

01;11;12

©1994 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ И СКРЫТЫХ ИЗОЛИРУЮЩИХ СЛОЕВ Si_3N_4 В РЕЖИМЕ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

А.Ф.Комаров, Ф.Ф.Комаров, С.А.Федотов

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко, 220064, Минск
(Поступило в Редакцию 30 ноября 1993 г.)

Предложена теоретическая модель расчета роста твердофазных силицидов, а также глубинного перераспределения азота, имплантированного в кремний с целью создания скрытых изолирующих слоев нитрида кремния. Получено аналитическое выражение, позволяющее определить положение границы синтезируемого слоя силицида как функции температуры и времени. Определено, что перемешивание атомов металла пленки и кремния вблизи границы раздела существенного влияния на изменение положения границы синтезируемого силицидного слоя не оказывает. Для объяснения явления локализации примеси при высокотемпературном самоотжиге слоев кремния, облученных большими дозами ионов азота, привлечена фрактальная модель кластер-кластерной агрегации.

Введение

Большой постоянный научный и практический интерес как к тонкопленочным силицидам, так и к скрытым диэлектрическим слоям в полупроводниковом кристалле проявляется в связи с широким использованием их в твердотельных микросхемах сверхбольшой степени интеграции. Такие свойства силицидов, как высокая проводимость, возможность формирования барьеров Шоттки и омических контактов к кремнию, а также высокотемпературная стабильность, представляют широкую область их применения в современных интегральных микросхемах.

Из всего многообразия методов формирования тонкопленочных силицидов, а также скрытых изолирующих слоев нитрида кремния наибольший практический интерес представляет твердофазный синтез этих соединений в процессе высокоинтенсивной ионной имплантации в структуру металл-кремний.

При традиционной длительной термообработке пленок металлов на кремниевой подложке вначале растут силициды, обогащенные металлом. После этого формируется более богатая кремнием фаза, а при дальнейшем повышении температуры процесс синтеза развивается до образования предельной по содержанию кремния фазы, которой обычно является дисилицид, реже моносилицид [1]. При этом обычно температуры силицидообразования составляют 300–700° С. Приведенные температурные границы подвижны и зависят от толщины исходной пленки металла и продолжительности теплового воздействия [2–4].

Вместе с тем экспериментально в работах [5,6] установлено, что при определенных условиях имплантации азота в кремний (при температуре порядка 600° С и максимальной концентрации примеси, близкой к стехиометрической для фазы $\alpha = \text{Si}_3\text{N}_4$) толщина профиля примеси в процессе отжига существенно уменьшается. В результате образуется скрытый слой кристаллической фазы $\alpha = \text{Si}_3\text{N}_4$ с резкими границами. В работе авторов [7] была предложена модель, описывающая перераспределение примеси и синтез новой фазы в процессе отжига и приводящая к сужению профиля.

Как следует из работ [1,8], сформированные силициды, такие как CoSi , TiSi_2 , WSi_2 , TaSi_2 , термостабильны даже при температурах выше 1000°. Данное обстоятельство позволяет соответственно в режиме высокоинтенсивной (высокотемпературной) и высокодозной имплантации совместить одновременно процесс формирования вышеуказанных силицидов и самоотжига скрытого слоя нитрида кремния.

В настоящей работе предложена модель, описывающая одновременный процесс формирования силицида и скрытого слоя нитрида кремния.

Расчет положения границы формируемого силицидного слоя в режиме ионной имплантации

Предельные случаи реакционной диффузии показывают, что кинетика роста синтезируемого слоя описывается параболическим законом, если процесс ограничивается диффузией компонентов, и линейным законом, если ограничивающим фактором является скорость химической реакции образования нового соединения. В большинстве случаев установлена $t^{1/2}$ — зависимость фазового роста, что указывает на его диффузионно-ограниченный характер [1]. Толщина образующегося слоя выражается при этом уравнением

$$(X)^2 = Ut, \quad (1)$$

где U — параболическая скорость, представляемая обычно в аррениусовской аппроксимации с предэкспоненциальным множителем U_0 и энергией активации E_a . Изменение положения границы синтезируемого слоя определяется как

$$(X)^2 = U_0 \int_0^{\infty} \exp[-E_a/(kT(t))] dt, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана, $T(t)$ — реальный закон изменения температуры образца во время термообработки.

Время термической обработки при расчете изменения положения границы силицида нами рассматривалось в виде 3 временных интервалов: Δt_1 — время разогрева мишени до стабильной температуры, Δt_2 — время нахождения мишени при стабильной температуре, Δt_3 — время охлаждения мишени до исходной температуры.

Пусть

$$T_1(t) = (T_0/\Delta t_1)t \quad \text{при } t < \Delta t_1, \quad (3)$$

$$T_2(t) = T_0 \quad \text{при } \Delta t_1 < t < \Delta t_1 + \Delta t_2, \quad (4)$$

$$T_3(t) = T_0(t_3 - t)/\Delta t_3 \quad \text{при } \Delta t_1 + \Delta t_2 < t < \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3, \quad (5)$$

где T_0 — равновесная или стабильная температура, t_3 — конечное время охлаждения.

Тогда выражение (2) можно представить в виде

$$(X)^2 = U_0(I_1 + I_2 + I_3), \quad (6)$$

где

$$I_1 = \int_0^{\Delta t_1} \exp[-E_a \Delta t_1 / (kT_0 t)] dt, \quad (7)$$

$$I_2 = \int_{\Delta t_1}^{\Delta t_1 + \Delta t_2} \exp(-E_a / (kT_0)) dt, \quad (8)$$

$$I_3 = \int_0^{\Delta t_3} \exp[-E_a \Delta t_3 / (kT_0(t_3 - t))] dt. \quad (9)$$

Интегралы I_1 , I_2 , I_3 после несложных преобразований приводятся к табличным и их значение имеет вид

$$I_1 = \Delta t_1 \exp[-E_a / (kT_0)] + [E_a \Delta t_1 / (kT_0)] E_i[-E_a / (kT_0)], \quad (10)$$

$$I_2 = \Delta t_2 \exp[-E_a / (kT_0)], \quad (11)$$

$$I_3 = \Delta t_3 [-E_a / (kT_0)] + [E_a \Delta t_3 / (kT_0)] E_i[-E_a / (kT_0)]. \quad (12)$$

Подставив значения интегралов I_1 , I_2 , I_3 из выражений (10)–(12) в (6), получим окончательно аналитическое выражение для определения толщины синтезируемого слоя

$$(X)^2 = U_0 \left[(\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3) \exp(-E_a / (kT_0)) + \right. \\ \left. + (E_a (\Delta t_1 + \Delta t_3)) / (kT_0) E_i(-E_a / (kT_0)) \right], \quad (13)$$

где E_i — интегральная показательная функция.

| Фаза | Подложка | U_0 , см ² /с | E_a , эВ | T , °С | Δt , с | x , нм |
|-------------------|--------------------|----------------------------|------------|----------|----------------|----------|
| NiSi ₂ | Si _{ам} | 0.16 | 1.65 | 396 | 3600 | 146 |
| CoSi | Si _{ам} | 0.12 | 1.90 | 475 | 3600 | 82 |
| CoSi | Si(100) | 0.58 | 1.90 | 435 | 3600 | 79 |
| TiSi | Si(111) | $2.8 \cdot 10^{-7}$ | 1.00 | 450 | 3600 | 103 |
| WSi ₂ | Si _{поли} | 0.60 | 2.20 | 850 | 2 | 120 |

При расчете толщины силицидного слоя нужно учитывать граничное условие [8]

$$\int_0^{\Delta x} N_{Me} dx \leq \rho_{Me} n_a h / A_{Me}, \quad (14)$$

где $N_{Me} = f(x)$ — концентрационный профиль распределения атомов металла в силицидном слое, n_a — число Авагадро, ρ_{Me} — объемная плотность, A_{Me} — атомная масса. h — толщина исходной пленки металла.

Параметры роста силицидов ряда металлов, полученные на основании приведенной модели, представлены в таблице.

В данной таблице значение U_0 , E_a и тип подложки взяты из работы [8]. Толщина пленки металлов 40 нм. Время термической обработки $\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3$, где $\Delta t_1 = \Delta t_3 = 3$ с для примерных температур силицидообразования, 300–600°С.

Влияние перемешивания в системе металл-кремний на скорость формирования силицида в режиме ионной имплантации

Толщина синтезируемого силицидного слоя при ионной имплантации, так же как и при длительном отжиге, имеет параболическую зависимость от длительности обработки, что свидетельствует о тепловой природе и диффузионно-ограниченном характере силицидообразования в этих условиях. Из выражения (1) следует, что скорость силицидообразования определяется следующим выражением:

$$V^2 = \frac{d(x)^2}{dt} = U_0 \exp[-E_a/(kT)]. \quad (15)$$

Для малых концентраций металла за счет перемешивания мы можем написать

$$V^2 = V_0^2 \frac{N_{st}}{N_{st} - N_{Me}(x)}, \quad (16)$$

где V — диффузионная скорость атомов металла в обогащенном слое, V_0 — диффузионная скорость атомов металла в чистом кремнии, N_{st} — стехиометрическая атомная концентрация металла, $N_{Me}(x)$ — концентрационный профиль распределения атомов металла в силицидном слое.

Так как процесс диффузионно-ограниченный, то можно сказать, что диффузионная скорость в обогащенном слое намного больше, чем в чистом кремнии, т.е. $V^2 \gg V_0^2$. Это можно объяснить тем, что температурный градиент в обогащенном слое ускоряет диффузию атомов, а также вкладом фактора радиационно-стимулированной диффузии и баллистического перемешивания.

На основании выражения (15) имеем 2 предельных случая

$$N_{Me} \ll N_{st} \rightarrow V^2 = V_0^2,$$

$$N_{Me} \rightarrow N_{st} \rightarrow V^2 \gg V_0^2. \quad (17)$$

Для второго предельного случая характерно формирование фазы при $N_{Me} \rightarrow N_{st}$.

В соответствии с выражением (16) определим толщину формируемого силицидного слоя

$$\begin{aligned} (X)^2 &= U_0 \int_0^t \exp(-E_a/(kT(t))/(1 - (N_{Me}(x)/N_{st}))) dt \cong \\ &\cong U_0 \int_0^t \exp(-E_a/(kT(t))(1 + N_{Me}(x)/N_{st})) dt. \end{aligned} \quad (18)$$

Концентрационный профиль распределения атомов металла в силицидном слое при ионной имплантации определялся на основании решения транспортного уравнения Больцмана [9], а затем аппроксимировался следующим выражением:

$$N_{Me}(x) = N_0 \exp(-bx). \quad (19)$$

Таким образом, выражение (18) после несложных преобразований приводится к интегралу табличного вида. Окончательное выражение, определяющее толщину синтезируемого силицидного слоя, имеет вид

$$\begin{aligned} (X)^2 &= U_0 \exp(-E_a/(kT)) t + 2N_0/(b^2 N_{st}) \cdot \\ &\cdot \gamma \left(2, U_0^{1/2} b \exp(-E_a/2kT) \right) t^{1/2}, \end{aligned} \quad (20)$$

где γ — неполная гамма-функция.

Описание процесса формирования скрытых нитридных слоев в кремнии в режиме высокоинтенсивной ионной имплантации

Для описания процесса формирования скрытых нитридных слоев в кремнии привлечена фрактальная модель кластер-кластерной агрегации. Данная модель использовалась авторами в работе [7] для описания процесса термического отжига скрытых нитридных слоев в кремнии после ионной имплантации. В настоящей работе моделируется процесс самоотжига скрытого нитридного слоя в режиме высокоинтенсивной имплантации азота в кремний.

Вследствие высоких температур самоотжига, которых можно достичь в экспериментах ($T > 1000^\circ$), определяющим, по-видимому, является диффузионный перенос примеси, поэтому основой модели является диффузионное уравнение химической кинетики

$$\frac{\partial N(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial N(z, t)}{\partial z} \right] + f_i(z, t) - F_p(z, t), \quad (21)$$

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = F_p(z, t), \quad (22)$$

где $N(z, t)$ — концентрация несвязанной примеси; $n(z, t)$ — концентрация примеси в составе фазы; z — глубина от поверхности кристалла; t — время имплантации (самоотжига); $F_p(z, t)$ — функция, описывающая реакцию синтеза нитридной фазы; принято, что примесь в составе фазы не диффундирует; $f_i(z, t)$ — функция распределения остановившихся ионов в составе металл-кремний.

Ее расчет нами осуществлялся с помощью решения транспортного уравнения Больцмана [9]. Очевидно, что для моделирования процесса необходимо учитывать структуру новой фазы. Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, она существует в виде кластеров, имеющих дендритную структуру [10], для описания которых использована фрактальная модель. В данном случае при распределении роста кластеров принята химическая модель кластер-кластерной агрегации (ККА). Введен параметр $C(z, g, t)$ — распределение кластеров по числу принадлежащих им молекул в единице объема на глубине z [11]. Эволюцию $C(z, g, t)$ в процессе самоотжига, согласно теории ККА, описывает уравнение Смолуховского [11,7].

Для моделирования процесса самоотжига нитрида кремния в режиме высокосоинтенсивной ионной имплантации методом прогонки решали систему уравнений (21), (22) и уравнение (3) из работы [7]. При этом в качестве начального распределения $N(z, 0)$ использовалась функция Пирсона IV типа при какой-то стартовой дозе имплантации, а дальнейшая эволюция профиля распределения атомов азота в кремнии до набора конечной дозы имплантации описывается решением вышеуказанных уравнений.

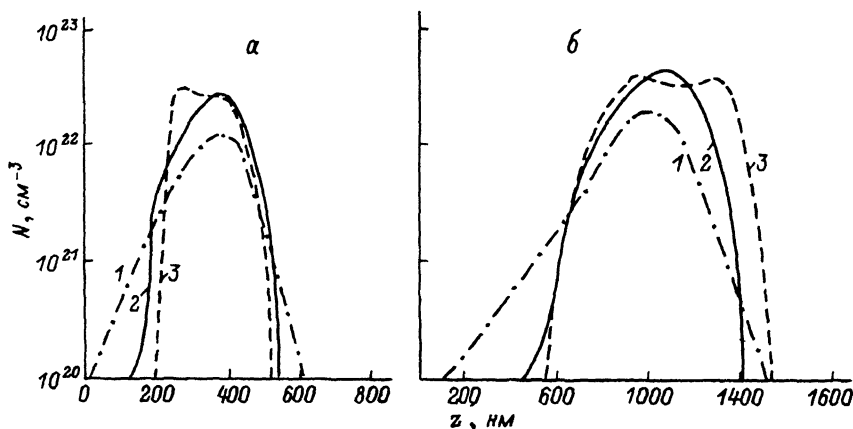
На рисунке представлены профили, полученные в результате моделирования, и проведено сравнение с экспериментальными данными работ [10,12].

Полученное аналитическое выражение (13) позволяет определить положение границы синтезируемого слоя силицида как функции температуры и времени. Предложенный подход позволяет учитывать влияние фактора перемешивания атомов металла и кремния в системе металл-кремний при ионной имплантации.

Как показывают результаты расчетов, толщины формируемых силицидов по выражениям (13) и (20) различаются не более чем на 1%. Таким образом, определено, что перемешивание атомов металлической пленки и кремния вблизи границы раздела существенного влияния на изменение положения границы синтезируемого слоя не оказывает.

Для описания процесса формирования и самоотжига изолирующего слоя Si_3N_4 целесообразно использовать фрактальную модель. Проведенные расчеты по некоторым экспериментам из работ [10,12] иллюстрируют качественное согласие с экспериментом при выборе значений параметров модели, приведенных в работе [7]. Однако время самоотжига должно значительно превышать время постимплантационного термического отжига.

На рисунке представлены профили распределения азота в кремнии, полученные в результате моделирования самоотжига в сравнении с экспериментальными профилями. Предлагаемая модель в соответствии с тенденциями, наблюдаемыми в экспериментах, предсказывает локализацию профилей примеси, в которой наблюдается увеличение крутизны спада концентрации на периферии профилей. Характерно то, что при относительно высокой дозе имплантации (в нашем случае при $D = 1.8 \cdot 10^{18}$ ион/см²) расчетный профиль в области больших кон-



Профили распределения атомов азота в кремнии при различных энергиях E и дозах D имплантации.

a — $E = 160$ кэВ, $D = 7.5 \cdot 10^{17}$ см⁻²; b — $E = 500$ кэВ, $D = 1.8 \cdot 10^{18}$ см⁻²; 1 — стартовый теоретический профиль; 2 — теоретический профиль распределения азота после 2 ч самоотжиговой обработки при температуре 1200°; 3 — экспериментальный профиль распределения нитрида азота после отжига для a из работы [10] и для b из работы [12]; но в режиме самоотжиговой обработки. В качестве стартовых доз имплантации при моделировании самоотжига нитрида кремния для случая a выбиралась $D = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻², а для b — $D = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻².

центраций примеси близок по величине к экспериментальному, однако различается по форме.

Расхождение расчетных и экспериментальных данных может быть объяснено влиянием следующих дополнительных факторов. Существенное влияние на скорость образования нитрида могут оказывать дислокации в области вблизи глубины проектного пробега ионов. Кроме того, на процесс переноса примеси могут влиять внутрикристаллические поля и механические напряжения, а также генерация большого числа дефектов вблизи границ раздела фаз [10]. Возможен частичный распад нитридной фазы на составляющие и дополнительное перераспределение азота в процессе отжига.

Как видим на рисунке, глубины залегания нитрида кремния как в расчетных, так и в экспериментальных случаях близки между собой. Однако наблюдаются некоторое смещение максимума распределения примесных атомов к поверхности кристалла и трансформация формы профиля. Это различие мы объясняем тем, что для модельного случая необходимо учитывать также фактор набухания матрицы. Процесс радиационного набухания как следствие образования новой фазы при имплантации сопровождается перемещением поверхности кремния навстречу ионному пучку [13]. Поскольку только этот эффект смещает максимум распределения примесных атомов в глубь кристалла, то можно сделать вывод о доминирующей роли радиационного набухания в сравнении с распылением мишени. Последний, как известно, приводит к обратному эффекту.

Таким образом, рассмотренная модель позволяет описать процесс формирования структур кремний-на-изоляторе путем создания скрытого однородного по составу слоя нитрида кремния, а также и одновременного формирования силицида в режиме высокоинтенсивной ионной имплантации.

Список литературы

- [1] Мьюрарка Ш. Силициды для СВИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [2] Борзаковский А.К., Вербицкий В.Г., Высоцкий О.Н. и др. // Поверхность. 1988. № 7. С. 95-100.
- [3] Scowengerdt F.D., Lin T. L., Fathauer R.W., Grunthauer P.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. N 14. P. 1314-1316.
- [4] Борисенко В.Е., Заровский Д.И., Лабунев В.А., Ларсен А.Н. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 5. С. 981-983.
- [5] Reeson K.J. et al. // Rad. Eff. 1985. Vol. 99. P. 71.
- [6] Reeson K.J. // Nucl. Instr. and Meth. 1987. Vol. B19/20. P. 269.
- [7] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Федоров С.А. // Поверхность. 1990. № 8. С. 5-9.
- [8] Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Минск: Наука и техника. 1992. 248 с.
- [9] Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Темкин М.М. // Поверхность. 1989. № 4. С. 15-21.
- [10] Nesbit L., Stiffler S., Slusser G., Vinton H. // J. Electrochem. Soc. 1985. Vol. 132. N 11. P. 2713.
- [11] Лужников А.А., Токарь Я.Н., Цицкишвили М.Ц. // ДАН СССР. 1981. Т. 256. С. 1155.
- [12] Бабех Л.Г., Грибковский Р.В., Комаров Ф.Ф. // Поверхность. 1993. В печати.
- [13] Грибковский Р.В., Комаров Ф.Ф., Новиков А.П. // Зарубежная электронная техника. 1990. № 6. С. 28-54.