

## НЕМОНОТОННЫЙ ХАРАКТЕР ДОЗОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ АЗОТИРОВАННОГО ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИЕЙ КРЕМНИЯ

Лобанова Н. Е., Павлов П. В., Тетельбаум Д. И.,  
Потапова Л. В.

Исследованы свойства слоев кремния, аморфизированного имплантацией ионов азота в интервале доз  $10^{15} \div 10^{17}$  см<sup>-2</sup> с энергией, равной 40 кэВ, и подвергнутого термическому отжигу при температурах 400—1000 °С. Показано, что дозовые зависимости термостойкости, плотности поверхностного заряда  $Q_{ss}$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ , а также скорости травления  $v_{\text{тр}}$  в 48%-м растворе HF носят немонотонный (экстремальный) характер. По ряду свойств существует оптимальная доза  $\Phi \approx 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, при которой наблюдаются максимальная термостойкость и минимальные значения  $Q_{ss}$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $v_{\text{тр}}$ . Немонотонность свойств слоев связывается с образованием преципитатов фазы  $\text{Si}_x\text{N}_y$ .

Система кремний—азот, сформированная путем ионной имплантации, в последнее время привлекает повышенный интерес преимущественно в связи с разработками имплантационных структур «кремний на изоляторе» [1]. Это стимулирует необходимость более тщательного изучения свойств указанной системы.

Принято считать [2, 3], что свойства системы Si : N монотонно изменяются с дозой по мере перехода от аморфного или кристаллического кремния, легированного азотом, к ионно-синтезированному нитриду кремния. Суммированные в настоящем сообщении результаты комплексных исследований данной системы (Si : N) приводят к выводу, что дозовые зависимости свойств Si : N носят немонотонный (экстремальный) характер. Это позволяет модифицировать представления о природе и закономерностях формирования рассматриваемой системы и является важным для развития более общих представлений о механизме ионного синтеза в ковалентных материалах. Предварительные результаты, опубликованные ранее [4—6], также свидетельствуют в пользу немонотонного характера дозовых зависимостей свойств слоев Si : N.

Эксперименты проводились нами на образцах кремния n-типа марки КЭФ-7 с ориентацией (111). Облучение ионами N с  $E=40$  кэВ проводили при плотности ионного тока  $j=4$  мкА/см<sup>2</sup>. Так как специальных мер к теплоотводу не принималось, температура образцов при облучении могла повышаться до 200—250 °С. Интервал доз составлял  $10^{15} \div 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Термический отжиг после имплантации проводился в атмосфере Ar при температурах 400—1000 °С с шагом 100 °С, длительность изохорного отжига составляла 1 ч.

Ранее [4, 7] было обнаружено, что аморфизованный путем облучения при «относительно больших по сравнению с дозой аморфизации, но «достехнометрических» дозах кремний ( $\alpha$ -Si : N) кристаллизуется при аномально высоких температурах. С помощью электронографии на отражение нами исследованы изменения структурного состояния при отжиге для различных доз. Из рис. 1 видно, во-первых, что повышение термостойкости  $\alpha$ -Si : N при дозах  $\Phi > 10^{16}$  см<sup>-2</sup> весьма существенно, во-вторых, что оно немонотонно зависит от дозы.

Увеличение термостойкости естественно связать с тем, что азот формирует в Si связи Si—N, более прочные, чем связи Si—Si (энергии разрыва этих связей

составляют 3.7 и 2.4 эВ соответственно [8]). Согласно [9], эпитаксиальная кристаллизация аморфного слоя осуществляется путем коллективного процесса — поворота «блоков» (т. е. областей ближнего порядка) аморфного полупроводника. Поскольку азот осаждается преимущественно по границам блоков [7], это затрудняет указанный процесс и замедляет кристаллизацию.

Из геометрических соображений нетрудно оценить дозу  $\Phi^*$ , при которой количество внедренного азота достаточно для заполнения связей, локализованных на границах блоков аморфной дозы:

$$\Phi^* = \frac{1}{2} \frac{4\pi r^2 N d}{4/3\pi r^3 m} = \frac{3Nd}{2rm} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2},$$

где  $2r$  — размер блока,  $r=1$  нм;  $N$  — поверхностная плотность атомов в Si, равная  $1.35 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ;  $d$  — толщина слоя Si : N,  $d=10^{-5}$  см;  $m$  — число связей

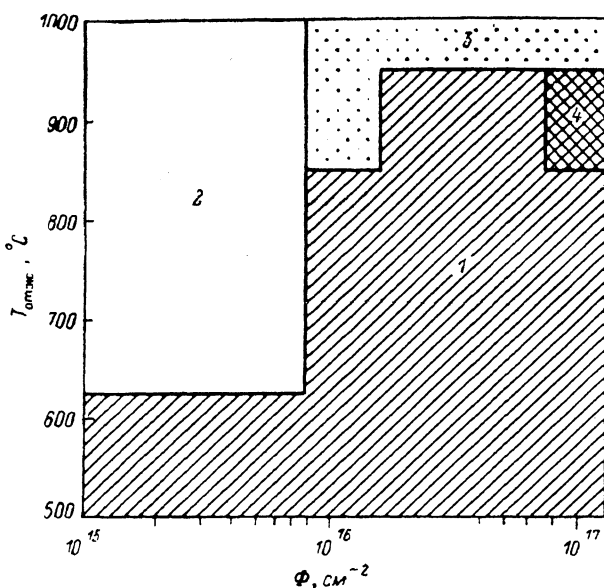


Рис. 1. Диаграмма перехода Si из аморфного состояния (1) в монокристаллическое (2), поликристаллическое (3) или аморфное с включениями кристаллических участков (4) в зависимости от  $\Phi$  и  $T_{отж}$ .

на 1 атом азота,  $m=3$ . Учитывая приблизительность оценки, можно констатировать, что  $\Phi^*$  близка к дозе, выше которой наблюдается снижение термостойкости a-Si : N по сравнению с максимальной (рис. 1). При  $\Phi > \Phi^*$  избыточный азот может формировать преципитаты  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , вносящие локальные упругие напряжения, которые способствуют кристаллизации аморфного слоя [10].

В пользу изложенного представления свидетельствуют также данные измерения электрических параметров и скорости травления в 48%-м растворе HF. Были сформированы МДП структуры типа Al—Si : N—Si, в которых в качестве нижнего контакта использовались пленки никеля, полученные химическим осаждением. На установках типа Л2-28 и Л2-7 при частотах 0.3 и 1 МГц были измерены вольфарадные характеристики (ВФХ) и значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  соответственно. На рис. 2, а представлены зависимости плотности поверхностного заряда  $Q_{ss}$  (при  $T_{отж}=900$  и  $1000$  °C) и  $\text{tg } \delta$  (при  $T_{отж}=600$  и  $700$  °C) от дозы.

Для измерения скорости травления слоев Si : N в 48%-м растворе HF в зависимости от  $\Phi$  (рис. 2, б) использовались образцы Si марки КЭФ-15. Часть пластин отжигалась в аргоне при  $T=800$  °C в течение 30 мин. Для удаления аномального поверхностного слоя (5—10 нм), зафиксированного в работе [11], образцы перед травлением подвергли обработке в кислородной плазме. Скорость травления  $v_{тp}$  определялась с помощью установки МИИ-11

с кварцевым источником по высоте ступеньки между свободной поверхностью части образца и поверхностью, закрытой двумя слоями химически стойкого лака.

Из рис. 2, а, б видно, что при  $\Phi \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  наблюдаются минимальные значения  $Q_{ss}$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $v_{\text{тр}}$ . Поведение  $Q_{ss}$  и  $\text{tg } \delta$  можно объяснить, если предположить, что поверхностные состояния и диэлектрические потери в Si : N связаны с оборванными связями, локализованными преимущественно по границам блоков. Заполнение этих связей азотом приводит к уменьшению  $Q_{ss}$  и  $\text{tg } \delta$ . При

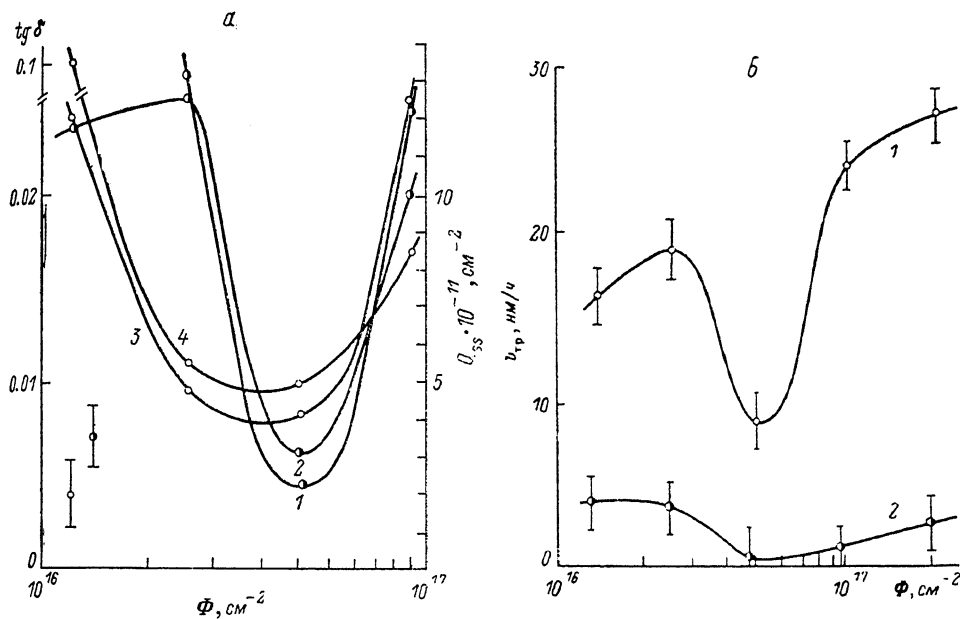


Рис. 2.

а — дозовая зависимость плотности поверхностных состояний  $Q_{ss}$  после отжига при 900 и 1000 °С (1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  после отжига при 600 и 700 °С (3, 4) соответственно; б — дозовая зависимость скорости травления в 48%-м растворе HF неотожженных (1) и отоженных при 800 °С (2) слоев  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

$\Phi > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , как уже говорилось, образуются включения фазы  $\text{Si}_x\text{N}_y$ . Несоответствие кристаллических сеток Si и  $\text{Si}_x\text{N}_y$  вновь приводит к появлению оборванных связей, на этот раз на границах раздела фаз, и соответственно к росту  $Q_{ss}$  и  $\text{tg } \delta$ . Химическая стойкость также связана с плотностью оборванных связей и локальными напряжениями и ее изменение с дозой вполне согласуется с указанным представлением.

Немонотонная зависимость свойств слоев Si : N от дозы согласуется с данными ИК спектроскопии [5], в соответствии с которыми при  $\Phi > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  имеет место формирование локальных включений  $\text{Si}_x\text{N}_y$ .

Итак, поведение свойств азотированного кремния с дозой немонотонно. По ряду свойств существует оптимальная доза ( $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), что необходимо учитывать при построении модели ионного синтеза, а также использовании азотированных слоев.

Авторы выражают благодарность С. А. Карповой и Л. П. Монаховой за помощь в проведении экспериментов.

#### Список литературы

- [1] Nesbit L., Stiffler S., Vinton H. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. N 11. P. 2713—2721.
- [2] Pavlov P. V., Zorin E. I., Tetelbaum D. I., Khokhlov A. F. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 35. N 1. P. 11—16.
- [3] Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. М., 1983. 360 с.

- [4] Крузе Т. А., Тетельбаум Д. И., Шитова Э. В. // Электрон. техн. Сер. 2. Полупроводп. приборы. 1981. В. 1 (144). С. 15—17.
- [5] Павлов П. В., Лобанова Н. Е., Тетельбаум Д. И., Крузе Т. А. // Тез. докл. Всес. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черногловка, 1987. С. 206.
- [6] Павлов П. В., Лобанова Н. Е., Тетельбаум Д. И., Крузе Т. А., Справцева И. С. // Всес. конф. «Ионно-лучевая модификация материалов». Черногловка, 1987. С. 207.
- [7] Komarov F. F., Solovijov V. S., Tushkov V. S., Shirayev S. Yu. // Rad. Eff. 1983. V. 69. N 3-4. P. 179—189.
- [8] Веденеев В. И. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации средства к электрону. М., 1962. 216 с.
- [9] Васин А. С., Окулич В. И., Пантелеев В. А., Тетельбаум Д. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 1. С. 274—277.
- [10] Александров Л. Н. // Письма ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 5. С. 286—290.
- [11] Lion L., Spitzer W. G., Prussin S. // J. Elektrochem. Soc. 1984. V. 131. N 3. P. 672—674.

Горьковский  
исследовательский физико-технический институт  
ГГУ им. Н. И. Лобачевского

Получена 29.03.1989  
Принята к печати 13.07.1989