

Влияние ионного облучения пленок аморфного кремния на их кристаллизацию

© Н.В. Бахтина, А.И. Машин, А.П. Павлов, Е.А. Пителимова

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

(Получена 3 апреля 1996 г. Принята к печати 2 октября 1997 г.)

Методами трансмиссионной электронной микроскопии и электронографии исследовано изменение структуры имплантированных ионами инертных газов и химически активной примеси аморфных пленок Si. Показано, что пленки Si, облученные ионами Ar^+ и P^+ с дозами выше $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ не кристаллизуются вплоть до температуры 680°C , что связано с радиационным образованием термостабильных вакансионных комплексов. Установлено, что кристаллизация пленок Si после внедрения меньших доз ионов P^+ приводит к ускорению роста зерен в них по сравнению с необлученными пленками. Обсуждается модель механизма влияния ионного облучения на кристаллизацию пленок Si.

Введение

Поликристаллический Si — перспективный материал современной микроэлектроники. Он используется для формирования затворов МОП транзисторов, разводок межсоединений, резисторов и т.д. Одним из важнейших параметров поликристаллического Si является его тонкая структура. Для получения удовлетворительных эксплуатационных свойств пленок поликристаллического Si размер зерен должен быть не менее $20 \div 30 \text{ нм}$. Для достижения подобных характеристик в современной технологии приходится использовать температуры, превышающие 800°C , что неблагоприятно влияет на другие структуры изготавливаемых электронных устройств.

Цель данной работы — исследование влияния ионного облучения аморфных пленок Si на их кристаллизацию, установление физических процессов и закономерностей воздействия ионной имплантации на термообработку.

Методика эксперимента

Исходные пленки были получены методом молекулярно-лучевого осаждения Si из сублимирующего источника на кремниевую подложку, покрытую тонким ($\sim 0.1 \text{ мкм}$) слоем окисла SiO_2 . В работе использовались пленки толщиной порядка 100 нм . Температура подложки в процессе формирования слоев не превышала 200°C . Давление остаточных газов в ростовой камере составляло $(1.6-2.5) \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. Полученные пленки Si облучались ионами P и Ar с энергией 40 кэВ в диапазоне доз $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Имплантация ионов проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре мишени. Постимплантационный отжиг был проведен в вакууме 10^{-4} Па при температурах 680 и 800°C . Время отжига — 60 мин (при $T = 680^\circ\text{C}$), 30 и 60 мин (при $T = 800^\circ\text{C}$).

Для электронографических и электронно-микроскопических исследований на просвет пленки отделялись от подложек путем удаления промежуточного слоя SiO_2 за счет преимущественного травления. Для построения

функции атомного распределения по данным рассеяния электронов использовался метод Фурье-анализа [1-3]. Следует отметить, что большинство электронографических исследований структуры аморфных веществ выполняется с учетом интенсивности до значений параметра $s = 4\pi(\sin \alpha)/\lambda < 8 \text{ \AA}^{-1}$, где α — угол дифракции, а λ — длина волны электронов. При этом кривая радиального распределения вычисляется интегрированием до самых разных значений верхнего предела и совсем не учитываются поправки на эффект обрыва, а с ним исследователи сталкиваются всегда. Следствием экспериментального обрыва кривой интенсивности, как отмечается в [4], является завышение координационного числа (в некоторых случаях до 18%). В связи с этим в работе [4] выводится поправочный коэффициент, который использовался нами при определении координационного числа.

Для получения информации о величине двухгранного угла θ , характеризующей разворот кремниевых тетраэдров относительно друг друга, и о структуре 3-й координационной сферы нами использовались методы, предложенные в работах [5,6].

Исследования поликристаллического Si проводились на электронном микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 150 кВ . С помощью спектропроектора, дающего 20-кратное увеличение, измерялся размер зерен, и по этим данным были построены гистограммы распределения размеров зерен в поликристаллической пленке Si.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходные пленки аморфного Si облучались ионами Ar и P дозами: $D = 10^{15}, 3 \cdot 10^{15}, 5 \cdot 10^{15}, 7 \cdot 10^{15}, 10^{16} \text{ ион/см}^2$. После облучения пленки сохраняли аморфную структуру. Постимплантационный отжиг при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 60 мин привел к кристаллизации пленок, облученных тремя меньшими дозами из выбранного диапазона

Таблица 1. Параметры ближнего порядка исходных и облученных пленок аморфного Si

Облучение ионами	$D, \text{см}^{-2}$	$\rho_0, \text{Å}^{-3}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_2	$r_2, \text{Å}$	$\varphi_b, ^\circ$	$\Delta\varphi_b, ^\circ$	$\bar{\theta}, ^\circ$
Необлученный Si	0	0.045	3.95	2.35	12.00	4.04	119	36	15
Ar ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	–	–	–	–	–	–	–	–
Ar ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	–	–	–	–	–	–	–	–
Ar ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	0.045	3.94	2.35	12.04	3.89	112	33	14
Ar ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	0.043	3.93	2.35	12.00	4.00	116	34	16
Ar ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	0.043	3.92	2.35	11.85	4.03	117	34	31
P ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	–	–	–	–	–	–	–	–
P ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	0.043	3.93	2.35	12.02	4.06	119	36	33
P ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	0.042	3.63	2.35	12.10	4.00	116	34	37
P ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	0.041	3.92	2.35	12.03	4.16	122	31	36
P ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	0.039	3.76	2.35	11.93	4.15	121	30	36

(независимо от вида ионов). В этом случае на электронограммах наблюдаются четкие кольца, характерные для поликристаллической структуры. В пленках, облученных двумя большими дозами из выбранного диапазона (независимо от вида ионов), полной кристаллизации не произошло. На электронограммах не наблюдалось разделения 2-го и 3-го дифракционных колец, а 1-е кольцо оказалось размытым, поэтому можно предположить, что структура этих пленок осталась аморфной. Для объяснения этого факта, который мы связываем с влиянием не только облучения, но и параметров отжига, были проведены структурные исследования пленок после облучения и после отжига.

Из кривых радиального распределения были определены радиусы 1-й и 2-й координационных сфер (r_1 и r_2), 1-е и 2-е координационные числа (n_1 и n_2), угол между связями φ_b , двугранный угол θ (результаты приведены в табл. 1). Полученные данные еще раз подтверждают, что в *a*-Si сохраняется ближний порядок, характерный для кристаллического Si. Разупорядочение структуры проявляется в небольшом отклонении n_1 от значения 4, характерного для кристаллического Si, в отклонении среднего угла между связями $\bar{\theta}$ от идеального тетраэдрического угла $109^\circ 28'$. Снижение координационного числа можно объяснить наличием в *a*-Si дефектов типа оборванной связи (или вакансии). Таким образом, у некоторых атомов будет не 4, а 3 ближайших соседа. Но доля таких атомов очень мала, поэтому результирующее координационное число будет чуть меньше 4. Значение двугранного угла $\theta = 15^\circ$ для исходного *a*-Si говорит о том, что в нем преобладает загоразживающая конфигурация тетраэдров, которая характерна для аморфной структуры, состоящей из пятичленных колец [7,8]. Оценка разброса значений валентных углов дает $\Delta\varphi_b = 36^\circ$. Эта величина больше, чем для *a*-Si, полученного методом высокочастотного ионно-плазменного распыления в работе [6], где $\Delta\varphi_b = 22^\circ$, что указывает на большее структурное разупорядочение в наших исходных пленках.

Выбор примесей Ar⁺ и P⁺ для более глубокого изучения структурных перестроек в аморфном Si при

ионной имплантации сделан не случайно. Фосфор обладает способностью активно встраиваться в решетку Si. При этом, обладая примерно таким же ковалентным радиусом, как у Si, он не приводит к возникновению существенных локальных напряжений. Аргон же, в силу своей инертности, никаких связей с Si не образует и на длину связи Si–Si влияния не оказывает.

При ионной имплантации в пленку вводятся радиационные дефекты (вакансии, их комплексы). Поскольку длина связи в непрерывной сетке практически остается прежней, то появление таких дефектов можно интерпретировать уменьшением средней атомной плотности. Причем, чем больше доза облучения ионами (Ar⁺ или P⁺), тем больше дефектов создается и тем меньшую плотность имеет пленка (что и видно из табл. 1). В связи с этим среднее число ближайших соседей становится еще меньше по сравнению с пленкой исходного *a*-Si; 2-ые координационные числа также уменьшаются с увеличением дозы.

Таблица 2. Структурные параметры пленок Si после облучения и отжига при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 60 мин

Облучение ионами	$D, \text{см}^{-2}$	Структура пленки	Размер зерна $d, \text{Å}$	
			разброс	средний
Необлученный Si	0	Поликристаллическая	240–280	260
Ar ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	”	120–160	140
Ar ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	”	200–240	220
Ar ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	”	200–280	240
Ar ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	Аморфная	–	–
Ar ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	”	–	–
P ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	Поликристаллическая	160–280	220
P ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	”	200–280	260
P ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	”	300–440	360
P ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	Аморфная	–	–
P ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	”	–	–

Таблица 3. Параметры ближнего порядка Si после облучения ионами Ag и P и отжига при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 60 мин

Облучение ионами	$D, \text{см}^{-2}$	$\rho_0, \text{Å}^{-3}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_2	$r_2, \text{Å}$	$\varphi_b, ^\circ$	$\Delta\varphi_b, ^\circ$	$\bar{\theta}, ^\circ$
Ag ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	0.045	3.99	2.35	12.09	3.94	113	33	33
Ag ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	0.046	3.98	2.35	12.08	3.93	114	35	31
P ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	0.043	4.06	2.35	11.98	4.11	113	28	38
P ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	0.044	4.062	2.35	12.08	3.97	116	35	31

Кроме этого, облучение пленок ведет к увеличению двугранного угла с ростом дозы, что свидетельствует об увеличении числа звездообразных конфигураций тетраэдров [6]. При $\theta = 31^\circ$ или $\theta = 36^\circ$ (что характерно для пленок, облученных наибольшей дозой Ag и P соответственно) доли звездообразных и загораживающих конфигураций выравниваются. Однако увеличение θ с ростом дозы происходит по-разному для пленок, облученных разными ионами. Фосфор, благодаря своей химической активности и способности встраиваться в решетку, способствует повороту тетраэдров. И это сказывается уже при малых дозах, когда тетраэдры оказываются повернутыми относительно друг друга на угол порядка 33° , т.е. увеличивается число звездообразных конфигураций, характерных для кристалла, что и проявляется в увеличении размера зерна при последующем отжиге (см. далее). Аргон из-за своей инертности замедляет процесс перестройки структуры, и поворот тетраэдров происходит постепенно с увеличением дозы облучения.

При отжиге аморфных пленок должна происходить кристаллизация их и формирование поликристаллических зерен. Отжиг при $T = 680^\circ\text{C}$ в течение 60 мин оказывается достаточным для формирования кристаллической структуры исходных пленок со средним размером зерен порядка 260 Å. Однако следует отметить, что наблюдается сильная дисперсия в распределении размеров зерен.

С облученным Si ситуация сложнее. При отжиге образцов, облученных тремя меньшими дозами (независимо от вида ионов), формируется кристаллическая структура, параметры которой приведены в табл. 2, причем наблюдается рост среднего размера зерна с увеличением дозы. Влияние P проявляется в том, что средний размер зерна в пленках, облученных ионами P, оказывается больше, чем в исходных пленках. Влияние P начинает проявляться уже на стадии облучения, когда он способствует увеличению числа звездообразных конфигураций тетраэдров, а следовательно, и приближению структуры к кристаллической. По всей видимости, именно этот факт плюс дополнительное термостимулированное образование связей Si–P в процессе кристаллизации приводит к тому, что в облученных пленках средний размер зерна оказывается выше, чем в необлученных. Аргон же, в силу своей инертности, задерживает процесс кристаллизации. Поэтому размер зерна здесь оказывается в среднем меньше, чем в необлученных отожженных образцах (см. табл. 2). Эти данные хорошо коррелируют с изменениями двугранного угла. В работе [9] отмечается, что для

поликристаллических пленок Si с ростом температуры осаждения от 800 до 1100°C повышается совершенство кристаллов и увеличивается размер зерен. В данной работе мы достигаем такого же эффекта, используя только низкотемпературные процессы, что очень существенно для технологии изготовления интегральных схем.

Рост дозы облучения ведет к увеличению концентрации дефектов [10]. При термообработке часть дефектов отжигается, а часть из них участвует в формировании более сложных комплексов [11], которые замедляют процесс восстановления кристаллической структуры. Поскольку дефектообразующие способности Ag и P примерно одинаковы [12,13], ситуации в пленках, облученных и Ag, и P, аналогичны. Мы предполагаем, что сложным дефектом в нашем случае является пентовакансия, температура отжига которой $\geq 750^\circ\text{C}$ [14]. Результаты структурных исследований этих пленок приведены в табл. 3. Поскольку при отжиге концентрация дефектов снижается, плотность этих пленок увеличивается по сравнению с плотностью, которую они имели сразу после облучения (см. табл. 1). Это сказывается на величине координационного числа — его значение тоже увеличивается. Валентный угол уменьшается и становится ближе к идеальному тетраэдрическому. Все это свидетельствует о начале перестройки структуры от аморфной к кристаллической.

Таблица 4. Структурные параметры пленок Si после облучения и отжига при $T = 800^\circ\text{C}$

Облучение ионами	$D, \text{см}^{-2}$	Время отжига $t, \text{мин}$	Размер зерна $d, \text{Å}$	
			разброс	средний
Необлученный Si	0	30	180–240	210
P ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	30	180–240	220
P ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	30	200–240	229
P ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	30	200–260	240
P ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	30	200–280	240
P ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	30	200–320	256
Необлученный Si	0	60	380–460	420
P ⁺	$1 \cdot 10^{15}$	60	360–480	420
P ⁺	$3 \cdot 10^{15}$	60	300–480	437
P ⁺	$5 \cdot 10^{15}$	60	360–560	466
P ⁺	$7 \cdot 10^{15}$	60	360–600	500
P ⁺	$1 \cdot 10^{16}$	60	360–720	569

Для проверки нашего предположения о том, что отжигу образцов, облученных большими дозами, мешает такой дефект как пентавакансия, был произведен отжиг при температуре, большей температуры отжига пентовакансии, т.е. при $T > 750^\circ\text{C}$. Обработка образцов при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 30 и 60 мин приводит к полной кристаллизации пленок, облученных всеми дозами из выбранного диапазона. Следует отметить, что увеличение времени отжига в 2 раза при $T = 800^\circ\text{C}$ приводит к росту среднего размера зерна примерно в 2 раза (табл. 4), а средний размер зерна после облучения и отжига выше, чем в необлученных отожженных пленках. Кроме этого, можно заметить, что отжиг при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 30 мин ведет к формированию структуры со средним размером зерна, примерно таким же, какой получался при отжиге в течение 60 мин при $T = 680^\circ\text{C}$. Поэтому для получения структуры поликристаллического Si с заданными параметрами не обязательно повышать температуру, а достаточно увеличить время отжига при более низких значениях температуры.

Заключение

Таким образом:

1. Установлено, что облучение ионами P^+ дозой менее $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и последующий отжиг аморфных пленок Si ведет к увеличению среднего размера зерна по сравнению с отожженными необлученными образцами. Это вызвано химической активностью P, способствующего увеличению значений двугранных углов.

2. Облучение ионами Ar^+ и P^+ дозами $7 \cdot 10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к тому, что пленки Si не кристаллизуются при температуре отжига $T = 680^\circ\text{C}$, что связано с радиационным образованием термостабильных вакансионных комплексов.

Список литературы

- [1] Л.И. Татарина. *Электроннография аморфных веществ* (М., Наука, 1972).
- [2] Б.К. Вайнштейн. *Кристаллография*, 2, 29 (1957).
- [3] А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел*. Учеб. пособие для физ. специальностей (М., Высш. шк., 1980).
- [4] Я.И. Стаив. Автореф. докт. дис. (Львов, 1985).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [6] В.Н. Гордеев, А.И. Попов, В.А. Филиков. *Неорг. матер.*, 16, 1733 (1980).
- [7] R. Grigorovici, R. Manaila. *Thin Sol. Film.*, 1, 343 (1967).
- [8] M.V. Coleman, D.J.D. Thomas. *Phys. St. Sol.*, 25, 241 (1968).
- [9] Е.И. Соколов, Е.П. Приходько, С.П. Павлов, И.В. Коробов. *Электрон. техн. Материалы*, вып. 1, 241 (1977).
- [10] Н.Н. Герасименко, А.В. Двуреченский, Г.П. Лебедев. *ФТП*, 7, 2297 (1973).
- [11] Н.Н. Герасименко, В.Б. Глазман, А.В. Двуреченский. *ФТП*, 9, 1734 (1975).

[12] *Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей* (Минск, Изд-во БГУ, 1980).

[13] Д.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (М., Физматгиз, 1961).

[14] *Точечные дефекты в твердых телах*. Сб. статей (М., Мир, 1979).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of ion bombardment on crystallization of amorphous silicon films

N.V. Bakhtina, A.I. Mashin, A.P. Pavlov, E.A. Pitirimova

Lobachevsky State University,
603600 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract Changes in structure of amorphous silicon films irradiated by the inert gas and chemically active ions have been studied by methods of transmission electron microscopy and electronography. It is shown that Si-films do not crystallize up to temperature 680°C after irradiation by Ar^+ and P^+ ions with doses higher than $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. It is caused by radiation-related formation of thermostable vacancy complexes. We consider that crystallization of Si-films subject to smaller doses of P^+ ions results in acceleration of grain growth in comparison with the unirradiated ones. A model of the mechanism of ion irradiation effect on the crystallization process in silicon films is discussed.