

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НИОБИЯ НА КРЕМНИЙ

© 2012 Н. Н. Афонин, Б. М. Даринский, В. Н. Логачева, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 21.03.2011 г.

Аннотация. Методами POP, ВИМС и математического моделирования исследовано перераспределение компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Показано, что имплантационный характер проникновения атомов металла в кремний приводит к появлению приповерхностного пика концентрации кремния в растущей пленке металла.

Ключевые слова: магнетронное распыление, тонкие пленки, концентрационное распределение компонентов, обратное резерфордское рассеяние, вторичная ионная масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные системы на основе ниобия, формируемые на монокристаллическом кремнии, являются перспективными материалами для получения функциональных многослойных термически стабильных покрытий, не подверженных окислению при высоких температурах [1, 2]. В пленочной системе ниобий — кремний установлен реакционный характер диффузии атомов кремния в пленку ниобия [3] при низкой растворимости ниобия в кремнии [4]. Формированию силицидов в системах металл-кремний способствует ионная бомбардировка, вызывающая аморфизацию поверхности кремния и латеральную миграцию осаждаемых атомов.

Тонкие пленки ниобия формируются в процессе магнетронного распыления [5], вакуумно-термического осаждения [6], электронно-лучевого испарения [7]. Авторы *Kanayama T., et al.* установили, что бомбардировка ионами аргона с энергией 200 КэВ пленки ниобия толщиной 70 нм, осажденной электронно-лучевым испарением на монокристаллический кремний (111) в вакууме ($2 \cdot 10^{-17}$ Торр), приводит к перемешиванию между ниобием и кремнием с образованием $NbSi_2$. Толщина перемешанного слоя зависит от температуры бомбардировки ионами Ar, максимальна при $T=773$ К и не изменяется при повышении температуры отжига [8].

Одним из важнейших отличий магнетронного распыления от термовакуумного осаждения явля-

ется высокая энергия распыленных частиц (300—500 эВ) по сравнению с испаренными (0,15 эВ при $T_{ис} \sim 2000$ К) [9]. Поэтому в процессе магнетронного распыления атомы ниобия обладают достаточной кинетической энергией для имплантационного проникновения в кремний, которое сопровождается как диффузионным перемешиванием, так и твердофазными реакциями. На свойства формируемых приборных структур существенное влияние оказывает состояние границы раздела металл — полупроводник. В литературе перераспределение компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на кремний изучено недостаточно.

Цель работы — исследование перераспределения компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Особое внимание уделяется эффекту повышенной концентрации атомов кремния вблизи поверхности пленки металла, который наблюдался и в других исследованиях, но не нашел своего объяснения [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленок ниобия осуществлялось в вакуумной установке методом магнетронного распыления [11]. Разряд возбуждался в аргоне марки ВЧ при давлении $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, токе 0.7 А и напряжении 430 В. Материалом катода служила мишень металлического ниобия с содержанием примесей

не более 0.01 ат.%. Пленка ниобия толщиной 150 нм осаждалась на подложки монокристаллического кремния КЭФ 4.5.

Распределения компонентов по глубине пленочной системы определяли методом резерфордского обратного рассеивания (РОР) [12] и методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS 7f с использованием пучка первичных ионов Cs^+ с энергией 3 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ концентрационных распределений методом РОР показал, что в системе ниобий-кремний уже в ходе распыления ниобия происходит процесс гетерофазного взаимодействия, приводящий к появлению переходной по концентрации области. Метод РОР позволяет оценить протяженность переходной области, которая составляет ~ 30—40 нм (рис. 1), однако не дает возможности исследовать особенности тонких распределений вследствие ограниченной разрешающей способности (~15 нм) [12].

Измерение методом ВИМС подтверждает характерный размер переходной концентрационной области (рис. 2), а также позволяет обнаружить ряд особенностей: накопление кремния в приповерхностной области пленки металла, перегиб в концентрационном распределении ниобия и уменьшение концентрации регулярных атомов кремния на 30% в переходной области со стороны кремния.

Особенностью магнетронного распыления является высокая энергия распыленных частиц (300—500 эВ) по сравнению с энергией межатомной связи, что позволяет осаждающимся частицам внедряться в подложку [9]. Эта энергия достаточна для имплантационного проникновения ниобия в кремний. Поэтому переход ниобия через межфазную границу (МФГ) Nb/Si происходит, вероятно, путем имплантации и радиационно-стимулированной диффузии с участием дефектов радиационного происхождения, вводимых в систему Nb — Si в процессе магнетронного осаждения. Имплантационный характер проникновения атомов ниобия в кремний приводит в первое время процесса распыления к накоплению ниобия в приповерхностной области кремния. Положение этого максимума определяется средней глубиной проникновения атомов ниобия в решетку кремния (см. [13]). Оставшийся в приповерхностном слое кремний может служить причиной его появления у внешней границы растущей пленки металла. Имплантация ниобия нарушает регулярную структуру кристаллической матрицы кремния на глубине 17 нм как видно из рис. 2.

МОДЕЛЬ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛА НА КРЕМНИЙ

Предполагается, что частицы металла (Me) в процессе магнетронного распыления осаждаются

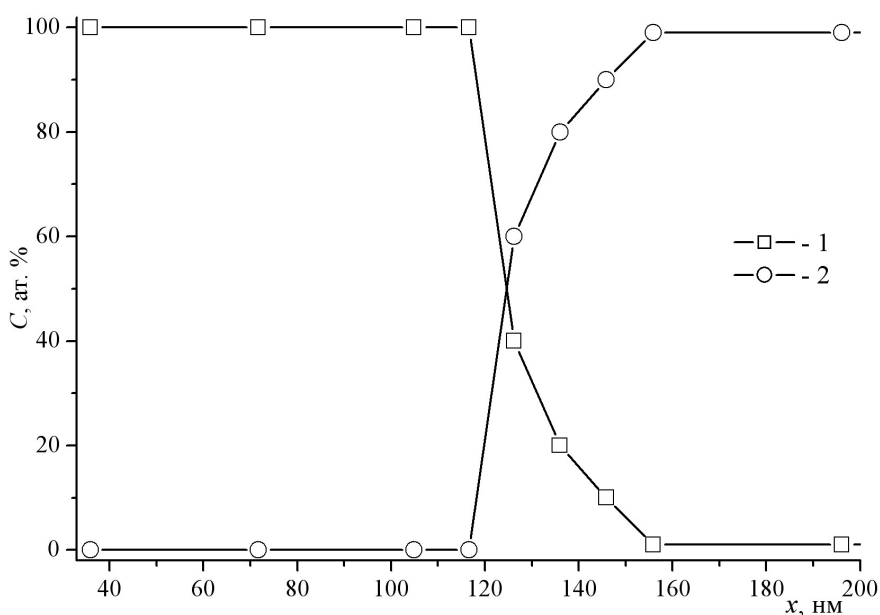


Рис. 1. Экспериментальные (метод РОР) распределения по глубине относительных концентраций C ниобия (1) и кремния (2) после магнетронного распыления

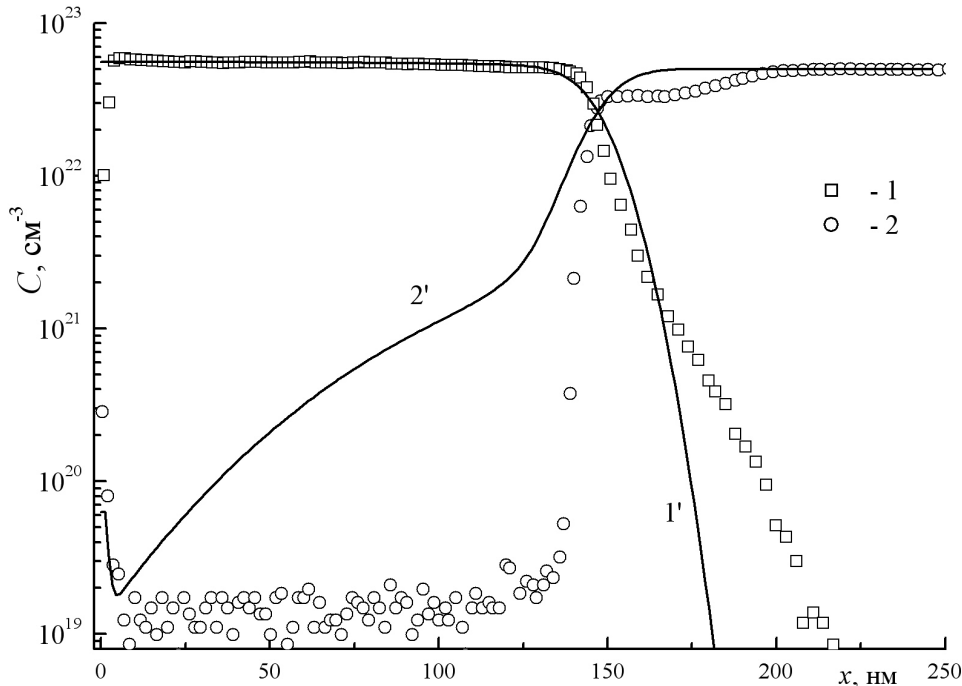


Рис. 2. Экспериментальные (метод ВИМС) (1–2) и расчетные (1'–2') распределения по глубине объемных концентраций C ниобия (1, 1') и кремния (2, 2') после магнетронного распыления

на кремниевую подложку с некоторой энергией, позволяющей им проникнуть в ее приповерхностную область. Таким образом, в первое время процесса осаждения будет идти легирование подложки атомами материала пленки. Концентрация атомов примеси в приповерхностной области кремния будет постепенно повышаться, и со временем атомы Me будут внедряться не в чистый кремний, а в раствор $\text{Si} \langle \text{Me} \rangle$, затем в $\text{Me} \langle \text{Si} \rangle$ и, наконец, в чистый Me. Это обстоятельство должно определенным образом влиять на концентрационное распределение металла.

Расположим начало системы отсчета на поверхности кремния и расположим ось абсцисс ox по нормали к ней, направив вглубь кремния. Рассмотрим краевую задачу, решение которой описывает перераспределение атомов металла в процессе магнетронного распыления.

Уравнение массопереноса имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = V \cdot f(x)[1 - C(x,t)] - V \cdot F(x) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1)$$

где $C(x,t)$ — относительная концентрация атомов металла; V — скорость роста пленки (нм/с); x — координата, отсчитываемая от внешней поверхности растущей пленки; $f(x)$ — плотность вероятности поглощения атома металла на глубине x ; $F(x)$ — интеграл — функция:

$$F(x) = \int_0^x f(\xi) d\xi. \quad (2)$$

В правой части (1) первый член учитывает изменение концентрации металла в результате имплантации, обусловленное локальным перемешиванием атомов металла с атомами твердого раствора. Второй член отражает перемещение среды относительно внешней поверхности вследствие накопления атомов металла, в результате которого происходит рост пленки.

Пусть распределение атомов металла в подложке удовлетворяет функции распределения Гаусса [13]:

$$f(x) = A \cdot e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}}, \quad (3)$$

где R_p — средний пробег; ΔR_p — среднеквадратическое отклонение; A — нормировочный коэффициент, получаемый из условия:

$$A \cdot \int_0^\infty e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} dx = 1. \quad (4)$$

Для функции (3) характерно, что при значениях энергии распыляемых частиц, составляющих величину порядка 100 эВ, дисперсия распределения оказывается значительно меньше средней глубины проникновения атомов металла. Отсюда следует,

что значение этой функции в приповерхностном слое пленки значительно меньше аналогичного значения в максимуме и $(f(0) \ll f(R_p))$, а скорость уменьшения концентрации атомов кремния в приповерхностном слое значительно меньше аналогичной скорости на глубине R_p . В результате сразу после имплантации металла концентрация атомов кремния вблизи поверхности оказывается больше, чем в глубине слоя.

Для нахождения концентрационных распределений получим численное решение уравнения (1), в котором функции $f(x)$ и $F(x)$ определены формулами (3) и (2).

В отношении уравнения (1) отметим, что оно имеет характеристическую постоянную времени:

$$\tau = \frac{1}{A \cdot V}, \quad (5)$$

с учетом которой уравнение (1) будет иметь вид:

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = f_1(x)[1 - C(x,t)] - F_1(x) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6)$$

где

$$f_1(x) = f(x) / A, \quad F_1(x) = F(x) / A. \quad (7)$$

Пусть в начальный момент времени имеем свободный от атомов металла кремний:

$$C(x, t) = 0, \quad x \in (0, d), \quad (8)$$

где d — исходная толщина области решения в кремнии. В процессе имплантации толщина $W(t)$ будет увеличиваться со временем: $W(t) = d + Vt$. Область численного решения задачи представляет собой область:

$$R_{xt} = \{0 \leq x \leq W(t), 0 \leq t \leq t_d\}, \quad (9)$$

где t_d — время осаждения металлической пленки. Таким образом, имеем задачу с подвижной внешней границей и переменной со временем областью решения.

Краевые условия для концентрации атомов металлической пленки таковы. Глубина области решения в кремнии d выбиралась с условием отсутствия атомов металла на ней в течение всего процесса:

$$C(d, t) = 0. \quad (10)$$

Внешняя граница области решения совмещена с началом системы отсчета ($x = 0$), поэтому на ней движение, описываемое вторым членом в (1), отсутствует, и изменение концентрации со временем описывается условием вида:

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial t} = V \cdot f(0)[1 - C(0, t)]. \quad (11)$$

Применим редукцию задачи с переменной толщиной области решения к задаче с неподвижной границей и постоянной во времени областью решения, для чего введем новую переменную:

$$z(x, t) = \frac{x}{W(t)} \quad \text{при } 0 \leq x \leq W(t). \quad (12)$$

Изменению координаты x в диапазоне $[0, W(t)]$ соответствует изменение z в диапазоне $[0, 1]$.

При такой замене переменных область решения R_{xt} перейдет, соответственно, в область:

$$P_{zt} = \{0 \leq z \leq 1, 0 \leq t \leq t_d\} \quad (13)$$

В новых координатах производные функции $C(x, t) = C(z(x, t), t)$ примут вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t'} - z \cdot \frac{V}{W} \cdot \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{W} \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (15)$$

С учетом этого преобразования уравнение массопереноса (2) преобразуется к виду:

$$\tau \frac{\partial C}{\partial t} = f_1(z)[1 - C(z, t)] + \frac{1}{W(t)} \left[\frac{z}{A} - F_1(z) \right] \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (16)$$

Численная реализация редуцированной задачи для уравнения (16) с начальными (8) и краевыми условиями (10, 11) осуществлялась методом факторизации с использованием однородных неявных консервативных разностных схем [14, 15] на компьютере. Для реализации конечно-разностного метода в области численного решения P_{zt} вводилась сетка:

$$\bar{\omega}_{H\tau} = \{z_i, t_j\}, \quad i = 1, \dots, N_z; \quad j = 1, \dots, N_t, \quad (17)$$

где i и j — номер узла сетки в пространственном и временном промежутках соответственно,

N_z и N_t — количество узлов сетки на пространственном и временном промежутках соответственно.

При генерации разностной сетки в области P_{zt} шаги интегрирования задавались постоянными: шаг по времени на промежутке:

$$\{0 \leq t \leq t_d\} \quad \Delta t = t_d / (N_t - 1);$$

шаг по координате на промежутке:

$$\{0 \leq z \leq 1\} \quad h_z = 1 / (N_z - 1).$$

Для аппроксимации дифференциального уравнения (3) в некоторой точке (i, j) области решения P_{zt} использовалось неявное конечно-разностное уравнение вида:

$$\frac{\tau}{\Delta t} (C_i^{j+1} - C_i^j) = f_1(z_i) (1 - C_i^{j+1}) + \frac{1}{W(t)} \left(\frac{z_i}{A} - F_1(z_i) \right) \cdot \frac{C_i^{j+1} - C_{i-1}^{j+1}}{h_z} \quad (18)$$

Результаты расчета представлены на рис. 2. Они показывают, что, действительно, при значениях параметров R_p и ΔR_p функции (3), взятых из [13], соответствующих экспериментальным значениям энергии атомов металла, получается удовлетворительное согласие теории и эксперимента. Потому можно считать, что повышенная концентрация кремния в приповерхностной области пленки металла обусловлена имплантационным характером проникновения ниобия в кремний при магнетронном распылении. Этот эффект наиболее ярко будет проявляться при больших значениях энергии падающих частиц. А для его устранения необходимо использование низкоэнергетического потока атомов металла, для которого $R_p \approx \Delta R_p$.

Расхождение эксперимента с результатами моделирования распределения кремния в объеме металлической пленки обусловлено, вероятно, двумя причинами. Во-первых, использованием симметричного гауссова распределения при описании имплантации, в то время как реальное распределение, по-видимому, имеет асимметричный характер (например, функция Пирсона типа 4 [16, 17]). Во-вторых, значения моментов функции распределения должны зависеть от концентрации ниобия, так как в процессе распыления сначала внедрение идет в чистый кремний, затем в раствор ниобия в кремнии, и далее в практически чистый ниобий. Учет этих факторов предполагается сделать в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование перераспределения компонентов в процессе магнетронного распыления ниобия на монокристаллический кремний. Методами РОР и ВИМС обнаружено наличие протяженной (~30—40 нм) переходной по концентрации области на МФГ металлическая пленка — кремний и приповерхностный пик концентрации кремния на внешней границе пленки. Разработана численная модель процесса, основанная на положении об имплантационном проникновении атомов ниобия в кремний, дающая удовлетворительное

описание обнаруженных экспериментальных закономерностей.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 16.740.11.0023, госконтракт № П603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vystavel T., Palasantzas G., Koch S.A., et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 19. P. 3909.
2. *Nayase T., Kajihara M.* // Mat. Sci. Eng. A. 2006. V. 433. № 1—2. P. 83.]
3. *Пугачевич В. П., Чистяков Ю. Д., Тимошенко С. П.* // ФММ. 1982. Т. 54. № 3. С. 449.
4. *Thin films-interdiffusion and reactions*, ed. By J.M. Poate, K.N.Tu, J.W. Mayer (John Wiley&Sons, N.Y. 1978). Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции, пер. под ред. В. Ф. Киселева и В. В. Пospelова (М.: Мир, 1882.)
5. *Banerjee R., Sperling E. A., Thompson G. B., et al.* // Appl. Phys. Lett. V. 82. № 24. P. 4250—4252.
6. *Igarashi Y., Kanayama M.* // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. № 3. P. 849—854.
7. *Akazaki T., Nitta J., Takayanagi H.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. № 16. P. 2037—2039.
8. *Kanayama T., Tanoue H., Tsurushima T.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35. № 3. P. 222—224.
9. *Черняев В. Н.* Физико-химические процессы в технологии РЭА. 1987. М.: Высш. Шк., 376 с.
10. *Horache E., Fischer J. E., Van der Spiegel J.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 4652—4655.
11. *Данилин Б. С., Сырчин В. К.* Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
12. *Вахтель В. М., Афонин Н. Н., Логачёва В. А. и др.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 7. С. 33/
13. *Ziegler J. F., Biersak J. P., Littmark U.* The stopping and range of ions in solids. Pergamon, N.Y. 1996. 192 p.
14. *Самарский А. А.* Теория разностных схем. М.: Наука, 1977. 656 с.
15. *Тихонов А. Н., Самарский А. А.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
16. *Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А. и др.* Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 248 с.
17. *Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А. и др.* Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированной примеси. Минск: Изд-во БГУ, 1980. 350 с.

Афонин Николай Николаевич — д.х.н., профессор, ст.н.с. Технопарк Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Afonin Nikolay N. — grand PhD (chemistry), senior scientific employee, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: nafonin@vspsu.ac.ru

Даринский Борис Михайлович — д.ф.-м.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

Логачева Вера Алексеевна — к.х.н., ведущий научный сотрудник Технопарка Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208445; e-mail: kcmf@vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — д. ф.-м. н., д.х.н., профессор, Воронежский государственный университет; тел: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru

Darinskii Boris M. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2772727, e-mail: darinskii@math.vsu.ru

Logachova Vera A. — PhD (chemistry science), leading scientific employee of Technopark, Voronezh State University; tel: (473) 2208445, e-mail: kcmf@vsu.ru

Khoviv Aleksander M. — grand PhD, professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208445, e-mail: khoviv@vsu.ru