратного рассеяния при каналировании ионов в кристалле с покрытием (спектр 2 на рис. 2) увеличивается по сравнению с исходным кристаллом (спектр 1 на рис. 2) вследствие прямого рассеяния ионов He^+ на атомах кремния и их деканалирования на дефектах, что указывает на повреждение структуры кремния.

На рис. 3 показаны профили пространственного распределения компонентов конструкции при нанесении титановой пленки на Si без ксенонового маркера (а) и с ним (б), полученные с помощью компьютерного моделирования экспериментальных спектров РОР. Профиль Ti характеризуется концентрацией, снижающейся от 9 ат. % на поверхности до 1.5 ат. % в области межфазной границы. Более того, атомы Ti с концентрацией ~ 0.03 ат. % идентифицируются в Si на глубине 105 нм, что свидетельствует об их радиационно-стимулированной диффузии в глубь подложки в процессе нарастания покрытия при радиационном воздействии ассистирующих ионов. Кислород распределен в покрытии неравномерно: его концентрация возрастает от 10 ат. % на поверхности покрытия до 25 ат. % вблизи ПИПП. В кремнии 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 два раза выше. Однако в подложке количество углерода примерно в два раза ниже количества кислорода на со-

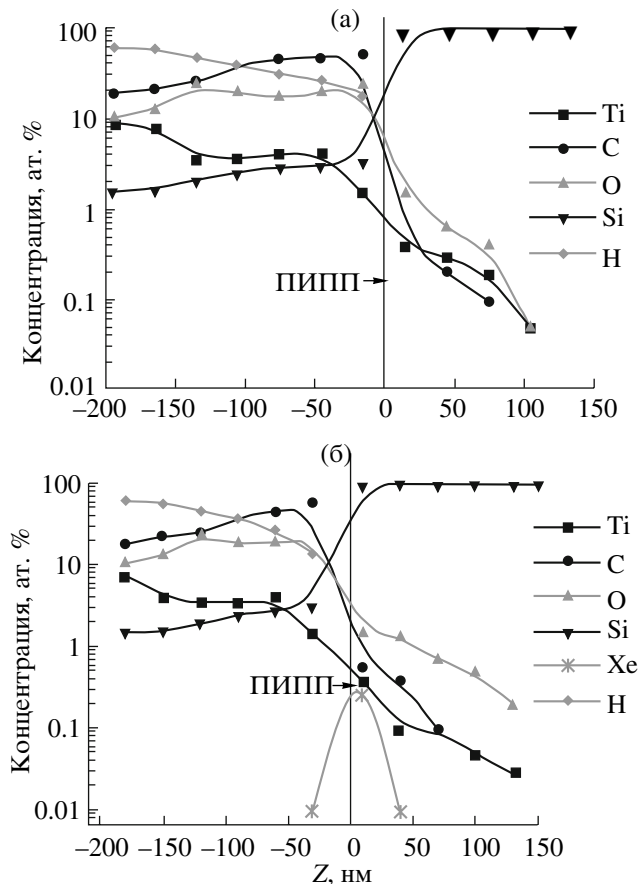


Рис. 3. Распределение элементов по глубине в структурах «титаносодержащее покрытие/Si (100)», сформированных методом ИАНПУС (а), методом ИАНПУС с предварительно имплантированным маркером Xe (с энергией 10 кэВ и интегральным потоком 3×10^{14} Xe/cm²) (б).

поставимой глубине. Профиль атомов водорода в покрытии качественно согласуется с пространственным распределением титана, однако их концентрация в покрытии на порядок величины выше и равна нулю в кремнии. Появление в покрытиях O, C и H мы связываем с осаждением на поверхности в процессе роста вместе с атомами Ti углеводородов и кислорода из остаточной атмосферы в мишенной камере, откачиваемой диффузионным паромасляным насосом.

Известно, что методом РОР, невозможно напрямую определить присутствие водорода в покрытии. Вместе с тем, данные о наличии значительного содержания водорода в системах и его распределении по покрытию, полученные нами при моделировании спектров РОР с помощью программы RUMP, были подтверждены на тех же образцах в прямых независимых экспериментах с использованием резонансной ядерной реакции $1\text{H}(15\text{N},\alpha)12\text{C}$ [15].

К особенностям метода ИАНПУС можно отнести встречную диффузию атомов кремния через покрытие титана на поверхность формируемой си-

стемы, обнаруженную ранее [16]. При этом концентрация Si не спадает по экспоненциальному закону, как можно было бы ожидать, если движущей силой процесса захвата атомов кремния было бы атомное перемещение в каскадах атомных столкновений, а остается практически постоянной по толщине покрытия, достигая 2–3 ат. %. Возможно, такое поведение атомов подложки связано со структурой покрытия, в котором имеются низко-размерные включения металла. Известно [17], что в поликристаллических материалах доля межзеренных границ велика, и они отличаются высокой диффузионной подвижностью атомов (на несколько порядков величины 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 ксенон. Ионы Xe⁺, являясь маркером, определяют положение исходной поверхности подложки. Диффундируя на большую глубину, атомы Ti увлекают за собой атомы кислорода. Это можно объяснить образованием дефектов при введении ксенонового маркера в кремниевую подложку, по которым и происходит ускоренное проникновение атомов покрытия, а также взаимодействием атомов титана и кислорода. При этом концентрация кислорода на сопоставимой глубине в кремнии с введенным маркером выше, чем в образцах без маркера (рис. 3а, б). На рис. 4 представлено распределение по глубине радиационных дефектов в кремнии с маркером Xe (1), с кобальтовым покрытием на исходном Si (2) и на Si с Xe-маркером (3).

Экспериментальный профиль дефектов соответствует полученному по программе TRIM. Так, для ионов ксенона с энергией 40 кэВ средний проективный пробег и страгглинг пробега составляют $R_p + \Delta R_p = 27.1 \pm 7.1$ нм.

Характер повреждения структуры кремния при его модифицировании, отсутствие «полочки» на профиле дефектов, генерируемых ионами Co⁺ (кривая 2 на рис. 4) свидетельствуют 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 Xe⁺, уменьшается при последующем ионно-ассистированном нанесении кобальтового покрытия. Это объясняется, по-видимому, активацией миграционных процессов, что также способствует вхождению атомов кремния в покрытие, с одной стороны, и миграции атомов компонентов покрытия в глубь подложки, с другой.

Этот эффект также отчетливо проявляется в изменении профиля дефектов в образцах с титановым покрытием. А именно, межузельные атомы Si диффундируют при нанесении титанового покрытия в само покрытие и в глубь кристалла, способствуя этим диффузии атомов титана, углерода и кислорода (рис. 3). Возможность такого развития диффузи-

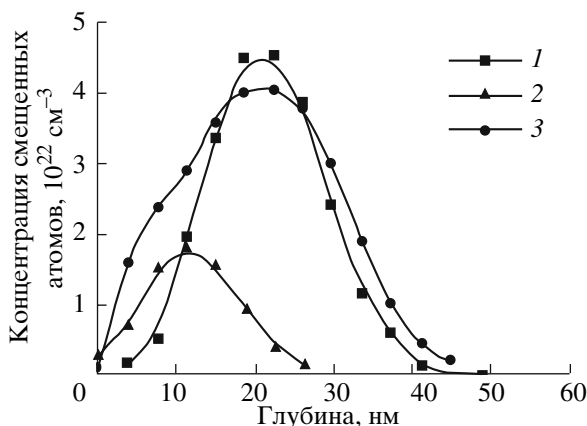


Рис. 4. Распределение концентрации дефектов по глубине в кремнии после имплантации ионов Xe^+ , $E = 40$ кэВ, доза 9×10^{14} см^{-2} (1); после ионно-ассистированного нанесения Со в условиях самооблучения (2); после ионно-ассистированного осаждения Со на кремний с предварительно имплантированным Хе (3).

онных процессов при разных методах ионно-ассистированного нанесения покрытий прогнозируется результатами работы [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с каналированием получены профили радиационных дефектов в кремнии при ионной имплантации Хе-маркера и при ионно-ассистированном нанесении покрытий Ti и Co. Установлено влияние ускоренных ионов в процессе осаждения покрытий на профиль распределения дефектов в кремнии, генерируемых предварительной имплантацией ионов ксенона. Концентрация дефектов в максимуме пика дефектов снижается, а в приповерхностной области и на глубине подложки увеличивается. С помощью программы RUMP установлен химический состав покрытий, в которые, кроме титана и кобальта, входят водород, углерод, кислород и кремний. Определено влияние радиационных дефектов на диффузию компонентов покрытия в глубь подложки и атомов кремния в покрытие. Диф-

фузия компонентов покрытия в подложку усиливается при предварительном введении Хе-маркера.

Часть результатов работы получена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Ф06-300.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gotoh Y., Amioka T., Kagamimori K. et al. // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 158–159. P. 729.
2. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Wolf G. // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 158–159. P. 498.
3. Тульев В.В., Поплавский В.В., Таишлыков И.С. Матер. 4 Межд. конф. “Взаимодействие излучений с твердым телом”. Минск, 2001. Т. 1. С. 312.
4. Colligon J. // J. Vac. Sci. Technol. 1995. V. 13. P. 1649.
5. Wolf G. // Surf. Coat. Technol. 1990. V. 43/44. P. 920.
6. Ostrovskaya L. Yu., Dementiev A.P., Kulakova I.I. et al. // Diamond Realat. Mater. 2005. V. 14. P. 486.
7. Бобрович О.Г., Таишлыков И.С. // ФХОМ. 2002. № 5. С. 40.
8. Tashlykov I.S., Bobrovich O.G. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 337.
9. Pauleau Y. // Materials and Processes for Surface and Interface Engineering. NATO ASI Series. V. 290. London: Kluwer Acad. Publ. 1995. P. 475.
10. Касперович А.В., Таишлыков И.С. // ФХОМ. 1999. № 5. С. 53.
11. Таишлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ № 2324. IC1 ВУ, C23 C4/12, C4/18, C4/16. Оpubл. 1999. Бюл. гос. пат. ведом. РБ № 1.
12. Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1985. V. 9. P. 227.
13. Bögh E. // Canad. J. Phys. 1968. V. 46. P. 653.
14. Zigler J.F., Biersak J.P., Littmark U. The Stopping Range of Ions in Solids. Oxford: Pergamon Press, 1985. V. 1. P. 321.
15. Tashlykov I.S., Kasperovich A.V., Carter G. // Proc. II Symp. New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. Poland, Lublin Technol. University, 2001. P. 72.
16. Бобрович О.Г., Таишлыков И.С., Тульев В.В. и др. // ФХОМ. 2006. № 1. С. 54.
17. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. и др. Уч. пос. Воронеж: Изд-во Воронежского гос. ун-та, 2000. 360 с.
18. Таишлыков И.С., Андреев М.А. // ФХОМ. 2006. № 3. С. 29.

Composition and Damage of Silicon Surface at Ion Assisted Deposition of Thin Films

I. S. Tashlykov, O. G. Bobrovich, S. M. Baraishuk, O. M. Mikhalkovich, I. P. Antonovich

Composition and structure damage of surface Si(100) modified by ion-assisted deposition of Ti and Co coatings in conditions of self-irradiation have been studied by Rutherford backscattering in combination with a channeling (RBS/Ch) of He^+ ions. Computer program RUMP was applied to investigate an element content in the constructed structures and damage depth distribution in silicon. It was established that coating contained atoms of metal, hydrogen, carbon, oxygen, and silicon. The interstitial Si atoms generated by radiation diffuse at deposition of thin coating both to the crystal, and to a coating. The influence of energy and integral flux of Xe^+ ions on diffusion processes in silicon was revealed.