

Дальнодействующее влияние облучения ионами аргона на синтез стехиометрической фазы нитрида кремния в слоях Si_xN_y , сформированных ионной имплантацией

© Е.С. Демидов[†], В.В. Карзанов, Д.А. Лобанов, К.А. Марков, В.В. Сдобняков

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

(Получена 25 мая 2000 г. Принята к печати 31 мая 2000 г.)

Исследован эффект стимулирования реакции синтеза фазы Si_3N_4 в слоях кремния, обогащенных азотом, под влиянием ионной имплантации аргона в обратную сторону кремниевых пластин. Получены зависимости изменения инфракрасного поглощения и удельного сопротивления синтезированных слоев от дозы внедрения аргона. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности пластин после имплантации аргона с различными дозами. Предложено объяснение эффекта как следствие действия ударных волн, возникающих при микровзрывах пузырьков аргона.

1. Введение

В работе [1] было обнаружено, что при облучении образцов кремния, выращенных методом Чохральского (т.е. с концентрацией растворенного кислорода, близкой к предельной), ионами аргона с дозами, превышающими 10^{16} см^{-2} , усиливается поглощение инфракрасного (ИК) излучения в области около 1150 см^{-1} . Это означало, что под действием облучения увеличилось количество оптически активного кислорода, т.е. возросло количество связей Si–O. Таким образом было показано, что ионная бомбардировка может стимулировать процессы образования химических связей за пределами зоны торможения внедряемых ионов.

Отсюда возникла идея исследовать возможность стимулирования с помощью ионной имплантации реакции синтеза гетерогенной фазы в кремнии, обогащенном химически активной примесью. В качестве исследуемой системы были избраны слои кремния, обогащенные азотом путем ионного внедрения. Исследования [2,3] показали, что в результате ионной обработки аргоном обратной стороны кремниевой пластины заметно улучшаются изолирующие характеристики ионно-синтезированного слоя Si_xN_y , предварительно созданного на рабочей стороне пластин. В настоящей работе приводятся результаты комплексного исследования оптических и электрических характеристик синтезируемых слоев Si_xN_y от дозы внедренного аргона. Состояние поверхности пластин кремния, подвергнутых бомбардировке аргоном, контролировалось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. Методика эксперимента

В работе исследовались пластины кремния марок БКЭ-1006 БКД-2000 и КЭМ-0.005. Все образцы были подвергнуты стандартной химико-механической обработ-

ке, толщина пластин составляла 0.6 мм. В процессе экспериментов в пластине, предварительно разогретые до температуры 400°C , имплантировались ионы азота с энергиями пучка $E_N = 150 \text{ кэВ}$ для создания скрытых слоев Si_xN_y и с $E_N = 40 \text{ кэВ}$ — при формировании поверхностных слоев. Доза имплантации составляла $\Phi_N = (1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, плотность ионного потока $j_N \leq 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Затем с обратной стороны производилось облучение аргоном со следующими параметрами: $E_{\text{Ar}} = 40 \text{ кэВ}$, $j_{\text{Ar}} \leq 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, доза внедрения аргона Φ_{Ar} варьировалась от 10^{15} см^{-2} до $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, применялся подогрев мишени до $T = 500^\circ\text{C}$. Подобный выбор температурного режима вызван тем, что в [2,3] было замечено, что именно при $T \geq 500^\circ\text{C}$ наблюдается эффект увеличения доли фазы Si_3N_4 в слоях Si_xN_y .

Изменения в слоях Si_xN_y регистрировались двумя методами: сравнивались спектры пропускания ИК излучения в диапазоне $700-1000 \text{ см}^{-1}$ и вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Si_xN_y -Si до и после облучения аргоном. ИК спектры записывались на спектрометре Bruker-113IFS. Выбор высокоомных образцов БКЭ-100 и БКД-2000 для измерения ИК спектров обусловлен стремлением уменьшить эффект поглощения основными носителями. ВАХ измерялись по двух-контактной схеме, для оценки удельного сопротивления нитридного слоя применялись низкоомные образцы марки КЭМ-0.005; такой выбор был сделан для того, чтобы уменьшить вклад подложки и барьерных эффектов в общее сопротивление структуры. В качестве контактного материала использовался эвтектический сплав In-Ga с диаметром контактных площадок 5 мм.

Морфология поверхности пластин кремния, подвергнутых бомбардировке аргоном, изучалась методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе TopoMetrix TMX 2100 Accurex в контактном режиме. Для измерений применялся кантилевер из нитрида кремния с зондом пирамидальной формы.

[†] E-mail: ett@phys.unn.runnet.ru

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры пропускания образца кремния марки БКЭ-100, облученные с рабочей стороны азотом с энергией 150 кэВ, дозой $\Phi_N = 5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ до и после внедрения ионов аргона (кривые 1 и 2 соответственно). Для сравнения показан ИК спектр кремниевого образца, не подвергавшегося облучению (линия 3). Уже после внедрения азота появляется значительный минимум пропускания в области 800–900 см^{-1} , что соответствует поглощению аморфной фазой Si_3N_4 [4]. В результате дополнительного облучения образца с обратной стороны ионами аргона с $\Phi_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит усиление поглощения в указанной области частот, а значит, увеличение количества связей Si–N.

На рис. 2 приведены дифференциальные ИК спектры образца кремния марки БКЭ-100. Линией 1 показан

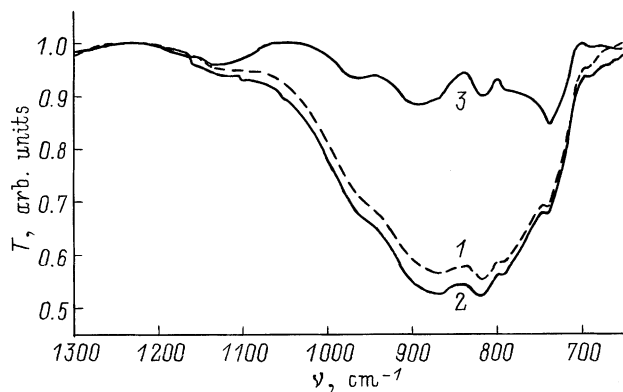


Рис. 1. ИК спектры пропускания образца кремния с имплантированным азотом: 1 — после внедрения азота с рабочей стороны; 2 — после облучения аргоном с обратной стороны; 3 — спектр образца, не подвергавшегося облучению.

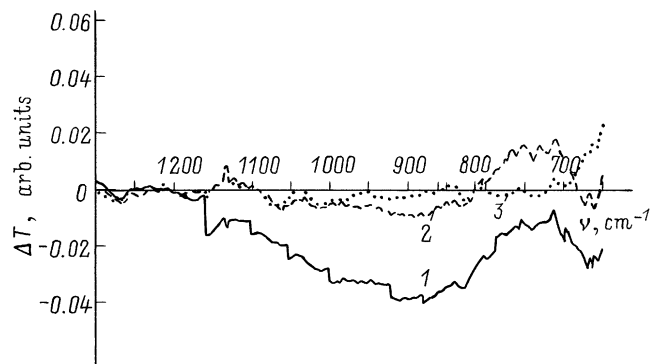


Рис. 2. Дифференциальные ИК спектры образцов кремния: 1 — спектр образца после внедрения азота и дополнительного облучения аргоном относительно спектра образца, облученного только азотом; 2 — спектр образца после внедрения азота и отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ относительно спектра образца, облученного азотом и не подвергавшегося отжигу; 3 — спектр образца после облучения аргоном относительно спектра необлученного кремния.

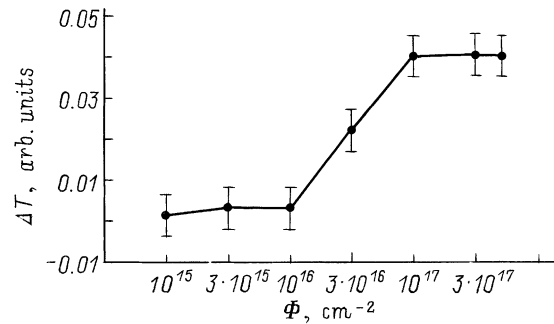


Рис. 3. Зависимость усиления ИК поглощения кремния с внедренным азотом ($\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 150 \text{ кэВ}$) от дозы облучения аргоном.

спектр образца после облучения азотом и аргоном относительно спектра образца, облученного только азотом. В интересующей нас области коэффициент поглощения увеличился с 45 до 49%.

На этом рисунке также представлены результаты некоторых контрольных измерений. Поскольку имплантация аргона производилась при $T = 500^\circ\text{C}$, предстояло выяснить, не являются ли наблюдаемые изменения в спектрах следствием повышенной температуры. Линией 2 показан спектр образца, отожженного после внедрения азота при температуре 500°C , относительно спектра образца, облученного азотом и не подвергавшегося отжигу. Видно, что в данном случае усиление поглощения значительно слабее, чем в первом случае.

Для оценки вклада "аргонового" слоя в ИК спектры исследуемых структур построена разность спектров чистого кремния и кремния с внедренным аргоном (рис. 2, линия 3). Как видно из графика, на интересующих нас частотах изменения, вносимые аргоном, пренебрежимо малы.

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое усиление поглощения нитридом кремния связано именно с процессом ионного облучения аргоном.

Были проведены эксперименты по исследованию дозовой зависимости наблюдаемых эффектов. На рис. 3 представлена зависимость изменения ИК поглощения при $\nu = 860 \text{ см}^{-1}$ от дозы облучения аргоном при фиксированной дозе внедренного азота $\Phi_N = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно из рисунка, облучение аргоном с дозами меньше $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на коэффициент поглощения структур $\text{Si}_x\text{N}_y\text{-Si}$. В интервале доз от 10^{16} до 10^{17} см^{-2} наблюдается резкое изменение поглощения, после чего (при дозе $\Phi_{\text{Ar}} \sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и выше) происходит стабилизация. Аналогичная дозовая зависимость при внедрении аргона была получена в [1] при стимулировании ионным облучением оптической активности кислорода в кремнии.

Результаты влияния облучения аргоном с $\Phi_{\text{Ar}} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ на электрические свойства структур изложены в [3]. В указанной работе наблюдалось увеличение сопротивления нитридного слоя, а качественный

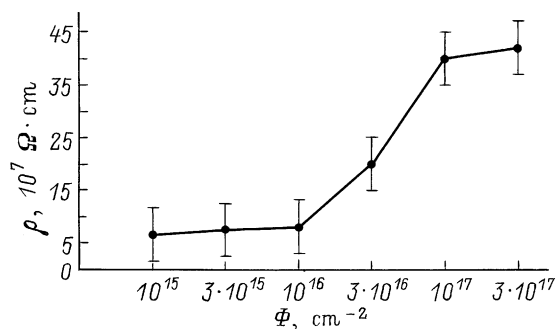


Рис. 4. Зависимость увеличения удельного сопротивления слоя кремния с внедренным азотом ($\Phi_N = 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $E = 40 \text{ кэВ}$) от дозы облучения аргоном.

вид вольт-амперных характеристик соответствовал теории протекания тока в диэлектрике [5]. Как показали исследования, эффект улучшения изолирующих свойств слоя Si_xNi_y также имеет пороговый характер. Заметный рост удельного сопротивления синтезируемого слоя нитрида кремния начинается также после превышения дозы аргона $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4).

Одинаковый вид зависимостей коэффициента поглощения и электрического сопротивления от дозы внедренного аргона и их пороговый характер указывают на то, что причина наблюдаемых эффектов связана с процессами, происходящими в зоне торможения ионов аргона на обратной стороне пластины при ионном облучении.

Были проведены исследования топографии поверхности обратной стороны пластин методом атомно-силовой микроскопии при различных дозах облучения ионами аргона. Исследования показали, что поверхность пластины кремния, облученная аргоном с дозами $\Phi \leq 10^{15} \text{ см}^{-2}$, практически не меняет своей топографии.

При увеличении дозы внедрения аргона до $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ на поверхности начинают появляться отдельные пузырьки (blister), имеющие размеры около 150 нм и плотность $2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. С дальнейшим ростом дозы внедрения (рис. 5) наблюдается увеличение размеров и плотности пузырьков до 200–230 нм и $3.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ соответственно. Профиль поверхности становится все более неровным, на отдельных сканах наблюдается коалесценция пузырьков. При последующем увеличении дозы коалесценция идет все более активно, в результате поверхностная плотность пузырьков снижается примерно на порядок (до $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$). Отдельные пузырьки достигают размеров 300 нм.

При облучении пластин ионами аргона с $\Phi = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ топография поверхности резко изменяется. На поверхности образца наблюдаются кратеры округлой формы с неровными краями диаметром около 500 нм и глубиной 100–150 нм. При дальнейшем увеличении дозы внедрения аргона наблюдается развитие "губчатой" структуры приповерхностного слоя (рис. 6).

По нашему мнению, при облучении аргоном кремниевых пластин происходят следующие процессы. Внедрен-

ный в матрицу кремния с относительно небольшой дозой (до $\Phi \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) аргон не проявляет химической активности и остается подвижным. С достижением достаточно большой дозы (около $\Phi \sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$) избыточный аргон собирается в пузырьки, концентрируясь предположительно, вокруг микродефектов, образовавшихся в процессе выращивания слитка. При дальнейшем увеличении дозы ($\Phi \sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и выше) отдельные пузырьки аргона начинают коалесцировать. С увеличением дозы процесс коалесценции идет все активнее, в результате чего размеры пузырьков увеличиваются, а плотность уменьшается. Однако механические напряжения в кремнии препятствуют неограниченному росту пузырьков, устанавливая для них критические значения как по размерам, так и по плотности. При дальнейшем увеличении дозы внедрения (до $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$) коалесценция пузырьков уступает место расслаиванию (flaking), в результате чего на поверхности наблюдаются кратеры.

То, что пузырьки и кратеры находятся не в глубине кристалла, а на поверхности, обусловлено примерным равенством значений среднего проецированного пробега ионов аргона ($\bar{R}_p = 41 \pm 18.1 \text{ нм}$) и толщины распыленного слоя кремния (около 35 нм) при $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $E_{\text{Ar}} = 40 \text{ кэВ}$ [6]. При дозе $\Phi_{\text{Ar}} = 10^{17} \text{ см}^{-2}$ поверхность кристалла сдвигается в область максимума

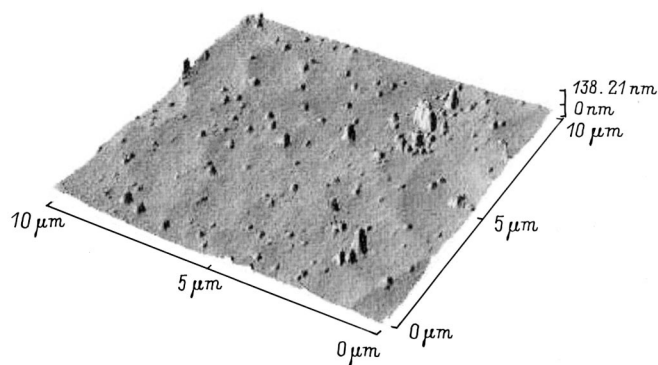


Рис. 5. Микроскопическое изображение поверхности пластины кремния, облученной ионами аргона с дозой $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

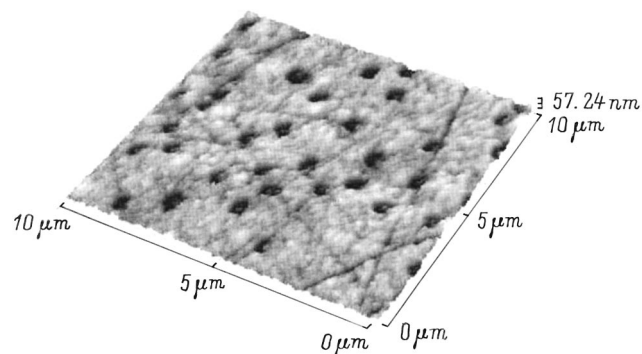


Рис. 6. Микроскопическое изображение поверхности пластины кремния, облученной ионами аргона с дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

распределения аргона, где и достигается наибольшая плотность пузырьков.

Таким образом, как уже было сказано, причина возникновения кратера на облученной поверхности — взрыв пузырьков аргона в процессе облучения при дозах $10^{16} < \Phi_{\text{Ar}} < 10^{17} \text{ см}^{-2}$. При взрыве пузырьков образуются ударные волны с перепадом давления $P \sim 10^9 \text{ Па}$ (т.е. порядка предела прочности кремния), которые, распространяясь в глубь пластин, и вызывают существенные изменения в дефектно-примесной системе кристалла кремния. Одним из таких изменений является стимулирование реакции синтеза фазы Si_3N_4 в сильно дефектных слоях Si_xN_y .

Здесь стоит упомянуть работу [7], в которой описано получение керамики на основе Si_3N_4 : в контейнер с порошком кремния напускался молекулярный азот и затем сжимался до давления 10^7 Па ; при нагреве всей системы свыше 300°C происходил синтез нитрида кремния, т.е. высокие давление и температура приводят к возбуждению химической реакции между кремнием и азотом. Этот процесс аналогичен тому, что описан нами, различие состоит в том, что в нашем случае реакция синтеза возникала при динамическом воздействии ударных волн, а не в статическом режиме.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Ионно-лучевая обработка аргоном обратной стороны пластины кремния стимулирует синтез диэлектрической фазы Si_3N_4 в слое Si_xN_y , сформированном на лицевой стороне кристалла, и тем самым улучшает его изолирующие свойства.

2. Исследуемые эффекты проявляются в интервале доз внедрения аргона $10^{16} \text{ см}^{-2} < \Phi_{\text{Ar}} < 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

3. Наблюдаемые изменения в слоях Si_xN_y , согласно предлагаемой модели, обусловлены зарождением, ростом и взрывом пузырьков на облученной аргоном поверхности образцов, в результате чего возникают ударные волны, ответственные за стимулирование синтеза нитрида кремния у рабочей поверхности.

Авторы выражают благодарность чл.-кор. РАН М.Ф. Чурбанову за полезное обсуждение некоторых результатов работы, а также Г.А. Максимову, Д.О. Филатову, В.К. Васильеву и В.Л. Шаргелю за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнялась в рамках программы Министерства образования РФ "Исследования высшей школы в области производственных технологий" (2000 г.), проект № 01.12.01.15.

Список литературы

- [1] П.В. Павлов, Е.С. Демидов, В.В. Карзанов. Высококист. вещества, вып. 3, 31 (1993).
- [2] П.В. Павлов, К.А. Марков, В.В. Карзанов, Е.С. Демидов. Высококист. вещества, вып. 2, 56 (1995).
- [3] Е.С. Демидов, К.А. Марков, В.В. Карзанов. ФТП, **34**, 170 (2000).
- [4] Ю.А. Волгин, И.Н. Уханов. Опт. и спектр., **38**, вып. 4, 727 (1975).
- [5] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973) с. 416. [Пер. с англ. М. Lampert, P. Mark. *Current injection in solids* (N.Y.–London, Academic Press, 1970)].
- [6] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей* (Минск, Изд-во БГУ, 1980) с. 114.
- [7] О. Ямада. В сб.: *Химия синтеза сжиганием*, под ред. М. Коидзуми (М., Мир, 1998) с. 68. [Пер. с яп.].

Редактор В.В. Чалдышев

The long-range influence of argon ion irradiation on the stoichiometric silicon nitride synthesis in Si_xN_y layers formed by ion implantation

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

Nizhniy Novgorod State University,
603600 Nizhniy Novgorod, Russia

Abstract The effect of the Si_3N_4 -phase synthesis stimulation in silicon layers enriched with nitrogen under the action of argon ion implantation into the back side of silicon plates has been investigated. The dependencies of IR-absorption and resistivity intensification of the synthesized layers on the argon implantation dose are obtained. The surface morphology of silicon wafers after various doses of the argon implantation has been investigated by the atomic-force microscopy method. This effect is explained by the shock waves, which can be generated by the argon blister microexplosions.