

УДК 536.425

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ КИСЛОРОДА И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СЛОЕВ

© 2012 г. Д. Д. Зорина¹, Н. П. Пронь¹, С. А. Кривелевич², В. И. Бачурин², А. Б. Чурилов²

E-mail: s.krivelevich@mail.ru

Представлены результаты исследования скрытых силикатных слоев, формируемых в кремнии с помощью имплантации ионов кислорода и бора. Свойства синтезируемых слоев изучались методами ИК-спектроскопии, оже-спектроскопии и ВИМС. Показано, что скрытый слой силикатного стекла формируется в системе, если доза молекулярного кислорода равна $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Результаты этой работы подтверждают также возможность создания нанокластерных систем в скрытом слое кремниевой матрицы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время теоретический и практический интерес представляют структуры КНИ (кремний на изоляторе). Применение таких структур позволяет создавать нанотранзисторы с улучшенными характеристиками и повышенной радиационной стойкостью, устройства, в основе которых лежат не отдельные транзисторные вентили, а ячейки типа И–НЕ, ИЛИ–НЕ с исключенными внутренними межсоединениями, и формировать микросистемы различного функционального назначения [1]. Один из способов получения КНИ-структур – ионный синтез изолирующих слоев. К ним относятся скрытые слои оксинитридов кремния [2–4] и, в первую очередь, скрытые слои диоксида кремния, получаемые путем имплантации в кремний больших доз кислорода и последующей высокотемпературной термообработки. Такие слои широко применяются в настоящее время, а процесс их формирования получил название SIMOX-процесса [5]. Известно, однако, что SIMOX-процесс имеет ряд существенных недостатков, связанных, в первую очередь, с необходимостью использовать очень большие дозы кислорода и длительные высокотемпературные термообработки. Частично исключить недостатки SIMOX-процесса можно, синтезируя вместо слоев диоксида кремния скрытые слои силикатных стекол [6]. Экспериментально принципиальная возможность формирования этим методом скрытых изолирующих и полуизолирующих слоев была показана в [7]. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований

влияния условий имплантации и последующей термообработки на процессы их формирования.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При формировании боросиликатных слоев с помощью ионной имплантации в качестве исходных использованы пластины кремния марки КЭФ-4.5 с ориентацией (100). На первом этапе создания скрытых силикатных слоев проводилась имплантация молекулярного кислорода O_2^+ . Имплантацию проводили на установке ионной имплантации и РОР-анализа на основе ускорителя К2MV. Имплантацию проводили под углом 7° к нормали поверхности образца, энергия ионов молекулярного кислорода составляла 300 кэВ. Одна из задач данной работы – исследование влияния содержания кислорода на процессы формирования скрытых силикатных слоев, поэтому при проведении экспериментов варьировались дозы имплантации, которые составляли $1.2 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{17}$, $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для устранения упругих напряжений, возникающих в процессе ионной имплантации после внедрения O_2^+ , пластины отжигали при температуре 900°C . Отжиг проводили в среде сухого кислорода в течение 5 мин, расход газа равнялся $150 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$. На втором этапе проводили имплантацию бора. Энергия ионов B^+ – 100 кэВ, доза имплантации – $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Имплантированные пластины снова подвергали отжигу при 900°C в среде сухого кислорода. Расход газа, как и ранее, составлял $150 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, время термообработки равнялось 5 мин. Затем образцы подвергались термообработке в интервале температур $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$.

Контрольные образцы готовили методом зольгель-технологии. В качестве исходных также использовались пластины кремния марки КЭФ-4.5 с ориентацией (100). Пленки наносили методом

¹ Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.

² Учреждение Российской академии наук Ярославский филиал Физико-технологического института РАН.

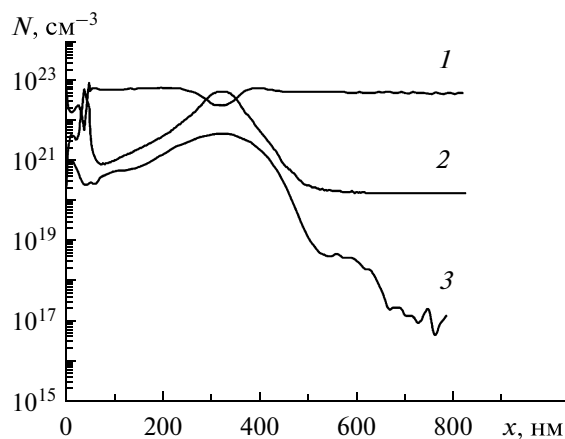


Рис. 1. ВИМС-распределения атомов кислорода, бора и кремния, полученные сразу после имплантации бора, доза имплантации кислорода — $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 — распределение атомов кремния, 2 — распределение атомов кислорода, 3 — распределение атомов бора.

центрифугирования, содержание бора составляло 9 мас. % в пересчете на борный ангидрид. Слой БСС формировались при последовательном увеличении температуры от 460 до 1050°C в среде сухого кислорода.

Состояние поверхности полученных образцов контролировали с помощью растровой электронной микроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Состав образцов и распределения компонентов по глубине изучали методами масс-спектрометрии вторичных ионов и электронной оже-спектрометрии. Изучение оптических свойств и контроль химических связей проводились методом ИК-Фурье-спектрометрии.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов были изучены концентрационные профили, полученные на образцах с большой дозой имплантированного кислорода сразу после имплантации бора (рис. 1), имеют следующие характерные особенности. У поверхности структуры наблюдается высокое содержание кислорода, концентрация которого превышает величину 10^{22} см^{-3} . Наблюдается также небольшое увеличение концентрации бора. Очевидно, что высокое содержание кислорода в приповерхностном слое связано с наличием на поверхности естественного окисла кремния и адсорбцией остаточного кислорода камеры. Однако толщина слоя, характеризующегося высоким содержанием кислорода, составляет примерно 75 нм и значительно превышает возможную толщину естественного окисла. В то же время этот слой характеризуется пониженным содержанием кремния. Это говорит о том, что наблюдаемая

приповерхностная часть концентрационных профилей в значительной мере определяется переходными процессами, протекающими на начальной стадии процесса ионного распыления поверхности изучаемой структуры. Окончание переходных процессов соответствует выходу на квазистационарную величину тока ионов $^{28}\text{Si}^-$. Минимум в наблюдаемом распределении кислорода находится на значительной глубине, что указывает на существенную роль процессов ионного перемешивания в формировании наблюдаемых концентрационных профилей. Концентрация кислорода в минимуме распределения по порядку величины совпадает, но несколько превышает значение, полученное при моделировании исходного распределения кислорода с помощью программы TRIM. Последнее обстоятельство также может быть связано с процессами ионного перемешивания. Наблюдаемое повышение концентрации кислорода приводит к формированию на профилях кислорода незначительного перегиба в области 220 нм. В то же время следует отметить, что формирование перегиба может быть связано с началом процесса формирования скрытого слоя в процессе ионной имплантации. Максимум распределения кислорода находится на расчетной глубине, концентрация кислорода в максимуме также соответствует расчетной. В окрестности максимума кислородного распределения наблюдается уменьшение содержания кремния, что говорит о вытеснении последнего атомами кислорода и об образовании в процессе имплантации сетки химических связей типа Si—O. За областью с пониженным содержанием кремния наблюдается область с увеличенным его содержанием, что отчасти может быть обусловлено матричным эффектом, а также и накоплением междоузельных атомов кремния, вытесненных из области с высоким содержанием кислорода.

При дальнейшем продвижении в глубину структуры концентрация кремния достаточно быстро становится равной концентрации, соответствующей чистому кремнию. Концентрация кислорода при этом уменьшается и также становится постоянной. Однако величина концентрации, соответствующая этому участку распределения, почти на два порядка превышает предел растворимости кислорода в кремнии. Этот эффект может быть объяснен процессом вторичного окисления кремния распыляемыми атомами кислорода и ионным перемешиванием. Ясно, что вторичное окисление кремния так же, как ионное перемешивание, должно приводить к расширению наблюдаемых распределений кислорода по сравнению с реальными. Центральная часть наблюдаемого профиля бора качественно соответствует виду расчетного распределения. Максимум распределения находится на расчетной глубине, значение концентрации в максимуме соответ-

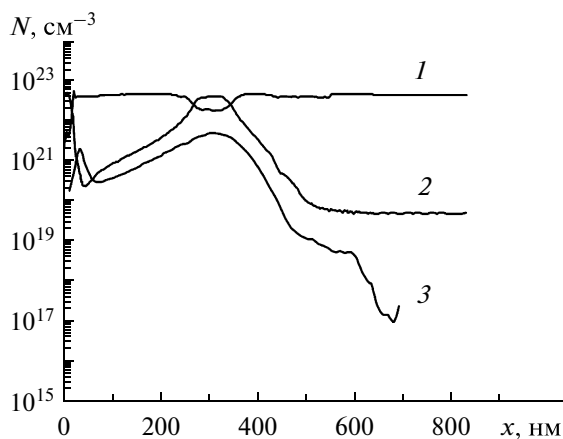


Рис. 2. ВИМС-распределения атомов кислорода, бора и кремния, полученные после термообработке при температуре 1000°C в течение 5 мин, доза имплантации кислорода — $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$: 1 — распределение атомов кремния, 2 — распределение атомов кислорода, 3 — распределение атомов бора.

стует расчетному значению. Однако дисперсия измеренного распределения (страглинг) несколько больше расчетных значений. На участке спада распределения бора в глубине структуры наблюдается промежуток медленного уменьшения концентрации бора. Поскольку структура перед измерениями не подвергалась термообработке, появление этого участка не может быть связано с диффузией бора и, видимо, является следствием ионного перемешивания, а также, возможно, процессами образования химических соединений бора при ионном распылении.

Термообработка структуры при температуре 1000°C (рис. 2) привела к следующим изменениям в наблюдаемых распределениях. У поверхности сформировался максимум на концентрационном профиле бора. Появление этого максимума, видимо, связано с ростом термического окисла в процессе термообработки. Полуширина профиля несколько уменьшилась, при этом максимум концентрационного распределения бора немного сместился к поверхности. Минимум в приповерхностной области профиля кислорода стал выражен отчетливее, концентрация в нем уменьшилась. Вид профилей качественно совпадает с видом профилей, полученных в результате моделирования и приведенных выше. При этом следует отметить, что поверхность всех отожженных структур визуально выглядела как поверхность чистого кремния. Это говорит о достаточно низком содержании кислорода в приповерхностных слоях и дает основание полагать, что измеряемая концентрация кислорода в этих слоях превышает реальную в силу упомянутых выше эффектов.

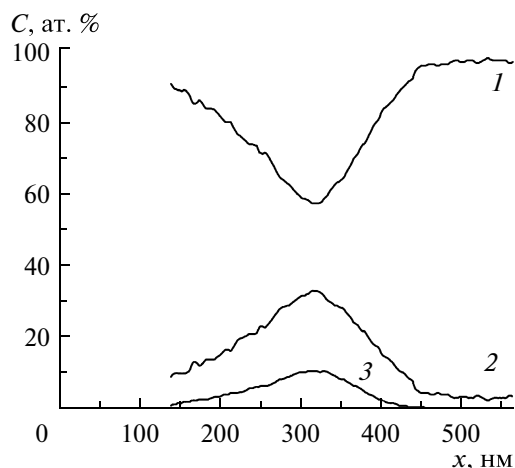


Рис. 3. Распределения относительных концентраций атомов кислорода, бора и кремния, полученные после термообработки при температуре 1050°C в течение 5 мин, доза молекулярного кислорода — 10^{17} см^{-2} : 1 — концентрация атомов кремния, 2 — концентрация атомов кислорода, 3 — концентрация атомов бора ($\times 10$).

Вторая важная особенность профилей кислорода, полученных на отожженных структурах, — плоские участки в области максимума распределения. На тех же глубинах наблюдаются плоские участки и на профилях кремния, при этом соотношение концентраций кремния и кислорода и кремния на этих глубинах практически соответствует стехиометрии диоксида кремния. Это говорит об образовании в процессе термообработки фазы, близкой по составу к диоксиду кремния и характеризующейся высоким содержанием бора, т.е. боросиликатного стекла. Это подтверждают и результаты оже-измерений.

Измерения концентрационных распределений на структурах, подвергнутых термообработкам при температурах 1025 и 1050°C не позволили выявить каких-либо существенных особенностей, отличающих эти структуры от описанных выше. Проведение изотермических серий отжигов также не позволило выявить какие-либо отличительные особенности в концентрационных распределениях. Заметное диффузионное перераспределение компонентов обнаружено не было. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности формирования КНИ-структур на основе скрытых силикатных слоев при использовании “субстехиометрических” доз кислорода в интервале температур 1000 – 1050°C . Времена термообработок при этом могут составлять единицы минут. Однако дальнейшие исследования показали, что уменьшение дозы имплантации приводит к существенным изменениям в распределениях концентраций всех элементов системы (рис. 3).

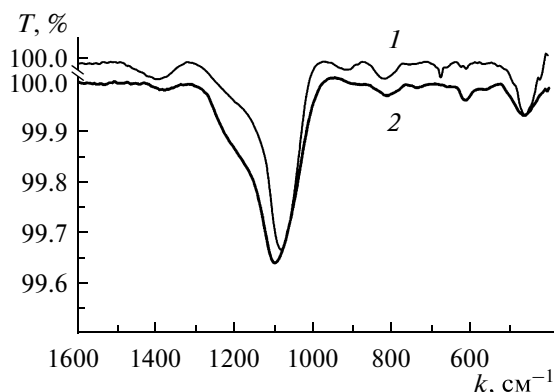


Рис. 4. Спектры пропускания образцов, содержащих слой боросиликатного стекла: 1 – полученные методом золь-гель-технологии, температура термообработки 1000°C ; 2 – полученные ионным синтезом, температура термообработки 1000°C , доза кислорода – $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

В связи с этим во второй серии экспериментов были изучены спектры пропускания пленок БСС, полученных с помощью золь-гель-технологии, и скрытых слоев БСС, образовавшихся в процессе ионного синтеза.

На рис. 4 (кривая 1) приведен полученный ИК-спектр пропускания тонкой пленки боросиликатного стекла, полученной с помощью золь-гель-технологии. В спектре боросиликата присутствуют полосы, ответственные за колебания Si–O–Si при 1080 и 809 см^{-1} и новые полосы при 1400 , 915 и 667 см^{-1} . При этом частота основной полосы колебаний Si–O–Si (1104 см^{-1}) несколько смещается в низкочастотную область (1080 см^{-1}), что является следствием внедрения атомов бора в решетку SiO_2 [8, 9]. Это смещение может быть вызвано как уменьшением угла Si–O–Si, так и уменьшением степени поликонденсации тетраэдров. Полосы при 1400 и 915 см^{-1} вызваны соответственно асимметричными колебаниями тригонально (BO_3) и тетраэдрически (BO_4) координированных групп бора, входящих в решетку оксида кремния. А появление слабой полосы 667 см^{-1} связано с суммарными деформационными колебаниями мостиков тригонально и тетраэдрически координированных атомов бора, присутствующих в структуре боросиликата.

При золь-гелевом методе в образцах образуется пленка боросиликатного стекла. Проводя имплантацию кислорода O_2 при дозе $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отжигая образец в сухом кислороде, мы получаем почти образцовый ИК-спектр боросиликатного стекла (рис. 4, кривая 2). Как видно из рисунка, на спектре присутствуют характерные для боросиликатного стекла полосы (описанные выше), однако соответствующие мостиковым колебаниям Si–O–Si-полосы (1098 и 810 см^{-1}), несколько

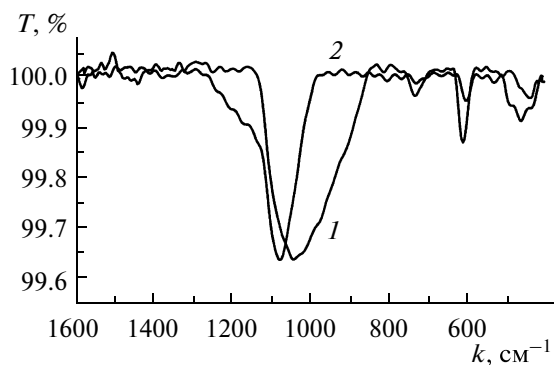


Рис. 5. Спектры пропускания образцов, полученных с помощью имплантации ионов бора и молекулярного кислорода, доза молекулярного кислорода – 10^{17} см^{-2} : 1 – до термообработки, 2 – после термообработки при температуре 1000°C в течение 5 мин.

уширены. Пик вблизи 1400 см^{-1} , отвечающий асимметричным колебаниям тригонально BO_3 координированных групп бора, выражен слабее. Все это позволяет утверждать, что при имплантации в кремний O_2^+ с дозой $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ после отжига при температуре 1000°C в образцах формируется скрытый слой боросиликатного стекла, что подтверждается концентрационными ВИМС-распределениями бора и кислорода (рис. 2).

На рис. 5 представлены спектры пропускания скрытого боросиликатного слоя, полученного имплантацией O_2^+ с дозой 10^{17} см^{-2} . По первой кривой видно, что до проведения термообработки основная полоса существенно уширена, по сравнению со спектром диоксида кремния, и смещена в область низких частот. Это может быть связано с большим количеством немостикового кислорода. Наблюдается достаточно интенсивная полоса при 613 см^{-1} , что указывает на большое количество связей В–О. По второй кривой видно, что после постимплантационного отжига наблюдается яркое проявление того, что основная полоса состоит из двух профилей: полосы, обусловленной продольными валентными колебаниями (LO) Si–O (1200 см^{-1}), и полосы, связанной с движением атомов мостикового кислорода, входящего в состав тех же структурных элементов, что и полоса поперечных оптических фононов (TO) (1084 см^{-1}). При этом происходит небольшое смещение в высокочастотную область, по сравнению с первым образцом (без постимплантационного отжига), за счет перераспределения внедренного кислорода.

Следует отметить, что полосы с колебаниями связей В–О и В–O–Si выражены очень слабо. Первоначально считалось, что это говорит о низ-

ком содержании мостикового кислорода, но ВИМС-измерения концентрационных распределений бора в имплантированных образцах, показали, что они практически не зависят от дозы имплантации молекулярного кислорода. Максимальная концентрация бора во всех случаях остается почти постоянной и составляет примерно $4.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, можно предположить, что в данном случае формируется скрытый слой, содержащий нанокластеры, включающие в себя наряду с атомами кремния атомы кислорода и бора. Состав каждого кластера близок к составу диоксида кремния, а причиной уменьшения амплитуд полос, связанных с колебаниями связей В–О и В–О–Si, является расположение атомов бора на периферии кластера. О возможности образования нанокластеров говорят и результаты оже-анализа, из которых следует, что в достаточно широком интервале доз имплантации молекулярного кислорода в системе кремний–кислород–бор формируются скрытые слои с максимальным содержанием кислорода близким к 33 ат. %. Последний факт может быть объяснен тем, что образующиеся нанокластеры имеют ограниченную растворимость в кремнии. Этот вывод подтверждается и результатами других работ, в частности [10, 11], в которых показано, что значительные отклонения от стехиометрии зачастую приводят к образованию неоднородных слоев, содержащих в том числе и наноразмерные частицы.

ВЫВОДЫ

Проведенное комплексное исследование процессов формирования скрытых боросиликатных слоев подтвердило возможность формирования сплошных скрытых изолирующих областей боросиликатного стекла и создания на их основе структур типа КНИ. Установлено, что сплошные изолирующие слои образуются при дозах имплантации молекулярного кислорода $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и при температурах постимплантационной тер-

мообработки 1000–1050°C. При меньших дозах имплантации образуются скрытые слои, содержащие силикатные нанокластеры. Впервые установлено, что атомы бора в таких структурах находятся в основном на границах раздела кластер–матрица.

Экспериментальные результаты данной работы были получены на оборудовании ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур» при поддержке Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арустов В.В., Мордкович В.Н., Мальцев П.П. // Нано- и микросистемная техника. 2006. № 12. С. 41.
2. Barabanenkov M.Yu., Borun A.F., Danilin A.B. et al. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 1991. V. 58. P. 179.
3. Barabanenkov M.Yu., Borun A.F., Danilin A.B. et al. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 1992. V. 66. P. 352.
4. Тыщенко И.Е., Попов В.П. // ФТП. 2010. Т. 45. № 3. С. 335.
5. Качурин Г.А., Тыщенко И.Е. // Микроэлектроника. 1994. Т. 23. № 6. С. 3.
6. Krivelevich S.A., Denisenko Yu.I., Tsyrulev A.A. // Proc. SPIE. 2004. V 5401. P. 119.
7. Кривелевич С.А., Бачурин В.И., Денисенко Ю.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 6. С. 883; Krivelevich S.A., Bachurin V.I., Denisenko Yu.I., Selyukov R.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2006. V. 70. № 6. P. 1007.
8. Tong Q.-Y., Gosele U. Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology. N.Y.: 1998. 326 p.
9. Yupu Li, Marsh C.D., Nejim A. et al. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 1995. № 99. P. 479.
10. Лейер А.Ф., Сафронов Л.Н., Качурин Г.А. // ФТП. 1999. Т. 33. № 4. С. 389.
11. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Володин В.А. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. № 6. С. 68589.