

06;07;10;11;12

## **Инфракрасная спектроскопия поверхности кремния, подвергнутого бомбардировке ионами азота**

© В.И. Бачурин, П.А. Лепшин, В.К. Смирнов, А.Б. Чурилов

Институт микроэлектроники РАН, Ярославль

Поступило в Редакцию 23 сентября 1997 г.

Проведено исследование методом инфракрасной Фурье-спектроскопии пропускания процессов формирования волнообразного рельефа на поверхности кремния с образованием нитрида кремния, эволюции его состава и структуры при облучении поверхности ионами азота. Впервые сделана попытка проследить эволюцию формирования волнообразного рельефа на поверхности кремния, анализируя основные спектральные характеристики (амплитуду, положение и форму) полос ИК поглощения. Показано, что изменение формы характерной полосы поглощения и положение максимума коррелируют с особенностями процесса образования рельефа на поверхности кремния. Продемонстрирована возможность использования метода ИК спектроскопии пропускания для изучения процессов структурирования поверхности полупроводников при облучении ионами химически активных элементов.

Известно, что при наклонном падении ионов на поверхность различных материалов возможно образование периодического волнообразного рельефа. Этот процесс наблюдался ранее при взаимодействии ионов инертных газов, кислорода, азота, цезия с поверхностью полупроводников, металлов и аморфных материалов [1–5]. В частности, периодическая структура образуется на поверхности кремния при наклонном падении ионов (при угле от нормали к поверхности  $\theta = 20\text{--}60^\circ$ ) кислорода и азота [5–7]. Несмотря на то что волнообразный микрорельеф (ВМ) изучается достаточно давно, до сих пор остается неясной природа и не исследованы фундаментальные физические явления, лежащие в основе его формирования.

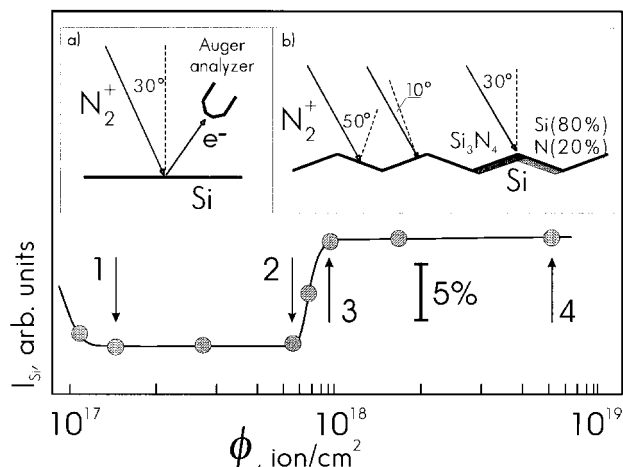
В настоящей работе методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии пропускания исследовался процесс модификации поверхности, включая стадию образования ВМ на поверхности кремния при наклонном падении ионов азота.

Образцы приготавливались в сверхвысоком вакууме ( $10^{-9}$  Torr) на растровом электронном оже-спектрометре "Perkin-Elmer" PHI 660 при угле падения ионов  $\theta = 30^\circ$ , энергии ионов  $N_2^+$  8 keV и плотности тока  $3 \cdot 10^{15}$  ion/cm<sup>2</sup>. Измерения ИК спектров пропускания проводились на нескольких сериях из 15 образцов, облученных с дозами от  $8 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup>. Процесс формирования рельефа контролировался in situ по оже-сигналу кремния и азота. На рис. 1 приведена типичная зависимость тока ( $I_{Si}$ ) оже-электронов Si от дозы облучения ( $\phi$ ), из которой видно, что стационарный режим распыления устанавливается начиная с дозы  $\phi \cong 1.5 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. Ток оже-электронов Si остается неизменным до  $\phi \cong 6 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>. Концентрации кремния и азота в приповерхностном слое при этом составляли 57 и 43 а.% соответственно. При изменении дозы от  $6 \cdot 10^{17}$  до  $9 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> ток  $I_{Si}$  увеличивается на  $\sim 10\%$  и при дальнейшем увеличении доз облучения далее практически не изменяется. Поведение зависимости  $I_{Si}(\phi)$  определяется процессом формирования ВМ [7] и связано с геометрией экспериментов (рис. 1). Измерения, выполненные с помощью атомного силового микроскопа, позволили определить линейные и угловые размеры образовавшейся структуры. Локальные углы падения для сформированного рельефа составили  $\sim 50$  и  $10^\circ$  для склонов обращенных к энергоанализатору и первичному пучку соответственно.

Оценки с использованием результатов работы [7] по зависимости соотношения концентрации от угла падения ионного пучка показывают, что в приповерхностном слое первого склона содержится 20 а.% азота и 80 а.% кремния. Содержание Si и N на поверхности второго склона соответствует нитриду кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (Рис. 1).

Измерения ИК спектров производились на Фурье-спектрометре IFS-113v "Bruker" при комнатной температуре в интервале волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>.

На рис. 2, а представлены типичные ИК спектры пропускания, полученные для серии образцов. Линия с частотой 1107 см<sup>-1</sup> обусловлена наличием межузельного кислорода в исходных пластинах кремния. Спектр ИК пропускания кремниевых подложек использовался в качестве спектра сравнения при вычислении пропускания модифицированного приповерхностного слоя. Распыление приводило к уменьшению концентрации межузельного кислорода в облученных образцах и эффекту "просветления" приповерхностного слоя вблизи 1107 см<sup>-1</sup>. Максимум основной полосы поглощения, обусловленной связями Si–N, лежит в области  $\sim 820$ – $850$  м<sup>-1</sup>.

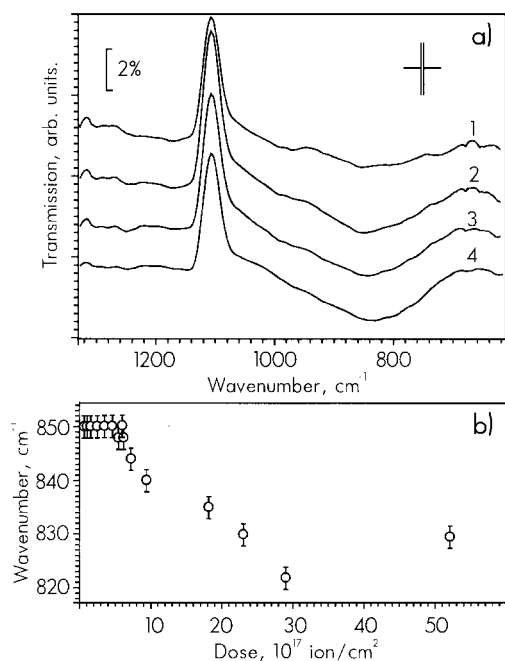


**Рис. 1.** Зависимость тока оже-электронов кремния от дозы облучения поверхности образцов пучком ионов  $N_2^+$  с энергией 8 keV. На вставках показана геометрия экспериментов на начальных стадиях распыления (a) и после образования микрорельефа (b). Точки 1–4 соответствуют спектрам пропускания, приведенным на рис. 2.

Проведенный анализ ИК спектров пропускания показывает, что при увеличении дозы облучения происходит изменение формы основной полосы поглощения. В частности, при  $\phi \leq 5 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> основная полоса поглощения имеет сложную структуру, в которой можно выделить по крайней мере еще две полосы с частотами вблизи 1000 и 700 см<sup>-1</sup>. В области доз, соответствующих формированию волнообразного рельефа, их интенсивность заметно уменьшается и при  $\phi \geq 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> форма основной полосы практически не изменяется.

Процесс формирования рельефа сопровождается изменением положения максимума основной полосы поглощения рис. 2, b. Следует отметить, что изменение формы спектральной полосы поглощения и особенно положение максимума коррелируют с характерными изменениями тока оже-электронов Si, т.е. с образованием микрорельефа (рис. 1).

Структурные исследования кристаллического нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) и молекул  $(SiH_3)_3N$  показывают, что атом азота оказывается



**Рис. 2.** Спектры ИК пропускания (а) модифицированного приповерхностного слоя Si, облученного ионами азота с энергией 8 keV под углом  $30^\circ$  относительно нормали к поверхности с дозами: 1 —  $\phi = 1.6 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>; 2 —  $\phi = 5.4 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>; 3 —  $\phi = 9.4 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>; 4 —  $\phi = 5.2 \cdot 10^{18}$  ion/cm<sup>2</sup> и (б) спектральное положение максимума основной полосы поглощения нитрида кремния.

локально связанным с тремя атомами кремния, лежащими с ним в одной плоскости [8]. Изучение аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом спектроскопии комбинационного рассеяния позволило сделать вывод, что такая планарная геометрия локального окружения имеет место и в аморфной фазе. Возможны четыре различных типа локальных колебаний группы Si<sub>3</sub>N [9], проявляющихся в спектрах ИК пропускания и комбинационного рассеяния. Наиболее сильная линия ИК поглощения — результат асимметричных, дважды вырожденных, валентных колебаний в плоскости этой Si<sub>3</sub>N группы, с характерными частотами 800–950 cm<sup>-1</sup>.

Одной из первых работ, где исследовались спектры ИК поглощения различных модификаций  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является [10]. С учетом обнаруженной авторами [10] тонкой структуры в спектрах поглощения,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  можно приписать 19, а  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  — 9 полос поглощения в интервале  $300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ . При аморфизации локальные группы атомов азота и кремния искажаются произвольно, нарушается их взаимное расположение, что и приводит в результате к сильному размытию и ослаблению полос поглощения, соответствующих ИК активным колебаниям. Приведенные на рис. 2, а спектры соответствуют аморфной фазе нитрида кремния, сформированного в приповерхностном слое [10].

Слабое поглощение ( $\sim 0.5\%$ ) в области  $800\text{ cm}^{-1}$  удается зарегистрировать уже на начальных стадиях ионного облучения, при дозах  $10^{15}\text{ ion/cm}^2$ . Это означает, что ионы азота, имплантированные в кремний, образуют группы  $\text{Si}_3\text{N}$ . При увеличении дозы до значений, соответствующих установлению стационарного режима распыления, происходит увеличение интенсивности характерных для нитрида кремния полос поглощения, свидетельствующее об увеличении его концентрации в приповерхностном слое.

Поведение полосы поглощения позволяет сделать предположение, что при достижении стационарного режима распыления в приповерхностном слое образуются области содержащие  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в аморфной и кристаллической фазах. Термины "аморфная" и "кристаллическая" в данном случае относятся к  $\text{Si}_3\text{N}$  группам и означают нарушение или сохранение ближнего порядка соответственно. При изменении локального угла падения ионов, т. е. при образовании волнообразного рельефа, реализуются условия, когда на одном из склонов волны в основном формируется аморфный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (угол падения близок к нормальному), в то время как концентрация азота на другом заметно уменьшается (с 43 до 20 а.%). В результате вклад в общее поглощение кристаллической фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  уменьшается, что в свою очередь и приводит к изменению формы и низкочастотному сдвигу полосы поглощения с  $850$  до  $830\text{ cm}^{-1}$ .

Таким образом, продемонстрирована возможность изучения состава и его взаимосвязи со стадиями модификации поверхности под действием пучков химически активных ионов методами ИК спектроскопии пропускания. Установлено, что при увеличении дозы облучения до значений, соответствующих установлению стационарного режима распыления, происходит увеличение интенсивности полос поглощения нитрида кремния, свидетельствующее об увеличении его концентрации в приповерхностном слое.

Формирование волнообразного рельефа на поверхности кремния при его бомбардировке пучком ионов азота под углом  $30^\circ$  от нормали сопровождается изменением формы и положения основной линии поглощения нитрида кремния, которое может быть связано с увеличением относительной доли его аморфной фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 96-02-18541).

## Список литературы

- [1] *Elst K., Vandervorst W.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1994. V. 12. N 6. P. 3205–3216.
- [2] *Karen A., Nakagawa Y., Hatada M. et al.* // Surf. Interface Anal. 1995. V. 23. P. 506–513.
- [3] *Vajo J.J., Doty R.E., Cirlin E.-H.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. N 5. P. 2709–2720.
- [4] *Moon D.W., Kim K.J.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. V. 14. N 5. P. 2744–2756.
- [5] *Wittmaak K.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. N 3. P. 2246–2250.
- [6] *Смирнов В.К., Курбатов Д.А., Потапов Е.В., Жохов А.В.* // Поверхность. 1993. № 10. С. 65–73.
- [7] *Смирнов В.К., Кривелевич С.А., Лепшин П.А., Кибалов Д.С.* // Неорганические материалы. 1998 (в печати).
- [8] *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. В 3-х частях. М.: Мир. 1969. Ч. 1. 223 с. Ч. 2. 494 с. Ч. 3. 592 с.
- [9] *Luckovsky G., Yang J., Chao S.S. et al.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 6. P. 3234–3240.
- [10] *Волгин Ю.Н., Уханов Ю.И.* // Опт. и спектр. 1975. V. XXXVIII. № 4. С. 727–730.