

СТРУКТУРА ТОНКИХ СЛОЕВ $\text{SiC}_{0.12}$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Н.Б. Бейсенханов

Физико-технический институт, Казахстан, г. Алматы

Исследуется структура, фазовый и элементный состав имплантированного слоя Si с концентрацией углерода $N_C/N_{Si} = 0.12$ методами оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показана взаимосвязь между видами преобладающих Si-C связей, процессами кристаллизации и положением максимума пика ИК-пропускания в интервале $720-830 \text{ см}^{-1}$. Показано, что в слое $\text{SiC}_{0.12}$ рост тетраэдрических Si-C связей происходит за счет распада прочных оптически неактивных углеродных кластеров при температурах выше 1200°C . Исследуются изменения структуры поверхности после имплантации и высокотемпературного отжига.

Введение

Обладающий широкой запрещенной зоной ($E_g = 2.3-3.5 \text{ эВ}$ в зависимости от политипа), высокой теплопроводностью, а также высокой физической и химической стойкостью карбид кремния (SiC) является перспективным материалом для создания высокотемпературных и высокочастотных приборов [1-5]. Одним из наиболее перспективных методов создания слоев SiC на кремнии является метод ионной имплантации углерода (C^+) в кремний, позволяющий с малым уровнем загрязнений создавать слои SiC на заданной глубине [5-12]. Сформированные ионной имплантацией кремниевые структуры со скрытым слоем карбида кремния могут быть использованы как SOI-структуры (silicon-on-insulator), имеющие определенные преимущества перед традиционными структурами со скрытым слоем SiO_2 , полученные методом SIMOX (separation by implanted oxygen). Это существенно более высокие радиационная стойкость и теплопроводность скрытого слоя SiC, обеспечивающие возможность функционирования приборов в более жестких условиях. SOI — технология изготовления полупроводниковых приборов, основанная на использовании трёхслойной подложки со структурой кремний-диэлектрик-кремний вместо обычно применяемых монокристаллических кремниевых пластин. Данная технология, позволяет добиться существенного повышения быстродействия микросхем при одновременном снижении потребляемой мощности и габаритных размеров. Так, например, максимальная рабочая частота схем, выполненных по технологическому процессу 130 нм, может достигать 200 ГГц. В перспективе, при переходе к технологическим процессам с меньшим размером активных элементов (уже существующему 90 нм, или только разрабатываемому сейчас 10 нм), возможно ещё большее повышение этого показателя. Технология SOI находит применение в цифровых интегральных схемах (в частности, в микропроцессорах). Основное ее преимущество состоит в том, что за счёт тонкости поверхностного слоя и изоляции транзистора от кремниевого основания удаётся многократно снизить паразитную ёмкость, а значит и снизить время её зарядки вкуче с потребляемой мощностью.

Ряд исследователей сфокусировали свое внимание на влияние концентрации углерода и прочных углеродных кластеров на процессы кристаллизации слоя карбида кремния [3, 5-8]. Особый интерес представляет исследование процессов кристаллизации и формирования Si-C связей в слоях с низкой концентрацией углерода и, соответственно, низким содержанием прочных кластеров, препятствующих процессам кристаллизации в слое SiC_x .

В этой работе методами оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии проведен анализ структуры тонких имплантированных углеродом приповерхностных слоев кремния $\text{SiC}_{0.12}$.

Обсуждается механизм формирования кристаллитов Si и SiC в слоях кремния с низкой концентрацией углерода.

2. Эксперимент

Многokrатная имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ была выполнена при комнатной температуре в вакууме с целью получения прямоугольного профиля распределения атомов углерода в кремнии с концентрацией по глубине $\text{SiC}_{0.12}$. Плотность ионного тока выдерживалась ниже $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. В качестве подложек использовались монокристаллические (100) ориентированные пластины кремния размерами $7 \times 12 \times 0.4$ мм с удельным сопротивлением 4-5 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Изохронный отжиг был выполнен в вакууме (10^{-4} Па) в температурном интервале 200-1400°C с шагом 100°C для $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} = 0.12$. После каждого отжига были измерены ИК-спектры пропускания при угле падения инфракрасных лучей 73° от нормали к поверхности образца.

Структура осажденных пленок контролировалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного (0.05×1.5 мм²) монокроматического ($\text{CuK}\alpha$) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца.

Структура поверхности имплантированного слоя исследовалась на атомно-силовом микроскопе JSPM5200 Jeol Japan с использованием полуконтактного (AFM AC) метода. Сканирование поверхности проводилось на воздухе при комнатной температуре.

Состав слоев исследовался методом Оже-электронной спектроскопии.

3. Результаты

3.1 Исследование методом Оже-электронной спектроскопии состава слоев SiC_x

Имплантация в пластины кремния ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ и дозами согласно Таблице 1 проведена для получения прямоугольного профиля распределения атомов C в Si. На рисунке 1 приведена полученная методом Оже-электронной спектроскопии кривая $N_{\text{C}}(X)$, показывающая соотношение концентраций атомов углерода $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}}$ по глубине образца после имплантации. Как видно из этого рисунка, кривая профиля распределения атомов углерода в кремнии имеет почти прямоугольную форму. При этом среднее значение концентрации углерода составило величину порядка $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} = 0.12$.

Таблица 1 - Величины энергии E и дозы ионов D ионов $^{12}\text{C}^+$ в Si, использованные при конструировании прямоугольного профиля распределения

Энергия ионов $^{12}\text{C}^+$, кэВ	40	20	10	5	3	
Доза, D	10^{16} cm^{-2}	5,6	1,92	0,99	0,33	0,23

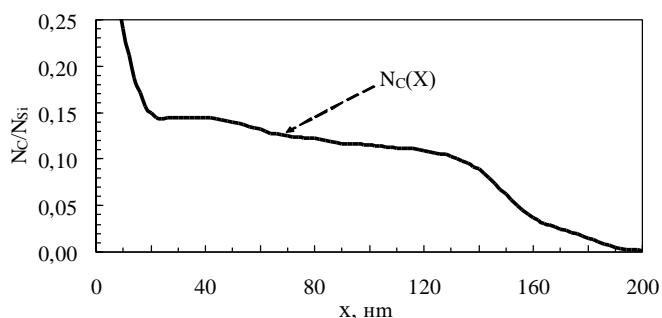


Рисунок 1 - Профиль распределения ^{12}C в Si, полученный ионной имплантацией (Таблица 1)

3.2 Исследования методом рентгеновской дифракции структуры слоев $\text{SiC}_{0.12}$

Рентгеновские исследования структуры слоев $\text{SiC}_{0.12}$ на Si показали, что слой является аморфным после имплантации. Отжиг при температурах 800-900°C приводит к

формированию поликристаллической фазы Si. После отжига при 900-1000°C наблюдается появление поликристаллической фазы β -SiC, при 1250°C - уменьшение объема поликристаллической фазы Si и рост β -SiC.

На основании полученных данных об изменении объемов поликристаллических фаз Si и β -SiC, а также средних размеров кристаллитов Si и SiC в плоскости (111) на рис.2 схематически представлено изменение структуры слоя SiC_{0.12}, его фазового состава в объемном выражении и среднего размера зерен с ростом температуры отжига. Диаграмма построена на основе зависимостей размеров кристаллитов и объемов фаз от температуры. Области “аморфная Si-C смесь” и “с-Si” рассчитаны придерживаясь соотношения: “аморфная Si-C смесь”+“с-Si”= 100% - (“поли-SiC”+“поли-Si”+“аморфный-Si”).

Рост объема поликристаллических фаз Si при 900°C и β -SiC при 900-1000°C происходит за счет присоединения атомов аморфной Si-C фазы (рис.2), формирующейся в интервале 100-800°C за счет выдавливания атомов углерода из зоны формирования кристаллитов Si. После высокотемпературного отжига при 1200°C (рис.2) слой SiC_{0.12} состоит из поликристаллического кремния (50% объема) с средним размером зерен 25 нм, нанозернистого карбида кремния с размером зерен 5 нм (25%) и рекристаллизованного со стороны подложки кремния с-Si (25%).

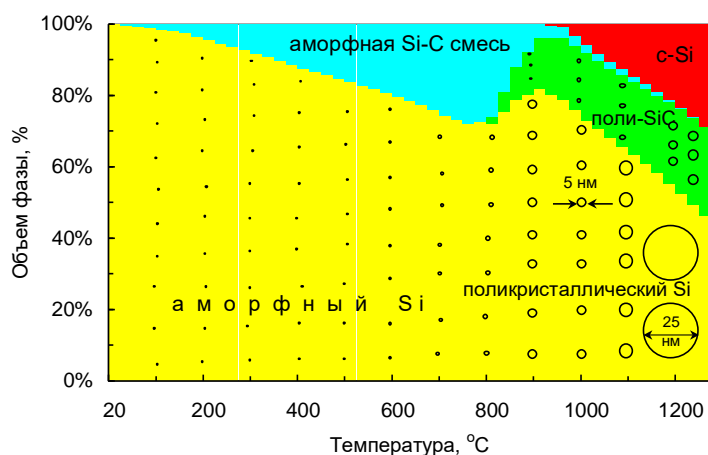


Рисунок 2 - Соотношение объемов фаз в слое SiC_{0.12} при различных температурах отжига.

3.3 Исследования методом инфракрасной спектроскопии

На рисунке 3 выборочно представлены спектры ИК пропускания кремния ориентации (100) имплантированного ионами углерода с энергиями и дозами согласно Таблице 1 до и после изохронного отжига при температурах в интервале 200-1400°C. Как видно из рисунка, наблюдается пик пропускания с минимумом приблизительно на частоте 720 см⁻¹, который характерен для аморфной смеси атомов C и Si. В процессе дальнейшего отжига пик смещается вправо, увеличивает свою амплитуду и сужается, свидетельствуя о формировании тетраэдрических Si-C связей (поглощающих при 800 см⁻¹) и кристаллизации карбида кремния при температуре почти 900°C. Пика LO-фононов не наблюдалось. Это может быть вызвано низкой концентрацией атомов углерода в слое SiC_{0.12}.

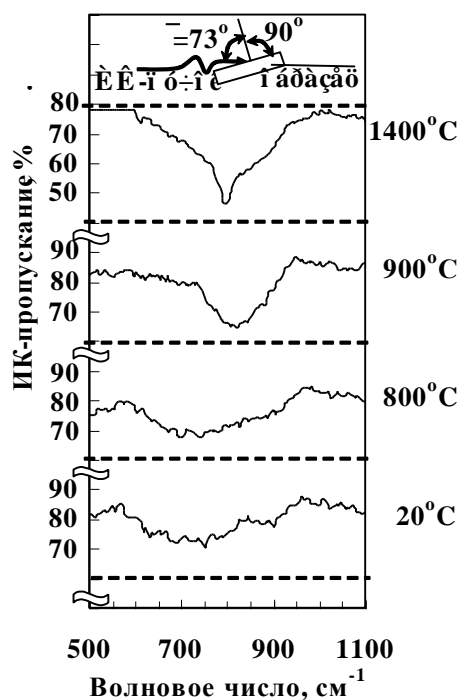


Рисунок 3 - Спектры ИК-пропускания для слоя $\text{SiC}_{0.12}$ после имплантации и отжига при угле падения инфракрасных лучей 73° от нормали к поверхности образца

Как видно из рисунка 4, положение минимума пика ИК пропускания для ТО-фононов (при угле падения инфракрасных лучей 73° от нормали к поверхности образца) неравномерно смещается от 720 до 825 см^{-1} с ростом температуры отжига до $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ и возвращается до 800 см^{-1} при 1300°C . При этом до температуры 600°C наблюдается слабый сдвиг максимума и затем имеет место скачкообразный сдвиг от 730 до 825 см^{-1} в интервале $700\text{-}1000^\circ\text{C}$. Мы полагаем, что наблюдаемое смещение максимума пика в интервале 730 до 825 см^{-1} отражает следующий факт: энергетически невыгодные длинные одинарные Si-C связи, поглощающие на низких частотах, во время отжига при $600\text{-}900^\circ\text{C}$ распадаются, тогда как более сильные короткие Si-C связи, поглощающие на более высоких частотах, формируются [11].

Смещение минимума SiC пика в область выше 800 см^{-1} может быть вызвано наличием деформированных нанокристаллов SiC очень малого размера с преобладанием укороченных связей. Возврат положения минимума к 800 см^{-1} при температурах $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ вызван ростом размеров нанокристаллов до величин $3.6 - 5 \text{ нм}$ и преобладанием характерных для кристаллического карбида кремния тетраэдрических Si-C связей, поглощающих при 800 см^{-1} .

3.4 Исследования методом атомно-силовой микроскопии

На рисунке 5 приведены данные исследований поверхности слоев $\text{SiC}_{0.12}$ на участках площадью $1 \text{ мкм} \times 1 \text{ мкм}$ методом атомно-силовой микроскопии. Также показаны увеличенные фрагменты этих участков площадью $100 \text{ нм} \times 100 \text{ нм}$. Яркую светлую окраску имеют выступающие над поверхностью участки, темную окраску имеют участки ниже поверхности, с которых начинается отсчет высоты.

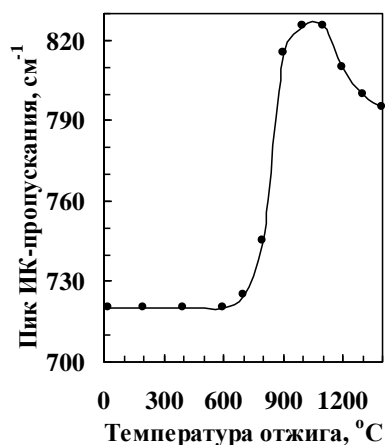


Рисунок 4 – Положение минимума SiC пика ИК-пропускания. после отжига слоя SiC_{0.12} при угле падения инфракрасных лучей 73° от нормали к поверхности образца

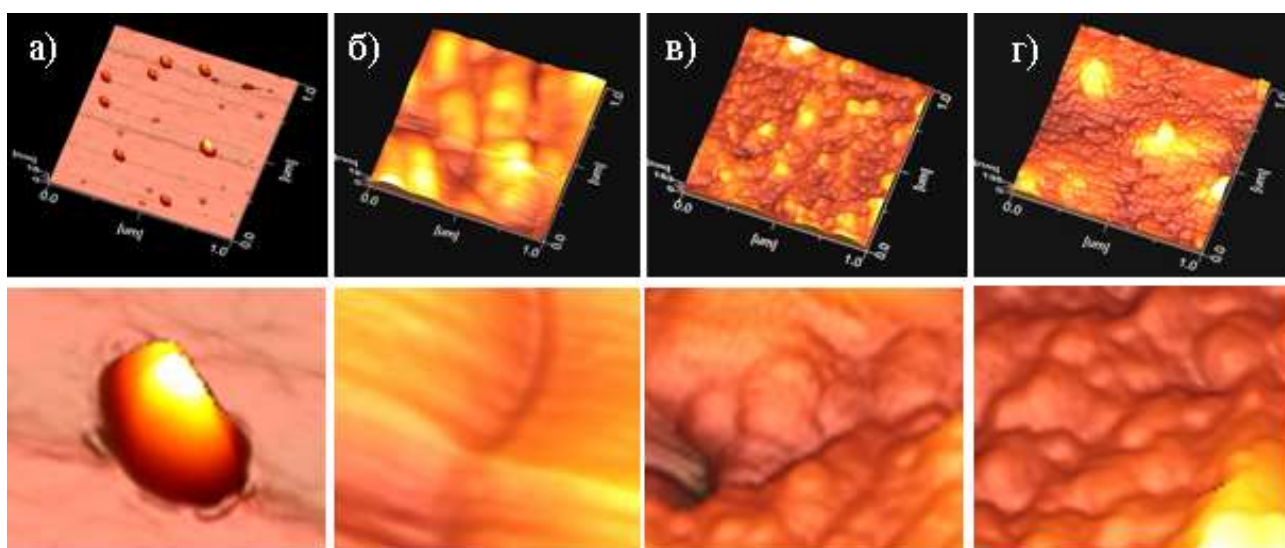


Рисунок 5 - Атомно-силовая микроскопия слоя SiC_{0.12} толщиной 130 нм, полученного многократной имплантацией в кремний ионов углерода (а) после имплантации и отжига при температурах (б) 1200 °С, (в) 1300°С и (г) 1400°С

После имплантации (рис.5,а) поверхность слоя SiC_{0.12} выглядит относительно однородной и ровной с колебаниями высоты в пределах 16 нм. Высокотемпературный отжиг (1200°С) приводит к деформации поверхности и появлению борозд, что свидетельствует об интенсивных перемещениях атомов. Отжиг при температурах 1300-1400°С приводит к формированию гранулярной структуры поверхности, вызванной, по-видимому, распадом прочных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров и присоединением их атомов к более совершенным зернам, представляющим собой конгломерат из нанокристаллов.

Заключение

1. Методом ионной имплантации ионов углерода в кремний с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ сформирован слой SiC_{0.12}.
2. Показано, что уменьшение роста объема поликристаллической фазы кремния в слое SiC_{0.12} вызвано процессами вытеснения атомов углерода из области формирования

кристаллитов Si с образованием нанокластеров и нанокристаллов SiC в местах скопления углерода при температурах 900-1000°C.

3. Установлено, что в слое Si с низкой концентрацией углерода в процессе отжига максимум пика ИК-пропускания смещается в область выше 800 см⁻¹. Предположено, что это вызвано наличием деформированных нанокристаллов SiC очень малого размера с преобладанием укороченных связей. Возврат положения максимума к 800 см⁻¹ при температурах 1100-1400°C вызван ростом размеров кристаллитов до величин 3.6-5 нм [11].

4. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что после имплантации поверхность слоя SiC_{0.12} выглядит относительно однородной и ровной с колебаниями высоты в пределах 20 нм. Высокотемпературный отжиг (1200-1400°C) приводит к деформации поверхности слоя SiC_{0.12}, появлению борозд и формированию зернистой структуры поверхности слоя.

Литература

1. Theodossiu E., Baumann H., Klimenkov M., Matz W. and Bethge K. Characterization of crystallinity of SiC surface layers produced by ion implantation // *Phys. Stat. Sol.* 2000, (a), 182, 653-660.

2. Баязитов Р.М., Хайбуллин И.Б., Баталов Р.И., Нурутдинов Р.М. Формирование слоев кубического карбида кремния на кремнии непрерывными и импульсными пучками ионов углерода // *ЖТФ*, 2003, 73 (6), 82-85.

3. Yan H., Wang B., Song X.M., Tan L.W., Zhang S.J., Chen G.H., Wong S.P., Kwok R.W.M., Leo.W.M.Lau. Study on SiC layers synthesized with carbon ion beam at low substrate temperature // *Diamond and related materials*. 2000, 9, P.1795-1798.

4. Dihu Chen, Wong S.P., Shenghong Yang, Mo D. Composition, structure and optical properties of SiC buried layer formed by high dose carbon implantation into Si using metal vapor vacuum arc ion source // *Thin Solid Films*, 2003, 426, P.1-7.

5. Calcagno L., Compagnini G., Foti G., Grimaldi M.G., Musumeci P. Carbon clustering in Si_{1-x}C_x formed by ion implantation // *Nucl.Instrum. and Meth.* 1996, B, 120, P.121- 124.

6. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. and Tokbakov J. Investigation of structure and phase transformation in silicon implanted by ¹²C⁺ at room temperature. // *Nucl.Instrum. and Meth.* 1995, B103, P.161-174.

7. Nussupov K.Kh., Sigle V.O. and Beisenkhanov N.B. Investigation of the formation of Si and SiC crystalline phases in room temperature C⁺ implanted Si // *Nucl.Instrum. and Meth.* 1993, B82, P.69-79.

8. Kimura T., Kagiya Sh. and Yugo Sh. Auger electron spectroscopy analysis of SiC layers form by carbon ion implantation into silicon // *Thin Solid Films*. 1984,122, 165-172.

9. Borders J.A., Picraux S.T. and Beezhold W. Formation of SiC in silicon by ion implantation // *Appl.Phys.Lett.* 1971, 18, 11, P.509-511.

10. Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В., Стрельцов Л.Н., Хайбуллин И.Б. Исследование монокристаллических пленок SiC, полученных при бомбардировке ионами C⁺ монокристаллов Si // *Доклады АН СССР*. 1971, 200, 869.

11. K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, I.V.Valitova, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, E.A. Dmitrieva. Structure properties of carbon implanted silicon layers // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2008. - 19:S254-S262. DOI 10.1007/s10854-007-9533-9.

12. Lindner J.K.N., Volz K., Preckwinkel U., Gotz B., Frohnwieser, A. Stritzker B., Rauschenbach B. Formation of buried epitaxial silicon carbide layers in silicon by ion beam synthesis // *Materials Chemistry and Physics*. 1996, 46 (2-3), P.147-155.

13. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М. «Энергоиздат», 1985, 245 с.

14. Gibbons J.F., Johnson W.S. and Hyloic S.W. In "Projected Range Statistics" // 2nd ed. (Dowden, Stroudsburg. PA. 1975) Part 1, p.93.

**КОНЦЕНТРАЦИЯСЫ $N_C/N_{Si} = 0.12$ КӨМІРТЕГІ ЕНДІРІЛГЕН КРЕМНИЙДІН
ЖҰҚА ҚАБАТТАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ**
Н.Б.Бейсенханов

$N_C/N_{Si} = 0.12$ көміртегі концентрациясы ендірілген Si қабатының құрылымы, фазалық және элементтік құрамы оже-электрондық спектроскопия, рентгендік дифракция, инфрақызыл спектроскопия және атомдық-күштік спектроскопия тәсілдері арқылы зерттелінді. 720-830 аралығында басым болған Si-C байланыс түрлерінің кристалдану процестері және ИК-өткізудің жоғарғы шың орнының арасындағы өзара байланысы көрсетілген. SiC_{0.12} қабатында тетрадрлік Si-C байланыстарының ұлғаюы температурасы 1200°C-дан жоғары кезінде берік оптикалық белсенді емес көміртегі кластерлерінің ыдырау себебінен болатыны көрсетілген. Ендіруден және жоғары температуралық күйдіруден кейін бет құрылымының өзгерісі зерттелінді.

**THE STRUCTURE OF THIN SILICON LAYERS WITH CONCENTRATION OF
IMPLANTED CARBON $N_C/N_{Si}=0.12$**

N.B. Beisenkhanov

The structure, phase and elemental composition of implanted Si layer with carbon concentration $N_C/N_{Si} = 0.12$ were studied by transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Auger spectroscopy, IR spectroscopy and atom force microscopy. The correlation between types of prevailing Si-C bonds, processes of crystallization and the maximum IR-transmission peak position in the interval 720-830 cm⁻¹ was shown. The breaking of strong optically inactive Si-C clusters at temperatures above 1200°C leads to an increase in the number of Si-C tetrahedral bonds in layer SiC_{0.12}. The transformations of surface structure after implantation and high temperature annealing were studied.