

Перераспределение компонентов в системе ниобий—кремний при высокотемпературном протонном облучении

© Н.Н. Афонин, В.А. Логачева[¶], А.М. Ховив

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 17 мая 2011 г. Принята к печати 30 мая 2011 г.)

Исследовано перераспределение компонентов в системе ниобий—кремний в процессе магнетронного распыления ниобия, вакуумного отжига и высокотемпературного протонного облучения. Установлено, что в ходе магнетронного распыления и последующего вакуумного отжига кремний проникает через пленку металла на ее внешнюю границу. При высокотемпературном протонном облучении наблюдается подавление диффузии ниобия в кремний, что объясняется наличием высокой концентрации радиационных вакансий в области межфазной границы Nb/Si.

1. Введение

Для создания контактных систем к активным областям полупроводниковых и микроэлектронных приборов наряду с такими металлами, как Ta, Ni, Ti, Pt, Mo, W, перспективным материалом является ниобий. Формирование металлических пленок ниобия на кремнии осуществляли методом ионно-лучевого распыления в вакууме при различных температурах осаждения [1], а также методом магнетронного распыления на кремниевые подложки с последующим отжигом в вакууме [2,3]. При этом в системе пленка—полупроводник возможен процесс гетеродиффузии, сопровождаемый химическим взаимодействием. На межфазной границе (МФГ) пленка ниобия—(монокристаллический кремний) обнаружено образование силицидов Nb₃Si, Nb₅Si₃ и NbSi₂ [3–6], установлен реакционный характер диффузии атомов кремния в пленку ниобия [7] при низкой растворимости ниобия в кремнии [8]. Исследование взаимной диффузии в двухслойных пленочных системах на основе ниобия и кремния, полученных методом электронно-лучевого испарения, показало, что протяженность МФГ в системе Si—Nb составляет 1 нм, а в системе Nb—Si — 4.5 нм. Наблюдаемый эффект объясняется усиленной диффузией кремния в осаждаемый слой металла в отличие от диффузии его в уже сформированный металлический слой [9].

В ряде работ была предложена и реализована схема ионно-лучевой обработки интерфейса металл—полупроводник, в которой использованы самые легкие ионы (протоны). Протоны генерируют в основном простейшие радиационные дефекты (вакансии и межузельные атомы), играющие роль не просто структурных нарушений, а роль переносчика атомов металла и полупроводника. Взаимная диффузия атомов полупроводника и металла под действием облучения обеспечивалась повышенной температурой облучения. Показано, что облучение системы Ni—SiC протонами при температурах 700–750°C усиливает процесс диффузии кремния из

SiC в никелевую пленку за счет механизма восходящей диффузии, стимулированной радиационным дефектообразованием в пленке никеля. Наибольший эффект перемешивания интерфейса металл—полупроводник достигается при совпадении толщины пленки металла с величиной проецированного пробега протона [10]. Авторами [11] была разработана модель, позволяющая удовлетворительно описать основные особенности перераспределения компонентов при термическом отжиге, а также при облучении системы Ni—SiC протонами при повышенных температурах.

Взаимодействие ниобия с кремнием, под действием протонного облучения, в процессе которого возможны как гетеродиффузия, так и образование химических соединений, до настоящего времени было не изучено. Цель работы — исследование влияния фактора протонного облучения границы раздела пленка ниобия—кремний на перераспределение компонентов в этой системе.

2. Методика эксперимента

Осаждение пленок ниобия осуществлялось в вакуумной установке методом магнетронного распыления [12]. 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 с удельным сопротивлением 4.5 Ом·см.

Распределения компонентов по глубине пленочной системы определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS7f с использованием пучка первичных ионов Cs⁺ с энергией 3 кэВ.

Облучение проводили в ускорителе НГ-200У. Энергия протонов в пучке составляла 40 кэВ и была подобрана таким образом, чтобы среднепроецированный пробег протонов (160 нм) был равен толщине пленки ниобия. Доза облучения составила $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² при плотности

[¶] E-mail: kcmf@vsu.ru

тока в пучке 5 мкА/см². Облучение проводилось в течение 30 мин при температуре 500°С. Часть образцов отжигалась при этой температуре без облучения.

3. Результаты и обсуждение

В системе ниобий–кремний уже в ходе нанесения пленки ниобия методом магнетронного распыления происходит процесс гетерофазного взаимодействия, приводящий к появлению переходной по концентрации компонентов области протяженностью до 40 нм (рис. 1). Концентрационные распределения компонентов имеют асимметричный характер, что свидетельствует о преобладающем переходе ниобия в кремний через формирующуюся МФГ в процессе магнетронного распыления. Аналогичный характер распределения компонентов в этой системе был установлен ранее методом резерфордского обратного рассеяния [13]. Кремний проникает в пленку ниобия, равномерно легируя ее по толщине с пиком концентрации при $2.8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ у внешней поверхности металла (рис. 1).

Отжиг без облучения приводит к увеличению концентрации кремния как в объеме пленки ниобия, так и на ее поверхности до $4.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Распределение ниобия в кремнии свидетельствует о его глубокой диффузии в кремний в процессе отжига (рис. 2).

Высокотемпературное облучение приводит к возрастанию уровня концентрации кремния, как в объеме пленки ниобия, так и на его поверхности до $1.1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. В процессе облучения наблюдается существенное замедление диффузии ниобия в кремнии, о чем свидетельствует его распределение на рис. 3.

В процессе магнетронного распыления атомы ниобия внедряются в приповерхностный слой кремния. Это приводит к ослаблению межатомных связей в решетке полупроводника и появлению свободных, способных к

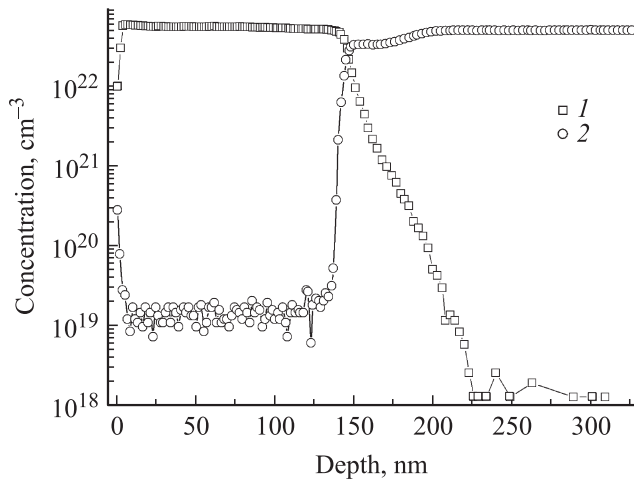


Рис. 1. Концентрационные распределения компонентов по глубине после магнетронного распыления ниобия на кремний: 1 — Nb, 2 — Si.

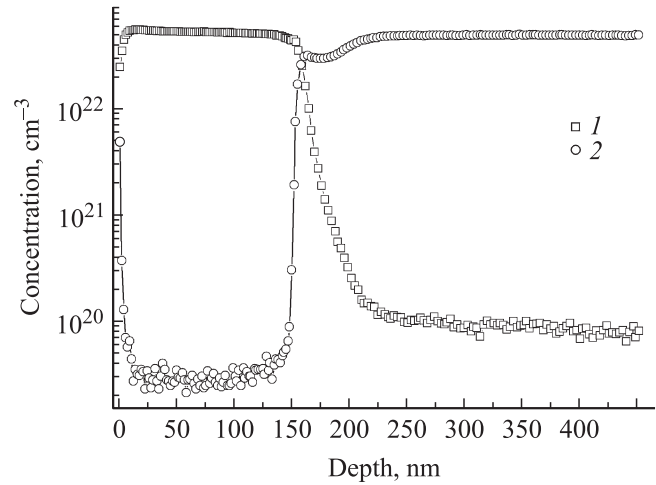


Рис. 2. Концентрационные распределения компонентов по глубине после вакуумного отжига системы ниобий–кремний: 1 — Nb, 2 — Si.

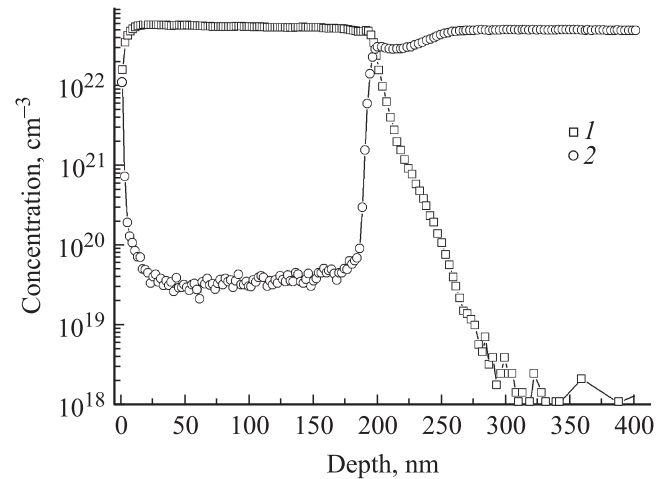


Рис. 3. Концентрационные распределения компонентов по глубине после протонного облучения с отжигом системы ниобий–кремний: 1 — Nb, 2 — Si.

миграции атомов кремния [8]. Свободные атомы кремния в процессе осаждения пленки металла диффундируют в нее, вероятно, по границам зерен с сегрегационным захватом на межзеренных границах. Как известно, поверхность пленки металла является стоком для атомов кремния, что приводит к повышенной концентрации кремния на ней (рис. 1).

Последующий вакуумный отжиг стимулирует взаимную диффузию в системе Nb–Si, приводя к увеличению как концентрации ниобия в кремнии, так и концентрации кремния в объеме пленки ниобия и в приповерхностной области.

В процессе протонного облучения в области металлургической границы генерируются точечные дефекты — вакансии и межузельные атомы кремния [11]. В условиях нашего эксперимента генерация точеч-

ных дефектов в области металлургической границы металл–кремний способствует дополнительному увеличению количества свободных атомов кремния. Повышенная температура облучения (500°С) ускоряет диффузию атомов полупроводника в глубь пленки металла с увеличением их концентрации в объеме ниобия в 2.3 раза по сравнению с исходным образцом после магнетронного распыления.

Вероятность рекомбинации радиационных точечных дефектов в условиях температуры эксперимента мала. При этом образуется неоднородное распределение вакансий с максимумом у поверхности кремния. В предположении о вакансионном механизме диффузии ниобия в кремнии его миграция должна происходить с учетом градиентов концентрации как металла, так и вакансий (механизм восходящей диффузии). Как следует из концентрационных распределений на рис. 3, в нашем случае преобладает эффект восходящей диффузии, препятствующий миграции ниобия в глубь кремния.

4. Заключение

Исследование перераспределения компонентов в системе ниобий–кремний показало, что в процессе магнетронного распыления ниобия образуется переходная по концентрации компонентов область протяженностью до 40 нм, как результат взаимной диффузии. Последующий вакуумный термический отжиг приводит к стимулированию процесса гетеродиффузии, о чем свидетельствует рост концентрации компонентов в каждой из фаз. Высокотемпературное протонное облучение, в процессе которого генерируются точечные дефекты с максимумом концентрации на металлургической границе, приводит к стимулированию диффузии кремния в пленке ниобия и подавляет диффузию ниобия в кремнии. В предположении о вакансионном механизме диффузии ниобия в кремнии эффект подавления диффузии может быть связан с доминированием восходящей диффузии по градиенту концентрации вакансий над диффузией против градиента концентрации примеси.

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).

Список литературы

- [1] M. Zhang, W. Yu, W.K. Wang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 241 (1997).
- [2] T. Nakanishi, M. Takeyama, A. Noya. *J. Appl. Phys.*, **77** (2), 948 (1995).
- [3] Н.Н. Афонин, В.А. Логачева, А.М. Ховив и др. *Неорганические материалы*, **45** (9), 1074 (2009).
- [4] M. Zhang, W. Yu, W.H. Wang et al. *J. Appl. Phys.*, **80** (3), 1422 (1996).

- [5] T.P. Chow, K. Hamzeh, A.J. Stecki. *J. Appl. Phys.*, **54** (5), 2716 (1983).
- [6] E. Horache, J.E. Fisher, J. Van der Spiegel. *J. Appl. Phys.* **68** (9), 4652 (1990).
- [7] В.П. Пугачевич, Ю.Д. Чистяков, С.П. Тимошенко. *Физика металлов и металловедение*, **54** (3), 449 (1982).
- [8] *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера (М., Мир, 1982). [Пер. с англ.: *Thin Films - Interdiffusion and Reactions*, ed. by J.M. Poate, K.N. Tu and J.W. Mayer (N.Y., John Wiley&Sons, 1978)].
- [9] N. Suresh, Rachana Thakur, D.M. Phase, S.M. Chaudhari. *J. Appl. Phys.*, **87**, 7946 (2000).
- [10] В.В. Козловский, П.А. Иванов, Д.С. Румянцев и др. *ФТП*, **38** (7), 778 (2004).
- [11] О.В. Александров, В.В. Козловский. *ФТП*, **43** (7), 917 (2009).
- [12] Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. *Магнетронные распылительные системы* (М., Радио и связь, 1982) с.72.
- [13] В.М. Вахтель, Н.Н. Афонин, В.А. Логачева и др. *Завод. лаб. Диагностика материалов*, **74** (7), 33 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Component redistribution in niobium–silicon system during a high-temperature proton irradiation

N.N. Afonin, V.A. Logacheva, A.M. Khoviv

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract Component redistribution in niobium–silicon system during niobium magnetron sputtering, vacuum annealing and a high-temperature proton irradiation has been investigated. The result indicate that during magnetron sputtering and the subsequent vacuum annealing silicon gets through a metal film on its external border. At a high-temperature proton irradiation diffusion suppression niobium in silicon is observed that presence of high concentration of radiating vacancies in the interface border field Nb/Si is explained.