

Uskov, V.A., Erofeeva, E.A., Lineva, N.A.

NIEDERTEMPERATURDIFFUSION VON SILIZIUMVERUNREINIGUNGEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Legirovannye poluprovodniki. Moskva: 1982, S. 110 - 114.

Russ.: УДК 537.311.33:539.219.3
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ

В КРЕМНИИ

Nizkotemperaturnaja diffuzija primesej v kremnii

In der Arbeit werden die Versuchsergebnisse¹⁾ der Verfasser zur Niedertemperaturdiffusion der Nebengruppenelemente I (Au, Ag), VI (Cr) und VII (Ni, Pd) des Periodensystems in Si verallgemeinert dargestellt. Die Problemstellung ergab sich aus der Bedeutung, die die Niedertemperaturdiffusion in der neuen Technologie der Festphasenepitaxie des Siliziums spielt, aber auch aufgrund der Erscheinungen, die die physikalische Zuverlässigkeit der elektronischen Bauteile bestimmen /1/.

Wenn Siliziumlegierungen im Bereich der Hochtemperaturdiffusion ($T > > 1000^{\circ}\text{C}$) in den letzten Jahren von gewissem Erfolg waren /2/, so ist die Niedertemperaturdiffusion dieser Nebengruppenelemente kaum untersucht worden. Teilweise hängt dies mit experimentellen Schwierigkeiten zusammen, die bei der Analyse der Verteilungen dieser Verunreinigungen in den sehr dünnen Schichten (Dicke einige zehn Å) auftreten. Da die integrale Konzentration der Verunreinigung im Diffusionsbereich gering ist, sind empfindlichere Analyseverfahren erforderlich. Die Lösung des Problems wird auch noch dadurch erschwert, daß diese Analyse in einem heterogenen Metall-Halbleiter-System (Me-Si) durchzuführen ist, dessen Eigenschaften

¹⁾ Die Angaben über Ag, Cr, Ni und Pd werden zuerst genannt.

sich nach einer Wärmebehandlung mit zunehmender Tiefe stark ändern /3/. Hierbei sind neben den Messungen der Tiefenverteilung der Verunreinigungen in der Probe die Strukturuntersuchungen der Diffusionsschicht besonders wichtig. Zur Beantwortung dieser Fragen benutzt man unterschiedliche Verfahren der $^4\text{He}^+$ -Rückstreuung /4 - 8/, der Auger-Spektroskopie /6, 11/ und der Röntgendiffraktometrie /6/. Die Versuchsergebnisse dieser Arbeit wurden durch präzise Elektronenbeugung /3/, durch radiometrische Analyse und durch Autoradiographien ermittelt.

Wesentliche Eigenschaften der Me-Si-Systeme vor und nach dem Nieder-
temperaturglühen

System	Si-Typ	n, cm^{-3}	$h, \text{Å}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$Z_1, \text{Å}$	$Z_2, \text{Å}$	$Z_3, \text{Å}$	$Z_4, \text{Å}$	$Z, \text{Å}$	Silizid	$T_3, ^\circ\text{C}$	$d, \text{Å}$
Au-Si	p	$1,5 \cdot 10^{15}$	1500	60	100	260	—	—	80	340	—	—	—
					250	670	140	—	100	910	—	—	—
	n	$5 \cdot 10^{15}$	1500	60	100	200	—	—	80	280	—	—	—
Ag-Si	p	$1,5 \cdot 10^{15}$	1500	60	100	—	—	—	480	480	—	—	—
					800	3300	—	—	300	3600	—	—	—
Cr-Si	p	$1,5 \cdot 10^{16}$	1600	60	100	160	—	—	120	280	—	—	—
					300	240	520	—	300	1060	—	—	—
Pd-Si	p	$1,5 \cdot 10^{15}$	2000	60	100	640	—	—	240	880	Pd ₃ Si	200	—
			1300	600	350	—	875	1050	2275	dito	600	2100	
	p[11]	—	200	25	200	—	—	—	—	Pd ₃ Si	200	—	
	n[11]	—	400	100	700	—	—	—	—	dito	700	—	
	p	$1,5 \cdot 10^{16}$	1500	60	20	60	—	—	100	160	Ni ₂ Si	200	3050
					600	80	—	3900	3000	6980	dito	350	3360

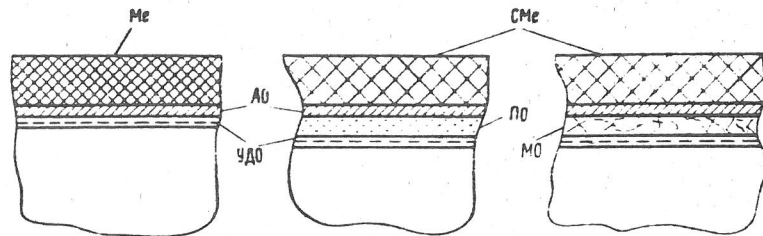
Anmerkung: Hier bezeichnen: n die Konzentration des Ladungsträgers im ursprünglichen Silizium; h die Me-Dicke; T_1 die Temperatur des Schicht-trägers; T_2 die Temperatur der Wärmebehandlung; Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 die Schicht-dicken von amorphem, polykristallinem Si, von Si mit Mosaikstruktur und elastischverformtem Silizium; Z die Gesamtdicke von ungeordnetem Silizium; d die Schichtdicke des Metallsilizids; T_3 die Bildungstemperatur des Metallsilizids.

Einfluß des Niedertemperaturglühens auf die Strukturbildung im Me-Si-System. Als Ausgangsstoff wurde für die Untersuchung versetzungs-freies Silizium mit Orientierung (111) verwendet. Auf die (Silizium-)Oberfläche wurde ein Metallfilm durch Aufdampfen unter Vakuum aufgetragen: $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg-Säule. Bei gleichem Vakuum wurden die (Me-Si-) Proben danach in einem Bereich von 20 - 600°C 15 min lang geglüht. Ausführlich ist das Versuchsverfahren in /3, 10/ beschrieben.

Die Ergebnisse der Schichtenanalyse durch Elektronenbeugung der geglühten Proben sind in der Tabelle angegeben.

Frühere Untersuchungen /4, 11, 13/ zeigten, daß Edelmetalle wie Ni und Pd beim Niedertemperaturglühen mit Silizium reagieren und Silizide bilden, die bei 200°C metallreich sind (Ni_5Si , Pd_2Si). Mit zunehmender Temperatur (über 350°C) beobachtet man beim NiSi-System eine Phasenumwandlung $\text{Ni}_2\text{Si} \rightarrow \text{NiSi}$ /4, 13/. Das Palladiumsilizid Pd_2Si bleibt bis 700°C stabil /11/.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, bestätigen die Literaturangaben die Ergebnisse /4, 11, 13/. Insbesondere nach /13/ bildet sich im NiSi-System bei thermischer Behandlung als erstes nur ein einziges Nickelsilizid Ni_2Si , und später, wenn das gesamte Nickel reagiert hat, bildet sich allmählich nur NiSi.



Verschiedene Strukturtypen, die im Me-Si-System aufgrund der Wärmebehandlung entstehen

Me Metallfilm; AO amorpher Phasenbereich; $\gamma\Delta\text{O}$ Bereich der elastischen Verformung; πO Bereich mit polykristalliner Struktur; MO Bereich mit Mosaikstruktur; CMe Me-Silizid.

Gleichzeitig wurde ein neuer Effekt festgestellt, der darin besteht, daß das Niedertemperaturglühen der NiSi-, PdSi-Systeme zur Bildung einer ungeordneten Schicht an den Phasentrenngrenze führt. Dabei tritt die ungeordnete Schicht sowohl bei Bildung von Siliziden als auch ohne Silizide auf. Zusammensetzung und Dicke der ungeordneten Schichten sind für Pd-Si und Ni-Si unterschiedlich. Gemeinsam ist ihnen die Bildung eines amorphen und eines elastischverformten Bereiches. Ähnliche Erscheinungen wurden auch bei den Au-Si- und Cr-Si-Systemen festgestellt, aber in Ag-Si enthält die

ungeordnete Schicht keinen amorphen Bereich (siehe Tab.). Das Modell für die Bildung der ungeordneten Schicht ist in /3/ enthalten.

Bemerkt sei, daß sich nach dem Glühen der Au-Si- und Cr-Si-Systeme keine Gold- und Chromsilizide feststellen ließen. Beim Cr-Si-System wurde ein solcher Temperaturbereich gewählt (100 - 300°C), bei dem noch keine Zunahme der Chromsilizide festzustellen ist. Nach /13, 14/ beginnt das chromreiche (CrSi₂) Chromsilizid bei höheren Temperaturen zuzunehmen, besonders bei T ~ 600°C, wenn Cr mit monokristallinem Si reagiert /14/, und bei T ~ 400°C, wenn Chrom mit amorphem Silizium Kontakt erhält /15/. Für das Au-Si-System wurde in /16/ mitgeteilt, daß die Bildung eines Goldsilizids beim Niedertemperaturglühen möglich sei. Es entstehe in geringer Tiefe (30 Å) /16/, nehme selektiv zu und, das Wichtigste, sei nicht stabil /15/. Gerade durch letzteres läßt sich möglicherweise jene Tatsache erklären, daß in unseren Versuchen kein Goldsilizid registriert werden konnte. In der Abbildung sind die Strukturtypen dargestellt, die sich infolge Glühens der untersuchten Systeme bilden.

Der Mechanismus der Niedertemperaturdiffusion von Verunreinigungen. Vergleicht man die Art der Schichtung und die Werte der untersuchten Strukturen, kann man annehmen, daß die Diffusion der Übergangsmetalle im Silizium von zwei Faktoren abhängt: der Bildung der ungeordneten Schicht und der Bildung der Metallsilizide.

Unten sind die Werte der Aktivierungsenergie ΔE_1 angegeben, die der Wanderung der Verunreinigungen in der ungeordneten Schicht entsprechen, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Sie sind be-

	T, °C	ΔE_1 , eB	ΔE_2 , eB	
Au	100-250	0,19	—	
Ag	100-600	0,2	—	
Cr	100-300	0,24	—	
Pd	200-600	0,13	1,1	[12]
Ni	350-600	0,37	{ 0,9 1,5	{ [10] [12]

trächtlich geringer als die Werte der Aktivierungsenergie ΔE_2 , die für die Verschiebung der Silizidfront charakteristisch ist.

Diese Ergebnisse sowie die Angaben der radioaktiven Messungen gelten bislang nur für Ag, Au und Ni /1/ in Si und beweisen, daß sich die Elemente I und

die Übergangsgruppen des Periodensystems in Silizium unterschiedlich verhalten. Für die Übergangsmetalle ist eine reaktive Diffusion charakteristisch, deren Hauptgesetzmäßigkeiten anhand der Diffusion von Nickel in Silizium in Arbeit /10/ dargestellt wurden. Bei den Elementen der ersten Gruppe wird die schnelle Wanderung der Verunreinigungen in der defekten Schicht offensichtlich begleitet von einer intensiven Komplexbildung. Im Allgemeinen kann die Diffusion dieser wie jener Elemente durch eine wechselseitige Diffusion erschwert werden, da das Vorhandensein der ungeordneten Schicht zu einer Schwächung der kovalenten Bindungen führen und die Diffusion der Siliziumatome in den Metallfilm anregen muß /3/.

L i t e r a t u r

1. Усков В. А. — В кн.: Тез. докл. 1-й Всесоюз. школы молодых ученых и специалистов по современному состоянию и перспективам развития технологии и методов контроля качества полупроводникового кремния. М.: ЦНИИцветмет, 1979, с. 30—32.
Uskov, V.A. — In: Tezisy докладov. 1-aja vsesojuznaja škola molodych učenyh i specialistov po sovremennomu sostojaniju i perspektivam razvitija tehnologii i metodov kačestva poluprovodnikovogo kremnija. Moskva; Central'nyj naučno-issledovatel'skij institut cvetnoj metallurgii, 1979, s. 30 - 32.
<Konferenzbericht, nicht zu ermitteln>
2. Усков В. А. — В кн.: Свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 129—134.
Uskov, V.A.: Mnogokomponentnaja diffuzija v monoatomnyh i binarnych poluprovodnikach. In: Svojstva legirovannyh poluprovodnikov. Moskva: Nauka, 1977, s. 129 - 134.
<Mehrkomponentendiffusion in binären Halbleitern und in Halbleitern mit einem Atom; russ.>
3. Линева Н. А., Сахаров С. В., Усков В. А., Фомичева З. Ф. — Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 731—734.
Lineva, N.A., Sacharov, S.V., Uskov, V.A., Fomičeva, Z.F.: Vlijanie termooobrabotki na formirovanie struktury perechodnogo sloja v sisteme Au-Si. In: Izvestija. Akademija nauk SSSR. Neorganičeskie materialy. Moskva, 15 (1979), s. 731 - 734.
Engl.: Effect of heat treatment on formation of the transition layer structure in the system Au-Si. In: Inorganic materials. New York, 15 (1979), s. 571 - 574.
4. Tu, K.N., Chu, W.K., Mayer, J.W.: structure and growth kinetics of Ni₂Si on silicon. In: Thin Solid Films. Amsterdam, 25 (1975), s. 403 - 413.

5. Chu, W.K., Kräutle, H., Mayer, J.W., Müller, H., Nicolet, M.-A.: Identification of the dominant diffusing species in silicide formation.
In: Applied Physics Letters. New York, 25 (1974), Nr 8, S. 454 bis 457.
6. Olowolafe, J.O., Nicolet, M.-A., Mayer, J.W.: Influence of the nature of the si substrate on nickel silicide formed from thin Ni films.
In: Thin Solid Films. Amsterdam, 38 (1976), S. 143 - 150.
7. pretorius, R., Ramiller, C.L., Lau, S.S., Nicolet, M.-A.: Radioactive silicon as a marker in thin-film silicide formation.
In: Applied Physics Letters. New York, 30 (1977), Nr 10, S. 501 bis 503.
8. Muta, Hiroku, Shinoda, Daizaburo: solid-solid reactions in pte₂si systems.
In: Journal of Applied Physics. Lancaster, Pa., 43 (1972), Nr 6, S. 2913 - 2915.
9. Berning, G.L.P., Joon, K.H., Lewis, G., Sinharoy, S., Levenson, L.L.: The observation of pseudodiffusion of nickel in single-crystal silicon by in-depth Auger electron spectroscopy.
In: Thin Solid Films. Amsterdam, 45 (1977), S. 141 - 145.
10. Усков В. А., Родионов А. И., Ерофеева Е. А. — В кн.: Тез. докл. 4-й Всесоюз. конф. по физ.-хим. основам легирования полупроводниковых материалов. М.: ИМЕТ АН СССР, 1978, с. 86.
Uskov, V.A., Rodionov, A.I., Erofeeva, E.A. — In: Tezisy докладov. 4-aja vsesojuznaja konferencija po fiziko-chimičeskim osnovam legirovanija poluprovodnikovych materialov.
Moskva: Institut metallurgii AN SSSR, 1978, S. 86.
(Konferenzbericht, nicht ermittelt)
11. Bower, R.W., Sigurd, D., Scott, R.E.: Formation kinetics and structure of Pd₂Si films on Si.
In: Solid State Electronics. Oxford, 16 (1973), S. 1461 - 1471.
12. Tu, K.N.: Selective growth of metal-rich silicide of near-noble metals.
In: Applied Physics Letters. New York, 27 (1975), Nr 4, S. 221 bis 224.
13. Canali, C., Catellani, F., Ottaviani, G., Prudenziati, M.: On the formation of Ni and Pt silicide first phase: The dominant role of reaction kinetics.
In: Applied Physics Letters. New York, 33 (1978), Nr 2, S. 187 bis 190.
14. Bower, R.W., Mayer, J.W.: Growth kinetics observed in the formation of metal silicides on silicon.
In: Applied Physics Letters. New York, 20 (1972), Nr 9, S. 359 bis 361.
15. Köster, U., Campbell, D.R., Tu, K.N.: Contact reactions between amorphous silicon and single-crystal metallic films.
In: Thin Solid Films. Amsterdam, 53 (1978), S. 129 - 134.

16. Green, A.K., Bauer, E.: Formation, structure, and orientation of gold silicide on gold surfaces.
In: Journal of Applied Physics. Lancaster, Pa., 47 (1976), Nr 4, S. 1284 - 1291.
-

stuttgart, den 1. Oktober 1985

übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer