

## ЭЛЕМЕНТНЫ СКЛАД ПАВЕРХНІ КРЭМНІЮ, МАДЫФІКАВАНАГА АСАДЖЭННЕМ ПАКРЫЦЦЯ НА АСНОВЕ МАЛІБДЭНУ

На працягу апошніх дзесяцігоддзяў іонна-прамневая тэхналогія атрымала прызнанне і пачала актыўна выкарыстоўвацца пры распрацоўцы вырабаў мікраэлектронікі для мадыфікацыі ўласцівасцей металаў і сплаваў, якія ўжываюцца ў машынабудаўніцтве, хімічнай прамысловасці і ў некаторых іншых галінах.

У сучаснай тэхналогіі прымяняецца іонна-асістыраванае нанясенне пакрыццяў на паверхню вырабаў з мэтай змянення іх фізічных уласцівасцей. Напрыклад, асаджэнне тонкіх плёнак на крэмніевыя пласціны ўяўляе як навуковую, так і практычную цікавасць для мікраэлектроннай вытворчасці, паколькі дазваляе фарміраваць ізалюючыя альбо праводзячыя слаі, цвёрдыя альбо эластычныя пакрыцці, ахоўныя ліяфільныя ці ліяфобныя [1—3] у розных асяроддзях паверхні вырабаў. Такія пакрыцці могуць быць выкарыстаны ў якасці функцыянальных і пасівіруючых слаёў, валодаючых неабходнымі ўласцівасцямі.

Вядома, што прымяненне метаду іонна-асістыраванага нанясення пакрыццяў забяспечвае высокую адгезію пакрыцця на выраб у выніку ўзаемнага пранікнення матэрыялаў на мяжы падложка/пакрыццё пад уздзеяннем апраменьвання паскоранымі іонамі інертных газаў. Аднак метады з выкарыстаннем інертных газаў мае прынцыповы недахоп. Менавіта вынікам яго прымянення з'яўляецца ўвядзенне дамешку аргону альбо ксенону ці крыптон у структуру, якая фарміруецца. Пры гэтым канцэнтрацыя непажаданых дамешкаў можа дасягнуць значэнняў больш 5—15 ат.% [4—5]. З'яўленне прымесевай элементаў пагаршае характарыстыкі мадыфікаваных вырабаў і вядзе да дэградацыі ўласцівасцей пакрыццяў, іх адлучэння ад матэрыялу асновы і разбурэння.

Для таго каб пазбегнуць недахопаў, выкарыстоўваюцца метады нанясення пакрыццяў, уключаючы напыленне слоя пакрыцця на паверхню вырабу і іоннае апраменьванне, у якім выкарыстоўваюцца іоны таго ж выгляду, што і матэрыял наносімага пакрыцця [4, 6].

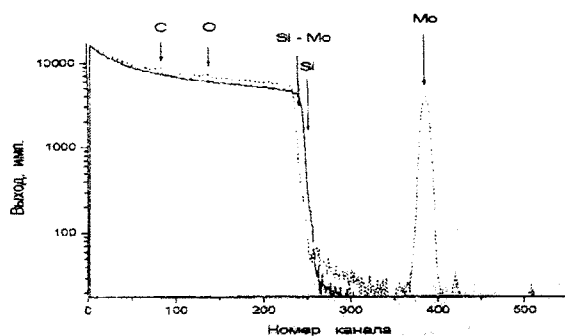
Інакш кажучы, іонна-асістыраванае нанясенне пакрыццяў ва ўмовах самарадыяцыі (ІАНПУС).

Узоры, прызначаныя для даследаванняў, мадыфікавалі асяданнем пакрыццяў з выкарыстаннем рэзананснай іоннай крыніцы вакуумнай электрадугавой плазмы, якая генеруе як нейтральны паток атамаў, так і паток іонаў металу [7]. Праводзілася іонна-асістыраванае ва ўмовах самарадыяцыі асяданне тонкіх металаўтрымліваючых пакрыццяў на аснове малібдэну на пласціны Si(111). Пры нанясенні пакрыццяў хуткасць асаджэння змянялася ў інтэрвале ад 0.2 да 0.6 нм/хв. Іонна-асістыраванае асаджэнне пакрыццяў на аснове малібдэну выконвалася пры паскараючым напружанні 3 кВ. Вакуум у працэсе асаджэння пакрыццяў складаў  $\sim 10^{-2}$  Па.

Дзеля элементнага аналізу фарміруемых структур і вывучэння размеркавання элементаў па глыбіні выкарыстоўваўся метады рэзерфордаўскага адваротнага расейвання (РАР) іонаў гелію з  $E_0=1.4$  МэВ. Вугал расейвання  $\Theta=168^\circ$ , вуглы ўлятання  $\Theta_1$  і вылету  $\Theta_2$  складалі 0 і  $12^\circ$  адпаведна. Энергетычная вырашальная здольнасць аналізуючай сістэмы была 15 кэВ.

Эксперыментальныя спектры РАР іонаў гелію ад крэмніевых узораў, апрацаваных іонамі Mo з адначасовым асяданнем Mo, адлюстраваны на рыс. 1. Энергетычны спектр AP іонаў гелію ад узору крэмнію мае характэрны выгляд прыступкі ў вобласці 248 канала па шкале шматканальнага аналізатара. Як бачна, паверхня крэмнію чыстая, на ёй адсутнічаюць дамешкі вугляроду і кіслароду альбо іх колькасць ніжэй мяжы адчувальнасці метаду па гэтых элементах. На спектры РАР іонаў гелію ад структуры пакрыццё/падложка, (рыс. 1), маецца невялікі пік у вобласці 370—400 каналаў, які сведчыць аб тым, што на паверхні ўзору прысутнічае тонкая плёнка малібдэну.

Зрух сігналу ад крэмнію ў вобласць меншых каналаў на энергетычных спектрах, прыведзенных на рыс. 1, сведчыць аб тым, што на паверхні апрацаваных узораў крэмнію ўтвараецца пакрыццё. Характар энергетычных



Рыс. 1. Энергетычны спектр AP іонаў гелію з  $E_0=1.4$  МэВ ад крэмнію (111) Si, мадыфікаванага іонна-асістыраваным нанясеннем пакрыцця на аснове малібдэну пры паскараючым патэнцыяле 3кВ.

спектраў іонаў гелію ад мадыфікаваных узораў крэмнію (павелічэнне сігнала выхаду на спектрах PAP у вобласці 70 і 140 каналаў) сведчыць аб прысутнасці ў асеўшых на крэмніі пакрыццях атамаў вугляроду і кіслароду.

З'яўленне вугляроду і кіслароду ў пакрыцці абумоўлена, як мы мяркуем, наяўнасцю ў астаткавым вакууме мішэннай камеры дастатковай колькасці астаткавых газаў, уключаючых вуглярод і кісларод, якія, відавочна, асядаюць у працэсе фарміравання структуры плеўка/крэмніі на яе паверхню, узаемадзейнічаючы з атамамі металу пакрыцця. Пры аналізе (рыс. 1) спектра ад атрыманай структуры праяўляюцца тонкія рысы ў вобласці сігналаў нізкай інтэнсіўнасці. Менавіта ў вобласці 240—248 каналаў фарміруецца прыступка. Яе з'яўленне адлюстроўвае той факт, што ў склад пакрыцця, асеўшага на паверхню крэмніевага ўзору, уваходзяць атамы крэмнію, якія мабыць прадыфузіравалі на паверхню ў выніку іоннай бамбардзіроўкі ў працэсе росту тонкай плеўкі.

«Хвост» сігнала ад Mo на спектры PAP ад узору з нанесеным пакрыццем, вобласць 370 каналаў і менш, звязаны з пранікненнем атамаў малібдэну ў крэмніевую падложку падчас іонна-асістыраванага нанясення тонкай плеўкі.

Прымяняючы мадэліруючую праграму RUMP, мы аднавілі эксперыментальна атрыманыя спектры PAP, атрымаўшы такім чынам даныя аб паслойным кампазіцыйным складзе сфарміраванай структуры. Вынікі паслойнага аналізу сфарміраванай метадам ІАНПУС структуры адлюстраваны ў табліцы. Вывучаны склад прыпаверхневай вобласці сфарміраванай структуры таўшчынёй 300 нм.

У склад пакрыцця ўваходзяць, акрамя атамаў малібдэну, атамы вугляроду, кіслароду,

Табліца

Паслойны элементны склад структуры пакрыцця/крэмніі

Глыбіня адносна міжфазнай мяжы, нм	Канцэнтрацыя ат. %				
	Si	Mo	C	O	H
-150	1,00	6,50	39,00	13,00	40,50
-75	1,00	5,00	35,00	14,00	45,00
-45	0,80	0,50	24,80	16,70	57,20
-15	10,00	0,40	16,60	15,00	58,00
15	93,90	0,16	1,80	3,00	1,14
45	96,50	0,05	1,00	2,45	0,00
75	98,92	0,01	0,07	1,00	0,00
150	99,89	0,01	0,05	0,05	0,00

крэмнію і вадароду. Варта адзначыць, што таўшчыня пакрыцця і глыбіня пранікнення кампанентаў углыб крэмнію адрозніваюцца ад міжфазнай мяжы, становіцца якой у структуры Mo/Si вызначана па методыцы, выкладзенай у [8]. Дзеля зручнасці абмеркавання атрыманых вынікаў разгледзім профілі размеркавання па глыбіні кампанентаў структуры пакрыцця/падложка ў лагарыфмічнай шкале канцэнтрацыі (рыс. 2.)

Паназіраем за размеркаваннем маталу ў структуры. Профіль малібдэну характарызуецца канцэнтрацыяй, якая паніжаецца ад 6 ат % на паверхні да 0.3 ат % у вобласці міжфазнай мяжы сістэмы, што добра бачна на рыс. 2.

Больш таго, атамы Mo можна знайсці ў крэмніі нават на глыбіні 100 нм з канцэнтрацыяй ~0.01 ат %, што сведчыць аб іх радыеактыўна-стымуляванай дыфузіі ўглыб у працэсе нарастання пакрыцця пад радыяцыйным уздзеяннем асістыруючых іонаў. Профіль атамаў вугляроду якасна адпавядае з прасторавым размеркаваннем малібдэну ў вывучаемай сістэме, аднак іх канцэнтрацыя ў шмат разоў вышэй і ў пакрыцці, і на глыбіні 100 нм у крэмніі.

Кісларод размеркаваны ў пакрыцці дастаткова раўнамерна, а ў крэмніі, нягледзячы на тое, што яго канцэнтрацыя паніжаецца ў некалькі разоў, застаецца вышэй, чым канцэнтрацыя малібдэну і вугляроду. Канцэнтрацыя вадароду наадварот узрастае з 45 ат. % на паверхні пакрыцця да 60 ат % паблізу міжфазнай мяжы. З'яўленне ў вывучаемых пакрыццях кіслароду, вугляроду мы звязваем з асяданнем на паверхню пакрыцця ў працэсе росту разам з асядаемай асновай атамаў малібдэну, кіслароду і вуглевадароднай фракцыі з астаткавага ва-

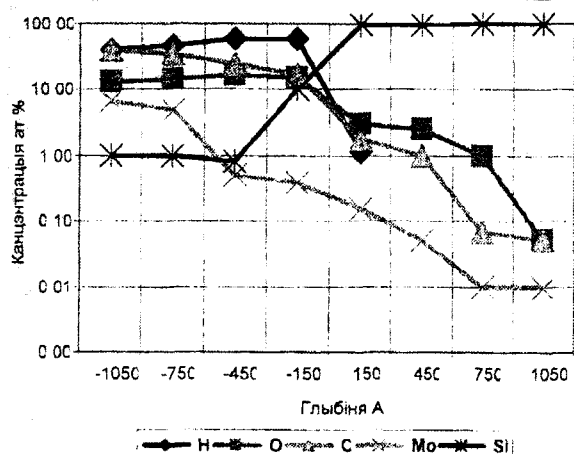


Рис. 2. Профілі кампанентаў у сістэме Мо—Сі пасля іонна-асістыраванага нанясення Мо на крэмній

кууму ў мішэннай камеры (паветра адпампоўвалася дыфузійнай парамасленай помпай).

Відавочна, што, выкарыстоўваючы РАР, немагчыма напрамую вызначыць прысутнасць вадароду ў пакрыцці. Разам з тым даныя аб наяўнасці значнай колькасці вадароду ў сістэмах і яго размеркаванні па пакрыцці, атрыманыя пры мадэліраванні спектраў РАР праграмай RUMP, былі пацверджаны ў прамых незалежных эксперыментах з выкарыстаннем рэзананснай ядзернай рэакцыі  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha)^{12}\text{C}$  [9].

Да асаблівай уласцівасці асядання пакрыццяў метадам ІАНПУС можна аднесці раней знойдзеную дыфузію атамаў крэмнію праз пакрыццё на паверхню [9—11] фарміруемай сістэмы, якая ўпершыню назіраецца пры патэнцыяле 3 кВ. Адзначым, што канцэнтрацыя крэмнію не спадае па экспаненцыяльным законе, як можна было чакаць, калі б рухаючай сілай працэсу захопу атамаў крэмнію ў пакрыццё было атамнае перамешванне ў каскадах атамных сутыкненняў, а застаецца практычна пастаяннай па таўшчыні пакрыцця, дасягаючы 1—2 ат. % у розных сістэмах. Магчыма, такія паводзіны атамаў падложкі звязаны з асаблівасцямі структуры пакрыцця, у складзе якога маюцца нізкапамерныя ўключэнні металу, паколькі вядома [12], што монакрышталічныя матэрыялы, у якіх частка міжзерневай мяжы вялікая, адрозніваюцца дыфузнай рухомасцю атамаў на некалькі парадкаў вышэй, чым у полікрышталічных матэрыялах.

### Вынікі

Іонна-асістыраванае ва ўмовах самарадыяцыі нанясенне пакрыццяў на аснове Мо, калі паскараючы патэнцыял на мішэні роўны 3 кВ, забяспечвае фізічнае «сшыванне» ў вобласці

міжфазнай мяжы фарміруемых сістэм тонкая плёўка/падложка. Назіраецца радыяцыйна-стимуляваная дыфузія кампанентаў пакрыцця ўглыб крэмнію і атамаў крэмнію ў пакрыццё. Выяўлена сустрэчная дыфузія атамаў крэмнію праз пакрыццё на паверхню фарміруемай сістэмы. Пры гэтым канцэнтрацыя крэмнію 1—2 ат. % не спадае па экспаненцыяльным законе, а застаецца практычна пастаяннай па таўшчыні пакрыцця, што пацвярджае гіпотэзу аб тым, што размеркаванне элементаў у выпадку іонна-асістыраванага нанясення пакрыццяў не абавязкова будзе супадаць з нармальным размеркаваннем.

Кампазіцыйна склад пакрыцця ўключае, акрамя атамаў асновы пакрыцця, атамы крэмнію, кіслароду, вугляроду і вадароду. Разам з тым, разлік слойнай канцэнтрацыі лёгкіх прымесей, якія ўтрымліваюцца ў пакрыцці, паказвае, што суадносіны вугляроду і кіслароду ў ім роўна 2, на 2 атамы вугляроду ў пакрыцці прыходзіцца 1 атам кіслароду.

### ЛІТАРАТУРА

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.G., 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. Картер Г., Коллигон Д., Ташлыков И. С. Простая теория и экспериментальное исследование ионно-ассистированного нанесения покрытий кобальта на кремний // Перспективные материалы. 1999. № 1. С. 5—10.
5. 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.
6. 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.
7. Ташлыков И. С., Бобрович О. Г., Вишняков В. М., Дж. Картер. Изучение границы раздела фаз в структуре Ti/Si с применением Хе маркера. Взаимодействие излучений с твёрдым телом:

- Материалы 3-ей Междунар. конф., Минск, 6—8 окт. 1999 г. В 2 ч. Мн., 1999. Ч. 1. С. 157—159.
8. Ташлыков И. С., Белый И. М. Способ нанесения покрытий. Патент РБ №2324. 1С1 ВУ, С23 С4/12. С4/18, С14/16. Оpubл. 1999. офиц. бюл. гос. пат. ведом. РБ № 1.
9. Tashlykov I. S., Kasperovich A. V., Carter G., Kalbitzer S., Fabian S. Self ion 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.
10. Бобрович О. Г., Ташлыков И. С. Анализ структурных нарушений в кремнии, модифицированном ионно-ассистированным нанесением металлических покрытий в условиях саморадиации // ФХОМ. 2000. № 5. С.46—49.
11. 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 Intern. Symp. New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation-2003. Zakopane. Poland., May 13—16, 2003, p. 198—200/
12. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособие. Воронеж, 2000.

#### SUMMARY

*The experimental investigation of the composition of Mo-based coatings formed by means of self ion assisted deposition has been conducted Analysis was carried out using RBS/of 1.4 MeV helium ions technique and the RUMP code computer simulation. Elemental analysis of the coating/silicon systems shows a content of carbon, oxygen, silicon and hydrogen in systems.*