

"DISTRIBUTION PROFILES ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE SURFACE AND AT THE SURFACE OF SILICON DOPED WITH IONS FROM THERMAL ANNEALING OF IRON AND COBALT"

B.E. Egamberdiev

Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan

Sh.A. Sayfulloev

Research Institute of Physics of Semiconductors and Microelectronics at NUUZ, Tashkent, Uzbekistan

A.S. Mallaev

Karshi State University, Karshi. E-mail: bahrom_prof@mail.ru

Annotation

The paper reports results of the study of the distribution profiles of implanted iron and cobalt atoms in silicon as a function of the radiation dose and annealing temperature that was performed by applying the Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The effects of thermal annealing on the distribution of iron, cobalt, and in particular oxygen were studied. The authors strongly suggest that under certain heat treatment conditions and by applying specific radiation doses, the so-called epitaxial silicides will build on the surface of a single crystal, which can play the role of conducting or metal layers. One could consider the RBS method for analysis of both the topological distribution of dopants and the interaction of impurities.

Keywords: impurities, profiles, influence, thermal annealing, implanted atoms, thin layers, depth, radiation doses, structure, film.

Введение

Весьма важным, в кремниевой технологии, для достижения прогресса в микроэлектронике является развитие исследований в области двумерного и трехмерного построения интегральных схем (ИС), направленных на повышение быстродействия полупроводниковых приборов при сохранении размеров активных элементов, улучшения характеристик контактов и локальных межсоединений.

Этим целям хорошо соответствуют силициды переходных металлов, имеющие высокую электропроводность и термостабильность, хорошие адгезионные свойства по отношению к кремнию и оксиду кремния, обладающие стойкостью к коррозии и распаду, а также возможностью синтеза этих соединений при относительно низких температурах. Среди этих материалов дисилицид кобальта (CoSi_2) представляет наибольший интерес благодаря очень низкому электросопротивлению (около $15 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$) и возможности его выращивания эпитаксиально на кремнии.

Научная актуальность проблемы исследования процесса дефектообразования скрытых слоев переходных металлов, полученных ионным легированием в кремниевых подложках, определяется необходимостью более глубокого понимания основных процессов происходящих во время формирования этих структур. С практической точки зрения эти исследования актуальны, прежде всего, в связи с возможностью формирования гетероструктур $\text{Si}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$, пригодных для применения в качестве локальных контактов и межсоединений в трехмерных системах металлизации, а также в качестве современных быстродействующих приборов, таких как, например, транзисторы с «проницаемой» или металлической базой.

Возможность детального исследования системы $\text{Si}-\text{CoSi}_2$ может служить моделью для изучения дефектообразования других переходных металлов в кремнии, а также для исследования границы раздела фаз силицид металла/кремний, в связи с ее достаточно



простым способом получения и изучения.

Метод ионно-лучевого синтеза скрытых диэлектрических и проводящих слоев в кремнии, в котором скрытые слои формировались методом ионной имплантации с последующим высокотемпературным отжигом, был разработан в 1980-90-х годах. Этот метод является весьма перспективным способом получения слоев силицидов с высокими и стабильными электрическими характеристиками, он лишен многих недостатков, присущих молекулярной эпитаксии (необходимость условия сверхвысокого вакуума и тщательной предварительной очистки поверхности пластин). Он обладает рядом уникальных преимуществ (возможность получения однородной атомной смеси строго контролируемого состава; внедрения ионов на локальных участках мишени и получения заглубленных слоев и многослойных композиций). Это позволяет эффективно управлять различными физическими и химическими свойствами приповерхностных слоев, проводить имплантации практически при любых доступных температурах, включая низкие, обеспечить высокую адгезию имплантированных слоев к подложке и высокую воспроизводимость результатов. Тем самым обуславливает возрастающее и многообещающее использование силицидов в полупроводниковой микроэлектронике.

Фундаментальными основами формирования скрытых тонких проводящих слоев, перспективных для микроэлектронных устройств нового поколения, являются закономерности фазо- и дефектообразования при высоко дозовой имплантации. Несмотря на большое число работ по изучению структуры и свойств ионно-имплантированных слоев, механизм дефектообразования изучен недостаточно. В связи с этим дальнейшее изучение фундаментальных основ твердотельного ионного легирования эпитаксиальных слоев Fe и Co в кремнии является весьма актуальным. Для получения максимально достоверных результатов необходимо использовать комплекс взаимодополняющих методов обеспечивающих однозначную интерпретацию экспериментальных данных.

Методы исследования

Имплантация кремния ионами кобальта и железа используется для создания магнитных нанокластеров и силицидов металлов [1–4]. Композиционные материалы на основе магнитных нанокластеров находят применение при разработке новых элементов хранения информации [5]. Силициды металлов используются также в качестве материалов для контактов и межсоединений элементов интегральных микросхем.

Наряду с имплантацией ионов металлов, которая приводит к созданию силицидов металлов, проводится и имплантация малыми флюенсами ионов с целью изучения процессов, происходящих при ранней стадии мезотаксии. При этом из-за того, что процессы коалесценции атомных дефектов и перколяции спинов еще не происходят [1], становится возможным исследование структурных изменений в кремнии, например, таких как формирование преципитатов CoSi_2 и отжиг радиационных дефектов.

Ионная имплантация, в зависимости от дозы и энергии облучения приводит к существенному изменению состава, структуры и свойств полупроводниковых материалов. В этом отношении монокристаллы кремния, легированные ионами Fe и Co с энергией $E=20-50$ кэВ представляют особый интерес, так как при низких дозах облучения ($D \leq 10^{15}$ см⁻²) могут создавать электроактивные центры с большой концентрацией, которые невозможно получить методом термодиффузии; при высоких дозах ионов образуются силициды металлов с новыми физическими свойствами. В частности, пленки силицидов CoSi_2 имеют кубическую решетку и обладают очень маленькими удельными сопротивлениями ($\rho \approx 30-50$ мкОм·см), вследствие чего являются весьма перспективными в создании СВЧ- транзисторов с металлической и проницаемой базой. Однако, такие пленки в настоящее время получают методами МЛЭ и ТФЭ. Подробное описание установки МЛЭ и методов очистки содержится



в работе [6]. Получение скрытых проводящих пленок силицидов Fe и Co методом ионной имплантации и исследования их физико-химических, электрофизических и структурных свойств пока ещё находятся в стадии развития.

В данной работе приводится ряд новых оригинальных результатов по исследованию свойств влияние отжига на кристаллическую структуру поверхности кремния, легированного ионами железа и КОБАЛЬТА. Выбор в качестве компенсирующей примеси железа и КОБАЛЬТА обусловлен тем, что в широкой области температур, состояние атомов примеси в решётке кремния достаточно стабильно (100-450°C) и соответственно параметры кремния легированного им. Технология легирования кремния железа и КОБАЛЬТА с заданными параметрами разработана и освоена нами практически на промышленном уровне и не требует дополнительных операций (механических, химических и т. д.) после диффузионного легирования. Можно легировать железа и КОБАЛЬТА на кремнёвые пластины достаточно большой площади, более 100 см², что очень важно для промышленного и серийного выпуска преобразователей температуры с воспроизводимыми параметрами.

Были проведены экспериментальные исследования концентрационных профилей распределения атомов железа и КОБАЛЬТА, имплантированных в кремний с энергией $E_0 = 40$ кэВ с вариацией дозы облучения в интервале $10^{15} \div 10^{17}$ ион/см². В качестве исходного материала использован кремний марки КДБ с удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом·см., исследования проводились использованием методов вторичной ионной масс-спектрометрии, дифракция быстрых электронов на отражение, резерфордского обратного рассеяния и электронной Оже-микроскопии.

В качестве объектов исследований использовались слитки монокристаллического кремния п и р – типов, легированного бором или фосфором соответственно, с концентрацией от 10^{13} до 10^{18} см⁻³, выращенным методом Чохральского и бестигельной зонной плавки. В качестве примесей были выбраны элементы переходной группы железа и кобальта. Выбор этих примесей диктовался тем, что, с одной стороны, их поведение и свойства кремния, легированного этими примесями, оставалось мало изученными, а с другой стороны, возможностями выявления новых особенностей, связанных с наличием у этих примесей незаполненной 3d-оболочки. Применялся метод ионной имплантации.

Имплантацию ионов железа и КОБАЛЬТА в кремний осуществляли на установке ИЛУ-3 при энергии ионов 40 кэВ вдоль кристаллографической оси (100,111) при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². Профиль распределения железа и КОБАЛЬТА в кремнии измеряли на вторично-ионной масс-спектрометрической установке LAS-2200 фирмы "Riber" и на установке, описанной в [7]. Удельное сопротивление образцов измеряли четырех зондовым методом.

На рис.1 представлена аналитическая камера. В состав комплекса входят три ростовые камеры (1, 2 и 3). В камере 1 осуществлялся эпитаксиальный рост кремния, силицида кобальта $CoSi_2$ и фторида кальция CaF_2 . Другая камера была оборудована тремя источниками молекулярных пучков: двумя электронно-лучевыми испарителями 2 и 3, служащими источниками кремния и кобальта соответственно, и эффузивного источника для осаждения CaF_2 4. Образец 5, укрепленный на молибденовом держателе, помещали внутри камеры на манипуляторе 6. Манипулятор был оборудован нагревателем 7 и термопарой 8, позволяющими регулировать температуру образца в диапазоне температур от комнатной до 1000°C с точностью $\pm 0.5^\circ C$. Для обеспечения равномерного нагрева образца и равномерного осаждения испаряемых материалов было предусмотрено вращение держателя с образцом при помощи электромотора.

Ростовая камера была оборудована дифракция быстрых электронов на отражение, позволяющим анализировать структуру поверхности кристалла непосредственно в процессе роста. Дифрактометр включал в себя электронную пушку 9 и люминесцентный экран 10.

Для контроля состава атмосферы остаточных газов использовали квадрупольный газоанализатор 11. В аналитической камере 3 исследовали выращенные эпитаксиальные структуры методами Оже-электронной спектроскопии, дифракция быстрых электронов на отражение, резерфордского

обратного рассеяния, вторично-ионной масс-спектрометрии. Вакуум в системе поддерживался на уровне 5×10^{-9} Па .

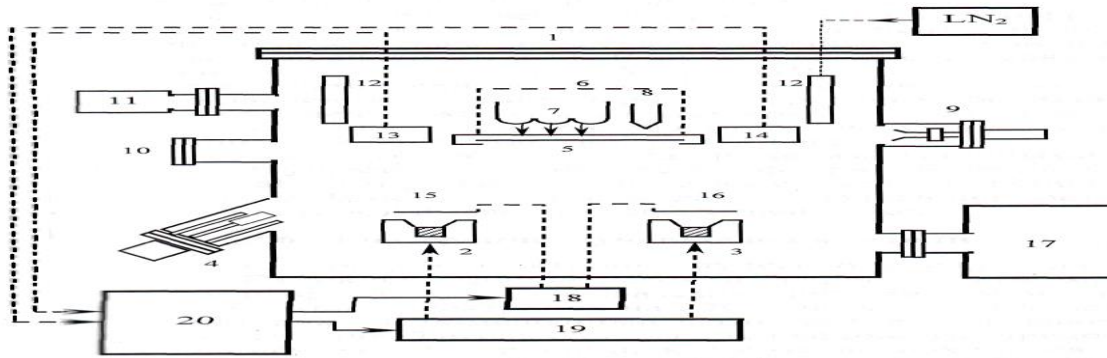


Рис.1. Аналитическая камера роста: 1, 2, 3 –электронно – лучевые испарители; 4-эффузионный источник; 5-образец; 6-манупулятор; 7-нагреватель; 8-термопара» 9-электронная пушка дифрактометра быстрых электронов; 10-люминесцентный экран; 11-квадрупольный газоанализатор; 12-криопанель; 13,14-кварцевые датчики скорости осаждения; 15,16-заслонки; 17-ионный насос; 18-управление заслонками с термоприводом; 19-источники питания электронно – лучевых испарителей, 20-ЭВМ

Результаты и их обсуждение

На рис 2. представлены спектры обратного рассеяния ионов He^+ 40 КэВ ных энергий от монокристалла Si (111), имплантированного ионами Fe^+ с дозой от 10^{15} до 10^{17} ион/см². Видно, что на спектре пик характерный для Fe начинает появляться при дозе $D \approx 10^{15}$ ион/см². Одновременно исследовались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев.

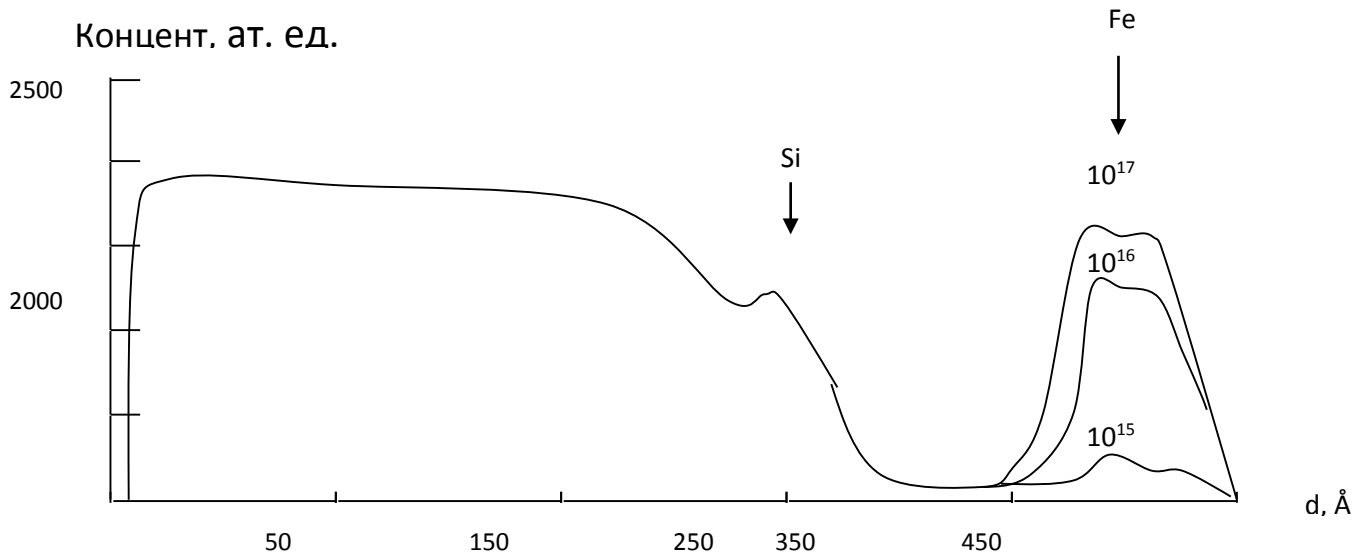


Рис.2. Спектры RPO ионов He^+ на монокристалле Si, легированного ионами Fe с энергии 40 кэВ с дозами облучения 10^{15} - 10^{17} ион/см².

Результаты этих экспериментов показали, что при $D \leq 10^{15}$ ион/см² пока ещё не происходит заметное разупорядочение приповерхностных слоев, а концентрация электроактивных атомов Fe составляет $\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Увеличение дозы до $5 \cdot 10^{15}$ ион/см² практически не приводит к увеличению концентрации электроактивных атомов Fe. При этом приповерхностная область частично разупорядочивается, а пик обратного рассеяния от Fe становится более четким и интенсивным. При дозе облучения $D \approx 10^{16}$

ион/см² происходит аморфизация приповерхностного слоя и существенный рост пика Fe, также на отдельных участках ионно-легированного слоя начинают появляться кластерные фазы Fe+Si. Эти изменения происходили до дозы $(8 \div 10) \cdot 10^{16}$ ион/см². Дальнейшее увеличение дозы не приводит к заметному изменению относительной интенсивности пиков Si и Fe.

Представляет интерес характер распределения атомов металлов по глубине в Si в зависимости от дозы облучения. При средних дозах облучения ($D \approx 10^{15} - 10^{16}$ см⁻²) профиль распределения имеет очень сложную форму с несколькими максимумами.

Основная часть имплантированных атомов располагаются в приповерхностной области до глубины $d \approx 300 \text{ \AA}$. При $d \geq 400 \text{ \AA}$ с ростом d концентрация железа резко уменьшается, а при глубине 800-850 \AA ее значение не превышает 1-2 ат %.

При высоких дозах облучения ($D > 10^{17}$ ион/см²) в место нескольких максимумов появляется один максимум, и концентрация железа на поверхности резко уменьшается. Последняя объясняется увеличением скорости распыления поверхностных атомов. При $D \approx 10^{17}$ ион/см² распределение Fe имеет гауссовскую форму, максимум формируется в при поверхностных слоях $d \approx 400-450 \text{ \AA}$.

Содержание железа в максимуме равна ~ 30-35 ат %. Дальнейшее увеличение дозы ионов приводит к смещению максимума в сторону поверхности и его уширению. Это связано как с интенсивным распылением поверхностных слоев, так и с увеличением плотности приповерхностных слоев вследствие образования силицидов металла [8-10]. При этом концентрация железа в области широкого максимума составляла 35-40 ат %. В этих слоях преимущественно образовывались соединения типа FeSi₂.

Иная картина наблюдается на рис 3. представлены спектры обратного рассеяния ионов He⁺ 40 кэВ ных энергий от монокристалла Si (111), имплантированного ионами Co⁺ с дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Видно, что пик характерный для Co начинает появляться при дозе $D \approx 10^{15}$ ион/см². Одновременно исследовались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев.

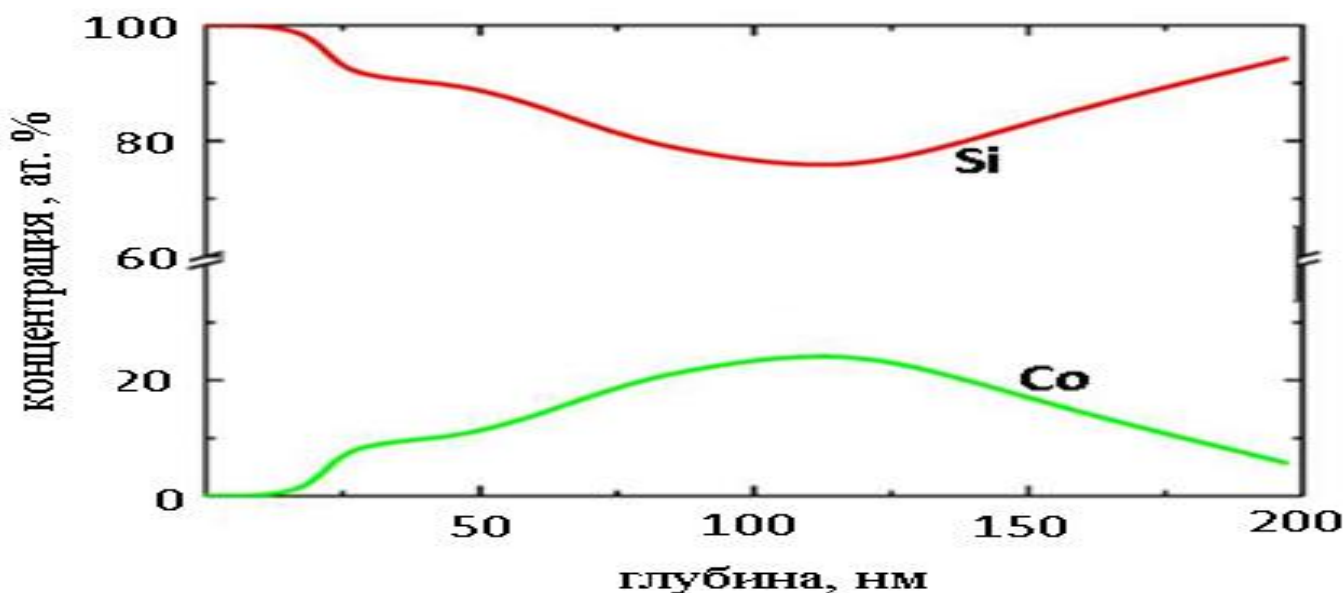


Рис.3. Профили распределения Co в Si с энергией 40 кэВ и дозой 10^{17} ион/см²

Видно, что кобальт заглублен, максимум распределения находится примерно на расстоянии 115 нм, что не плохо согласуется с данными полученными с помощью ВИМС. Видно, также, что дозы и плотности тока еще не достаточно для образования CoSi₂. Ниже, на рис.4, показаны профили распределения для тока 10 мкА, которого, как мы видели из экспериментальных спектров достаточно для процесса самоотжига. Здесь же показаны профили для того же образца, но после отжига с температурой 1000 °С. очень хорошо видно, что образовался слой дисилицида кобальта.

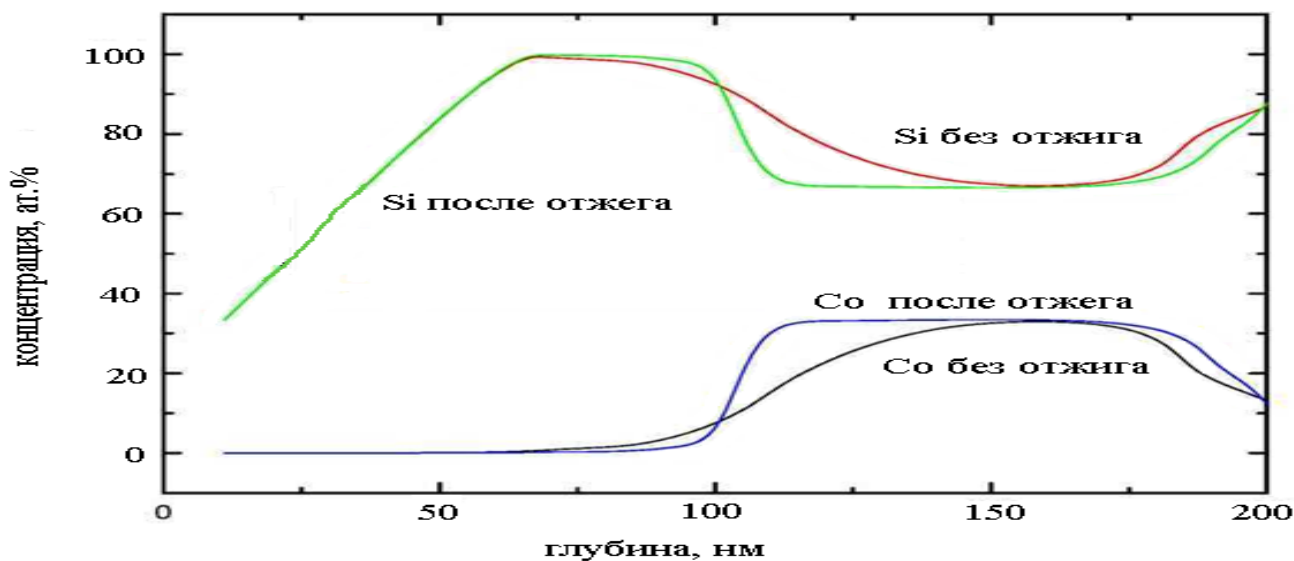


Рис.4. Профили распределения Co в Si с энергией 40 кэВ и дозой 10^{17} ион/см² до и после отжига.

На рис.5. представлены электронные картины, полученные от поверхности Si до ионного легирования, после ионного легирования, а также после термической обработки при разных температурах.

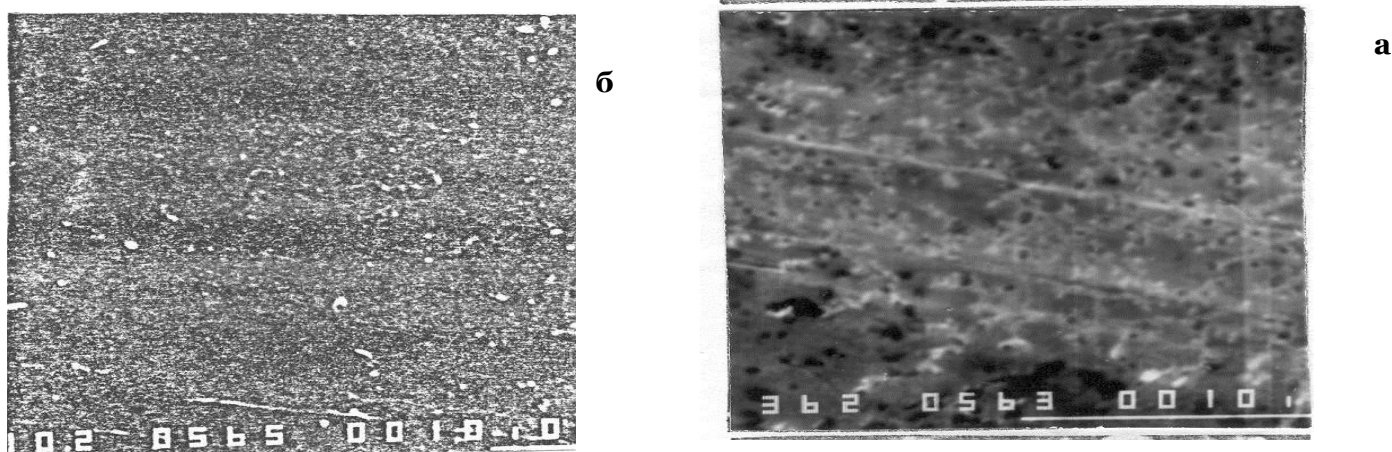


Рис.5. Электронно – микроскопические картины поверхности чистого кремния (а) и поверхности ионно-легированной, Fe⁺ (б).

Как видно из рисунка, в случае чистого кремния электронная картина имеет сплошной и равномерный вид, так как образцы были шлифованы и полированы (рис.5.а.). После ионного легирования, в зависимости от дозы облучения и типа ионов, электронная картина существенно меняется. Вид картины от гладкой поверхности переходит к картине шероховатой или матовой (рис.5.б.).

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых значениях дозы облучения и термическом отжиге в случае Fe до 800°C существенных изменений электронной картины не происходит. При температуре 800°C и выше на картине наблюдаются некоторые окантованные области характерные для монокристаллов. Элементный анализ этих окантовок методом электронной ОЖЕ спектроскопии показал, что они состоят в основном из атомов Si и Fe и частично-кислорода. Амплитудное состояние ОЖЕ пиков кремния и железа позволяет утверждать, что эти области являются силицидами типа FeSi₂.

Аналогичные картины наблюдаются в случае Fe при дозе облучения 10^{16} ион/см² ионами Fe окантованные области появляются при температуре 800°C и выше (рис.6.а). В случае Co при дозе облучения 10^{16} ион/см² окантованности выявляются при температуре выше 950°C (рис.6.б).

б

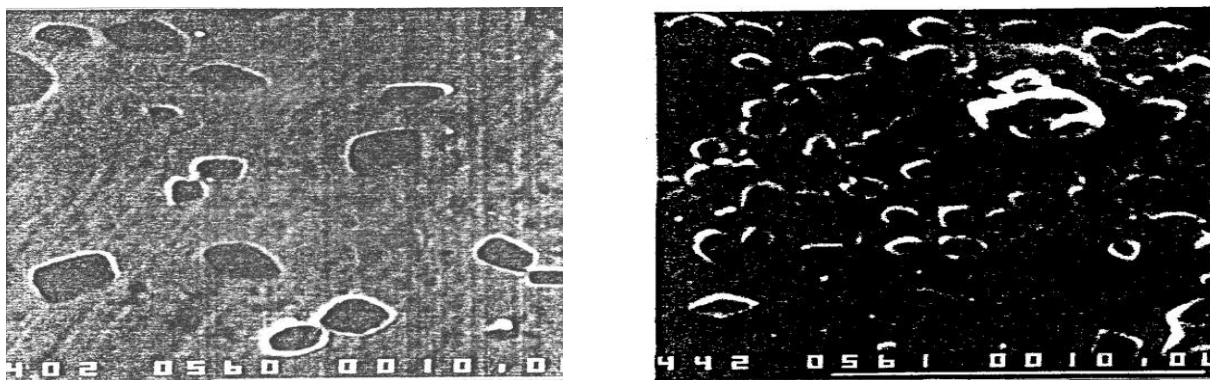


Рис.6. Электронно-микроскопические картины поверхности, облученной ионами Fe^{+} с дозой 10^{16} ион/ cm^2 после термического отжига при температуре $800^{\circ}C$ (а), для кобальта при температуре $950^{\circ}C$ (б).

Результаты этих экспериментов доказывают, что сложные поверхностные процессы зависят от типа температуры и дозы легирующих примесей [11-12].

Совершенно иные результаты получаются при легировании кремниевых образцов большими дозами. На рис.7. представлены электронные картины поверхности кремния, легированного ионами Fe с дозой 10^{17} ион/ cm^2 после отжига при температуре $800^{\circ}C$. Как видно из рисунка, окантованные области как бы слились, образуя сплошной слой в виде монокристалла с большим количеством дефектов.

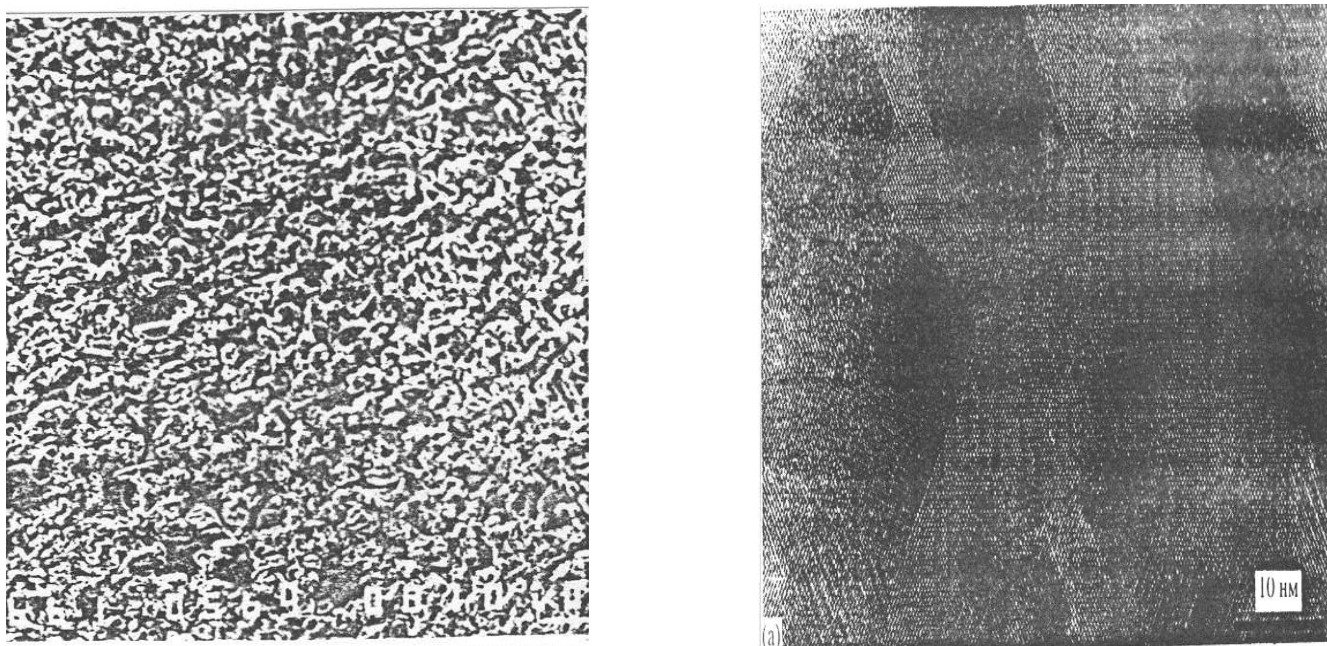


Рис.7. Электронно – микроскопические картины поверхности, легированной ионами Fe^{+} с дозой облучения 10^{17} ион/ cm^2 после термического отжига при $800^{\circ}C$.

Такие же результаты получены для кремния, легированного ионами Co с дозой облучения 10^{17} ион/ cm^2 температура отжига образования "эпитаксиальных" силицидных слоев $900^{\circ}-1000^{\circ}C$ (рис.8).

Рис.8 Микрофотография поверхности кремния, легированного ионами Co^{+} с дозой 10^{17} ион/ cm^2 , после термического отжига при $950^{\circ}C$.

Дальнейшее повышение температура отжига до 1100°C приводит к существенному изменению состояния поверхности. Электронная картина переходит от "эпитаксиальной" до аморфной поверхности (рис.9).



Рис.9. Микрофотография поверхности кремния, легированного ионами Co^+ с дозой 10^{17} ион/ cm^2 , после термического отжига при температуре 1100°C .

Эти изменения относятся не только к структуре, но и к составу поверхности [13]. Заметно уменьшаются по амплитуде пики легирующих элементов, что свидетельствует о разложении силицидных слоев и частичному испарению легирующих примесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что ионное легирование сильно влияет на структуру поверхности в зависимости от дозы и энергии ионов. После легирования поверхность становится шероховатой. На эту структуру сильно влияет температурный отжиг. При температуре выше 800°C на поверхности образуются некоторые окантованные области, характерные для монокристалла.

Структурные изменения в зависимости от дозы облучения и температуры отжига. Например, для железа с дозой облучения 10^{17} ион/ cm^2 после отжига при температуре 800°C на поверхности образуется слой вида монокристалла с большим количеством дефектов. Дальнейшее повышение температуры до 1100°C приводит к образованию аморфного слоя на поверхности.

Проведен анализ влияния набранной дозы и высокотемпературного отжига на дефектообразование в ионно-имплантированных слоях. Исследованы скрытые слои дисилицида кобальта в кремнии, полученные ионно-лучевым синтезом при различных режимах имплантации и отжига.

Показано, что изменение набранной дозы меняет глубину залегания и толщину слоев дисилицида кобальта. Варьируя дозу можно изменять глубину залегания и толщину слоя CoSi_2 .

Показано, что под влиянием высокотемпературного отжига происходит значительное уменьшение выхода альфа-частиц рассеянных на кремнии и кобальте на спектрах каналирования РОР, что указывает на то, что большинство радиационных дефектов устраняется и происходит улучшение кристалличности структуры имплантированного слоя.

Литературы

- [1]. A.P. Knights, G.R. Carlow, M. Zinke-Allmang, P.J. Simpson. Phys. Rev. B.54,19,13955(1996).
- [2]. Z. Tan, F. Namavar, J.I. Budnick, F.H. Sanchez, A. Fasihuddin, S.M. Heald, C.E. Bouldin, J.C. Woicik. Phys. Rev. B. 46, 7, 4077 (1992).
- [3] Z. Tan, J.I. Budnick, F.H. Sanchez, G. Tourillon, F. Namavar, H.C. Hayden. Phys.Rev.B.40,9,6368(1989).
- [4] A.E. White, K.T. Short, R.C. Dynes, J.P. Garino, J.M. Gibson. Appl. Phys. Lett.50,2,95(1987).
- [5] Q. Peng, S.P. Wong, I.H. Wilson, N. Wang, K.K. Fung. Thin Solid Films 270, 573 (1995).

- [6] Эгамбердиев Б.Э. «Электронно- спектроскопические исследования физических свойств эпитаксиальных комбинаций и ионно- имплантированных слоев в кремнии ». Докторская диссертация – М, 2003, С 243.
- [7] Эгамбердиев Б.Э. , Холлиев Б.Ч., Маллаев А. С., Зоирова М. Э., Эшонхонов А. “Получение пленок CoSi_2/Si (100) и анализ их морфологии и стехиометрии методами молекулярно-лучевой, твердофазной и реактивнойэпитаксии” ЭОМ, Молдова, 2007, №1, С.88-92.
- [8] Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний-материал нанoeлектроники. М.: Техносфера,2007.352с.
- [9] Biesinger M.C., Payne C.B., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gersonb A.R., Smart R. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 257, No. 7. – P. 2717–2730. – doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051 .
- [10] Лопатин О.Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. –Saabruken: Изд. дом LAP. 2011 . – 206 с.
- [11] Эгамбердиев Б.Э. , Маллаев А. С. Кремниевые силицидные структуры на основе ионного легирования. Т.:изд. «Наука и технология» 2019г. 168с.
- [12] Б.Э Эгамбердиев, А.Т.Рахманов и др. “Исследование методом РОР профиля распределения ионно-имплантированных атомов железа в кремнии ”. Science and world, 2018, vol.1, №1(53), с.57-60
- [13] Egamberdiev B.E. Rakhmanov A.T. Mallaev A.S. Rozikov S. Research by method of Rutherford backscattering distribution of ion-implanted atoms of Fe in Si. Science and world.2018. 1(53).vol.1.p.57-60