

تاثیر کاشت یونی ژرمانیوم در فرآیند ایجاد اکسید حرارتی سیلیکون

داریوش فتاحی

گروه مواد هسته‌ای
سازمان انرژی اتمی ایران
تهران، جمهوری اسلامی ایران

چکیده

سرعت اکسید شدن در سیلیکون می‌تواند در اثر وجود ناخالصی‌ها تغییر کند. در این مقاله اثر اتمهای ژرمانیوم (Ge) بررسی شده و نشان داده شده است که کشت ژرمانیوم در سیلیکون باعث ازدیاد سرعت رشد لایه SiO_2 در هنگام اکسید شدن می‌شود. این تاثیر بخصوص در لایه‌های نازک که در آنها سرعت رشد تابعی از انفعالات حد مرزی است بیشتر مشهود است. در طی مرحله اکسید شدن نشان داده شده است که اتمهای Ge موجود در Si به وسیله لایه در حال اکسید شدن دفع می‌شوند و در نتیجه بصورت لایه‌ای جداگانه در حد مرز مشترک SiO_2 -Si جمع می‌گردند. لایه Ge جمع شده بصورت تک بلوری با جهات کریستالوگرافی مشابه Si زیر لایه می‌باشد. همانطوریکه نشان داده شده است ازدیاد سرعت اکسید شدن بخاطر کم شدن انرژی ترکیب، به وسیله تغییرات پویایی در حد مرز مشترک و تاثیر آن در تولید لایه اکسید می‌باشد.

مقدمه

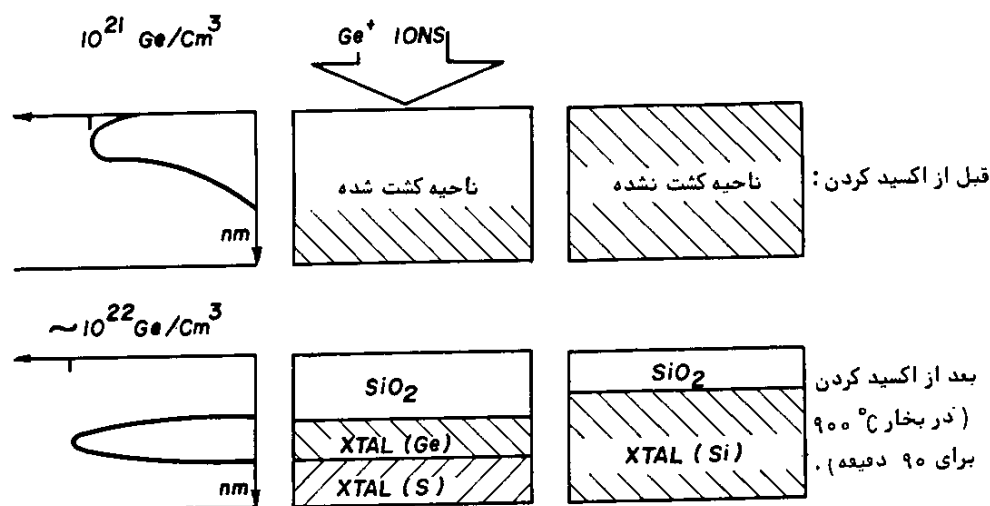
لایه‌های اکسید شده در سیلیکون معمولاً "به عنوان محافظ (mask) برای تولید قسمتهای مختلف یک مدار مجتمع در صنایع الکترونیک به کار گرفته می‌شود. بدین منظور سرعت رشد لایه SiO_2 از نظر علمی و فنی حائز اهمیت بسیار است (۱ و ۲). اگر در نزدیکی سطح سیلیکون در موقع تولید لایه اکسید شده ناخالصی‌هایی وجود داشته باشد، در زمان اکسید کردن توزیع جدیدی از این ناخالصی‌ها صورت می‌گیرد. این تغییرات می‌تواند سرعت اکسید شدن را تغییر دهد (۳ و ۴). ناخالصی‌هایی از قبیل بور (B) که دارای ضریب

تفکیک (segregation coefficient) کمی در SiO_2 می‌باشد (نسبت حل ناخالصی در سیلیکون به SiO_2)، در طی زمان اکسید شدن وارد لایه اکسید می‌شوند و مقدار این ناخالصی‌ها در Si تحلیل می‌روند. لیکن ناخالصی‌هایی از قبیل فسفر (P)، آرسنیک (As) که قابلیت حل در SiO_2 را ندارند یا به مقدار بسیار کم می‌توانند در SiO_2 حل شوند از لایه اکسید شده دفع می‌شوند و نهایتاً "در حد مرز بین SiO_2 -Si جمع می‌شوند. بدین ترتیب در صورتیکه آهنگ پخش این ناخالصی‌ها کمتر از سرعت رشد SiO_2 باشد این ناخالصی‌ها، در حد مرز $Si-SiO_2$ به

در طی زمان اکسید شدن به وسیله رشد SiO_2 ایجاد می‌شود . تشکیل این لایه توام با ازدیاد سرعت رشد SiO_2 به مقدار تقریباً " ده برابر سرعت اکسید شدن Si معمولی کشت نشده همراه می‌باشد . کریستالهای نوع (n) با دو برش کریستالی (100) و (110) به وسیله یونهای Ge با انرژیهای بین ۱۶۰ - ۵۰ keV و شارهای 1×10^{14} تا 1×10^{17} اتم بر سانتیمتر مربع کشت شدند . کشت یونی در تمام مراحل در درجه حرارت ازت مایع انجام گرفت . سطح قسمتهایی از کریستال در هر آزمایش در موقع کشت چنان با ماسک پوشانده شدند که نواحی از نمونه بصورت اولیه خود حفظ شوند ، تا در آزمایشهای اکسید کردن بتوان مقایسه دقیق‌تری بین قسمتهای کشت شده و کشت نشده انجام داد . اندازه‌گیری ضخامت لایه اکسیده شده به وسیله واندوگراف با استفاده از اتمهای He با انرژی ۲ MeV انجام شد .

حالتی شبیه پارو کردن (show plough) به وسیله لایه اکسید جمع می‌شوند . در این صورت چون شرائط مرزی دیگر مثل حالت معمول SiO_2 -Si نمی‌باشد می‌توان استدلال کرد که سرعت اکسید شدن باید تغییر کند .

در این آزمایش نشان داده شده است که وجود ژرمانیم در سیلیکون باعث ازدیاد سرعت رشد SiO_2 تحت شرائط اکسید شدن به وسیله بخار آب (steam oxidation) می‌گردد . این مشاهدات برای دو جهت کریستالی (100) و (111) سیلیکون که به وسیله Ge قبلاً " با شار بین 1×10^{15} تا 1×10^{17} اتم بر سانتیمتر مربع (atom/cm^2) برای آزمایش کشت شده‌اند انجام شده است (۵-۷) . طرح کلی طرز عمل موارد فوق‌الذکر (شکل ۱) نشان می‌دهد که پس از کشت ژرمانیوم در کریستال Si و اکسید کردن بین درجه حرارتهای 800°C - 1000°C به وسیله بخار اکسید کننده لایه ژرمانیوم



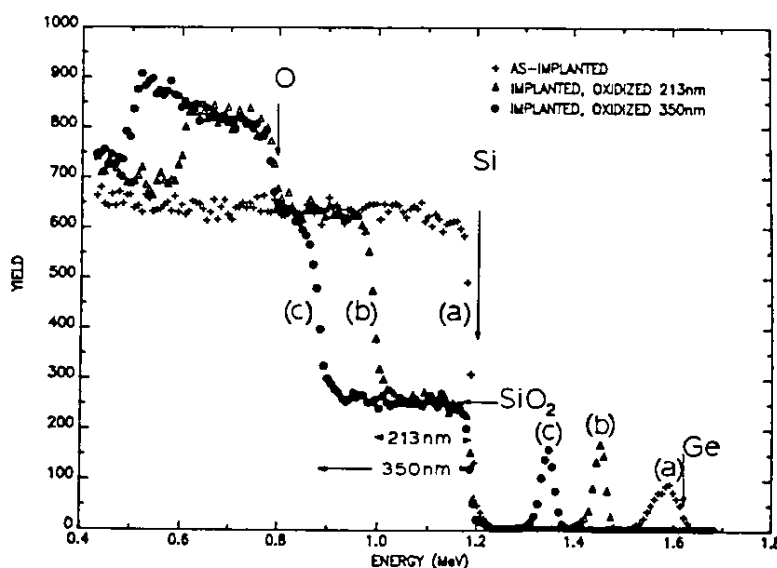
شکل ۱- طرح اکسید شدن نمونه سیلیکون کشت شده توسط یونهای Ge . در این حالت Ge از نواحی در حال اکسید شدن دفع می‌شود و به صورت یک لایه رونشانی (epitaxial) منظم و کریستالی در حد فاصل SiO_2 و Si جمع می‌شود . در این شکل ضخامت بیشتر اکسید سیلیکون در نواحی کشت شده در مقایسه با نواحی کشت نشده نشان داده شده است .

مشاهده ساختار ظریف نمونه‌ها (micro-structure) در حد مرزها در روی نمونه‌هایی که بصورت مقطعی (cross-sectional) درست شده بودند بدست آمد. این تصاویر با قدرت تفکیک زیاد در نواحی نزدیک سطح به وسیله میکروسکوپی الکترونی (JEOL 200 CX) با قدرت تفکیک $1/4 \text{ \AA}$ بدست آمده است.

یافته‌ها و بررسی آنها

شکل ۲ نمایانگر این است که در موقع اکسید کردن نمونه‌های کشت شده، Ge به وسیله SiO_2 در حال رشد دفع می‌شود و بصورت لایه‌ای در مقابل SiO_2 جمع می‌شود که این لایه تقریباً "Ge خالص" می‌باشد. چون سرعت پخش Ge در Si کمتر از سرعت رشد

شکل ۲ منحنی پراکندگی برگشتی راترفورد (RBS) یک نمونه (100) بلوری سیلیکون را نشان می‌دهد. در این شکل (a) منحنی تغییرات برای نمونه‌ها پس از کشت، (b) منحنی تغییرات پس از اکسید کردن در



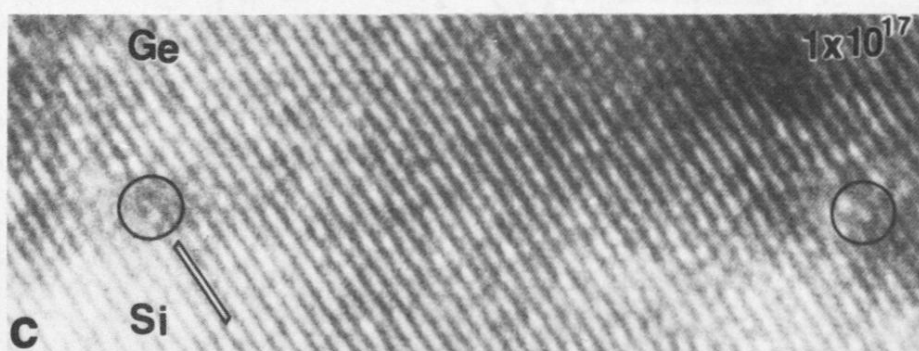
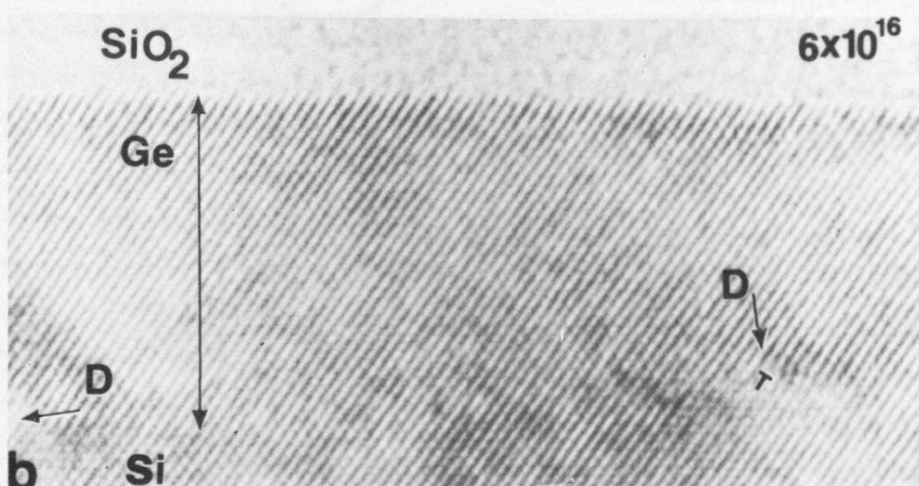
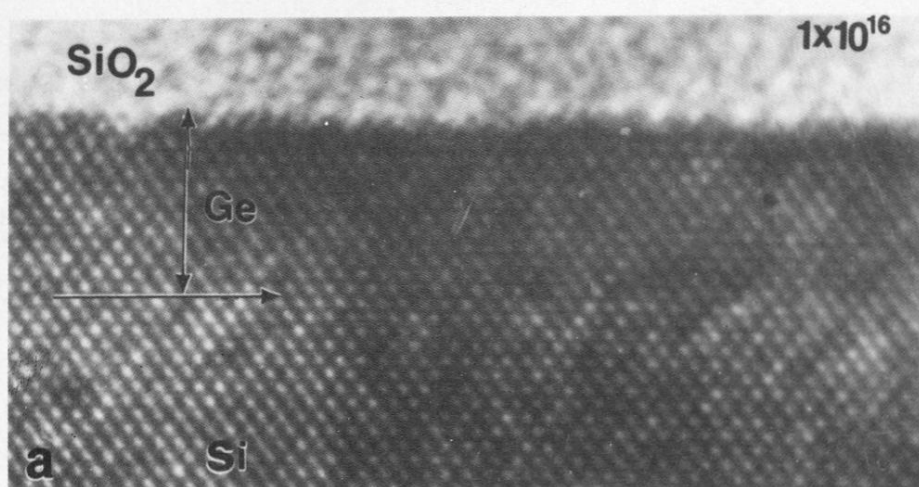
شکل ۲- تغییر مکان ژرمانیم در مدت اکسید کردن بوسیله بخار آب در نمونه کشت شده بوسیله $(1000 \text{ keV}, 1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2)$ Ge در امتداد جهت $\langle 100 \rangle$ Si. (a) طیف نمونه کشت شده. (b) طیف نمونه کشت شده پس از ۶ دقیقه اکسید کردن در 900°C . (c) همان مشخصات (b) ولی پس از ۹۰ دقیقه اکسید کردن.

SiO_2 می‌باشد، این لایه به وسیله SiO_2 به عمق رانده می‌شود. همانطور که در منحنی RBS نشان داده شده است قله Ge بطرف انرژیهای پائین تر سوق پیدا می‌کند. در این حالت لایه Ge فقط چند تک لایه (monolayer) ضخامت دارد و در اینجا ضخامت قله‌های منحنی تا حدودی نماینده ضخامت لایه Ge می‌باشد. پس از جمع شدن کامل Ge ضخامت قله منحنی به قدرت تفکیک آشکارساز بستگی دارد. ژرمانیم دفع شده به وسیله ناحیه اکسید شده یک لایه تک کریستالی در حد مرز بوجود می‌آورد که بصورت رونشانی منظم روی زیر لایه Si تشکیل می‌گردد. در شکل ۳ تصویر میکروسکوپی با قدرت تفکیک زیاد که بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بدست آمده را نشان می‌دهد. در اینجا لایه Ge برای دو نمونه که با دو شار مختلف کشت شده مشخص شده است. در شکل ۳ ضخامت لایه Ge به وسیله اندازه بردار نشان داده شده است. در شکل (۳a) این ضخامت برابر $30 \text{ \AA}$ برای نمونه با شار $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ بر سانتیمتر مربع و $150 \text{ \AA}$ برای نمونه (شکل ۳b) که با شار $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ بر سانتیمتر مربع کشت شده است می‌باشند که این ضخامتها برابر با محاسبات تعداد اتمهای کشت شده می‌باشند. در حالت اول لایه بسیار یکنواخت و با سطوحی مسطح بدون ایجاد جابجائی (dislocation) می‌باشد در صورتیکه در حالت دوم یعنی شار بیشتر سطح داخلی ناهموار (undulated) با تعدادی جابجائی خطی (misfit dislocation) در طرف حد مرزی Si می‌باشد. در هر دو حالت سطح Ge/SiO_2 خیلی تیز می‌باشد و دلیلی بر وجود پله (step) مشاهده نمی‌شود و نکته دیگر این است که دلیلی بر تولید Ge-Ox در این ناحیه نیز مشاهده نمی‌شود. برای شارهای بیشتر تعداد این جابجائی‌های خطی زیاد

می‌شود ولی در هر صورت لایه Ge بصورت رونشانی باقی می‌ماند. در زمان اکسید شدن Ge کشت شده از نواحی که اکسید در آن رشد می‌کند طرد می‌شود و بصورت یک لایه نازک در حد فاصل بین Si و SiO_2 بصورت یک لایه نازک در حد فاصل جمع می‌شود. وجود این لایه باعث می‌شود که ضخامت اکسید ایجاد شده در نواحی کشت شده ۵۰٪ بیشتر از نواحی مجاور کشت نشده باشد. این دقیقاً مشخص می‌کند که کشت Ge وجود لایه‌ای از آن در حد فاصل باعث ازدیاد سرعت رشد می‌شود. در این آزمایشها نیز مشاهده شد که جهات کریستالی $\langle 100 \rangle$ و $\langle 111 \rangle$ هر دو مشابه هستند، در صورتیکه معمولاً سرعت اکسید شدن به مراتب برای جهات (111) کشت نشده سریعتر از (100) کشت نشده می‌باشد (شکل ۴).

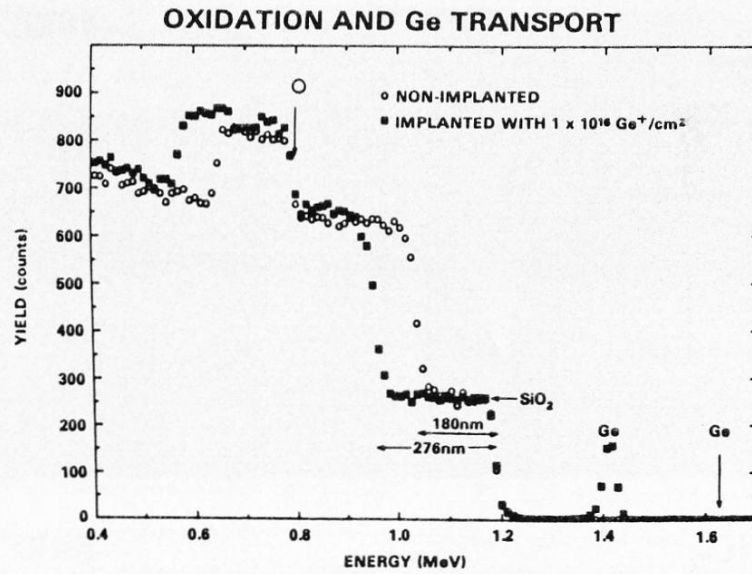
منحنی RBS نمایانگر افزایش سرعت اکسید شدن به وسیله اتم‌های Ge ($1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$) و 100 keV در Si (۱۰۰) می‌باشد. در اینجا ضخامت لایه اکسید برای نمونه‌های کشت شده و نشده منطبقاً " نشان داده شده است. عمل اکسید شدن در درجه حرارت 900°C برای ۶۰ دقیقه در بخار آب انجام شد. علامت پیکان Ge شکل ۴ نمایانگر انرژی پراکندگی برگشتی راتر فورد از Ge از سطح می‌باشد. ازدیاد رشد اکسید شدن به شار کاشت ضخامت نهائی لایه اکسید و انرژی آن بستگی دارد.

در شکل ۵ اندازه‌گیری‌های انجام شده با بعضی از این تغییرات ارائه شده است. در این شکل مقایسه بین نواحی کشت شده و کشت نشده برای انرژی کاشت مختلف بعمل آمده است و برای یک شار ثابت $1 \times 10^{16} \text{ atom/cm}^2$ بر سانتیمتر مربع یک خط مرجع که نمایانگر اکسید شدن بدون تغییر می‌باشد نیز کشیده شده است (خطی با شیب واحد و محل تلاقی در محور

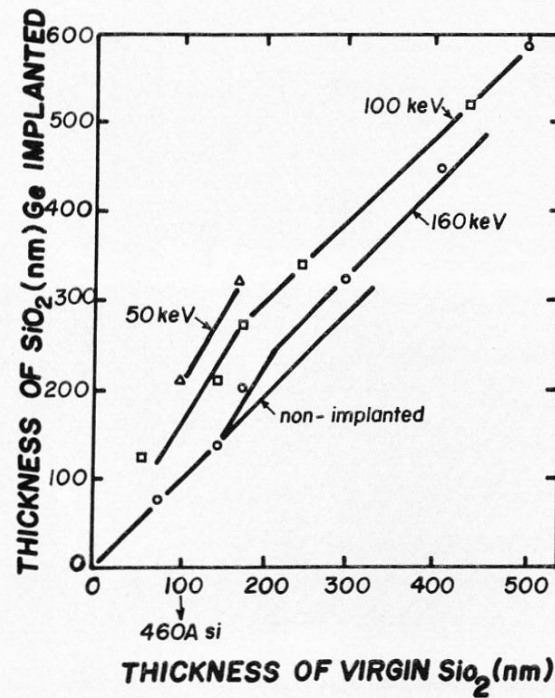


شکل ۳- تصویر الکترونی با قدرت تفکیک زیاد که ضخامت و جهت کریستالی لایه ژرمانیم را نشان می‌دهد، بعد از جمع شدن کامل ژرمانیم. در این آزمایش نمونه‌ها با انرژی ۱۰۰ keV کشت شده بودند و شارهای مورد استفاده در تصاویر نشان داده شده است. جابجایی‌های درحد مرزی بوسیله حرف D مشخص شده است.

داریوش فتحی . تاثیر کاشت یونی ژرمانیوم .



شکل ۴- مقایسه بین ضخامت اکسیدهای اندازه‌گیری شده در روی یک نمونه کشت شده و نواحی مجاور آن که کشت نشده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل ۵- مقایسه بین ضخامت اکسیدهای ایجاد شده در نواحی کشت شده با انرژی‌های مختلف و کشت نشده.

افزایش در رشد در 50 keV از انرژیهای دیگر کاشت بیشتر می باشد بخصوص در ضخامت های کم. مدلی که برای تشریح نتایج بالا استفاده می شود بصورت زیر می باشد و در شکل ۶ به صورت الگووار ترسیم شده است. در مدل رشد لایه SiO_2 سه پارامتر محدود کننده وجود دارد (۱) نفوذ اکسیژن در لایه SiO_2 (۲) نفوذ Si در لایه Ge و (۳) فرآیند پویای تشکیل SiO_2 در مرز مشترک Ge-SiO_2 (۸ و ۹).

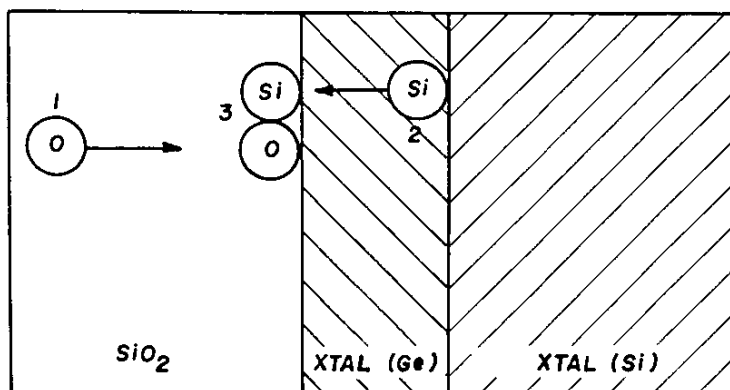
در اینجا فرض بر آن است که فرآیند (۲) محدود کننده در شرائط این آزمایش نیست بدلیل اینکه لایه Ge بسیار نازک می باشد و قدرت سرعت نفوذ Si در Ge بسیار زیاد می باشد. وقتی که فرآیند (۱) عامل محدود کننده است (لایه SiO_2 ضخیم) وجود لایه Ge تاثیری ندارد این با نتیجه شکل ۵ تاثیری کامل دارد که نشان می دهد برای لایه های SiO_2 ضخیم تر از $2500\text{ \AA}$ فرقی بین سرعت رشد در نواحی کاشت شده و نشده ندارد.

بر مبنای این بحث ازدیاد رشد اکسید شدن به افزایش پویایی در سطح مرزی در اثر وجود Ge تشخیص داده می شود (فرآیند ۳). نتایج کاشت 160 keV نشان می دهد که این تغییرات پویایی فقط موقعی ظاهر می شود که حداقل یک تک لایه در حد مرزی ایجاد شده باشد. بنابراین ازدیاد رشد فقط برای لایه های نازک SiO_2 و فقط در صورتیکه حداقل یک تک لایه Ge وجود داشته باشد انجام می شود. این دلیل اصلی برای مشاهده بزرگترین اختلاف در وقتی که انرژی های کاشت کم می باشد است.

نتیجه گیری

در این مقاله نشان داده شده است که سرعت رشد اکسید حرارتی سیلیکون را می توان به وسیله کاشت

مختصات). برای نمونه های کشت شده با انرژی 160 keV در موقع اکسید شدن ازدیاد رشد انجام نمی گیرد تا ضخامت لایه اکسید به $1500\text{ \AA}$ برسد. این نمایانگر این است که ازدیاد رشد در اثر خرابی ایجاد شده به علت برخورد یونها به زیر لایه نمی باشد و در اثر عمل کشت به تنهایی نیست بلکه بخاطر وجود یونها Ge در Si می باشد که در این انرژی در نزدیکی سطح تعداد آنها کم می باشد. از آنجائی که فقط $460\text{ \AA}$ از Si برای تولید $1000\text{ \AA}$ اکسید مصرف می شود برای ضخامت های SiO_2 برابر با $1500\text{ \AA}$ اکسید ضخامت Si مصرف شده $690\text{ \AA}$ می باشد. تا این ضخامت Ge به اندازه کافی جمع نشده محاسبات نشان می دهد (برنامه مارلو) که مقدار Ge جمع شده در این عمق برابر با (15×10^1) اتم بر سانتیمتر مربع می باشد (تقریباً) یک تک لایه). لذا این نشان می دهد که حداقل باید یک تک لایه از اتمهای Ge وجود داشته باشد قبل از آنکه افزایش سرعت رشد مشاهده شود. این به وسیله آزمایش هایی که در آن مقدار کشت کمتر از مقدار مورد احتیاج برای تشکیل یک تک لایه می باشد دقیقاً نشان داده شده است. در حالت کشت در 160 keV تسریع رشد برای ضخامت هایی مابین $1500\text{ \AA}$ تا $2500\text{ \AA}$ صورت می گیرد و نه قبل از آن. منحنی شکل ۵ نمایانگر آن است که بعد از این جمع آوری گرادیان منحنی با خط مرجع تفاوت پیدا می کند. آزمایش به همین صورت برای کشت هایی که با انرژی 100 keV صورت گرفته است انجام می شود در این صورت Ge کشت شده نزدیکتر به سطح می باشد و تسریع رشد در عمق کمتری انجام می گیرد. بعد از $2500\text{ \AA}$ دیگر تغییری در شدت رشد نسبت به کریستال کشت نشده صورت نمی گیرد و منحنی تغییرات رشد بر حسب زمان موازی منحنی مرجع می شود. محاسبات ساده نشان می دهد که مقدار



شکل ۶- نمای شماتیک مدل طرح شده سیستم Si-Ge-SiO₂.

مشاهده شده است . وقتی که عامل محدود کننده میزان پخش اکسیژن باشد دیگر ازدیاد رشدی مشاهده نمی شود (۱۰) .

در این مقاله بحثی درباره ساز و کار عامل تغییرات پویائی داده نشده است . فکر می شود این ازدیاد سرعت رشد بخاطر تغییرات باند انرژی در بین اتمهای سیلیکون باشد . در حد مرز در حالت Si-SiO₂ انرژی به اندازه کافی برای شکستن باند Si-Si باید باشد در صورتیکه نمونه های کشت شده انرژی باید به اندازه شکستن باند Si-Ge باشد که کمتر از مقدار قبلی است .

ژرمانیوم افزایش داد . در زمان اکسید شدن Ge به وسیله لایه اکسید ایجاد شده دفع می شود و در حد مرز بین سیلیکون و لایه اکسید جمع می شود . لایه Ge جمع شده بصورت تک کریستال و از لحاظ کریستالوگرافی همگن با لایه زیر می باشد .

لایه Ge باعث ازدیاد شدت رشد و ترکیب سیلیکون با اکسیژن می شود . ازدیاد رشد به علت تغییرات در پویائی سینتیک ترکیب در حد فاصل می باشد . ازدیاد رشد برای لایه نازک تا ضخامت هایی که در آن پخش اکسیژن در لایه اکسید نهایتاً " عامل اصلی کم شدن شدت رشد می شود

Reference

1. A.S. Grove, O. Leistiko and C.T. Sah, J. App. Phys. 35, 2695 (1964).
2. R. Francis and P.S. Dobson, J. App. Phys. 50, 80 (1979).
3. G. Mezey, T. Nagy J. Gyulai, E. Kotai, A. Manuba, and T. Lohner, P. 49 in Ion Implantation in Semiconductors, ed. by F. Chernow, J.A. Borders,

- and D.K. Brice, Phenum Press (1979).
4. J.F. Gotzlich, K. Habberger, H. Ryseel, H. Kranz, and E. Traumuler, Rad. Eff. 47, 203 (1980).
 5. D. Fathy, O.W. Holland and C.W. White, Appl. Lett. 51, 1337 (1987).
 6. D. Fathy, C.W. White and O.W. Holland, Proc. of the Mat. Res. Soc. V.1 93, 27 (1988).
 7. D. Fathy, C.W. White and O.W. Holland, Proc. of the SPIE Conference on Advances in Semiconductors and Semiconductor Structures, Bay Point, Florida, V.1, 797, 83 (1987).
 8. O.W. Holland, C.W. White and D. Fathy, Appl. Phys. Lett. 51, 7 (1987).
 9. J.R. Ligenza, Phys. Chem. 65, 2011 (1961).
 10. D. Fathy. M. Sayah, Microscopy of Oxidation Conf., Cambridge (in Press).

SILICON STEAM OXIDATION ENHANCEMENT INDUCED BY EPITAXIAL SEGREGATION OF IMPLANTED GERMANIUM IONS

D. Fathy
Materials Department
Atomic Energy Organization of Iran

Abstract

The steam oxidation rate of silicon can be increased substantially by the implantation of Ge prior to oxidation. This effect is most pronounced for thin oxides. During steam oxidation, the implanted Ge is completely rejected from the growing oxide and forms an intermediate layer between Si and SiO₂. Segregated Ge is epitaxial with the underlying silicon and leads to enhanced oxidation of silicon. Enhanced oxidation is shown to arise because Ge increases the interface kinetics associated with oxide formation.