

01;10;11;12

Экспериментальная установка с одним ионным пучком и новый метод одновременного осаждения слоев металлов и имплантации

© Ф.Ф. Комаров,¹ А.А. Комаров,² П. Жуковски,³ Ч. Карват,³ Ю. Селянко,⁴ К. Кишак,⁴ А.Ф. Комаров¹

¹ Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, 220064 Минск, Белоруссия

² Институт физики твердого тела Йенского университета им. Ф. Шиллера, Д-07743 Йена, Германия

³ Технический университет, 20-618 Люблин, Польша

⁴ Институт физики Люблинского университета им. М. Кюри-Склодовской, 20-031 Люблин, Польша
e-mail: komarAF@bsu.by

(Поступило в Редакцию 22 июля 2002 г. В окончательной редакции 13 ноября 2002 г.)

Предложен оригинальный подход и экспериментальная установка для реализации *in situ* ионной имплантации и осаждения слое различных материалов на металлы одним и тем же пучком. Созданная система моделирования процессов дает возможность описать ионно-ассистируемое осаждение, а также вычислить радиальное и глубинное распределения осажденных/имплантированных атомов. Результаты моделирования позволили сделать выводы о влиянии энергии ионного пучка, массы и флюенса ионов и особенно геометрии распыляемой мишени. Также представлены экспериментальные результаты по глубинным распределениям имплантируемых атомов и толщинам нанесенных слоев. Наблюдаемое изменение в толщине осажденных слоев, их однородность и эффективность перемешивания в системе пленка–подложка обсуждаются и интерпретируются на основе результатов моделирования и экспериментальных данных.

Введение

Ассистируемое ионным облучением осаждение (АИОО) слоев различных материалов (в англоязычной литературе IBAD — ion beam assisted deposition) последние годы широко используется для модификации механических, электрических, оптических, трибологических, барьерных, коррозионных и каталитических свойств приповерхностных слоев. Основное отличие АИОО от обычной ионной имплантации заключается в том, что имеет место одновременно с ионным облучением осаждение дополнительной атомной или молекулярной компоненты из магнетронного, ионно-плазменного, дугового или иного источника, а также из остаточной атмосферы в приемной камере имплантатора ионов.

Например, формирование покрытий из нитрида титана TiN или нитрида бора кубической модификации β -BN на поверхности деталей из различных сталей значительно улучшает их износ и коррозионную стойкость и, следовательно, многократно увеличивает время жизни этих деталей [1,2]. Следовательно, АИОО можно рассматривать как очень привлекательный инструмент в области создания конкурентоспособных изделий машиностроения и электрической промышленности, а также для применений в технологиях современной микроэлектроники, сопряженных с формированием многослойных структур.

Экспериментальные публикации последних лет (см., например, [3]) свидетельствуют о том, что структура,

трибологические, адгезионные и механические свойства пленок, создаваемых АИОО, в значительной мере зависят от параметров ионного облучения (плотности ионного тока, энергии ионов, набранной дозы, температуры мишени). В частности, при увеличении плотности ионного тока наблюдается существенное улучшение механических свойств покрытий, адгезии их к подложке и снижению дефектности формируемых структур.

Профили распределения по глубине атомов наносимой и внедряемой компоненты при АИОО определяются не только скоростью осаждения первой компоненты и кинетики атомных столкновений, но и процессами, связанными с накоплением примеси в мишени, распылением поверхности мишени, диффузией примеси, атомным перемешиванием (имеет место баллистическая и диффузионная составляющая процесса перемешивания), образованием новых фаз во время АИОО и радиационным распуханием покрытия и подложки. По своим физико-химическим свойствам наибольший интерес для практических приложений имеют пленки нитридных фаз [4]. Поэтому в данной работе значительное внимание уделяется нанесению покрытий методом АИОО с участием ионов азота.

Следует отметить, однако, что широкое применение АИОО в ряде современных технологий (например, для улучшения эксплуатационных свойств металлических поверхностей) требует обеспечения процессов достаточно дорогостоящей и энергопотребляющей сложной техники, такой как ионный ускоритель плюс магнетронный,

дуговой, ионно-плазменный или иной источник. Поэтому целесообразным и актуальным, на наш взгляд, является поиск нетрадиционных оригинальных технических и конструктивных решений, позволяющих упростить и удешевить технологию, с сохранением основных достоинств процесса АИОО.

Конструктивные особенности системы для АИОО и моделирование процессов осаждения слоев

Нами предложена новая оригинальная процедура для модификации поверхностей металлов (в частности, меди с точки зрения приложений в инженерии электрических переключающих устройств) и иных материалов с помощью метода АИОО, в рамках которого *in situ* реализуется имплантация ионов (например азота) и напыление металла (например, золота, никеля и др.) тем же ионным пучком (рис. 1). Мишень для распыления в виде усеченного конического объекта из требуемого материала или из любого материала с нанесенным слоем требуемого материала является основным конструктивным узлом. Диафрагма в верхней части конического устройства по диаметру соовпадающая с диаметром подложки (образца), служит для обеспечения одного из возможных режимов: ионно-ассистируемого осаждения (без диафрагмы), нанесения слоя (с диафрагмой) или циклического (повторяющегося) нанесения с последующим АИОО и ионно-лучевым перемешиванием слоев. Таким образом при открытии диафрагмы центральная часть пучка воздействует только на поверхность образца, в то время как периферийная часть его служит для распыления стенки конуса. Определенная часть распыленных частиц достигает поверхности образца, т.е. в процессе ионного облучения усеченного конуса мы имеем дело с одновременными процессами ионной имплантации, распыления и осаждения атомов стенки конуса.

Проблема моделирования ассистируемого нанесения слоя на поверхность подложки может быть разделена на три относительно независимых задачи: а) моделирование пространственного распределения потока распыленных частиц как функции азимутального и полярного угла (из-за наклонного падения ионного пучка на распыляемую мишень); б) вычисление радиального распределения потока распыленных частиц, которые достигают поверхности подложки в единицу времени; в) моделирование процесса ионно-ассистируемого осаждения с учетом таких процессов, как распыление самой подложки с наносимым слоем, диффузия примеси, движение границы поверхности за счет нанесения и распыления (скорость осаждения вычисляется из двух первых ступеней процедуры).

Первая задача решалась на основе применения программы SATVAL (последняя модификация ее [5,6]). Вторая ступень моделирования (б) выполнялась на

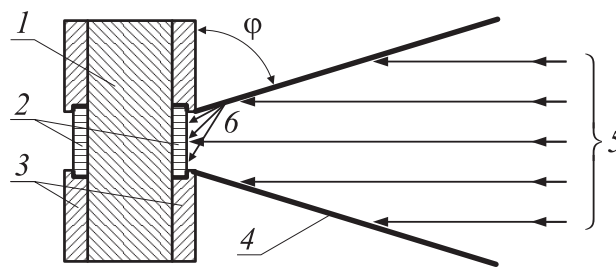


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая нашу конструкцию системы для АИОО. Конструкция асиально-симметрична. 1 — корпус, 2 — образец, 3 — держатель образцов, 4 — распыляемый материал, 5 — пучок ионов, 6 — пучок распыленных атомов.

основе оригинальной программы, разработанной нами. И, наконец, последняя часть (в) этой работы производилась на основе программного комплекса, созданного нами [7–13] для моделирования процессов ионно-ассистируемого осаждения (в рамках традиционной процедуры) [7–10] и высокодозной ионной имплантации в слоистые структуры (программа BEAM2HD) [11–13].

Программа BEAM2HD позволяет описывать одно- или двухпучковую высокодозную ионную имплантацию в многослойную и многокомпонентную систему. Каждый пучок представлен начальной энергией, массой и зарядом ионов пучка, дозой и количеством моделируемых по методу Монте-Карло траекторий для каждого пучка. Каждой траектории ставится в соответствие „псевдочастица“, представляющая собой некоторый интервал дозы бомбардирующих ионов, и моделирование траекторий ионов каждого пучка осуществляется поочередно.

Описание высокодозной ионной имплантации основано на учете следующих дополнительных факторов относительной теории низкодозной имплантации: рассеяние и торможение имплантируемых ионов на ранее внедренных атомах примеси; распыление поверхности мишени и влияние эффекта подвижной границы поверхности; распухание мишени в результате внедрения больших доз ионов.

Процесс моделирования на основе созданного программного комплекса позволяет получать информацию о радиальном и глубинном распределении осажденных/внедренных атомов как функции типа ионов и их энергии, флюенса и геометрии распыляемой конической поверхности [14,15]. Для обеспечения эффективности процедуры моделирования поверхность распыляемой мишени (конуса) и образца делится на систему колец одинаковой площади для того, чтобы получить равные флюенсы на каждое кольцо. Затем двухугловое пространственное распределение распыляемых ионным пучком частиц (полученное по программе SATVAL) обрабатывается и анализируется с целью получения числа распыленных частиц, упавших на каждое рас-

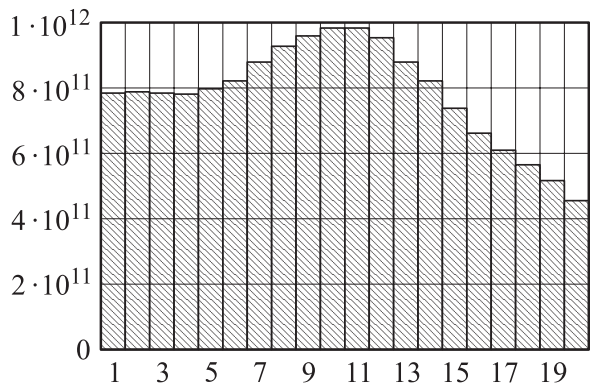


Рис. 2. Радиальное распределение осажденных на образец атомов за 1 с как функция номера кольца (последний индекс соответствует самому внешнему кольцу).

смагриваемое кольцо образца, в частности, и полное радиальное распределение осажденных атомов в общем случае. На рис. 2 схематически показано радиальное распределение осажденных атомов как функция номера кольца (в виде гистограммы), начиная от центра образца.

Результаты моделирования и их обсуждение

Эффективность обсуждаемого способа нанесения покрытий и модификации их ионным облучением зависит от материала конической мишени, геометрии конуса, сорта и энергии ионов, температуры образца. В данных исследованиях температура подложки выбиралась комнатной. Весьма существенным фактором является энергия бомбардирующих ионов. Рис. 3 иллюстрирует количество осажденных атомов хрома на единицу площади подложки при облучении ионами N_2^+ с энергией 20 и 60 keV при закрытой диафрагме как функции расстояния от оси образца. Как и при нормальном падении ионов на мишень [3,4], наблюдается достаточно сильная зависимость коэффициента распыления мишени от энергии ионов. Однако в нашем случае на суммарный эффект накладывается еще и энергетическая зависимость углового (пространственного) распределения частиц. В общем случае оптимальные энергии ионов для нанесения более толстых слоев сдвигаются в район более низких энергий, чем характерный случаю нормального падения частиц. Область образца около стенки конуса характеризуется максимальной толщиной пленки. Результаты расчетов толщины наносимой пленки от угла влета пучка ионов в конус $\theta = 90^\circ - \varphi$ для диапазона углов $9 \leq \theta \leq 21^\circ$ показывают относительно слабое влияние (менее 20%) для центральной области образца. Однако изменения толщины пленки вдоль диаметра подложки существенно зависят от угла θ (рис. 4). С точки зрения однородности толщины наносимых пленок d оптимальным является угол $\theta = 15-16^\circ$ (рис. 3).

Как и при распылении материалов ионами при нормальной бомбардировке, эффективность распыления мишени и соответственно нанесения пленки зависит от массы ионов. Для нанесения относительно более толстых пленок с лучшей однородностью по диаметру образца предпочтительными являются пучки тяжелых ионов (Ar^+ , Kr^+ или Xe^+) (рис. 5). Как следует из рис. 5, эффективность нанесения покрытий ионами Xe^+ более чем на порядок величины превышает эффективность процесса, характерную ионам N_2^+ .

В общем случае более информативным, чем d , является коэффициент эффективности нанесения слоя

$$K \left(\frac{\text{atom}}{\text{ion}} \right) = \frac{d \cdot S_0}{S' \cdot D}, \quad (1)$$

где S_0 и S' — площади открытых частей входного и выходного торцов усеченного конуса на рис. 1.

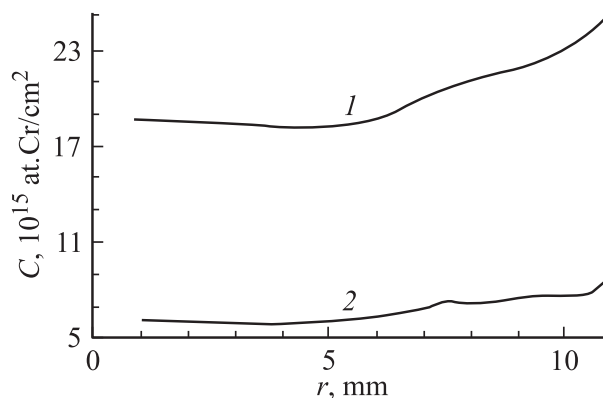


Рис. 3. Изменение количества осажденных атомов хрома как функция расстояния от оси образца для двух энергий ионного пучка. Условия ионной бомбардировки: $D = 2 \cdot 10^{17} N_2^+ / \text{cm}^2$, угол наклона ребра усеченного конуса $\theta = 15^\circ$. $E = 20$ (1), 50 keV (2).

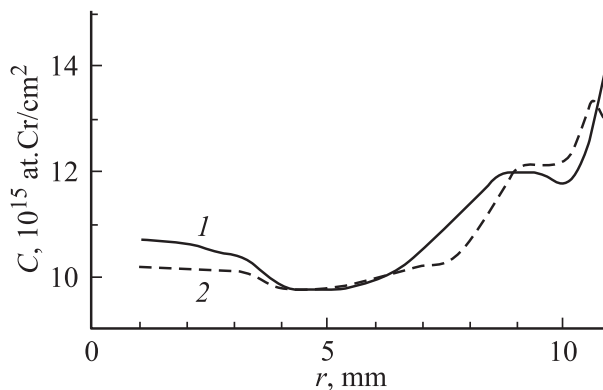


Рис. 4. Изменение количества осажденных атомов хрома как функция расстояния от оси образца для случая облучения ионами N_2^+ ; $D = 2 \cdot 10^{17} N_2^+ / \text{cm}^2$, $E = 40 \text{ keV}$, $\theta = 11$ (1), 21° (2).

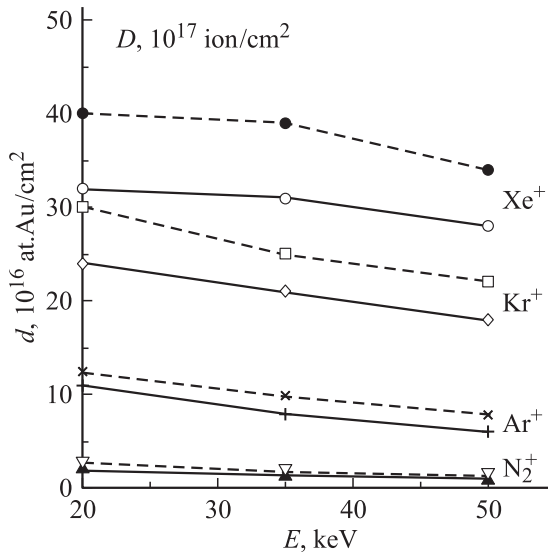


Рис. 5. Зависимость толщины наносимой пленки от сорта ионов и их энергии: сплошная кривая — толщина для центра образца; штриховая — максимальная толщина слоя.

Этот коэффициент интегрально учитывает оптимальность выбора геометрии эксперимента, сорат и энергии ионов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Распределение атомов осаждаемой компоненты по глубине подложки зависит от ряда факторов. Основными являются: энергия бомбардирующих ионов, наличие диафрагмы, температура подложки во время облучения (а следовательно, и плотность ионного тока на образец), равновесная и радиационно-стимулированная диффузия примеси. Для упрощения картины привязку теории к эксперименту выполним по интегральной толщине осажденного слоя d (at./cm²). Эксперимент по осаждению молибдена на поверхность медной подложки при облучении конуса ионами N₂⁺ с $E = 110$ keV и $D = 1 \cdot 10^{17}$ N₂⁺/cm² (рис. 6) иллюстрирует роль динамического перемешивания осаждаемой пленки с подложкой, когда вклад может давать не только баллистическое перемешивание, но и диффузия, стимулированная большой концентрацией неравновесных дефектов. Температура при осаждении не превышала 100 К (водяное охлаждение).

Эффективная толщина осаждаемого слоя молибдена

$$d = \int_0^{\infty} N_{\text{Mo}}(x) dx, \quad (2)$$

согласно данным рис. 6, составляет $2.64 \cdot 10^{16}$ at./cm². Результаты моделирования дают величину слоя

$1.8 \cdot 10^{16}$ at./cm². Глубинный профиль концентрации азота в меди несколько модифицируется наносимым слоем молибдена. Положение же концентрации азота остается близким к теоретическому ($R_{\text{pth}} = 505 \text{ \AA}$, $\Delta R_{\text{pth}} = 290 \text{ \AA}$ для ионов N⁺ с $E = 55$ keV в Cu). Коэффициент эффективности K для облучения легкими ионами азота с высокой энергией составляет только 0.26 atom/N_2^+ . Концентрация внедренного азота существенно превышает концентрацию молибдена в модифицированном слое в приповерхностной области на поверхности меди.

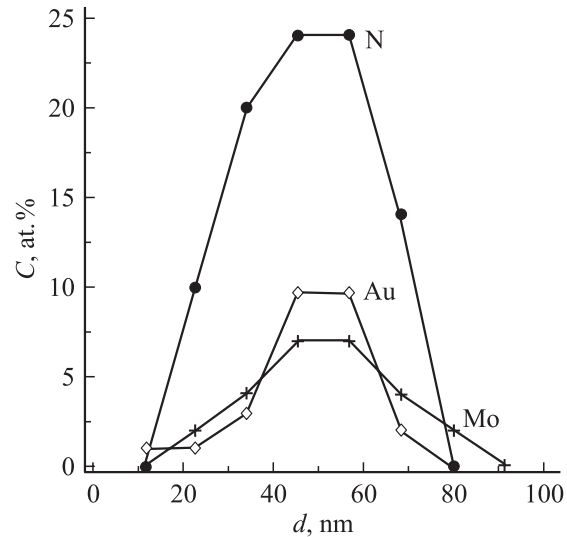


Рис. 6. Профили глубинных распределений атомов Mo, Au и N в меди, полученные из спектров RBS для случая облучения конических систем из указанных материалов ионами N₂⁺ с $E = 110$ keV, $D = 1 \cdot 10^{17}$ N₂⁺/cm², $J = 10 \mu\text{A/cm}^2$.

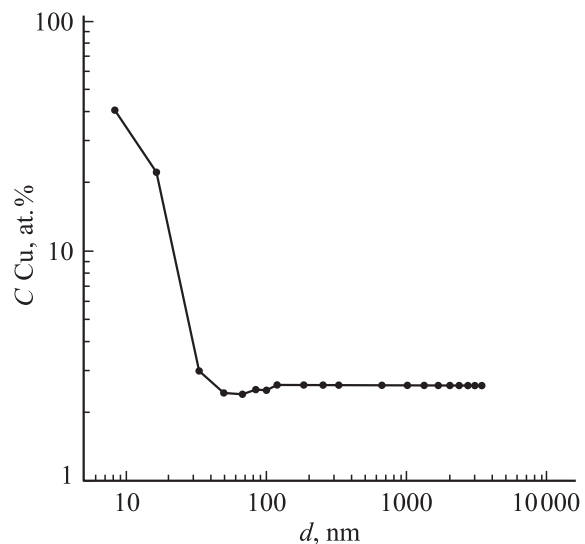


Рис. 7. Концентрационный профиль меди в алюминии, сформированный бомбардировкой ионами N₂⁺ с $E = 30$ keV, $D = 4 \cdot 10^{17}$ N₂⁺/cm².

Как уже отмечалось, поведение наносимой примеси зависит от ее диффузионной подвижности. Так, в случае меди, осаждаемой на поверхность массивного алюминия, неравновесная концентрация дефектов структуры, создаваемых ионным облучением, приводит к ярко выраженному глубокому перераспределению примеси (рис. 7). Длинный хвост в распределении примеси, распространяющийся от глубины ≈ 30 nm до более $3 \mu\text{m}$ (рис. 7), соответствует концентрации 2.5 at.%, т. е. $1.56 \cdot 10^{21}$ at./cm³. Равновесная растворимость меди, согласно диаграмме состояния системы Al–Cu, именно и равна 2.5 at.% [16]. Температура подложки при нанесении пленки была ниже 100°C. Интегральное содержание нанесенной примеси, согласно (2) и данным рис. 7, равно $5.25 \cdot 10^{17}$ Cu/cm², т. е. $K = 0.71$ atom/ion. Результаты моделирования для обсуждаемой системы и приведенных условий эксперимента дают $d = 2.8 \cdot 10^{17}$ Cu/cm². В целом соответствие результатов моделирования с экспериментом можно считать удовлетворительным. В случае сильного проявления радиационно-ускоренной диффузии осаждаемой примеси это соответствие может ухудшаться, так как отсутствуют точные данные для коэффициента диффузии при различных режимах ионного облучения.

Превышение экспериментальных значений d и K по сравнению с результатами моделирования может быть обусловлено такими не учитываемыми в теории факторами, как шероховатость поверхности распыляемого конуса и изменение энергии связи поверхностных атомов по мере ионного облучения стенки конуса за счет накопления внедряемых атомов в ней. Моделирование выполняется для случая идеально гладкой поверхности конуса, а энергия связи поверхностных атомов U_0 , используемая в программе SATVAL, выбирается величиной, постоянной для данного типа материала.

Следует отметить, что приведенные экспериментальные данные по толщине осаждаемого слоя, коэффициента эффективности нанесения слоя K , глубинного распределения примеси, а также результаты, не вошедшие в данную работу, свидетельствуют о хорошей воспроизводимости этих величин от эксперимента к эксперименту.

В случае экспериментов на конусе с весьма гладкой поверхностью полученной электролитическим осаждением золота, наблюдается лучшее соответствие результатам моделирования (рис. 6). Для данной системы $d^{\text{theor}} = 2.01 \cdot 10^{16}$ at.Au/cm², а $d^{\text{exp}} = 2.48 \cdot 10^{16}$ at.Au/cm². Как следует из рис. 6, приповерхностная концентрация золота достигает 10 at.%, в то время как доля атомов азота составляет около 24 at.%. Как показали результаты наших исследований, такие концентрации примесей достаточны для того, чтобы вызвать значительные изменения технически важных свойств поверхностей, а именно износостойкости, времени жизни, а также заметное улучшение временной и температурной стабильности электрических характеристик контактных поверхностей в промышленных

переключателях [17,18], которые являются наименее надежной частью переключателей. Применение обсуждаемой технологической процедуры приводит к резкому увеличению числа рабочих циклов до выхода из строя таких переключающих систем [17,18].

Заключение

Предложена оригинальная система для реализации in situ процессов ионной имплантации и нанесения слоев металлов одним и тем же пучком ионов. Создан программный комплекс, обеспечивающий описание процесса ионно-ассистируемого осаждения слоев в такой системе, а также вычисление радиального и глубинного распределений осажденных/имплантированных атомов. Эти программы могут быть использованы и для описания процедуры нанесения покрытий на внутреннюю стенку трубок с использованием конической распыляемой мишени. Наблюдается удовлетворительное согласие теоретических результатов с экспериментальными данными для коэффициента эффективности нанесения слоя.

Авторы благодарят А.С. Камышана за съемку спектров RBS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф01-050 и Ф03-003), а также Фонда Ж. Миановского (Польша).

Список литературы

- [1] *Ensinger W.* // Surface and Coat. Technol. 1996. Vol. 84. P. 363.
- [2] *Komarov F.F., Komarov A.F., Mironov A.M.* // Nucl. Instr. Meth. 1996. Vol. B115. P. 505–507.
- [3] *Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф.* Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Минск: УП „Технопринт“, 2001. 393 с.
- [4] *Комаров Ф.Ф.* Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
- [5] *Sielanko J., Szysko W.* // Surf. Sci. 1985. Vol. 161. P. 101.
- [6] *Sielanko J., Szysko W.* // Nucl. Instr. Meth. 1986. Vol. B16. P. 340.
- [7] *Komarov F.F., Komarov A.F., Pilko V.V.* et al. // Proc. Intern. Symp. „Ion Implant. in Science and Technology“. Lublin, 1997. P. 38–41.
- [8] *Комаров А.Ф., Комаров А.А., Тарковски П.* // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 2. С. 201–206.
- [9] *Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Миронов А.М.* // Поверхность. 1997. № 6. С. 68–72.
- [10] *Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Пилько В.В.* и др. // Матер. II Междунар. конф. „Физика плазмы и плазменные технологии“. ФППТ-2. Минск, 1997. С. 570–573.
- [11] *Komarov A.F., Komarov F.F., Zukowski P.* et al. // Nukleonika. 1999. Vol. 44. N 2. P. 363–368.
- [12] *Комаров А.Ф., Комаров Ф.Ф., Шукан А.Л.* и др. // Изв. Национальной академии наук Беларуси. Сер. физико-технических наук. 1999. № 3. С. 19–23.

- [13] *Komarov A.F., Komarov F.F., Zukowski P.* et al. // *Vacuum*. 2001. Vol. 63. N 4. P. 495–499.
- [14] *Komarov F.F., Komarov A.F., Zukowski P.* et al. // *Abstr. IV Intern. Conf. „Modification of Propert. of Surface Layers of Ion-Semicond. Mater. Using particle Beams“*. Feodosia (Ukraine), 2001. P. 48.
- [15] *Komarov A.A., Komarov A.F., Pilko V.V.* et al. // *Proc. 4th Intern. Conf. IRS-2001*. Minsk, 2001. P. 344–346.
- [16] *Ван Флек А.* Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975. 325 с.
- [17] *Карват Ч.* // *Энергетика. Известия вузов и энергетических объединений СНГ*. 2001. № 6. С. 33–37.
- [18] *Карват Ч., Жуковски П., Меконнен В.М.* // *Энергетика. Известия вузов и энергетических объединений СНГ*. 2001. № 2. С. 43–50.