

УДК 537.534.8

**«ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА»**

Эгамбердиев Б Э

*Ташкентский государственный технический университет, ул.
Университетская, 2, Ташкент, 100095, Узбекистан. \E-mail: bahrom_prof@mail.ru*

Исроилов Ф М

*Джиззакский Государственный политехнический институт, Узбекистан E-
mail: isroilov.Faxriddin@bk.ru*

Аннотация: *Приводятся результаты исследования профилей распределения имплантированных атомов кобальта в кремнии в зависимости от дозы облучения и температуры отжига методом резерфордского обратного рассеяния (РОР). Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными полученными методами вторично-ионно масс спектроскопии (ВИМС). Изучены влияния термического отжига на распределения кобальта и в частности кислорода. Доказано, что при определенных условиях термической обработки и дозах облучения на поверхности монокристалла образуются так называемые эпитаксиальные силициды, которые могут играть роль проводящих слоев или металлических покрытий. Отмечена возможность использования метода РОР для анализа как концентрационного распределения легирующих примесей, так и взаимодействия примесей.*

Ключевые слова: *примеси, профили, влияние, термический отжиг, имплантированные атомы, тонкие слои, глубина, дозы облучения, структура, пленка, концентрационное распределение, температуры активации.*

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.

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 Si/CoSi₂/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 Si-CoSi₂ 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.

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 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 используется для создания 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 CoSi₂ 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 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 ($\rho \approx 30 \div 50$ 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 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 кобальта. Выбор в качестве компенсирующей примеси кобальта обусловлен тем, что в широкой области температур, состояние атомов примеси в решётке кремния достаточно стабильно ($100 \div 450^\circ\text{C}$) и соответственно параметры кремния легированного им. Технология легирования кремния 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 кобальта на кремнёвые пластины достаточно большой площади, более 100 см^2 , что очень важно для промышленного и серийного выпуска преобразователей температуры с воспроизводимыми параметрами.

Были проведены экспериментальные исследования концентрационных профилей распределения атомов 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, ВИМС и электронной Оже-спектроскопии.

В качестве объектов исследований использовались слитки монокристаллического кремния n и p – 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 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 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 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 CoSi₂ и фторида кальция CaF₂. 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 CaF₂ 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 ±0.5°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.

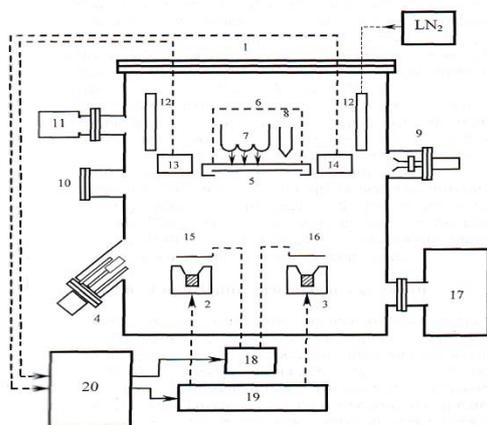


Рис.1. Аналитическая камера роста: 1, 2, 3 –электронно – лучевые испарители; 4-эффузионный источник; 5-образец; 6-манипулятор; 7-нагреватель; 8-термопара; 9-электронная пушка дифрактометра быстрых электронов; 10-люминесцентный экран; 11-квадрупольный газоанализатор; 12-криопанель; 13, 14-кварцевые

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^+ с энергией 40 кэВ ных от монокристалла Si (111), имплантированного ионами Co^+ с дозой $10^{15} \div 10^{17}$ ион/см². Проведены исследования образцов кремния имплантированных ионами кобальта при различных условиях (различные дозы), как непосредственно после имплантации, так и после проведенной термообработки. Результаты эксперимента в виде спектров ROP, представлены ниже. Видно, что пик характерный для Co начинает появляться при дозе $D \approx 10^{15}$ ион/см², что кобальт заглублен, максимум распределения находится примерно на расстоянии 120 нм, что не плохо согласуется с данными полученными с помощью ВИМС.

Установлено, что с ростом дозы увеличивается пик соответствующий рассеянию ионов гелия на кобальте, а также изменение формы спектра (уменьшение выхода рассеяния на матрице) на глубине залегания примеси. После термического отжига 1000°C в течение 30 мин. профиль распределение кобальта заметно сужается и концентрация в центре распределения увеличивается. При этом концентрация кобальта в области широкого максимума составляла 30÷35 ат %.

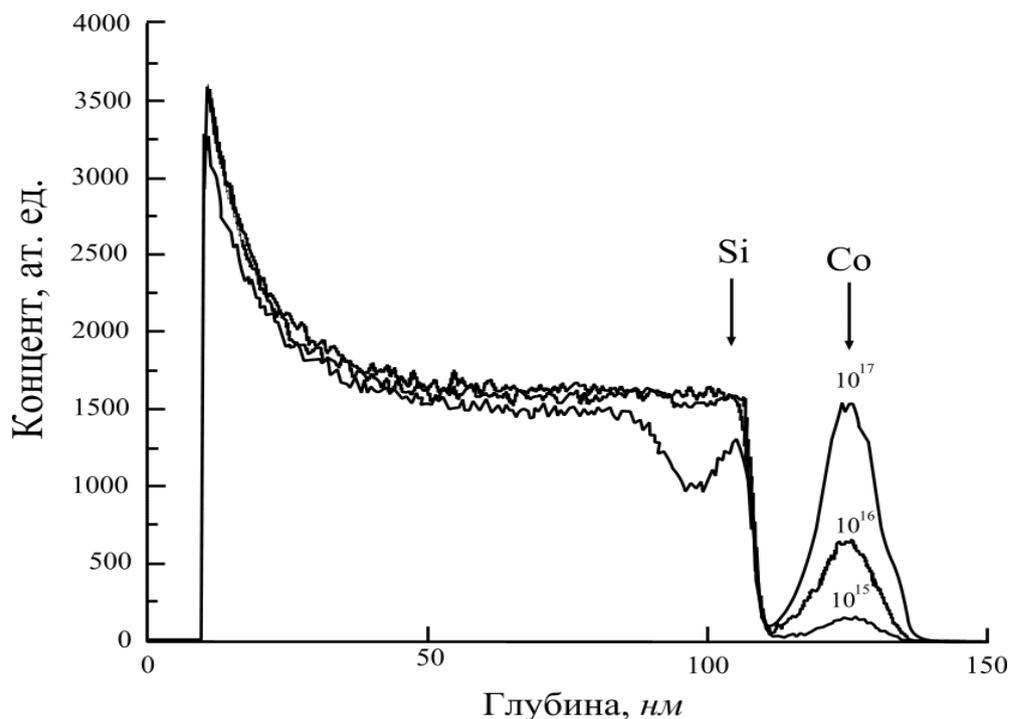


Рис.2. Спектры ROP ионов He^+ на монокристалле Si, легированного ионами Co с энергии 40 кэВ с дозами облучения $10^{15} \div 10^{17}$ ион/см².

В этих слоях преимущественно образовывались соединения типа CoSi_2 . Одновременно, резкое понижение спектра для кремния указывает на заметный отжиг радиационных дефектов в кремнии. На всех спектрах после отжига на спектре кремния видны маленькие пики - это кислород. По всей видимости, при

термической обработке был недостаточно хороший вакуум, вследствие чего на образцах появилась окись кремния SiO_2 .

На рис.3 показаны профили распределения для тока 10 мкА, которого, как мы видели из экспериментальных спектров достаточно для процесса самоотжига.

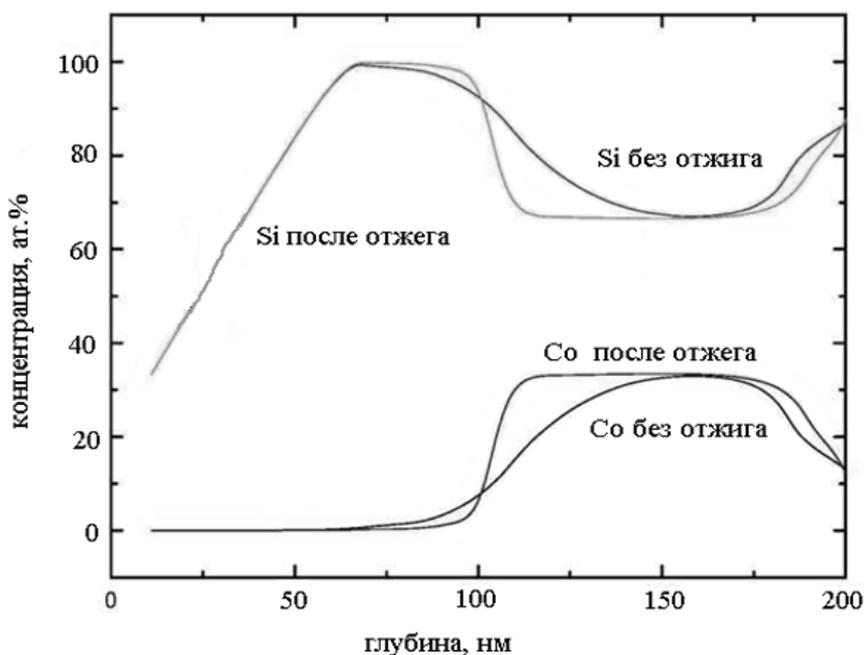
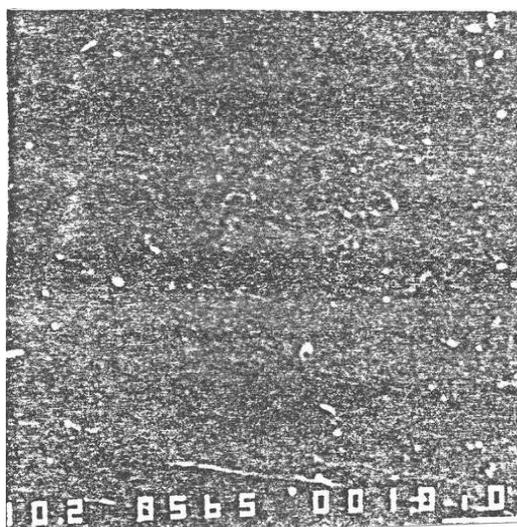


Рис.3. Профили распределения Co в Si с энергией 40 кэВ и дозой 10^{17} ион/ см^2 до и после отжига.

Здесь же показаны профили для того же образца, но после отжига с температурой 1000 °С. Очень хорошо видно, что образовался слой дисилицида кобальта.

Одновременно исследовались кристаллическая структура поверхности и электрофизические свойства ионно-легированных слоев. На рис.4 представлены электронные картины, полученные от поверхности Si до и после ионного легирования, а также после термической обработки при разных температурах.



а б

Рис.4. Электронно – микроскопические картины поверхности чистого кремния (а) и поверхности ионно-легированной, Co^+ (б).

Как видно из рисунка, в случае чистого кремния электронная картина имеет сплошной и равномерный вид, так как образцы были шлифованы и полированы (рис.4.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.4.б.).

Температурный отжиг сильно влияет на состояние имплантированных образцов. При малых значениях дозы облучения и термическом отжиге, в случае Co 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 Co и частично кислорода. Амплитудное состояние ОЖЕ пиков кремния и кобальта позволяет утверждать, что эти области являются силицидами типа CoSi_2

Результаты этих экспериментов доказывают, что сложные поверхностные процессы зависят от температуры и дозы легирующих примесей [8-9]. Совершенно иные результаты получаются при легировании кремниевых образцов большими дозами. На рис.5 представлены электронные картины поверхности кремния, легированного ионами Co с дозой 10^{17} ион/ cm^2 после отжига при температуре 950°C . Как видно из рисунка, окантованные области как бы слились, образуя сплошной слой в виде монокристалла с большим количеством дефектов.

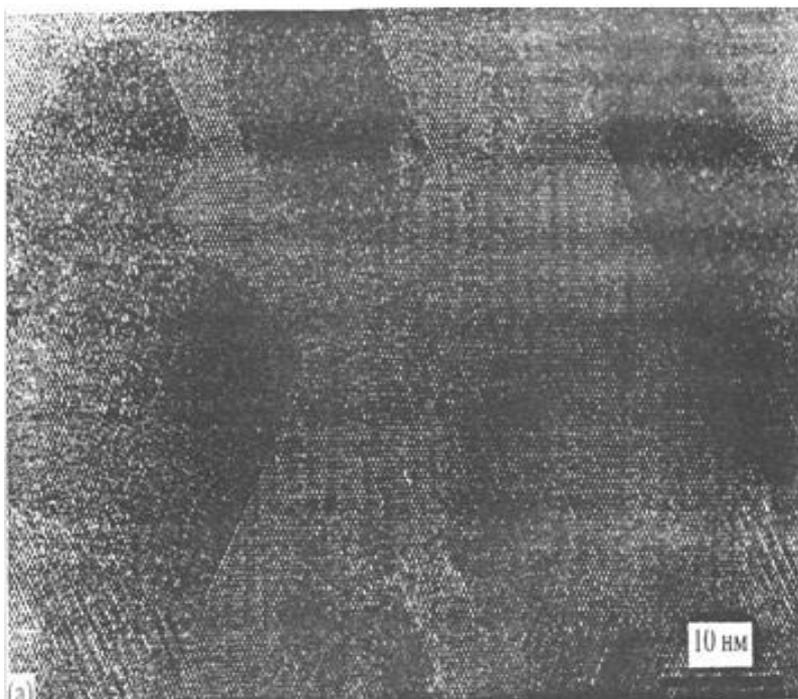


Рис.5

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

Дальнейшее повышение температуры отжига до 1100⁰С приводит к существенному изменению состояния поверхности. Электронная картина переходит от "эпитаксиальной" до аморфной поверхности (рис.6).

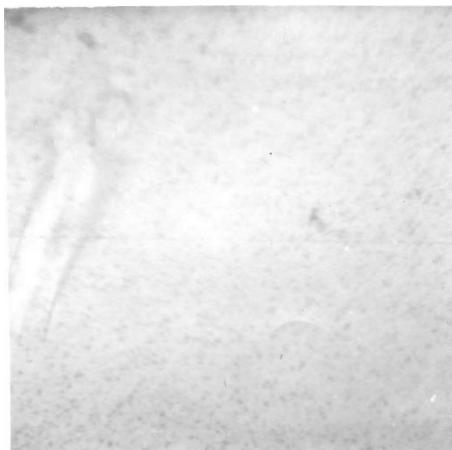


Рис.6. Микрофотография поверхности кремния, легированного ионами Co^+ с дозой 10^{17} ион/ см^2 после термического отжига при температуре 1100⁰С.

Эти изменения относятся не только к структуре, но и к составу поверхности [10]. 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 800⁰С на поверхности образуются некоторые окантованные области, характерные для монокристалла.

Структурные изменения в зависимости от дозы облучения и температуры отжига для кобальта с дозой облучения 10^{17} ион/ см^2 после отжига при температуре выше 800⁰С на поверхности образуется слой вида монокристалла с большим количеством дефектов. Дальнейшее повышение температуры до 1100⁰С 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 . 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:

[6] Gerasimenko.N.N., Parkhomenko Yu.N. Silicon as material for nanoelectronics//Technosfera, M. 2007.352P.

[7] Biesinger M.C., Payne B.D., 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.

[8] Pronin I.I., Gomonova M.V., Solovyev S.M., Vilkov O.Yu., Vyalix D.V.//Condensed Matter Physics Journal, 53, 573 (2011).

[9] Gomonova M.V., Pronin I.I. // Journal of Technical Physics 81, 6, 120, (2011).

[5] Lopatin O.M. //Ion implantation of minerals and their synthetic analogs – Saabruken: Publishing House LAP. 2011. – 206 P.

[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] 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

[9] Biesinger M.C., Payne B.D., 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] Эгамбердиев Б.Э. , Маллаев А. С. Кремниевые силицидные структуры на основе ионного легирования. Т.:изд. «Наука и технология» 2019г. 168с.