

УДК 621.382

СТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В СИСТЕМЕ Mo–Si ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ P+ ЧЕРЕЗ ПЛЕНКУ МОЛИБДЕНА

Ю.П. СНИТОВСКИЙ, Л.П. ХОДАРИНА*

*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
Республика Беларусь

Поступила в редакцию 6 октября 2016

Аннотация. Рассмотрены вопросы влияния дозы легирования Si(111) ионами фосфора, влияния постимплантационного отжига легированного Si и отжига системы Mo–Si, а также облучения ионами фосфора сформированных омических контактов системы Mo–Si и низкотемпературной термообработки на структуру и фазовый состав переходного слоя.

Ключевые слова: структура переходного слоя, система Mo–Si, ионная имплантация, кремниевые эпитаксиальные структуры.

Abstract. Questions of the implantation fluency of Si(111) by phosphorus ions influence, the effect of post-implant annealing of Si implantation and an annealing of Mo–Si system and of irradiation by phosphorus ions of generated ohmic contact of system Mo–Si and an annealing at low temperatures on the structure and phase composition of transitional layer have been considered.

Keywords: structure of the transition layer, Mo–Si system, ion implantation, epitaxial silicon structures.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 103, No. 1, pp. 5-12

Structure of transitional layer forming in Mo–Si system by P+ ion implantation over molybdenum film
Yu. P. Snitovskiy, L.P. Khodarina

Введение

Ионная имплантация является основным методом формирования локальных легированных областей в Si [1–3]. Внедрение ионов сопровождается образованием дефектов кристаллической решетки Si: первичных – точечных дефектов вакансионного и междоузельного типа, а после термообработок – вторичных, чаще всего, линейных дефектов дислокационного типа, микродвойников и дефектов упаковки. Эти нарушения ухудшают электрофизические характеристики ИМС, СВЧ-транзисторов и снижают процент выхода годных изделий.

В [4] предложен пошаговый метод получения бездислокационных ионнолегированных слоев Si. Так, доза $8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ имплантации ионами As^+ с энергией 1 МэВ набиралась в один, в два (по $4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$) и в 4 шага (по $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$). Показано, что дефектность Si снижалась с ростом числа шагов имплантации, следовательно, пошаговый метод позволяет получать более совершенные легированные слои Si. В [5] при формировании пьедестала коллектора СВЧ-транзистора путем нагревания и бомбардировки протонами также предложен похожий метод. При этом вскрытую область пьедестала коллектора бомбардируют протонами со ступенчатым изменением ускоряющего напряжения 250, 200, 150 и 100 кэВ и дозой на каждом этапе $4,2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $3,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $3,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$; $3,4 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Показано, что данный способ позволяет улучшить электрические параметры транзистора, упростить их изготовление и повысить процент выхода годных. Одним из новых процессов является модификация поверхностного слоя полупроводника, основанная на смешивании его с нанесенным на поверхность

полупроводника слоем металла за счет каскадов динамических смещений атомов металла, вызванных прохождением первичных ионов. Это открывает новые возможности при создании контактных систем с элементами субмикронных размеров.

При исследовании влияния термообработки на структуру и переходные сопротивления контактов Mo–Si в [6] было показано, что присутствие естественной пленки SiO₂ оказывает значительное влияние на протекающие на границе раздела процессы фазовых превращений и на воспроизводимость переходного сопротивления контактов.

Целью работы являлось исследование структуры переходной области в системе Mo–Si, граница раздела которой подвергалась бомбардировке ионами P⁺ сквозь пленку Mo.

Методика проведения исследований

Легирование кремниевых эпитаксиальных однослойных структур 7КЭФ1,5/380ЭКС0,01(111) ионами P⁺ проводили при ускоряющем напряжении 40 кэВ, а системы Mo–Si – при напряжении 100 кэВ. Дозу изменяли от 6×10^{13} до 6×10^{15} см⁻². После легирования образцы подвергали активационному безразгонному отжигу при температурах 900–1150 °С в атмосфере кислорода в течение 600 с.

Для удаления естественной оксидной пленки Si перед нанесением пленки Mo применяли стандартную операцию «освежения», заключающуюся в обработке пластины в растворе плавиковой кислоты (HF:H₂O = 1:4) в течение 15 с и последующей стандартной отмывке. Напыление пленок Mo осуществляли методом магнетронного распыления мишени при температуре подложки 300 °С, токе распыления 2 А и напряжении на мишени 450–550 В. При этих режимах и времени распыления 8–15 мин при давлении аргона 1×10^{-1} Па получали пленки толщиной 50–100 нм с удельным поверхностным сопротивлением от 25 до 50 Ом/кв.

Отжиг структур со сформированными контактами проводили в вакууме $6,7 \times 10^{-3}$ Па на ленточном молибденовом нагревателе в течение 600–900 с в диапазоне температур 200–600 °С.

Структуру ионнолегированных слоев Si исследовали методом ПЭМ, а фазовый состав переходных слоев – методами электронографии с использованием микроскопа ЭМ-125 и электронографа ЭМР-100. Подготовка образцов заключалась в травлении пленки Mo после изготовления структур в травителе H₃PO₄:HNO₃:CH₃(COOH):H₂O = 16:1:1:2 и последующим стандартном химико-динамическом травлении обратной стороны Si пластины до остаточной толщины участка образца порядка 10 нм.

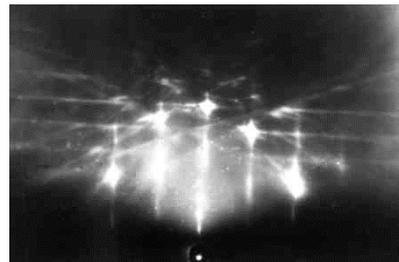
Результаты исследований

Формирование переходного слоя контактов системы Mo–Si помимо способов, режимов нанесения пленки Mo и термообработки контактов, зависит от состояния поверхности Si подложки, используемой для изготовления структур эпитаксиально-планарных *n-p-n* СВЧ-транзисторов перед проведением операций ионного легирования, постимплантационного отжига и нанесением пленки Mo.

Поверхность исходного Si со средней плотностью дефектов упаковки $4,2 \times 10^6$ м⁻² и дислокаций $5,1 \times 10^6$ м⁻² обладает достаточно высоким совершенством структуры, о чем свидетельствуют электронограммы, полученные методами на просвет (рис. 1, *a*) и на отражение (рис. 1, *б*). На них присутствуют точечные рефлексы, принадлежащие монокремнию и Кичучи-линии, образующиеся за счет динамического рассеяния электронов на более глубоких слоях, имеющих высокое совершенство структуры кристаллической решетки.



a



б

Рис. 1. Электронограммы поверхностного слоя пластин Si(111): *a* – на просвет, *б* – на отражение

Имплантация ионов P^+ при дозах $D_1 = 6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к аморфизации поверхностного слоя Si (рис. 2). Разупорядоченный слой имеет небольшую толщину и, судя по наличию рефлексов, ниже его лежат слои, сохраняющие совершенную структуру.

Влияние дозы легирования Si ионами P^+ и температуры постимплантационного отжига на структуру поверхностного слоя Si показано на рис. 3 и 4. В процессе активирующей термообработки, необходимой для перевода атомов фосфора в узлы решетки, часть точечных дефектов перестраивается в крупные структурные образования – так называемые остаточные нарушения. При отжиге вакансии собираются в плоские диски. Когда их размер достигает критического, происходит схлопывание соседних с вакансионным диском атомных плоскостей с образованием дислокационной петли.



Рис. 2. Электронограмма поверхностного слоя Si(111) после имплантации ионов P^+

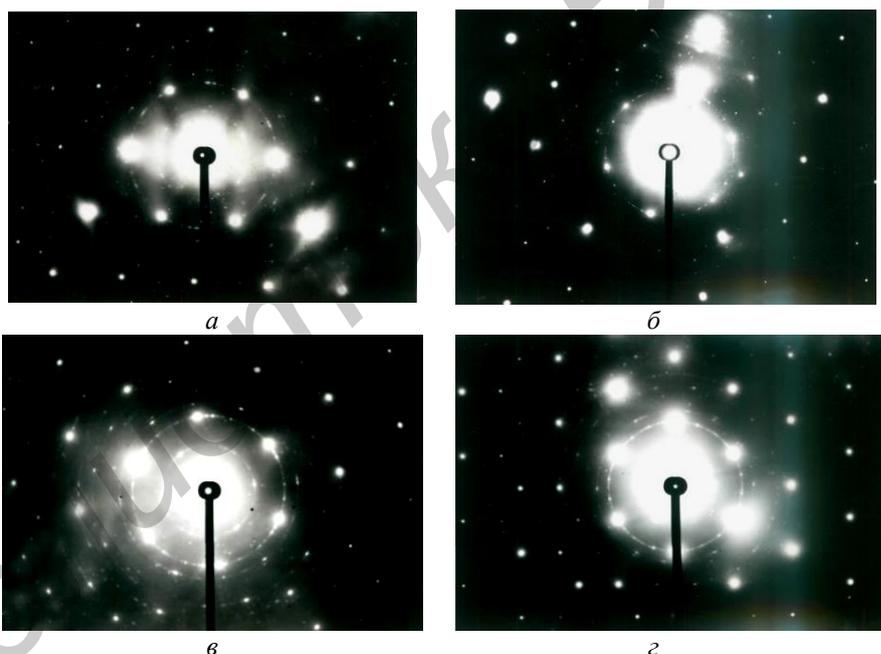


Рис. 3. Электронограммы поверхностного слоя Si(111) после имплантации ионов P^+ . Доза легирования Si ионами P^+ : а, б – $6,25 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$; в, г – $6,25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$; активационный отжиг: а, в – $940 \text{ }^\circ\text{C}$; б, г – $1150 \text{ }^\circ\text{C}$

На всех электронограммах наряду с сильными точечными рефлексами от плоскостей ориентации (220), (440) и плоскостей с большими индексами зоны [111] хорошо видны рефлексы в виде коротких узких дужек от плоскостей (111) и точечные рефлексы в виде цепочек от плоскостей (220). При малых дозах легирования Si поверхностный слой в случае температуры отжига $940 \text{ }^\circ\text{C}$ имеет блочную структуру с углами разориентации блоков до 10° . Изменение температуры отжига не оказывает заметного влияния на структуру поверхностного слоя монокремния (рис. 3, а, б). Электронограммы свидетельствуют о том, что уже при дозах легирования $\sim 6,25 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ происходит сильное разупорядочение кристаллической решетки Si, которое приводит к образованию блочной структуры. При увеличении дозы легирования ($\geq 6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) наступает аморфизация Si. Рекристаллизация аморфного Si при отжиге

приводит к образованию поликристаллической фазы, размер зерна которой зависит от температуры отжига. Так, при дозе легирования $(6,25-9,375) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ионами P^+ после отжига при $900-940 \text{ }^\circ\text{C}$ поверхностный слой Si состоит из поликремния, включающего кристаллиты произвольной ориентации (рис. 3, в), а после отжига при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в результате рекристаллизации образуется слой поликремния с большими размерами зерен (рис. 3, з).

Установлено, что при ориентации длинной стороны окна шириной b в SiO_2 вдоль направления $\langle 110 \rangle$ образующиеся при отжиге так называемые внеконтурные дислокации распространяются за пределы окна только с одной его стороны (рис. 4, а), что обусловлено особенностями расположения плоскостей скольжения дислокаций относительно плоскости (111) кристаллической решетки Si [7].

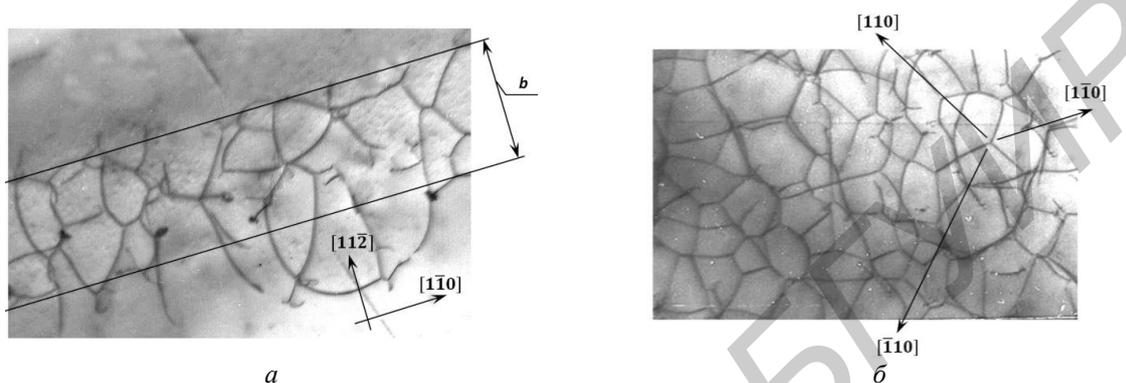


Рис. 4. Дислокационная структура в активной области Si(111): а – доза имплантации ионов P^+ $6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, активационный отжиг при $1150 \text{ }^\circ\text{C}$; б – доза имплантации ионов P^+ $6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, доза легирования $3,125 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ системы Mo–Si, отжиг при $500 \text{ }^\circ\text{C}$

Полученная методом магнетронного распыления мишени пленка Mo до термообработки имеет мелкодисперсную структуру с размером зерна $0,1-0,2 \text{ мкм}$ (рис. 5, а). Микроэлектроннограмма, полученная от выделенного участка пленки Mo, свидетельствует, что пленка состоит из множества произвольно ориентированных кристаллитов (рис. 5, б).

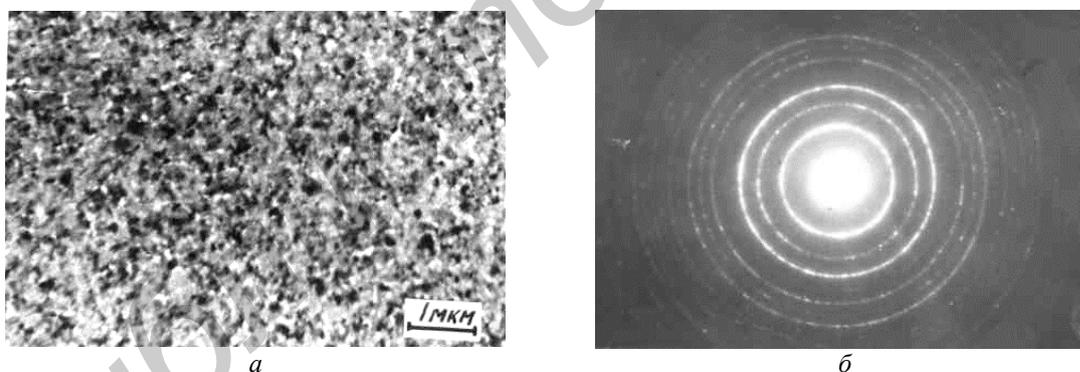


Рис. 5. Структура (а) и микроэлектроннограмма (б) пленки Mo до термообработки

Таким образом, установлено, что при формировании контактов СВЧ транзисторов напыление пленки Mo происходит на поверхность Si, структура которого зависит от дозы легирования ионами P^+ и от температуры постимплантационного отжига.

Расшифровка электронограммы, приведенной на рис. 6 а, показала, что переходный слой системы Mo–Si до термообработки при легировании Si высокими дозами ионов P^+ ($6,25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) включает слои поликремния, молибдена и оксида молибдена Mo_4O_{11} , который образуется при напылении пленки Mo. Помимо крупнокристаллического слоя в поверхностном слое образуется также мелкодисперсный слой Si, о чем свидетельствует наличие кольцевых рефлексов, объединяющих мелкие точечные рефлексы, принадлежащие крупнокристаллическому слою Si.

В целом после нанесения пленки Mo до отжига в системе Mo–Si наблюдается следующая последовательность чередования слоев при переходе от монокремния до поликристаллической пленки Mo, которые определяют механизмы переноса носителей заряда в контактах.

Поверх монокремния, в зависимости от режимов имплантации и отжига примеси, формируется слой блочного кремния, включающий крупнокристаллический и мелкодисперсный слои кремния, на поверхности которых расположены тонкие ($\sim 1-4$ нм) оксидные слои Si и Mo, контактирующие с пленкой Mo.



Рис. 6. Электронограмма переходного слоя системы Mo–Si (доза легирования ионами P^+ $6,25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$):
a – до отжига; *б* – после отжига при 600 °C в вакууме

В результате отжига при температуре 500 °C в вакууме наблюдается рост зерна пленки Mo до $0,2 \text{ мкм}$. Происходит перестройка межзеренных границ. На электронограммах видны сильные кольцевые рефлексы, пересекающие цепочки точечных рефлексов, что указывает на процесс упорядочения структуры пленки молибдена по сравнению с исходной пленкой, полученной после напыления. Кроме того, имеется ряд слабых колец, принадлежащих фазам дисилицида молибдена $MoSi_2$ с гексагональной кристаллической решеткой и низшего силицида молибдена Mo_3Si .

При низких дозах легирования ($6,25 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$) Si на границе раздела идентифицированы фазы оксидов MoO_3 и Mo_4O_{11} . Однако при отжиге при 600 °C помимо оксидов за счет диффузии атомов Si в пленку Mo формируется тонкий слой фазы Mo_3Si (рис. 6, б). В случае отжига при температуре 600 °C в течение 720 с системы Mo–Si, у которых Si легирован ионами P^+ дозой $4,375 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, наряду с фазами силицидов Mo_3Si и $MoSi_2$ обнаружено присутствие оксида MoO_2 (рис. 7, а).

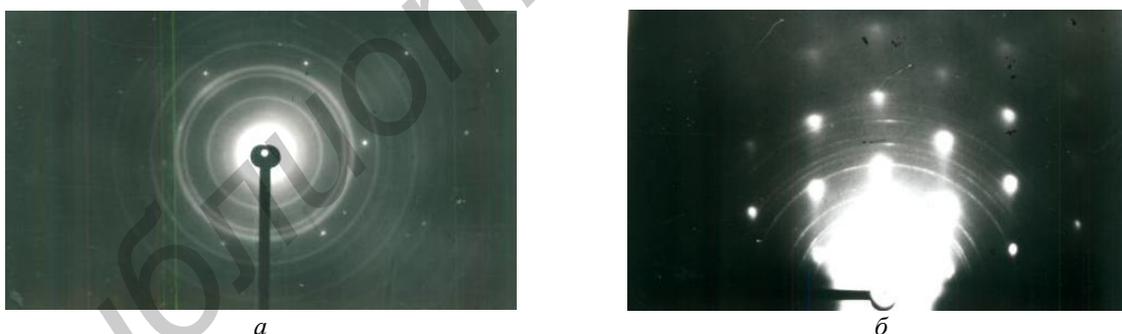


Рис. 7. Электронограммы переходного слоя системы Mo–Si, легированной ионами P^+ после отжига:
a – доза легирования $4,375 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг при 600 °C в вакууме в течение 720 с ; *б* – доза легирования $6,25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг при 600 °C в вакууме в течение 600 с

Легирование Si ионами P^+ дозой $6,25 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ вызывает образование при отжиге в переходном слое контактов крупнозернистого слоя, состоящего из силицидов $MoSi_2$ и Mo_3Si . Особенностью в этом случае является отсутствие оксидов молибдена и образование дисилицида $MoSi_2$, имеющего тетрагональную кристаллическую решетку (рис. 7, б). Отсутствие оксидов, по-видимому, связано с высокой интенсивностью диффузионных процессов, обусловленных наличием большого количества дефектов в поверхностном слое Si.

Облучение системы Mo–Si ионами P^+ приводит к появлению размытых рефлексов от пленки Mo и от поверхностного слоя Si (рис. 8), что свидетельствует о сильном разупорядочении структуры пленки Mo и поверхностного слоя Si, в результате чего значительно возрастает сопротивление контактов [8].

Установлено, что на границе раздела Mo–Si образуется переходная область, которая при дозе облучения $6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ содержит слой со структурой, близкой к аморфной, а при более высоких дозах – поликремний. При этом толщина слоя поликремния может достигать десятков нанометров.



Рис. 8. Электронограмма поверхностного слоя Si после внедрения ионов P⁺ через пленку Mo

В соответствии с представлениями, развитыми в работе [9], наблюдаемые изменения структуры объясняются образованием при бомбардировке атомов отдачи Mo, которые, попадая в Si под различными углами, вызывают при сравнительно невысоких дозах сильное разупорядочение, а затем и аморфизацию поверхностного слоя Si. С повышением дозы имплантации через пленку Mo происходит разогрев узкой области, прилегающей к границе раздела до температур в несколько сот градусов, что приводит к интенсивной диффузии, ранее имплантированной в поверхностный слой легирующей примеси к границе раздела, способствует установлению новых связей между атомами и образованию соединений.

В процессе последующего отжига происходит упорядочение структуры и формирование в переходном слое системы новых фаз – силицидов и фосфидов молибдена, при этом сопротивление контактов уменьшается. Так, при облучении системы Mo–Si ионами P⁺ дозой $6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и термообработке при 300 °C в переходном слое образуется силицид молибдена Si₃Mo₅ с гексагональной кристаллической решеткой, сверхструктура Mo₃Si [10] и фосфид молибдена – MoP_{0,75} (рис. 9, а, б).

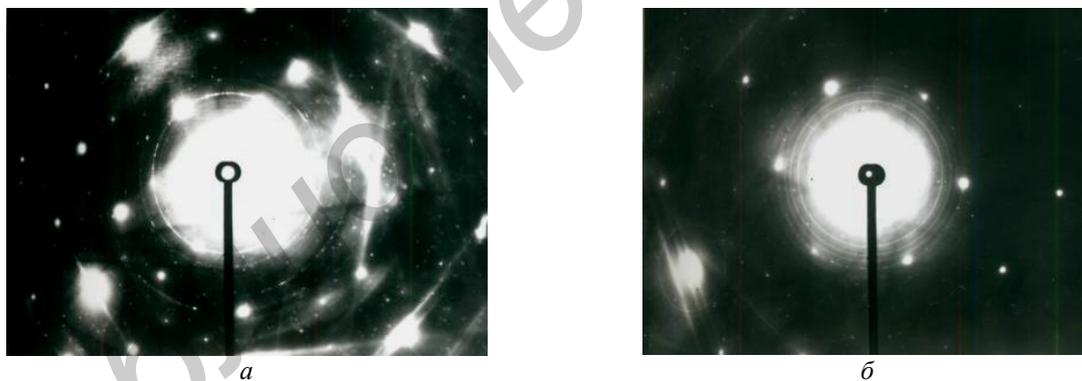


Рис. 9. Электронограммы переходного слоя системы Mo–Si после облучения ионами P⁺ и отжига: а – доза облучения $6,25 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, отжиг при 300 °C; б – доза облучения $3,125 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отжиг при 500 °C

Увеличение дозы легирования ионами P⁺ до $3,125 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и температуры отжига до 500 °C приводит к образованию дисилицида MoSi₂ с тетрагональной кристаллической решеткой, а также Si₃Mo₅ и MoP_{0,75}. Образование при термообработке силицида Si₃Mo₅ обусловлено тем, что ионы P⁺ с энергией E₂ = 100 кэВ вызывают при облучении большое количество атомов отдачи молибдена. Кроме того, при дозе облучения ионами P⁺ $3,125 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ образование слоя MoSi₂ происходит еще до термообработки системы. А при термообработке происходит увеличение толщины слоя MoSi₂, о чем свидетельствует увеличение относительной интенсивности рефлексов, принадлежащих этой фазе. Характерной особенностью облученной ионами P⁺ системы Mo–Si является отсутствие оксидных слоев, которые разрушаются потоками, как первичных ионов P⁺, так и атомами отдачи молибдена при внедрении ионов P⁺ через пленку Mo.

Дислокационная сетка, формирующаяся в этом случае в активной области структур,

имеет в 3 раза меньший размер ячеек, границы которых в большинстве случаев близки к направлениям $\langle 110 \rangle$ кристаллической решетки кремния (рис. 4, б).

Заключение

Имплантация ионов P^+ через пленку молибдена приводит к сложным структурным и фазовым изменениям переходного слоя, формирующегося в системе Mo–Si.

Анализ влияния дозы легирования Si ионами P^+ и температуры постимплантационного отжига на структуру поверхностного слоя Si(111) показал, что в процессе активирующей термообработки часть точечных дефектов (вакансии) перестраивается в крупные структурные образования с образованием дислокаций. При ориентации длинной стороны окна в активной структуре шириной b в SiO_2 вдоль направления $\langle 110 \rangle$ образующиеся при отжиге внеконтурные дислокации распространяются за пределы окна только с одной его стороны.

Дислокационная сетка, формирующаяся при облучении ионами P^+ системы Mo–Si с последующим постимплантационным отжигом в активной области структур, имеет в 3 раза меньший размер ячеек, границы которых в большинстве случаев близки к направлениям $\langle 110 \rangle$ кристаллической решетки кремния. Учет полученных результатов при изготовлении кремниевых биполярных СВЧ-транзисторов с глубиной залегания p - n -переходов менее 1 мкм позволит повысить их надежность и улучшить их электрические характеристики.

Список литературы

1. Тагер А.С. Перспективные направления полупроводниковой электроники СВЧ // Литовский физический сборник. 1981. Т. 21, № 4. С. 23–44.
2. Тетельбаум Д.И. 50 лет исследований в НИФТИ ННГУ в области физических проблем ионной имплантации // Вестн. Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. № 5. С. 250–259.
3. Технология ионного легирования / Под ред. П.В. Павлова. М.: Сов. радио, 1974. 160 с.
4. Liefing J.R. Engineering of damage in ion implanted silicon: PhD Thesis Degree. Enschede Univ. of Twente, 1992. 335 p.
5. Способ изготовления СВЧ-транзисторов: а.с. 897048 СССР, МКИ Н 01 L 21/18 / В.Ф. Данилов, Ю.П. Снитовский, А.А. Рассадин, В.П. Калиновченко. № 2980998/18-25. 3 с.
6. Снитовский Ю.П. Влияние облучения ионами фосфора омических контактов на параметры транзисторов // Электрон. промышленность. 1992. № 1. С. 59–60.
7. Ходарина Л.П., Зеленин В.А., Гурский Л.И. Формирование ямок на поверхности Si(111) при термообработке структур Si/Al // Докл. БГУИР. 2009. № 3. С. 73–78.
8. Солодуха В.А., Снитовский Ю.П. Управляемая трансформация параметров кремниевых биполярных мощных СВЧ-транзисторов ионными пучками // Докл. НАН Беларуси. 2015. Т. 59. № 1. С. 112–117.
9. Физические процессы в облученных полупроводниках. / Под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск: Наука, 1977. 256 с.
10. Гурский Л.И., Зеленин В.А., Бобченко Ю.Л. Особенности фазовых превращений в системе молибден-кремний, подвергнутой ионной бомбардировке // Физика и химия обработки материалов. 1984. № 5. С. 72–75.

References

1. Tager A.S. Perspektivnye napravlenija poluprovodnikovoj jelektroniki SVCh // Litovskij fizicheskij sbornik. 1981. T. 21, № 4. S. 23–44. (in Russ.)
2. Tetel'baum D.I. 50 let issledovanij v NIFTI NNGU v oblasti fizicheskikh problem ionnoj implantacii // Vestn. Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo. 2010. № 5. S. 250–259. (in Russ.)
3. Tehnologija ionnogo legirovanija / Pod red. P.V. Pavlova. M.: Sov. radio, 1974. 160 s. (in Russ.)
4. Liefing J.R. Engineering of damage in ion implanted silicon: PhD Thesis Degree. Enschede Univ. of Twente, 1992. 335 p.
5. Sposob izgotovlenija SVCh-tranzistorov: a.s. 897048 SSSR, MKI H 01 L 21/18 / V.F. Danilov, Ju.P. Snitovskij, A.A. Rassadin, V.P. Kalinovchenko. № 2980998/18-25. 3 s. (in Russ.)
6. Snitovskij Ju.P. Vlijanie obluchenija ionami fosfora omicheskikh kontaktov na parametry tranzistorov // Jelektron. promyshlennost'. 1992. № 1. S. 59–60. (in Russ.)
7. Hodarina L.P., Zelenin V.A., Gurskij L.I. Formirovanie jamok na poverhnosti Si(111) pri termoobrabotke struktur Si/Al // Dokl. BGUIR. 2009. № 3. S. 73–78. (in Russ.)

8. Soloduha V.A., Snitovskij Ju.P. Upravljajemaja transformacija parametrov kremnievych bipolarnyh moshhnyh SVCh-tranzistorov ionnymi puchkami // Dokl. NAN Belarusi. 2015. T. 59. № 1. S. 112–117. (in Russian)
9. Fizicheskie processy v obluchennyh poluprovodnikah. / Pod red. L.S. Smirnova. Novosibirsk: Nauka, 1977. 256 s. (in Russ.)
10. Gurskij L.I., Zelenin V.A., Bobchenok Ju.L. Osobennosti fazovyh prevrashhenij v sisteme molibden-kremnij, podvergnutoj ionnoj bombardirovke // Fizika i himija obrabotki materialov. 1984. № 5. S. 72–75. (in Russ.)

Сведения об авторах

Снитовский Ю.П., к.т.н., пенсионер.

Ходарина Л.П. – научный сотрудник ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси».

Адрес для корреспонденции

220123, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. Богдановича, д. 89, кв. 63
тел. +375-17-334-82-55;
e-mail: yu. snitovsky@tut.by;
Снитовский Юрий Павлович

Information about the authors

Snitovsky Yu. P., PhD, pensioner.

Khodarina L.P. – Researcher of SSI «Physico-technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus».

Address for correspondence

220123, Republic of Belarus,
Minsk, Bogdanovich st., 89,
tel. +375-17-334-82-55;
e-mail: yu. snitovsky@tut.by;
Snitovsky Yuri Pavlovich