

Изменения свойств ионно-синтезированной гетеросистемы $\text{Si}_x\text{N}_y\text{-Si}$ в результате термических и ионно-лучевых обработок

© В.В. Карзанов[¶], К.А. Марков, В.В. Сдобняков, Е.С. Демидов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 18 декабря 2001 г. Принята к печати 5 февраля 2002 г.)

Методами просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, регистрации вольт-амперных характеристик и емкостных измерений исследовалось влияние термообработки и дальнего действующее влияние облучения обратной стороны пластины Si ионами аргона, неона и кремния на состояние слоя Si_xN_y , синтезированного на лицевой стороне. Установлено, что наиболее эффективным для формирования изолирующих слоев нитрида кремния является ионная бомбардировка аргоном с подогревом мишени до 500°C . Отсутствие заметного влияния облучения ионами неона и кремния согласуется с ранее предложенной моделью спонтанно-акустического механизма дальнего действия при облучении кремния аргоном.

1. Введение

В работах [1–4] было показано, что при бомбардировке аргоном при температуре $T_i = 500^\circ\text{C}$ тыльной поверхности образцов кремния, ранее облученных с лицевой стороны ионами азота, увеличивается доля фазы Si_3N_4 в синтезированном слое Si_xN_y . Этот вывод был сделан на основе изучения шаровых срезов [1], инфракрасных (ИК) спектров поглощения в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ [1–3], измерений энергетического сдвига оже-электронов [2], определения электрических характеристик слоев Si_xN_y [3,4]. Было показано, что возрастание с ростом дозы (Φ) облучения аргоном интенсивности характерного для Si_3N_4 ИК поглощения и среднего удельного сопротивления азотированного слоя кремния хорошо коррелируют друг с другом. Заметные изменения начинаются между $\Phi = 10^{16}$ и $3 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$. Завершается процесс между $\Phi = 3 \cdot 10^{16}$ и 10^{17} см^{-2} [5].

Наиболее вероятным полагается акустический механизм эффекта дальнего действия [6–8]. При $\Phi \gtrsim 10^{16}\text{ см}^{-2}$ под облученным аргоном слоем возникает сетка полупетлевых дислокаций, а коалесценция внедренного аргона приводит к образованию в этом слое крупных пузырей аргона — блистеров. Предполагается, что по мере роста Φ в результате скачкообразных процессов возникновения и эволюции дислокационной сетки и блистеров, а также взрыва блистеров, возникают акустические импульсы давления. При этом на всех стадиях имеет место усиление импульсного давления вследствие самосинхронизации или спонтанности скачкообразного процесса.

Цель настоящей работы заключается в сопоставлении результата воздействия пучка ионов аргона на тыльную сторону пластины кремния со слоем Si_xN_y с результатами стационарных постимплантационных отжига, а также с воздействием пучков ионов неона (имеет место процесс блистерования) и кремния (блистерования нет).

2. Методика эксперимента

В экспериментах использовались пластины кремния промышленных марок БКЭ-100, БКД-2000 и КЭМ-0.005 с ориентацией (111) толщиной $0.3\text{--}0.6\text{ мм}$. Все образцы подвергались стандартной химико-динамической полировке.

Для создания скрытых слоев в кремний имплантировались ионы азота с энергией $E_N = 150\text{ кэВ}$; при формировании поверхностных слоев Si_xN_y внедрялись ионы азота с энергией $E_N = 50\text{ кэВ}$. Доза варьировалась в пределах $\Phi_N = (1\text{--}5) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, плотность ионного потока была $j_N = 5 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, температура мишени при внедрении составляла $T_i = 400^\circ\text{C}$. Затем проводился постимплантационный отжиг при температурах от $T_a = 400$ до 1200°C в атмосфере сухого азота или облучение с обратной стороны ионами (неона, кремния) со следующими параметрами: энергия ионов $E_{\text{Ar(Ne,Si)}} = 40\text{ кэВ}$, доза внедрения $\Phi_{\text{Ar(Ne,Si)}} = 10^{17}\text{ см}^{-2}$, плотность потока ионов $j_{\text{Ar(Ne,Si)}} = 5 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура образца при имплантации составляла $T_i = 500^\circ\text{C}$, так как в [1,2] была зарегистрирована максимальная величина эффекта увеличения доли фазы Si_3N_4 в слоях Si_xN_y именно при $T_i = 500^\circ\text{C}$.

В связи с тем что в процессе имплантации происходит разогрев мишени ионным пучком, был произведен расчет равновесной температуры образца по уравнению, приведенному в [9]. Он показал, что даже при облучении ионами с энергией $E = 40\text{ кэВ}$, при плотности потока ионов $j = 10^{14}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ образец может нагреваться до 255°C , если нет специального подогрева мишени, а арматура коллекторного устройства находится при комнатной температуре, т.е. при 20°C ; если же использовать принудительный подогрев до 500°C , то повышение температуры (с учетом снижения излучательной способности до 0.8) составляет величину $\sim 20^\circ\text{C}$. Эти оценки были сделаны без учета теплоотвода элементами конструкции коллекторного устройства, на самом деле разогрев образцов был еще меньше. Таким образом, наблюдавшиеся изменения свойств образцов после внедрения аргона, о которых речь пойдет далее,

[¶] E-mail: ett@phys.unn.runnet.ru

не являются результатом дополнительного разогрева ионным пучком.

Свойства слоев Si_xN_y изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК спектроскопии, регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) и емкостных измерений.

В приведенных исследованиях использовался электронный микроскоп марки ЭМ-100 при ускоряющем напряжении 75 кВ. ИК спектры регистрировались на спектрометре Bruker IFS 113V, применялись высокоомные подложки кремния во избежание экранирования свободными носителями. Для электрических измерений использовались подложки КЭМ-0.005 с синтезированным поверхностным слоем нитрида кремния. ВАХ измерялись по двухконтактной схеме $\text{Me-Si}_x\text{N}_y\text{-Si-Me}$ (подобно тому, как это делалось в [3,4]). Низкоомная подложка КЭМ-0.005 была выбрана из тех соображений, чтобы уменьшить вклад сопротивления подложки и барьерных эффектов в общее сопротивление структуры. В качестве контактного материала использовался эвтектический сплав In-Ga, диаметр контактных площадок равнялся 5 мм.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние температуры отжига на состояние ионно-синтезированного слоя Si_xN_y

В образцах, прошедших термообработку при температурах $T_a = 400\text{--}700^\circ\text{C}$, по мере роста температуры отжига наблюдалось монотонное увеличение интенсивности ИК поглощения (уменьшение пропускания \tilde{T}) в

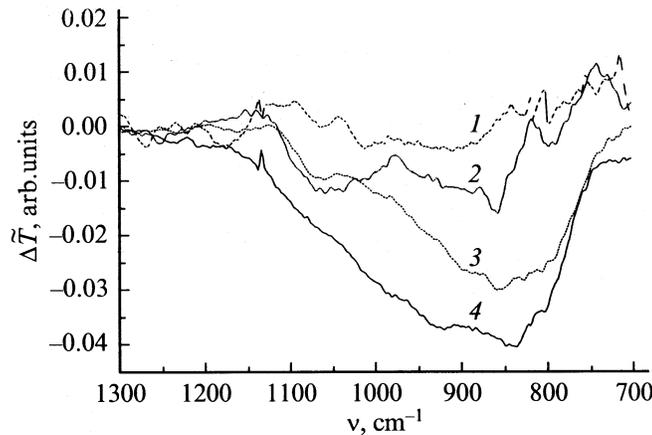


Рис. 1. Разностные ИК спектры пропускания образцов кремния со слоями Si_xN_y , синтезированными при облучении азотом ($E_N = 150\text{ кэВ}$, $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$), после постимплантационных обработок, полученные вычитанием спектра образца с таким же слоем, но не подвергавшегося дополнительным воздействиям. $\Delta\tilde{T}$ — изменение пропускания. 1 — отжиг при $T_a = 500^\circ\text{C}$, 2 ч; 2 — отжиг при $T_a = 600^\circ\text{C}$, 2 ч; 3 — отжиг при $T_a = 700^\circ\text{C}$, 2 ч; 4 — внедрение аргона ($E_{Ar} = 50\text{ кэВ}$, $j_{Ar} = 5 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Phi_{Ar} = 10^{17}\text{ см}^{-2}$, $T_i = 500^\circ\text{C}$).

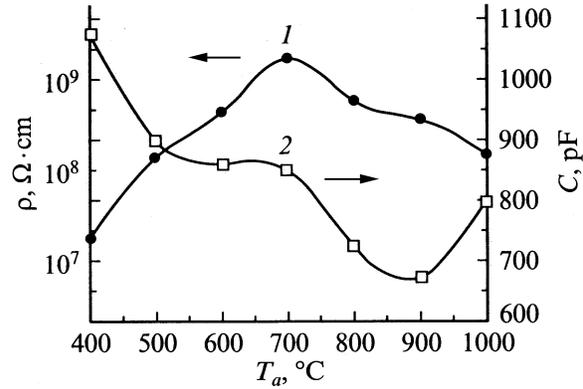


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ρ (1) и емкости C (2) слоя Si_xN_y от температуры отжига T_a .

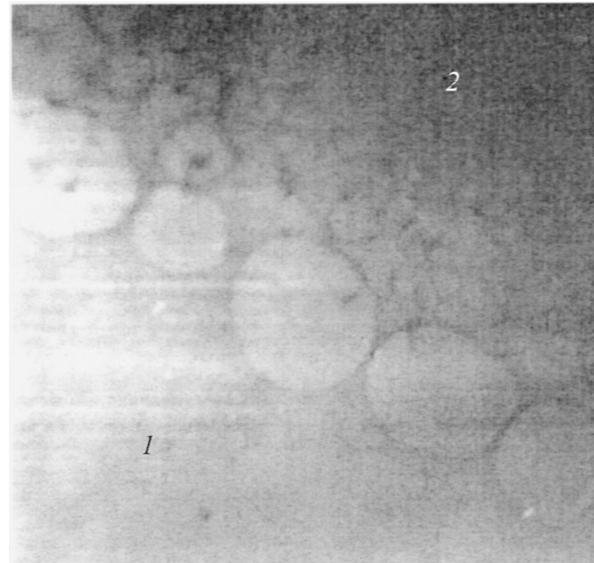


Рис. 3. Микрофотография границы раздела Si_xN_y в образце, облученном азотом ($E_N = 50\text{ кэВ}$, $\Phi_N = 2.5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$) и отожженном при $T_a = 600^\circ\text{C}$. 1 — синтезированный слой, 2 — подложка. Увеличение 4800.

области волновых чисел $\nu = 800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ (рис. 1) и электрического сопротивления слоя (ρ) (рис. 2, кривая 1). Емкость (C) структуры $\text{Me-Si}_x\text{N}_y\text{-Si}$ снижалась примерно в 1.5 раза (рис. 2, кривая 2). Все эти данные указывают на то, что синтезированный слой по мере увеличения температуры отжига становится по составу все ближе к стехиометрическому, его характеристики как изолятора улучшались. Однако по данным ПЭМ структура слоя Si_xN_y продолжала оставаться мелкодисперсной, а граница раздела с кремнием — сильно дефектной и нечеткой (рис. 3).

Повышение температуры отжига до $T_a = 800^\circ\text{C}$ приводило к тому, что синтезированный слой становился менее дисперсным, а граница раздела более четкой, однако наблюдались дендритные выделения фазы Si_3N_4 (рис. 4), и при этом ухудшались изоляционные харак-

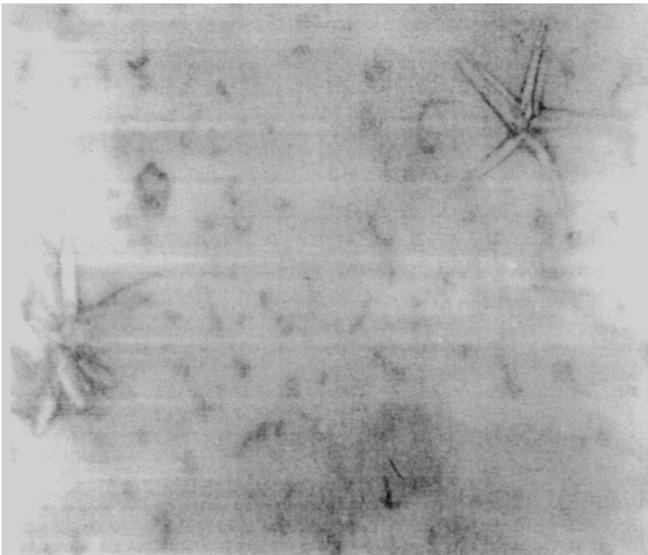


Рис. 4. Дендритные выделения фазы Si_3N_4 в образце, облученном азотом ($E_N = 50$ кэВ, $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$) и отожженном при $T_a = 800^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Увеличение 4800.

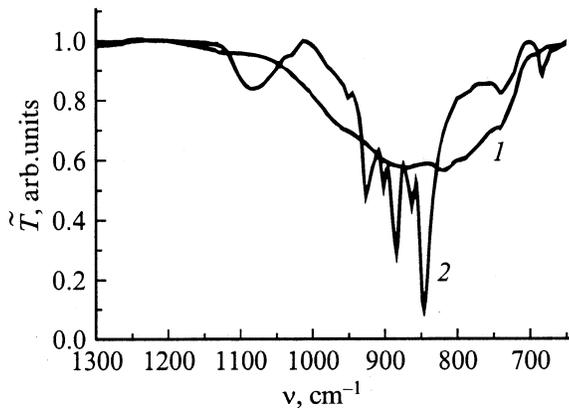


Рис. 5. ИК спектры пропускания \tilde{T} образцов кремния после имплантации азота ($E_N = 150$ кэВ, $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$): 1 — после внедрения азота, 2 — после дополнительного отжига при $T_a = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

теристики (рис. 2, кривая 1). Подобный эффект отжига упоминается в работе [10], дендритные образования были там идентифицированы как фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводило к полной кристаллизации и растрескиванию слоев, поэтому наблюдать их в электронный микроскоп не представлялось возможным (при утоньшении синтезированные слои рассыпались).

Кристаллизация слоя Si_xN_y подтверждается появлением тонкой структуры на ИК спектре таких образцов, причем, чем выше T_a , тем лучше она проявляется (на рис. 5 приведен спектр образца, отожженного при $T_a = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 ч). Этот результат согласуется с данными, представленными в работе [11]. Процесс кристаллизации изолирующих нитридных слоев

является нежелательным результатом термообработки и представляет основную проблему при их формировании методом ионно-лучевого синтеза [12].

3.2. Влияние ионно-лучевой обработки тыльной стороны пластины на состояние слоя Si_xN_y

Как упоминалось выше, в работах [1–4] было показано, что альтернативой отжигу при синтезе нитридных слоев может быть облучение ионами аргона обратной стороны кремниевой пластины. На ИК спектрах наблюдается увеличение поглощения, а тонкая структура практически не проявляется (рис. 1, кривая 4). Микродифракция от таких слоев имеет вид, характерный для аморфных материалов (диффузное гало).

С целью подтверждения того, что изменения в слоях Si_xN_y при дополнительной ионно-лучевой обработке вызваны именно процессами образования и самосинхронизованного взрыва блистеров, было проведено исследование воздействия дополнительного облучения ионами Ne^+ и Si^+ на тыльную сторону кремниевых пластин при тех же условиях, что и в случае облучения аргоном. Такой выбор ионов обусловлен тем, что при облучении неоном процесс блистерования также имеет место, однако из-за большего пробега и меньшей толщины распыляемого слоя блистеры находятся на большей глубине и не взрываются. Имплантация кремния вообще не приводит к образованию блистеров.

Проведенные исследования показали, что в образцах со слоем Si_xN_y , облученных ионами Ne^+ и Si^+ , заметных

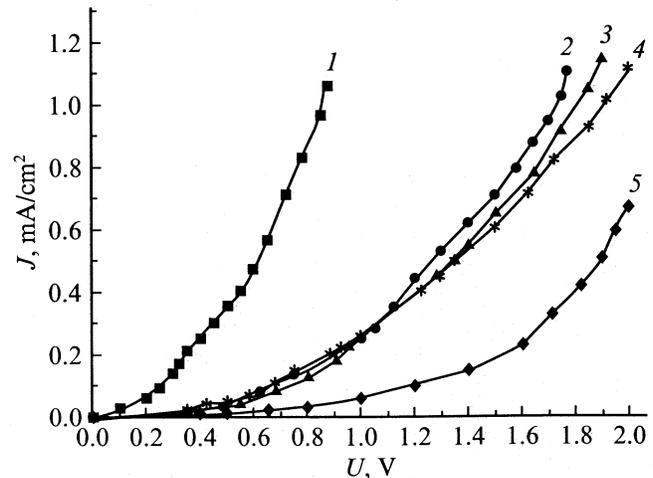


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики $J(U)$ образцов кремния, облученных азотом ($E_N = 50$ кэВ, $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$): 1 — без дополнительной обработки; 2 — после отжига при $T_a = 500^\circ\text{C}$ (температурный режим ионной имплантации в тыльную сторону пластины); 3 — после облучения ионами Si^+ ; 4 — после облучения ионами Ne^+ ; 5 — после облучения ионами Ar^+ . (3–5) — одинаковый режим ионной имплантации в тыльную сторону пластины: $E = 40$ кэВ, $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 500^\circ\text{C}$, $j \approx 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

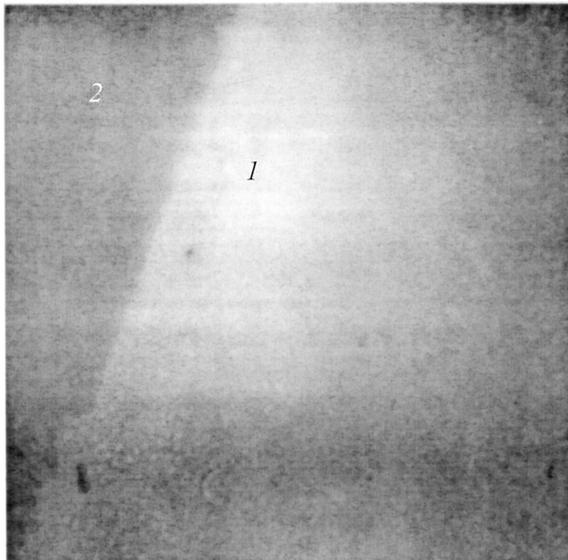


Рис. 7. Микрофотография границы раздела Si_xN_y-Si в образце, облученном с рабочей стороны ионами азота ($E_N = 50$ кэВ, $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 400^\circ\text{C}$) и с обратной ионами аргона ($E_{Ar} = 40$ кэВ, $\Phi_{Ar} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 500^\circ\text{C}$). Увеличение 4800. 1 — синтезированный слой, 2 — кремниевая подложка.

изменений не происходит: граница раздела остается нечеткой, сохраняется сильная дефектность синтезированного слоя, а уменьшение токов утечки (рис. 6, кривые 4 и 3) обусловлено частичным отжигом дефектов и изменением состояния поверхности из-за повышенной температуры имплантации ($T_i = 500^\circ\text{C}$).

В случае облучения аргоном наблюдалась наиболее четкая граница раздела (см. рис. 7), заметно уменьшилось количество дефектов в нитридном слое, синтезированный слой стал однороднее, а токи утечки — наименьшими (рис. 6, кривая 5). Оценка удельного сопротивления слоя Si_xN_y , произведенная по линейным участкам ВАХ, дала величину $\rho \approx 5 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а значение диэлектрической проницаемости для таких слоев составило $\epsilon \approx 5$.

4. Заключение

Из описанных выше результатов следует, что предельной температурой стационарного постимплантационного отжига ионно-синтезированных слоев Si_xN_y является $T_a = 700^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры не эффективно, так как приводит к дендритной кристаллизации и ухудшению изоляционных характеристик.

Ионно-лучевая обработка аргоном обратной стороны пластины кремния ($\Phi_{Ar} \approx 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $T_i = 500^\circ\text{C}$) стимулирует синтез диэлектрической фазы в слое Si_xN_y , сформированном на лицевой стороне кристалла, улучшает его характеристики как изолятора и, соответственно, может являться альтернативой постимплантационному отжигу при существенно более высоких температурах.

Показано, что облучение обратной стороны монокристаллической пластины кремния с азотированным слоем ионами неона и кремния при тех же условиях, что и ионами аргона, не влияет на изоляционные характеристики нитридного слоя. Этот факт согласуется с предложенной ранее спонтанно-акустической моделью дальнедействующего влияния облучения ионами аргона на синтез диэлектрической фазы Si_xN_y [8].

Авторы выражают благодарность Р.В. Кудрявцевой, Е.А. Питиримовой, В.К. Васильеву и В.Л. Шаргелю за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] П.В. Павлов, К.А. Марков, В.В. Карзанов, Е.С. Демидов. Высокочистые вещества, N 2, 56 (1995).
- [2] В.В. Карзанов, К.А. Марков, Д.В. Мастеров. Неорг. матер., **34** (9), 1138 (1998).
- [3] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, К.А. Марков, Д.И. Курицын. Вестн. Нижегородского ун-та (сер. Физика твердого тела), вып. 2, 105 (1998).
- [4] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, К.А. Марков. ФТП, **34** (2), 170 (2000).
- [5] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, К.А. Марков, Д.А. Лобанов, В.В. Слобняков. ФТП, **35** (1), 21 (2001).
- [6] В.В. Карзанов, К.А. Марков, С.Ю. Зубков, Д.О. Филатов, Г.А. Максимов, Е.С. Демидов. Матер. Всеросс. совещ. „Зондовая микроскопия-99“ (Н.Новгород, 1999) (Н.Новгород, Изд-во ИФМ РАН, 1999) с. 185.
- [7] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, К.А. Марков, Д.А. Лобанов. Матер. Всеросс. совещ. „Зондовая микроскопия-2000“ (Н.Новгород, 2000) (Н.Новгород, Изд-во ИФМ РАН, 2000) с. 166.
- [8] Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, К.А. Марков, В.В. Слобняков. ЖЭТФ, **120** [3(9)], 1 (2001).
- [9] Х. Риссел, И. Руге. Ионная имплантация (М., Наука, 1983) с. 97. [Пер. с нем.: Н. Ryssel, I. Ruge. Ionenimplantation (Struttgard, 1978)].
- [10] P.V. Pavlov, T.A. Kruze, D.I. Tetelbaum. Phys. St. Sol. (a), **36** (1), 81 (1976).
- [11] Ю.Н. Волгин, Ю.И. Уханов. Опт. и спектр., **38** (4), 727 (1975).
- [12] А.Б. Данилин. Электронная промышленность, № 4, 55 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Changes of properties of an ion-synthesized Si_xN_y -Si heterosystem as a result of thermal and ion-beam treatment

V.V. Karzanov, K.A. Markov, V.V. Sdobnyakov,
E.S. Demidov

Nizhniy Novgorod State University,
603600 Nizhniy Novgorod, Russia

Abstract The transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, current-voltage characteristics and capacitance measurements were applied to study thermal treatment and long-range influence of Ar, Ne and Si ion irradiation on properties of a Si_xN_y layer, synthesized upon the working side. It is established that argon ion bombardment alongside with the target heating up to 500°C is the most effective way for fabrication of insulating silicon nitride layers. The absence of appreciable effect of the neon and silicon ion irradiation agrees with the earlier offered spontaneous-acoustic model of the long-range effect of an irradiation of silicon with argon ions.