

УДК 621.315.592

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-95-99

EDN: EDYRAJ

PACS: 64.60.-i



Особенности формирования скрытого свинцово-силикатного слоя в монокристаллическом кремнии

Э. Ю. Бучин, Ю. И. Денисенко

Исследовался процесс ионно-лучевого синтеза структур «кремний-на-изоляторе», основанный на двухстадийной имплантации, сначала ионов кислорода, затем ионов свинца в качестве стеклообразователя. С помощью методов вторичной ионной масс-спектрометрии и оже-спектроскопии анализировались фазовые преобразования, происходящие в синтезируемом скрытом слое при постимплантационном отжиге. Обнаружено, что с началом термообработки происходит быстрый спинодальный распад твердого раствора SiO_x-PbO_x , образовавшегося на стадии имплантации. Затем начинается процесс медленной релаксации на фоне «восходящей» диффузии атомов свинца. При этом скрытый слой изолятора уплотняется и выравнивается по толщине. В конечном итоге он формируется в виде трехслойной структуры, средняя ее часть является оксидом кремния, легированного свинцом, боковые части состоят из свинцово-силикатной фазы.

Ключевые слова: структуры «кремний–на–изоляторе», ионно-лучевой синтез, скрытый слой изолятора, спинодальный распад, послойное распределение компонентов.

Введение

Успешное развитие полупроводниковой технологии в значительной степени базируется на использовании плазменных и лучевых процессов. Одним из них является твердофазный ионный синтез. В настоящее время на его основе изготавливают структуры «кремний-на-изоляторе» (КНИ), необходимые для создания радиационно-стойких микросхем, а также ряда микро электромеханических систем [1, 2]. Базовый процесс изготовления структур КНИ состоит из двух стадий, сначала в монокристаллические кремниевые подложки

имплантируют высокие дозы ионов кислорода ($1,2 \times 10^{18} O^+ / cm^2$) с энергией $150 \div 200$ кэВ, а затем в течение нескольких часов проводят их отжиг при температурах от 1350 °С. В результате чего формируется скрытый оксидный слой изолятора, поверх которого располагается приборный слой кремния. Данный процесс получил название *SIMOX* (*Separation by Implantation of Oxygen*). Он позволяет изготавливать структуры с требуемыми функциональными параметрами, однако, характеризуется большим энергопотреблением, как на стадии имплантации, так и отжига. С целью снижения термического бюджета этого процесса было предложено часть ионов кислорода заместить ионами стеклообразователя (бора, фосфора и др.) [3–5]. При этом взамен чисто оксидного формируется силикатный скрытый слой, что позволяет существенно снизить энергопотребление, а также создает возможность придания синтезируемому слою дополнительных свойств. Так, например, при использовании в качестве стеклообразователя ионов свинца можно регулировать оптические свойства скрытого слоя, такие как прозрачность в видимой области спектра, отражатель-

Бучин Эдуард Юрьевич, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: imi.buchin@ Rambler.ru

Денисенко Юрий Иванович, н.с., к.т.н.

E-mail: den-yur55@mail.ru

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К. А. Валиева РАН.

Россия, 150007, г. Ярославль, Университетская, 21.

Статья поступила в редакцию 17.02.2023

После доработки 2.05.2023

Принята к публикации 8.05.2023

© Бучин Э. Ю., Денисенко Ю. И., 2023

ную способность и наличие фотохромного эффекта [6].

Целью данной работы являлось исследование особенностей формирования структур КНИ со свинцово-силикатным изолятором.

Экспериментальная часть

В процессе работы использовались кремниевые пластины марки КЭФ-4.5 с кристаллографической ориентацией (100). В качестве основного оборудования применялась установка $K2MeV$ (фирмы *HVEE*). Имплантацию ионов кислорода в достехиометрической дозе $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ с энергией 130 кэВ проводили в подложки нагретые до температуры 500 °С. Затем при комнатной температуре имплантировали ионы Pb^+ с энергией 1150 кэВ и дозой $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. После каждой технологической стадии проводили кратковременные отпускающие отжиги. Атомарное соотношение кислорода и свинца в скрытом слое составляло 75:1. Затем подложки отжигали при температуре 1150 °С в среде сухого кислорода в течение времени от 10 минут до 4 часов. После отжига с поверхности кремниевых пластин удаляли термический окисел путем травления образцов в растворе плавиковой кислоты. Профили пространственного распределения свинца и кислорода в образцах определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке *Cameca IMS-4F* с использованием первичных пучков ионов O_2^- и Ar_2^+ , соответственно. Послойный оже-анализ содержания кислорода и кремния проводили на установке *PHI 660 Perkin Elmer* с использованием первичных пучков ионов азота N_2^+ с энергией 10 кэВ. Глубина кратера и «ступенек» травления в скрытом слое контролировалась на профилометре *Talystep*, электрические характеристики верхнего (отсеченного) кремниевоего слоя измерялись четырехзондовым методом в диапазоне токов $1 \div 5 \text{ мА}$, а тип проводимости – с помощью термозонда.

Обсуждение результатов исследований

В образцах после двух стадийной имплантации профили распределения кислорода и свинца имели куполообразную форму, их максимумы пространственно совпадали на

глубине 360 нм от поверхности кремниевой подложки (пунктирные линии на рис. 1). При этом скрытый слой представлял собой аморфный твердый раствор состава SiO_x-PbO_x . Затем образцы подвергали отжигам разной длительности, при температуре 1150 °С. После термообработки в течение 10 минут в структуре скрытого слоя произошли существенные изменения. На профиле распределения кислорода образовалась горизонтальная «полка», отражающая формирование стабильной фазы (сплошная линия 2 на рис. 1). В контрольном образце, который был имплантирован только ионами кислорода (с той же дозой), такого не наблюдалось. Это объясняется тем, что энергия ковалентной связи $Pb-O$ меньше, чем связи $Si-O$, таким образом, свинец выступает в роли активатора формирования устойчивой силикатной сетки, в которой он занимает часть узлов. В то же время на профиле распределения свинца образовалось несколько равномерно расположенных локальных максимумов (или перегибов), что свидетельствует о формировании модулированной структуры с чередующимся фазовым составом (сплошная линия 4 на рис. 1). Это признак спинодального распада твердого раствора, сформировавшегося в ходе имплантации [7]. Его термодинамическая неустойчивость была обусловлена тем, что большая часть атомов свинца оказалась в междоузлиях формирующейся силикатной сетки и деформировала ее. Кроме того, известно, что при отжиге (даже при указанной температуре) в пересыщенном кислородом скрытом слое происходит выпадение и рост преципитатов SiO_x [8]. Таким образом, в рассматриваемой среде возникают большие внутренние механические напряжения. Стремясь к состоянию с наименьшей избыточной энергией, в результате концентрационных флуктуаций она распалась на области с разным фазовым составом. При этом образовалась модулированная структура. Как правило, эта стадия перестройки лабильных твердых растворов происходит достаточно быстро, что и наблюдалось в ходе эксперимента.

Анализ образцов, отожженных в течение 1 часа, показал, что в скрытом слое произошли новые фазовые изменения. На профиле распределения свинца высота двух локальных максимумов увеличилась за счет соседних. То есть продолжался релаксационный процесс, сопровождающийся «восходящей» диф-

фузией свинца (сравнение кривых 1 и 2 на рис. 2). При увеличении времени отжига до 4 часов амплитуда пиков, расположенных на границах с кристаллическим кремнием, монотонно нарастала. Одновременно с этим происходили изменения и в распределении кислорода в скрытом слое. На оже-профиле наблюдалось расслоение основного пика на

центральную часть и две боковые с меньшей амплитудой. То есть в структуре силикатной сетки происходили изменения, приводящие к ее уплотнению в результате выхода большей части атомов свинца из ее междоузлий. В контрольном образце, имплантированном только ионами кислорода, такого не наблюдалось (кривые 1 и 2 на рис. 3)

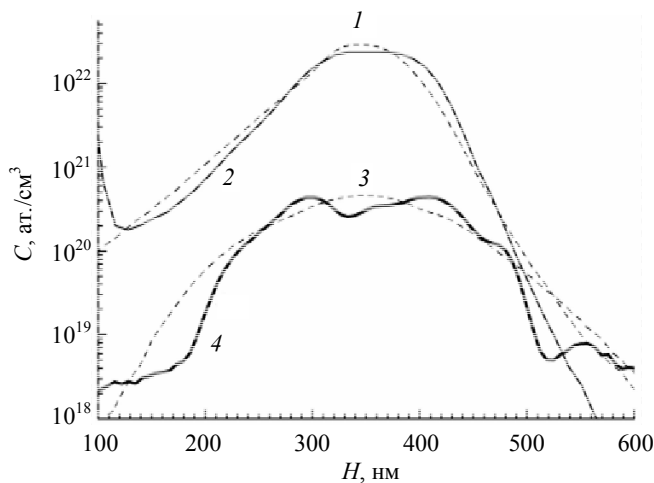


Рис. 1. ВИМС профили распределения кислорода и свинца в скрытом слое: после имплантации до отжига (пунктирные линии 1, 3); после отжига в течение 10 минут при температуре 1150 °C (сплошные линии 2, 4)

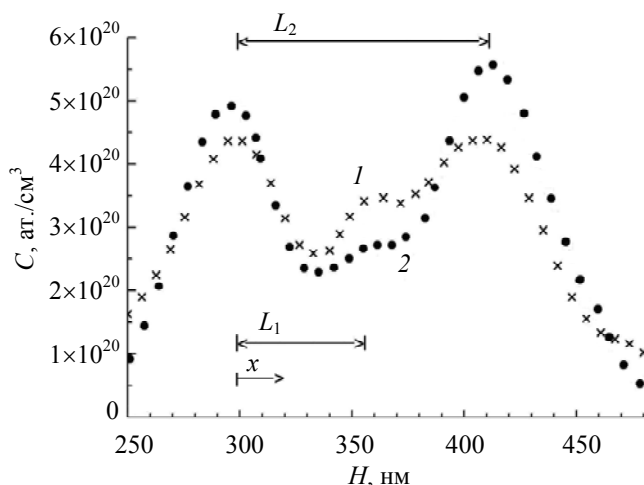


Рис. 2. ВИМС профили распределения свинца на разных этапах отжига: (1) — после 10 минут; (2) — после 1 часа

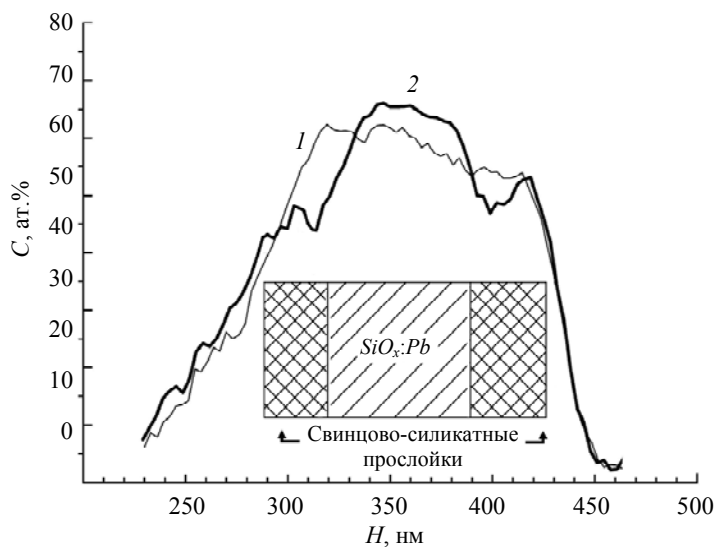


Рис. 3. Результаты послойного оже-анализа распределения кислорода в образцах после 4 часов отжига при 1150 °C: кривая (1) соответствует контрольному образцу без имплантации свинца; (2) — с имплантацией свинца. Рисунок, относящийся к структуре изолирующего слоя, соответствует кривой (2)

Исходя из данных ВИМС- и оже-анализа следует, что при отжиге в течение четырех часов и более скрытый слой формируется в виде трехслойной структуры. Средняя ее часть состоит из легированной свинцом фазы SiO_x , близкой по составу к стехиометрическому окислу, а боковые части представляют собой свинцово-силикатные прослойки. В ходе термообработки периодически измеряли толщину синтезируемого слоя. При отжиге в течение часа в разных точках образцов она варьировалась и составляла $0,26 \pm 0,04$ мкм. При увеличении времени термообработки до 4 часов флуктуации исчезали. Скрытый слой «уплотнялся» до толщины 0,2 мкм, при этом он обладал хорошими электроизолирующими свойствами [4].

Для численной оценки наблюдавшихся фазовых превращений может быть использована модель волновой релаксационной диффузии [9, 10]. Ее суть состоит в представлении концентрационных волн, возникающих в твердом растворе после стадии быстрого спиноподального распада. В соответствии с ее положениями, изменение концентрации компонентов в зависимости от координаты по толщине скрытого слоя (x) и времени отжига (t) упрощенно можно представить зависимостью:

$$C(x, t) \sim \exp(-\alpha t) \sin(\beta t) \cos(\pi x / L)$$

где α и β являются положительными коэффициентами, отражающими свойства системы; L – это расстояние между двумя центрами образования зародышей новой фазы (см. рис. 2).

В нашем случае распространение концентрационных волн заканчивалось на границах с кристаллическим кремнием. Здесь происходило наложение этих волн и накопление свинцово-силикатной фазы.

Заключение

В данной работе исследованы особенности ионно-лучевого синтеза структур КНИ со свинцово-силикатным изолятором. Процесс включал в себя двух стадийную имплантацию в монокристаллический кремний сначала ионов кислорода, затем ионов свинца. При этом в экспериментальных подложках формировался скрытый слой, представляющий собой твердый раствор состава SiO_x-PbO_x . Далее образ-

цы подвергались отжигу при температуре 1150°C в течение нескольких часов. Периодически проводились ВИМС и оже-анализы распределения кислорода и свинца в скрытом слое, а также замерялась его толщина. На основе полученных данных было показано, что синтезируемый изолирующий слой формируется в две стадии, имеющие разную кинетику. Сначала происходит относительно быстрый спиноподальный распад указанного твердого раствора, что приводит к образованию модулированной структуры с чередующимся фазовым составом. По мере увеличения длительности отжига наблюдалось ее релаксационное преобразование на фоне «восходящей» диффузии свинца к границам с кристаллическим кремнием. При этом скрытый слой формировался в виде трехслойной структуры, средняя ее часть состояла из диоксида кремния, легированного свинцом, а боковые части представляли собой свинцово-силикатную фазу. Для численной оценки происходящих фазовых превращений предложена модель волновой релаксационной диффузии. Полученные результаты позволили понять особенности кинетики рассматриваемого процесса ионно-лучевого синтеза, а также структуры формируемого свинцово-силикатного изолятора. Учитывая возможность управления оптическими свойствами скрытого слоя, путем изменения концентрации свинца, данные структуры КНИ представляют интерес в плане интеграции на одном чипе приборов микроэлектроники и фотоники.

Работа выполнена в рамках

Государственного задания Минобрнауки РФ Физико-технологическому институту им. К. А. Валиева РАН по теме № FFNN-2022-0018. При исследовании использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур» (Facilities Sharing Centre “Diagnostics of Micro- and Nano Structures”).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steve Krause, Maria Anc, Peter Roitman / MRS Bulletin. 1998. Vol. 23. № 12. P. 25. doi: 10.1557/S0883769400029791.

2. Парфёнов Н. М. / Микроэлектроника. 2016. № 3. С. 235. doi: 10.1134/S1063739716020086.
3. Krivelevich S. A., Buchin Ed. Yu., Denisenko Yu. I., Selyukov R. V. / Proc. SPIE. 2006. Vol. 6260. P. 626007. doi: 10.1117/12.677013.
4. Бучин Э. Ю., Денисенко Ю. И. / ПЖТФ. 2021. Т. 47. № 14. С. 47. doi: 10.21883/PJTF.2021.14.51188.18773.
5. Бучин Э. Ю., Денисенко Ю. И. / Поверхность. 2022. № 9. С. 106. doi: 10.1134/S1027451022050032.
6. Mythili N., Arulmozhi K. T., Fareed S. S. / Optik. 2016. Vol. 127. № 22. P. 10817–10824. doi: 10.1016/j.ijleo.2016.08.096.
7. Скрипов В. П., Скрипов А. В. / УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С. 193. doi: 10.3367/UFNr.0128.197906a.0193.
8. Jing Chen, Xiang Wang, Bo Jin, Enxia Zhang, Jiayin Sun, Xi Wang / Semicond. Science and Technology. 2005. Vol. 20. P. 305. doi: 10.1088/0268-1242/20/3/009.
9. Антонов Н. М., Гусаров В. В., Попов И. Ю. / ФТТ. 1999. Т. 41. № 5. С. 907. doi: 10.1134/1.1130883.
10. Разумов И. К. / ФТТ. 2022. Т. 64. № 1. С. 19. doi: 10.21883/FTT.2022.01.51826.143.

PACS: 64.60.-i

Features of formation a buried lead-silicate layer in crystalline silicon

Ed. Yu. Buchin and Yu. I. Denisenko

Yaroslavl Department of Valiev Institute of Physics and Technology RAS
21 Universitetskaya str., 150007, Yaroslavl, Russia
E-mail: imi.buchin@rambler.ru

Received 17.02.2023; revised 2.05.2023; accepted 8.05.2023

The process of ion-beam synthesis of "silicon-on-insulator" structures, based on two-stage implantation, first of oxygen ions, then of lead ions as a glass former, was studied. Using the methods of secondary ion mass spectrometry and Auger spectroscopy, the phase transformations occurring in the synthesized hidden layer during post-implantation annealing were analyzed. It was found that with the onset of heat treatment, a rapid spinodal decomposition of the $\text{SiO}_x\text{-PbO}_x$ solid solution formed at the stage of implantation occurs. Then the process of slow relaxation begins against the background of "ascending" diffusion of lead atoms. In this case, the hidden layer of the insulator is compacted and leveled in thickness. Ultimately, it is formed in the form of a three-layer structure, its middle part is silicon oxide doped with lead, the side parts consist of a lead-silicate phase.

Keywords: silicon-on-insulator structures, ion-beam synthesis, insulator buried layer, spinodal decomposition, layer-by-layer distribution of components.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-4-95-99

REFERENCES

1. Steve Krause, Maria Anc and Peter Roitman., MRS Bulletin **23** (12), 25 (1998). doi: 10.1557/S0883769400029791.
2. Parfenov N. M., Russ. Microelectron **45**, 223 (2016). doi: 10.1134/S1063739716020086is.
3. Krivelevich S. A., Buchin Ed. Yu., Denisenko Yu. I. and Selyukov R. V., Proc. SPIE **6260**, 626007 (2006). doi: 10.1117/12.677013.
4. Buchin E. Yu. and Denisenko Yu. I., Technical Physics Letters **47**, 696 (2021). doi: 10.21883/PJTF.2021.14.51188.18773.
5. Buchin E. Yu. and Denisenko Yu. I., J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **16** (5), 764 (2022). doi: 10.1134/S1027451022050032.
6. Mythili N., Arulmozhi K. T., Fareed S. S., Optik **127** (22), 10817–10824 (2016). doi: 10.1016/j.ijleo.2016.08.096.
7. Skripov V. P. and Skripov A. V., Physics-Uspexhi **22** (6), 389 (1979). doi: 10.3367/UFNr.0128.197906a.0193.
8. Jing Chen, Xiang Wang, Bo Jin, Enxia Zhang, Jiayin Sun and Xi Wang, Semicond. Science and Technology **20**, 305 (2005). doi: 10.1088/0268-1242/20/3/009.
9. Antonov N. M., Popov I. Y. and Gusarov V. V., Phys. Solid State **41**, 824 (1999). doi: 10.1134/1.1130883.
10. Razumov I. K., Phys. Solid State **64** (1), 18 (2022). doi: 10.21883/FTT.2022.01.51826.143.