

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ В ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ CO⁺ КРЕМНИИ

В.П. Попов, С.М. Тарков, В.А. Антонов, А.К. Гутаковский, В.И. Вдовин, И.Е. Тыщенко
*Институт физики полупроводников СО РАН, пр. ак. Лаврентьева 13,
630090 Новосибирск, Россия, popov@isp.nsc.ru, tarkov_sm1984@isp.nsc.ru, ava@isp.nsc.ru,
gut@isp.nsc.ru, vivdodin@isp.nsc.ru, tys@isp.nsc.ru*

Протонная изоляция полупроводников за счет большой плотности радиационных дефектов применялась для изготовления радиочастотных устройств на арсениде галлия. Недостатком метода является низкая термическая стабильность в кремнии. Наноразмерные включения широкозонных полупроводников и диэлектриков (антиточки) формируют вместо нестабильных радиационных дефектов в окрестностях гетерограниц изгибы запрещенной зоны кремния, подобные области пространственного заряда (ОПЗ) в р-п переходе, без подвижных носителей заряда. Термостабильность изоляции доказана на примере синтеза наноразмерных преципитатов карбида (SiC) и диоксида кремния (SiO₂) в низкоомном (~1 Ом·см) кремнии Чохральского (Cz-Si) n- и р-типа при имплантации молекулярных ионов CO⁺ с энергией ~100 кэВ, флюенсом ~(1-3)×10¹⁶ см⁻² и последующем отжиге при температурах ~ 1100°C.

Ключевые слова: кремний; имплантация CO⁺; диоксид и карбид кремния; изоляция.

THERMAL STABILITY OF HIGH-RESISTANCE LAYERS IN CO⁺ ION-IMPLANTED SILICON

V.P. Popov, S.M. Tarkov, V.A. Antonov, A.K. Gutakovsky, V.I. Vdovin, I.E. Tyschenko
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia,
popov@isp.nsc.ru, tarkov_sm1984@isp.nsc.ru, ava@isp.nsc.ru, gut@isp.nsc.ru,
vividodin@isp.nsc.ru, tys@isp.nsc.ru*

Proton isolation in semiconductors due to the high density of radiation defects was used for the manufacture of radio frequency (RF) devices based on gallium arsenide. The disadvantage of the method is that it cannot be used in silicon RF CMOS integral technology due to its low thermal stability. We created nanoscale inclusions of wide-band semiconductors and dielectrics (anti-dots) instead of unstable radiation defects. The anti-dots form bends of the silicon band gap in the vicinity of the heterointerfaces, similar to the insulating layer in the p-n junction, and guarantee the absence of mobile charge carriers. The thermal stability of the insulation is proved by the example of the synthesis of nanoscale precipitates of carbide (SiC) and silicon dioxide (SiO₂) in low-resistance (~1 Ohm·cm) Czochralsky (Cz-Si)n-and p-type silicon by implantation of molecular CO⁺ ions with an energy of ~100 keV, a fluence of ~(1-3) 10¹⁶ cm⁻², and subsequent annealing at temperatures of ~ 1100°C. The formed local high-resistance layer with anti-dots ~ 2 microns thick was preserved in the Si substrate during the manufacturing of CMOS logic cells and optoelectronic phase shifters. The mobility of charge carriers in the active regions of these devices practically did not differ from the initial one, both for silicon-on-insulator (SOI) structures and for bulk silicon wafers.

Keywords: silicon; CO⁺ implantation; silicon dioxide; silicon carbide; insulation.

Введение

Эффективность компенсации проводимости подложки кремния в радиочастотных интегральных схемах (РЧ ИС) впервые была продемонстрирована Ву и др. [1] в 2000 году. Они смогли увеличить удельное сопротивление приповерхностного слоя объемной подложки Si с 10 Ом·см до 1 МОм·см, используя высокоэнергетичную имплантацию протонов с энергией E = 10 МэВ и полным флюенсом

$\Phi = 10^{16}$ см⁻². Основным недостатком метода являлась невозможность его использования в промышленных масштабах из-за термической нестабильности высокоомного слоя выше 400°C. Поднять температурную стабильность удалось на тонкопленочных структурах с использованием аморфных слоев кремния после имплантации ионов аргона Ar⁺, но только для подавления эффекта паразитной проводимости вдоль слоя SiO₂ на высокоом-

ной подложке бестигельного кремния FZ Si [2]. Температурная стабильность при этом выросла незначительно [3], но оптимизация параметров энергии - флюенса позволили фирме IBM внедрить похожую технологию в производство RF IC с проектными нормами 180 нм [4].

Для уменьшения паразитной связи сигналов межсоединений (cross-talk) в фотонных и радиочастотных интегральных схемах на структурах кремний-на-изоляторе (SOI) часто используют подложки кремния с высоким удельным сопротивлением (HR), а также с дополнительным поликремниевым слоем, обогащенным ловушками (TR) [5]. Стоимость таких подложек обычно намного выше, чем у стандартных пластин SOI. Более того, качество HR-кремния большого диаметра все еще хуже, чем у кремния Чохральского. Еще одним способом уменьшения радиочастотной связи с подложкой является увеличение толщины или пористости захороненного оксида (BOX). Однако такой подход приводит к снижению теплопроводности и перегреву ИС. Чтобы преодолеть это препятствие, диэлектрическая постоянная оксида ϵ может быть уменьшена вместо увеличения его физической толщины. Использование диэлектриков на основе пористых органосиликатных стекол SiO_xCuHz (OSG) с низким значением $\epsilon \sim 2.2-2.5$ является обычным подходом для производства СБИС КМОП ИС. При таком низком значении ϵ большое количество атомов углерода и нанопор еще больше снижает теплопроводность, если использовать подобный материал в качестве BOX в структурах SOI, что нежелательно для современных 10 нм проектных норм.

Кроме того, гетероструктуры «кремний-на-изоляторе» (SOI), созданные методом Smart Cut[®], содержат водород в концентрации несколько ат.%. Часть водорода образуется в результате реакций сращивания и окисления кремния на гетерогранице. Этот эффект, наряду с имплантированным водородом, диффундирую-

щим от области скола к границе сращивания, приводит к образованию блистеров и отслаиванию ультратонких слоев кремния и изолятора при высокотемпературном отжиге [6]. Избыточные атомы водорода не являются проблемой при отжигах стандартных SOI структур с захороненным оксидом (BOX) толщиной $d_{\text{BOX}} \geq 100$ нм, который является хорошим геттером. Но для толщин диэлектрика $d_{\text{BOX}} \sim 10-40$ нм необходим другой поглотитель.

Целью настоящей работы являлась демонстрация возможности связывания избыточного водорода дефектами в подложке, в BOX и в слое SOI, созданными с помощью имплантации молекулярных ионов CO^+ (COII). Эти дефекты одновременно формируют высокоомные слои, что делает возможным применение таких структур в составе SOI СБИС для радиочастотной части интегральных схем.

Эксперимент

Геттерирование подвижных атомов водорода и компенсация проводимости как в 500 нм слое SOI, так и в подложке у границы BOX при помощи углеродных и оксидных преципитатов в кремнии применялось при изготовлении структур кремний-на-изоляторе (SOI) для уменьшения плотности блистеров и микроотверстий в слое SOI, в том числе в локальных областях. Геттеры COII создавались облучением на имплантере IBS-200 исходных и окисленных пластин кремния ионами CO^+ и N_2^+ с энергией $E = 90$ и 200 кэВ флюенсами $\Phi = (5-35) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{imp}} = 100-300^\circ\text{C}$ и угле падения 7° в подложки и донорные пластины до внедрения ионов H_2^+ ($E=120$ кэВ), сращивания (бондинга) и термически индуцированного скалывания методами SmartCut[®] и DeleCut [7]. Соответствующие SOI структуры обозначены как S-SOI и D-SOI. Доля тока ионов N_2^+ в пучке оценивалась по отношению токов атомарных ионов $I_{\text{N}^+}/I_{\text{C}^+} \sim 1.5\%$, что соответствует интегралу концентрации азота в Si [8].

Пробеги ионов H^+ с энергией 60 кэВ, а также C^+ , N^+ , O^+ при энергии 200 кэВ для молекулярных ионов с массой $m = 28$ а.е.м. составляли 550, 247, 244 и 265 нм, соответственно. Это обеспечивало геттерирование водорода дефектами или в переносимом (приборном) слое Si толщиной ~300 нм, или на аналогичной глубине в кремниевой подложке за (behind) термическим окислом BOX при последующих отжигах в печи (FA) или быстрых термических обработках (RTA). Слои кремния в SOI структурах затем утончались последовательными операциями хлорного окисления при 1100°C / травливания (O/E) окисленного слоя в 1% растворе HF до толщин SOI слоев 50-200 нм. Подобный геттер формировался также в подложках SOI структур имплантацией ионов CO^+ и N_2^+ с энергией 90 и 200 кэВ в термически окисленные подложки Si через слой SiO_2 толщиной от 40 до 350 нм до бондинга (рис. 1). В SiO_2 пробеги ионов при энергиях $E < 100$ кэВ практически совпадают с пробегами в кремнии. Часть кремниевых пластин для контрольных SOI структур была без COI геттера.

Перед сращиванием в вакууме поверхности пар пластин кремния проходили обработку в ВЧ плазме азота и кислорода в течение 60 с. Перенос слоев Si с пластин (100) КЭФ 4.5 Ом·см ($(3-6) \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$), имплантированных водородом, на 100 мм окисленные подложки кремния с 50 нм слоем термически выращенного диоксида кремния SiO_2 на поверхности, проводился по технологии, использующей прямое сращивание в вакууме при температуре ~100°C для увеличения площади сращивания [7]. При термическом скалывании ($T = 450^\circ\text{C}$) происходил перенос слоя Si/ SiO_2 или Si на кремниевую подложку. SOI пластины подвергались последовательной термообработке в атмосфере аргона и кислорода при температурах 650-1100°C (FA and RTA) и пошаговому (step-by-step) O/E утончению слоя кремния. Толщины всех слоев SOI структур контролировались методом спектральной эл-

липсометрии (СЭ) после всех этапов термообработок.

Структурные свойства и состав слоев определялись методами энергодисперсионной спектроскопии СЭМ EDX рентгеновских фотонов и просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения X-ПЭМ образцов на микроскопах FEI Titan и JEM2000FX (рис. 1, 2).

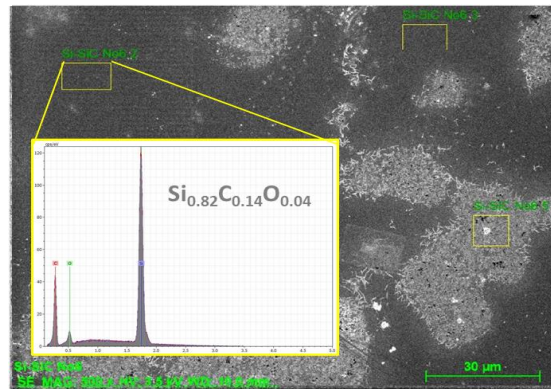


Рис. 1. СЭМ микроизображение с данными EDX для Si_xC_yO прослойки на подложке Si в левом желтом поле с атомами 15 ат.% C и 5 ат.% O после травления слоя SiO_2 COI толщиной 300 нм в разбавленной кислоте HF с пятнами растрова
Fig. 1. The SEM microimage with EDX data for the Si_xC_yO interlayer on the Si substrate in the left yellow box with 15 at.% C and 5 at.% O atoms after the 300 nm thickness SiO_2 COI layer etching in the diluted HF acid with the etching spots

Детальные профили распределения атомов примесей в слоях структур SOI определялись методом вторичной ионной масс-спектрометрии отрицательно заряженных ионов на установке TOF.SIMS 5 (IONTOF), распыленных первичными ионами Cs^+ с энергией 1 кэВ.

Электрофизические свойства Si подложек и SOI структур определялись в межа структурах из CV и Ван-дер-Пау измерений, а также сток-затворных характеристик псевдо-МОП SOI транзисторов с вольфрамовыми электродами-зондами на расстоянии 100 мкм и радиусом острия 20 мкм с силой прижима 60 г в качестве сток-источковых контактов и (back gate) затвором, которым являлась подложка кремния с омическим контактом.

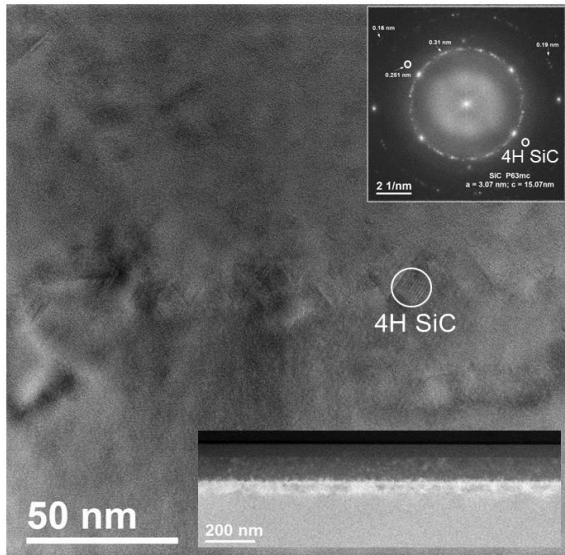


Рис. 2. ВРЭМ микроизображение слоя Si с 4H SiC преципитатами (муар) в сильно нарушенной решетке Si после СОИ с энергией $E = 90$ кэВ, флюенса $F = 3 \times 10^{16}$ см $^{-2}$ и отжига 1100°C, 1 час. На вставках Fast Fourier Transform (FFT) вверх и СОИ слой толщиной 250 нм внизу
Fig. 2. HRTEM microimage of COI layer and 4H SiC precipitates (moire) in the highly disordered Si lattice after COI with energy $E = 90$ keV, fluence $F = 3 \times 10^{16}$ cm $^{-2}$ and annealing at 1100°C during 1 hour. In the insets the Fast Fourier Transform (FFT) image (upper) and 250 nm COI layer (bottom)

Результаты и их обсуждение

Три пика атомов С при имплантации флюенсом $F = 1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ (рис. 1), вероятно, связаны с его сегрегацией при движении фронта твердофазной рекристаллизации при низко- и высокотемпературных отжигах захороненного аморфизованного слоя Si, который после имплантации флюенсом CO^+ $F = 1 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ расширяется до поверхности (рис. 2, нижняя вставка). Движение фронта рекристаллизации при отжиге зависит от концентрации примесей. В пользу этого предположения говорит как подобный углероду ^{12}C , но слабо выраженный трехгорбый профиль распределения атомов ^{16}O , имплантированного совместно с ^{12}C в молекулярном ионе CO^+ , так и пики азота ^{14}N , что свидетельствует о совместной имплантации ионов N_2^+ с ионами CO^+ , а также об их преципитации с атомами углерода. 5-10 нм выделения SiC наблюдаются как в 3С кубической, так и в 4Н гексагональной

фазе (рис. 2). Интегрирование по профилям концентраций углерода и кислорода для имплантации через тонкий слой BOX дает слоевую концентрацию $0.9 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ и $0.4 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ (рис. 1), соответственно, что указывает на 10% потерь углерода и 60% для кислорода.

В слоях SiO $_2$ толщиной 300 нм атомы С преимущественно мигрируют к гетерограницам, не оставаясь на глубине пробега в диоксиде кремния (рис. 3).

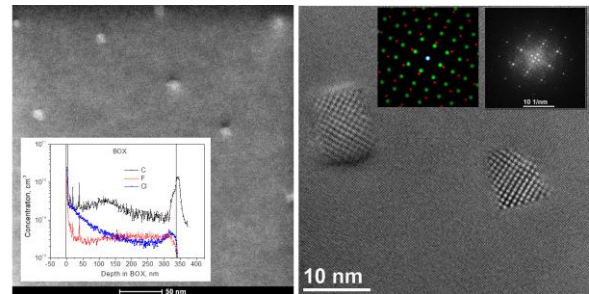


Рис. 3. ПЭМ и ВРЭМ микроизображения подложки Si с 3С SiC преципитатами (белые кластеры и черный муар) на границе SiO $_2$ /Si после СОИ с энергией $E = 90$ кэВ, флюенса $F = 3 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ и отжига 1100°C, 1 час и удаления слоя SiO $_2$ в 1% HF. На вставках внизу ВИМС профили примесей в 300 нм слое SiO $_2$ [8] и сверху Fast Fourier Transform (FFT) вместе с расчетной FFT моделью эпитаксиального роста фазы 3С SiC на (100) Si
Fig. 3. TEM and HREM microimages of the Si substrate with 3C SiC precipitates (white clusters and black moires) at the SiO $_2$ /Si interface after COI with energy $E = 90$ keV, fluence $F = 3 \times 10^{16}$ cm $^{-2}$, and annealing 1100°C, 1 hour and removal of the SiO $_2$ layer in 1% HF. In the inserts below, the SIMS profiles of impurities in the 300 nm SiO $_2$ layer and the Fast Fourier Transform (FFT) together with the calculated FT model of the epitaxial growth of the 3C SiC phase by (100) Si

В 300 нм слое SiO $_2$ остается не более 10^{15} см $^{-2}$ слоевой концентрации углерода, и около $4 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ на каждой границе BOX. Согласно данным спектроэллипсометрических измерений в процессе утончения слоя Si от 500 до 200 нм окислением при 1100°C в атмосфере кислорода и травлением диоксида кремния под слоем BOX вырастает промежуточный слой Si $_x$ C $_y$ O толщиной 4-5 нм, который медленно травится в HF. Уход атомов С из слоя BOX и формирование зародышей SiC на гетерограницах SiO $_2$ /Si также кор-

релирует с данными [9, 10]. Атомы С обладают высокой подвижностью в SiO₂ [9]. Избыточный кислород при температурах 650-1100°C легко связывается с атомами С и может быстро диффундировать к границам ВОХ в форме высокоподвижных С-О комплексов. Преципитаты SiC и SiO₂ формируют вблизи себя ОПЗ, подобные изолирующему слою в р-п переходе, без подвижных носителей заряда (табл. 1).

Табл. 1. Удельное сопротивление листа (Ом/см) как для геттера СОП (энергия ионов CO⁺ E = 90 кэВ и флюенс F = 1.0·10¹⁶см⁻²), так и для обратной стороны пластин n- и р-типа Чохральского после термической обработки FA при 1100°C в течение 1 ч
Table 1. The sheet resistivity (Ohm/sq.) for both the СОП getter (CO⁺ ion energy E = 90 keV and fluence F = 1.0·10¹⁶см⁻²) side and backside of Czochralsky n- and p-type wafers after the FA thermal treatment at 1100°C during 1 hour.

Страна пластины ^{а)}	n-тип 0.5-1.0	n-тип 5-10	p-тип 0.3-0.6	p-тип 10-20
СОП слой	1914	3320	3400 ^{б)}	4200
Обратная сторона	193	165	170	230

^{а)}Whole wafer thickness 470 μm; ^{б)}CO⁺ ion energy E = 200 keV and fluence F = 2.5·10¹⁶см⁻² after the RTA at 800-1000°C during 30 s.

Кривые C-V после отжига при 1100°C указывают на низкую концентрацию носителей заряда у поверхности и их сильную зависимость от флюенса (рис. 4а) и частоты (рис. 4б). При больших смещениях или частотах, когда реализуются условия обогащения или инверсии, емкость структуры определяется суммой пространственных зарядов на границе кремния и СОП слоя.

Наблюдаемые отрицательные токи стока в SOI псевдо-МОП транзисторах после быстрых (30 с) и низкотемпературных (800°C) отжигов обусловлены утечкой в подложку через дефекты слоя SiO₂ (рис. 5а). Образование канала транзистора в режиме накопления электронов подавляется ОПЗ в обратном смещенном р-п (i-n) переходе между SiO₂ и подложкой n-Si.

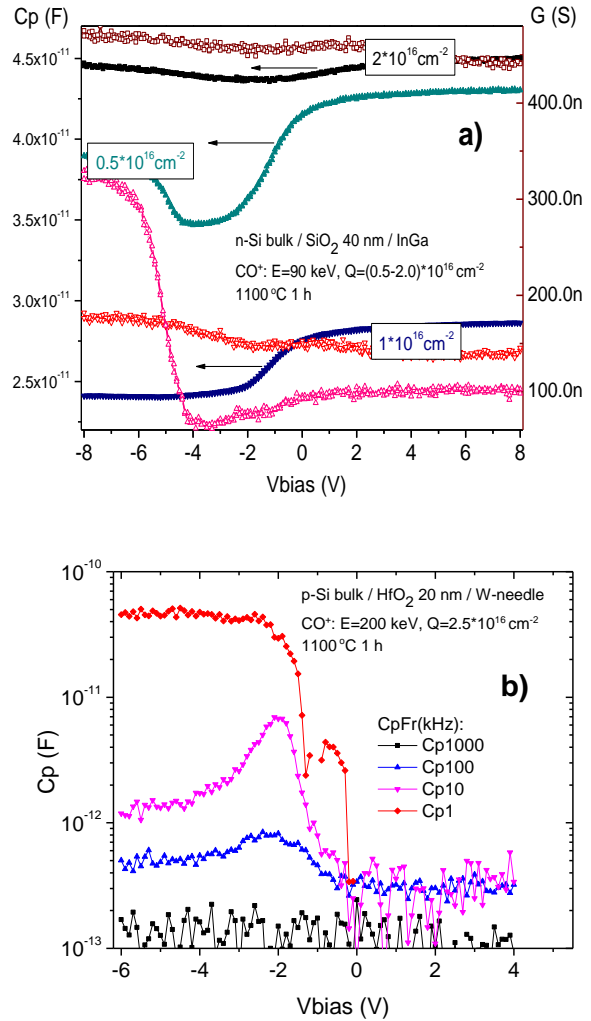


Рис. 4. Кривые C-V (залитые) и G-V (открытые символы), измеренные на частоте 10 кГц для трех различных флюенсов F = 0.5, 1, 2x10¹⁶ см⁻², имплантированных ионами CO⁺ с энергией E = 90 кэВ подложке n-Si через слой SiO₂ (40 нм) и отжиг при 1100°C в течение 1 часа (а), Кривые C-V, измеренные на разных частотах, но для подложки Si типа p с 20 нм HfO₂, имплантированной ионами CO⁺ с энергией E = 200 кэВ и флюенс F = 0.5, 1, 2x10¹⁶ см⁻² (б)

Fig. 4. C-V (filled symbols) and G-V (open symbols) curves measured at 10 kHz frequency for three different fluences F = 0.5, 1, 2x10¹⁶ см⁻², implanted by CO⁺ ions at energy E = 90 keV into the n-Si substrate through the SiO₂ layer (40 nm) and annealed at 1100°C during 1 hour (a), C-V curves measured at different frequencies, but for the p-type Si substrate with 20 nm HfO₂, implanted by CO⁺ ions at the energy E = 200 keV and fluence F = 2.5x10¹⁶ см⁻² (b)

Заключение

Методами ВИМС и ПЭМ показано формирование преципитатов SiC и SiO₂ в

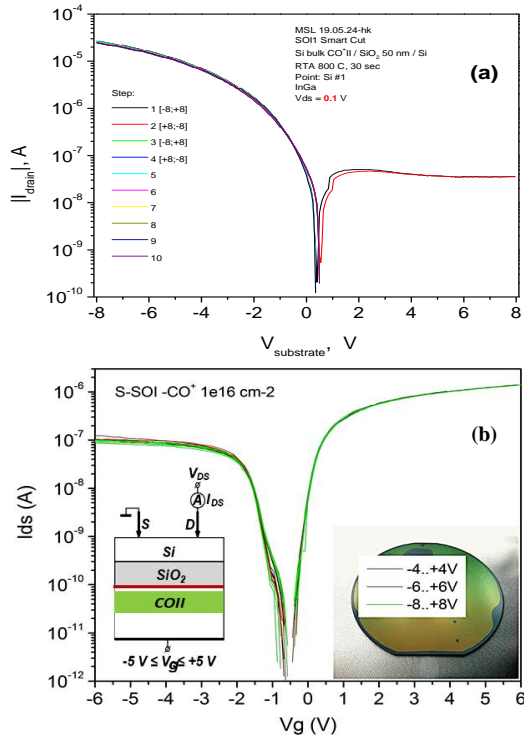


Рис. 4. Токи утечки стока-затвора через слой в структурах псевдо-МОП-транзисторов n-типа (500 нм Si и 40 нм SiO₂ слоев) S-SOI (a), переходные характеристики псевдо-МОП-транзисторов S-SOI n-типа (180 нм Si и 40 нм SiO₂) после дополнительного отжига при 1100°C в течение 5 ч (b). На вставках схема измерений и изображение S-SOI

Fig. 4. The drain-gate leakage currents through the BOX layer in the n-type pseudo-MOSFET (500 nm Si and 40 nm BOX layers) of S-SOI (a), The transient characteristics of S-SOI n-type pseudo-MOSFET structures (180 nm Si and 40 nm SiO₂) after the additional anneal at 1100 °C for 5h (b). In the insets the measurement scheme and the S-SOI photoimage

имплантированным ионами CO⁺ кремнии. CO⁺ слой обеднен носителями заряда за счет области пространственного заряда в подложке Si. Диод-подобные токи утечки через CO⁺ имплантированный слой SiO₂ формируются дефектами внутри скрытого SiO₂ и в ОПЗ подложки Si. Термостабильность области пространственного заряда подтверждается измерениями C-V и I-V характеристик на вертикальных мезоструктурах после отжига при T = 1100°C в течение нескольких часов. CO⁺ слой перспективен для применения в СВЧ интегральных схемах вместо дорогостоящих пластин HR-TR SOI с центрами захвата

носителей заряда в слое поликремния между подложкой и скрытым оксидом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-29-03031_мк).

Библиографические ссылки/ References

1. Wu Y., Chin A., Shih K., Wu C., Liao C., Pai S., and Chi C. Fabrication of very high resistivity Si with low loss and cross talk. *IEEE Electron Device Letters* 2000; 21(9): 442-444.
2. Jansman A., J. van Beek, M. van Delden, Kemmeren A., A. den Dekker, and Widdershoven F. Elimination of accumulation charge effects for high resistive silicon substrates. In the *33rd Conference on European Solid-State Device Research, ESSDERC '03*, (Estoril, Portugal), 16-18 Sept 2003; 3-6.
3. Posada G., Carchon G., Soussan P., Poesen G., Nauwelaers B., and Raedt W.D. Ar implantation, a passivation technique for high-resistivity silicon within the MCM-D technology. In *The 1st European Microwave Integrated Circuits Conference EuMIC 2006*, (Manchester, UK), 10-13 Sept 2006; 21-24.
4. Botula A., Joseph A., Slinkman J., Wolf R., He Z.-X., Ioannou D., et al. A thin-film SOI 180nm CMOS RF switch technology. in *IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, SiRF '09*, (San Diego, CA), 19-21 Jan 2009; 1-4.
5. Scheen G., Tuyvaerts R., Rack M., Nyssens L., Rasson J., Nabet M., Raskin J-P. Post-process porous silicon for 5G applications. *Sol. State Electron.*, 2019; 168(6): 107719.
6. Vincent S., Radu I., Landru D., Letertre F., and Rieutord F. A model of interface defect formation in silicon wafer bonding. *Appl. Phys. Lett.* 2009; 94(5): 101914.
7. Tyschenko I.E., Popov V.P. Silicon-on-insulator structures produced by ion-beam synthesis and hydrogen transfer. In: *Advances in semiconductor nanostructures*. Ed. by Alexander V. Latyshev, Anatoliy V. Dvurechenskii, Alexander L. Aseev. Elsevier, 552 p., 2017; 409-436.
8. Popov V.P., Tarkov S.M., Tikhonenko F.V., Antonov V.A., Tyschenko I.E., Simakin S.G., Rudenko K.V. Thermally robust high-resistance layers on low-resistance silicon synthesized by molecular CO+ ion implantation. *Phys. Stat. Sol. A* 2021; 202300109.
9. Ribas E., Boudinov H., Maltez R.L. Ion beam synthesis of SiC on Si toward the radiation damage free limit. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2019; 445: 34-40.
10. Mizuno T., Omata Y., Kanazawa R., Iguchi Y., Nakaba S., Aoki T., Sasaki T. Nano-SiC region formation in (100) Si-on-insulator substrate: Optimization of hot-C+ ion implantation. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2018; 57: 04FB03.