

## ИМПЛАНТАЦИЯ АЗОТА В КРЕМНИЙ ПРИ 700—1100 °С

Качурин Г. А., Тыщенко И. Е., Попов В. П., Тийс С. А.,  
Плотников А. Е.

Ионы азота, ускоренные потенциалом 130—140 кВ, внедряли в кремний, нагретый до  $T_i = 700\text{—}1100$  °С. Плотности ионного тока были 1—5 мкА/см<sup>2</sup>, дозы не превышали  $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Методами резерфордовского обратного рассеяния, послойной оже-спектроскопии и электронной микроскопии исследованы начальные стадии формирования нитрида в захороненных слоях. Обнаружено, что рост  $T_i$  от 700 до 900 °С сопровождается существенным снижением дефектности приповерхностного слоя кремния при сохранении азота в пределах расчетного профиля пробега ионов. При  $T_i = 900$  °С азот достаточно подвижен и уже при дозе  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> стягивается в кристаллические выделения  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в области  $R_p$ . Начиная с  $T_i \approx 1000$  °С азот не удерживается в захороненном слое и в процессе облучения стекает к поверхности. Заметных потерь его из-за испарения или диффузии вглубь не наблюдается. Отмечено, что предельные  $T_i$ , при которых азот накапливается в захороненном слое, соответствуют предельным температурам, при которых легкие ионы еще вводят крупные структурные нарушения. Сделан вывод, что вводимые облучением нарушения структуры являются центрами зарождения и роста фазы нитрида. При дополнительном отжиге 1150 °С в течение 3 ч азот, оказавшийся вне стабильных выделений, перераспределяется между поверхностным и захороненным слоями, стягиваясь в узкие концентрационные пики.

*Введение.* Одним из наиболее перспективных методов получения структур «кремний на изоляторе» (КНИ) является ионный синтез захороненных слоев оксидов и нитридов [1]. В настоящее время, как правило, используется интенсивная ионная имплантация в изначально холодную подложку, разогревающая со временем мишень до 400—600 °С [2—5]. Очевидно, что верхний слой кремния при этом сильно повреждается. Для отжига нарушений и окончательного формирования структур КНИ применяют длительные термообработки при  $T \geq 1200$  °С.

Интересно исследовать имплантацию азота в кремний при температурах мишени  $T_i = 700\text{—}1100$  °С, когда резко усиливается отжиг дефектов во время облучения и возможны радиационно-стимулированные процессы [6—8]. Целью данной работы было изучение миграции азота и условий зарождения фазы нитрида в указанном интервале  $T_i$ , поэтому использовались дозы ниже необходимых для формирования сплошного стехиометрического слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

*Методика эксперимента.* Ионы азота внедрялись в образцы кремния КЭФ-4.5 в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Потенциал ускорения составлял 130—140 кВ, интервал доз  $5 \cdot 10^{16}$ — $5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Перед имплантацией образцы разогревались до  $T_i = 700\text{—}1100$  °С пропусканием по ним тока. Вклад от разогрева ионным пучком был незначительным, так как использовались плотности ионных токов 1—5 мкА/см<sup>2</sup>. Образцы исследовались методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He<sup>+</sup> с энергией 1.5 МэВ и послойной оже-спектроскопией. Послойное травление осуществлялось ионами Ar<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ. Для контроля структуры слоев применена просвечивающая электронная микроскопия.

*Результаты.* На рис. 1 и 2 представлены спектры обратного рассеяния и распределения азота по глубине после внедрения его при разных  $T_i$ . Из ориентированных спектров видно, что при  $T_i = 700\text{—}900$  °С верхний слой кремния сохраняет кристаллическость, причем в указанном интервале с ростом  $T_i$  уровень деканализирования резко уменьшается, свидетельствуя о существенном улучше-

нии структуры. Азот в основном сосредоточен в захороненном слое, глубина залегания которого близка к расчетному распределению ионов по пробегам.

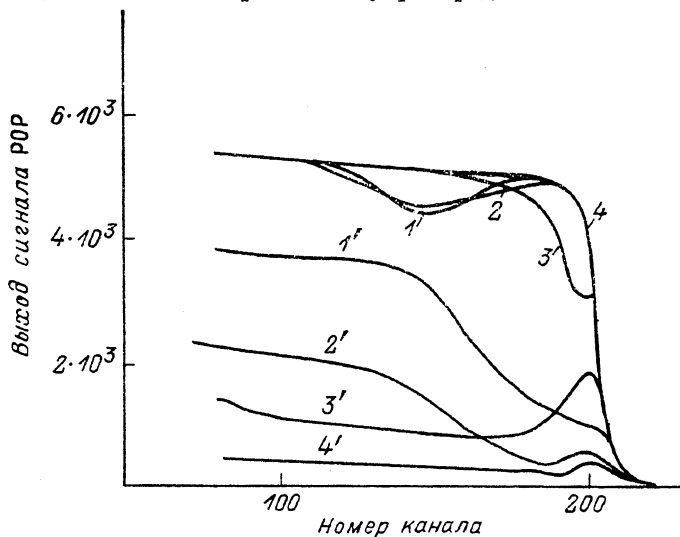


Рис. 1. Спектры ROP после внедрения  $\sim(1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  ионов азота при разных температурах  $T_i$ .

$T_i$ , °C: 1, 1' — 700; 2, 2' — 900; 3, 3' — 1000. 4, 4' — необлученный образец. 1 — 4 — неориентированные, 1'—4' — ориентированные спектры.

Однако при увеличении  $T_i$  до 1000 °C ситуация кардинальным образом меняется. В процессе облучения внедряемый азот стекает к поверхности и скапливается

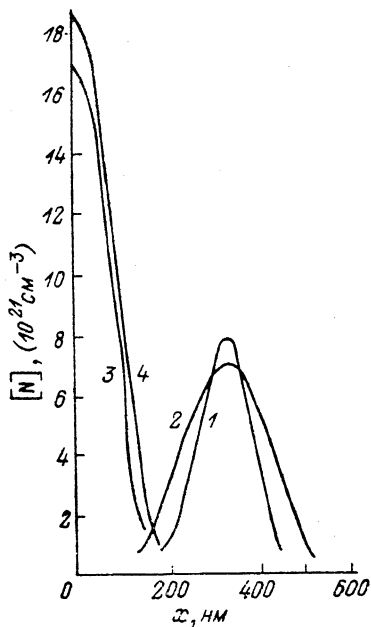


Рис. 2. Распределения азота, имплантированного при разных  $T_i$ , по данным ROP.  $T_i$ , °C: 1 — 700, 2 — 900, 3 — 1000, 4 — 1100.

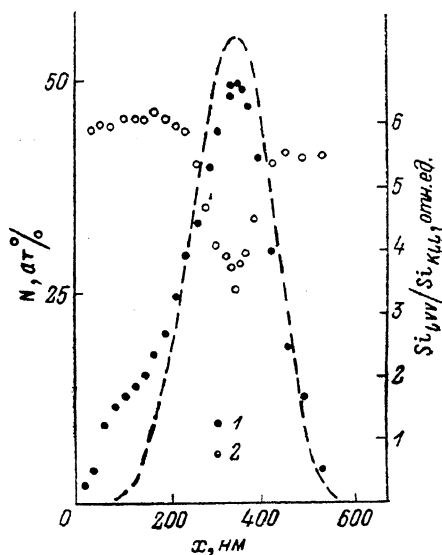


Рис. 3. Распределения по глубине азота (в ат%) N (1) и отношения пиков  $\text{Si}_{LVV}/\text{Si}_{KLL}$  (2), по данным оже-спектроскопии.

$T_i=900$  °C, доза  $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Штриховая кривая — расчетное распределение ионов азота по пробегам.

здесь в слой толщиной около 200 нм. Количество собравшегося у поверхности азота приблизительно соответствует дозе, т. е. он практически не уходит в объем и не испаряется в вакуум.

После  $T_i \geq 1000^\circ\text{C}$ , когда азот стекает к поверхности, в области средних пробегах ионов ( $R_p \approx 0.34$  мкм) и максимума упругих потерь ( $R_d \approx 0.24$  мкм) усиления деканализирования не наблюдается.

На рис. 3 дано распределение азота для  $T_i = 900^\circ\text{C}$ , полученное методом оже-спектроскопии после максимальной из использованных доз. Оно близко к расчетному распределению ионов по пробегаем, но становится заметным продвижение некоторой части азота по направлению к поверхности. Признаки диффузии азота в объем отсутствовали. На рис. 3 показано также изменение по глубине отношения амплитуды пиков оже-спектра кремния  $\text{Si}_{LVV}$  (92 эВ)/ $\text{Si}_{KLL}$  (1620 эВ). Для чистого кремния оно равно 5.57, а для кремния в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  — 1.85 (проверялось по эталону). В нашем случае уменьшение этого соотношения наблюдалось на глубинах от  $\sim 0.25$  до  $\sim 0.45$  мкм. Глубже 0.45 мкм отношение сигналов соответствовало чистому кремнию. От поверхности до  $\sim 0.25$  мкм оно было выше нормальной для кремния величины, хотя в этой области выявляются довольно большие концентрации азота.

Электронная микроскопия показала, что при  $T_i = 900^\circ\text{C}$  и дозах азота  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  имплантированный слой представляет собой монокристаллический кремний, содержащий в области  $R_p$  (не глубже 0.45 мкм) включения кри-

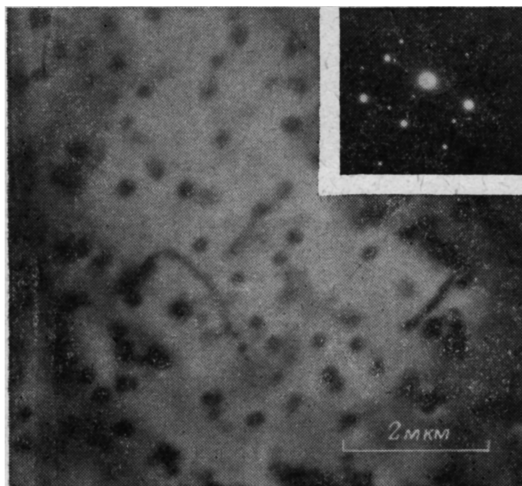


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение кремния после внедрения  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$  ионов азота при  $T_i = 900^\circ\text{C}$  и микродифракция от одного из темных включений.

сталлического  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 4). Размеры выделений  $(1 \div 3) \cdot 10^{-5}$  см, слоевая концентрация  $10^8 \div 10^9$  см $^{-2}$ . Количество содержащегося в них азота по порядку величины близко к внедренной дозе. Выделения  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  были основным типом нарушений в решетке кремния. Дислокационные петли радиационного происхождения появляются в большом количестве в случае снижения  $T_i$  до  $800^\circ\text{C}$ , причем даже после доз  $< 10^{16}$  см $^{-2}$ .

В дополнительных экспериментах образцы, имплантированные азотом при разных  $T_i$ , отжигались затем в вакууме 3 ч при  $1150^\circ\text{C}$ . Здесь также обнаружено, что с повышением  $T_i$  от  $700$  до  $900^\circ\text{C}$  эффективность удержания азота в захороненном слое при последующем отжиге снижается (рис. 5). Для  $T_i < 900^\circ\text{C}$  азот в результате отжига частично стягивается в более узкий пик (ср. кривые 4 и 1 на рис. 5), а частично стекает к поверхности. Если же  $T_i$  была  $900^\circ\text{C}$ , то сток к поверхности возрастает настолько, что пик вблизи  $R_p$  не сохраняется. Так же как и при «горячем» облучении, высокотемпературный отжиг в вакууме не приводил к диффузии азота в объем или к испарению его из образца.

*Обсуждение результатов.* Растворимость азота в кремнии составляет  $10^{15} \div 10^{16}$  см $^{-3}$  [9], и с первых же секунд облучения он оказывается в захороненном слое в пересыщенном состоянии. Если температура образца обеспечивает достаточную подвижность атомов, последние должны либо выпасть в осадок, либо покинуть пересыщенный слой. Согласно [9], коэффициент диффузии азота в кремнии  $D = 0.87 \exp(-3.29 \text{ eV}/kT)$ , и за времена набора дозы при  $T_i = 900^\circ\text{C}$  длина диффузии составит более 50 нм. Как видно из полученных данных, этого достаточно для осаждения значительной части внедренного азота в фазу  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в захороненном слое. Для формирования зародышей фазы нитрида помимо определенной концентрации азота нужны, очевидно, и центры зарождения. Азот

в кремнии преимущественно существует в виде пар N—N, слабо взаимодействующих с ненарушенной решеткой [9]. Наличие несовершенств способствует образованию связей Si—N. Так, если имплантация  $10^{15}$ – $10^{16}$  см<sup>-2</sup> ионов азота проводилась при низкой температуре, то после отжига азот либо собирался у бывшей границы аморфной и кристаллической областей, либо стекал к поверхности [10]. Это позволяет, в принципе, получать тонкие слои нитрида после доз ниже  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> [11, 12]. При высокотемпературной имплантации ионы с массой < 20–30 а. е. м. вводят видимые в электронный микроскоп дефекты до  $T_i \approx 900$  °C [13]. Эта предельная температура согласуется с обнаруженной в данной работе величиной  $T_i$ , при которой азот еще не покидает область  $R_p$ . Мы полагаем, что структурные нарушения, вводимые ионным облучением, служат центрами зарождения фазы кристаллического нитрида и дальнейшего роста устойчивых выделений. Следует отметить, что в случае низкотемпературной имплантации с последующим отжигом скорость образования зародышей кристаллического нитрида резко падает с дозой и уже при дозах  $(1 \div 2) \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> даже при 1200 °C инкубационное время достигает 1 ч [4]. Сходные результаты

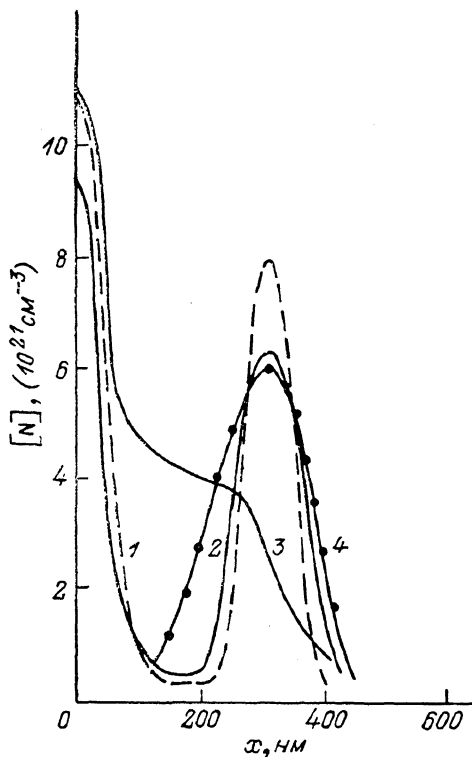


Рис. 5. Распределение азота по глубине после внедрения при разных  $T_i$  и отжига 1150 °C в течение 3 ч, по данным РОР.  $T_i$ , °C: 1 — < 300, 2 — 700, 3 — 900, 4 — < 300 (без отжига). 1, 4 — разогрев только ионным пучком.

получены и в [14]. Таким образом, «горячая» имплантация способствует началу формирования кристаллической фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Причина, по-видимому, заключается в том, что вблизи  $T_i = 900$  °C поддерживаются относительно небольшая концентрация структурных нарушений и достаточная подвижность атомов азота. В результате азот внутри кристаллического кремния конденсируется на ограниченном количестве стоков в крупные упорядоченные образования. Атомы азота, оказавшиеся вне стабильных выделений, при последующем высокотемпературном отжиге осаждаются как на устойчивых выделениях вблизи  $R_p$ , так и у поверхности. В итоге распределение азота в захороненном слое сужается, что согласуется с другими данными по стягиванию концентрационных профилей азота при отжиге [2–5].

Если  $T_i \geq 1000$  °C, то поступающий в область  $R_p$  азот уже не имеет внутренних стоков радиационного происхождения. В то же время при 1100 °C коэффициент его диффузии возрастает до  $7.4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Однако в равновесных условиях свободно диффундировать могут только примесные атомы в концентрациях, ограничиваемых пределом растворимости. Сказанное относится и к установившемуся квазиравновесному режиму ионно-стимулированной диффузии, если таковая имеется [7, 8]. Поэтому подложка оказывает большее сопротивление диффузионному потоку, направленному вглубь. Тонкий же верхний слой кремния при 1000–1100 °C, вероятно, достаточно пластичен, чтобы пропустить сквозь себя атомы азота в концентрациях, существенно превышающих предел растворимости. Близость к  $R_p$  связывающей поверхности обеспечивает высокие градиенты концентрации, необходимые для протекания интен-

сивных диффузионных потоков примеси. Поэтому пересыщенная азотом решетка релаксирует вытеснением его к поверхности, где он накапливается в связанном виде.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Данилин А. Б. // Зарубежн. электр. техн. 1986. № 4. С. 62—81.
- [2] Hemment P. L. F., Peart R. F., Yao M. F., Stephens K. G., Charter R. J., Kilner J. A., Meekison D., Booker G. R., Arrowsmith R. P. // Appl. Phys. Lett., 1985. V. 46. N 10. P. 952—954.
- [3] Skořupa W., Wollschläger K., Kreissig U., Grötzschel R., Bartsch H. // Nucl. Instr. Meth. 1987. V. B19/20. P. 285—289.
- [4] Belz J., Te Kaat E. H., Zimmer G., Vogt H. // Nucl. Instr. Meth. 1987. V. B19/20. P. 279—284.
- [5] Reeson K. J. // Nucl. Instr. Meth. 1987. V. B19/20. P. 269—278.
- [6] Berti M., Drigo A. V., Lulli G., Merli P. G., Antisari M. V. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 97. N 1. P. 77—85.
- [7] Kachurin G. A., Tyschenko I. E., Fedina L. I., Wieser E., Weise Ch. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 102. N 1. P. 265—272.
- [8] Качурин Г. А., Тыщенко И. Е., Фельсков М. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 7. С. 1193—1197.
- [9] Stein H. J. // Mater. Res. Soc. Proc. 1986. V. 59. P. 523—535.
- [10] Josquin W. J. M. J. // Nucl. Instr. Meth. 1983. V. 209/210. P. 581—587.
- [11] Демьянов Э. А., Качурин Г. А., Кузнецов О. Н. // Электрон. техн. Сер. 2. Полупроводн. приборы. 1973. № 9 (81). С. 26—28.
- [12] Schott K., Hofmann K. C., Schulz M. // Appl. Phys. 1988. V. A45. N 1. P. 73—76.
- [13] Kachurin G. A., Tyschenko I. E., Fedina L. I. // Fourteenth Int. Conf. Def. Semicond. Paris, 1986. P. 135.
- [14] Bourguet P., Dupart J. M., Tiran E. Le., Auwray P., Guivarch A., Salvi M., Pelous G., Henoc P. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 12. P. 6169—6175.

Институт физики  
полупроводников  
СО АН СССР  
Новосибирск

Получена 4.07.1988  
Принята к печати 19.09.1988