

©1995 г.

МЕХАНИЗМЫ ГЕТТЕРИРОВАНИЯ КИСЛОРОДА В ПЛАСТИНАХ КРЕМНИЯ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Б.Н.Романюк, В.Г.Попов, В.Г.Литовченко, А.Мисчук,
А.А.Евтух, Н.И.Клюй, В.П.Мельник*

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

*Instytut Technologii Elektronowej, Warszawa, Poland

(Получена 5 марта 1994 г. Принята к печати 12 июля 1994 г.)

Обнаружен эффект геттерирования кислорода из объема в приповерхностную область пластин кислородосодержащего кремния, подвергнутых имплантации ионами углерода и термическим отжигам. Геттерирующие центры, вводимые имплантацией, имеют донорную активность и термостабильны до температур не менее 1320 К. Предложена и обоснована модель формирования геттерирующих центров, представляющих собой микропреципитаты SiO_2 , рост которых осуществляется в процессе ускоренной диффузии кислородосодержащих комплексов из объема к поверхности пластины Si в поле упругих механических напряжений, создаваемых ионной имплантацией.

Примесь кислорода в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, может играть как отрицательную (изменение проводимости, возникновение дефектов), так и положительную роль (увеличение механической прочности и внутреннее геттерирование примесей тяжелых металлов) [1,2]. В ряде работ по изучению кинетики образования термодоноров (ТД) и диффузии кислорода при температурах 720–1070 К было показано, что коэффициент диффузии кислорода на несколько порядков величины больше, чем его значение, полученное из экстраполяции результатов измерений при более высоких температурах [3,4]. Следовательно, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Наряду с кислородом существенное и не до конца изученное влияние на параметры кремния оказывает примесь углерода. Поскольку атомы Si и C отличаются ковалентным радиусом, наличие углерода приводит к возникновению локальных механических напряжений в кристаллической решетке Si [5] и оказывает влияние на механизмы образования кислородосодержащих комплексов [6].

К ряду новых эффектов в кремнии приводит имплантация ионов углерода в приповерхностную область пластин: стимулированному

образованию термодоноров [7], геттерирующему воздействию на примеси в кремнии и т.п. Эффективность геттерирующего процесса зависит от концентрации межзельного кислорода [8]. В [9] показано, что имплантационный в приповерхностную область углерод создает градиент механических напряжений по толщине пластины.

В настоящей работе для изучения механизмов массопереноса, геттерирования кислорода и эффекта стимулированного образования термодонорных центров в приповерхностной области кремния использовалась имплантация ионов C^+ в сочетании с термическими отжигами в режимах, характерных для образования и распада кислородосодержащих комплексов. Исследован эффект перераспределения межзельного кислорода в кремниевых пластинах после указанных воздействий.

Методика эксперимента

Исследования проводились на пластинах Si, выращенного по методу Чохральского, ориентации [100], n -типа проводимости, $\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Концентрация межзельного кислорода определялась по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения в области 1100 см^{-1} и составляла $6.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация углерода не превышала $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы вырезались из середины одного слитка.

После стандартных химико-механических обработок образцы отжигались при температурах, характерных для образования и распада кислородосодержащих комплексов. Режимы термообработок представлены в табл. 1.

Далее на рабочую поверхность образцов наносился пиролитический окисел SiO_2 толщиной 100 нм, проводилась имплантация ионов C^+ через слой окисла ($E = 150 \text{ кэВ}$, доза — $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), после чего — отжиг при температуре 1320 К в течение 4 ч в среде N_2 .

Перед имплантацией и после нее измерялись высокочастотные $C(V)$ характеристики структур диэлектрик-полупроводник. Из соотношения C_{\min}/C_{\max} определялась средняя концентрация свободных носителей тока в области приповерхностного пространственного заряда (ОПЗ). Профиль распределения кислорода и углерода в имплантированной области определялся с помощью метода оже-спектроскопии при послойном травлении образцов ионами Ag^+ . Из спектров ИК по-

Таблица 1. Режимы предварительных термообработок исследуемых образцов

№ образца	Режим отжига (T, K /время, ч)
1	Без отжига
2	720/96
3	720/96+830/24
4	720/96+920/96
5	720/96+1320/24
6	720/96+920/96+1320/24
7	920/96
8	1000/96

глощения в области 1100 см^{-1} определялась исходная концентрация межузельного кислорода O_i^0 и концентрация кислорода O_i в пластине после травливания имплантированного слоя толщиной 0.34 мкм (область распределения углерода). Этот прием позволил нам определять количество кислорода, геттерированного из объема кристалла ($\Delta O_i = O_i^0 - O_i$).

Степень структурного совершенства, величина и знак механических напряжений в приповерхностной области рабочей и тыльной сторон пластины исследовались с помощью метода электроотражения (в области проявления зона-зонных переходов E_1), описанного в работе [10].

Результаты экспериментов

На рис. 1 приведены значения концентрации свободных носителей тока в ОПЗ Si в зависимости от режимов предварительного отжига образцов, а также после их имплантации ионами C^+ и последующего отжига. Видно, что отжиги при $T = 720$ и 920 К приводят к повышению концентрации свободных носителей тока, что связано с созданием термодонорных центров ТД-1 и ТД-2, которые при более высоких температурах отжигаются. Имплантация C^+ , как показано в [7], оказывает стимулирующее воздействие на образование термодоноров в приповерхностной области кремния. В настоящей работе получен аналогичный эффект — увеличение концентрации термодонорных центров в ОПЗ при всех режимах предварительных отжигов. Однако при $T = 1320 \text{ К}$ эти центры не отжигаются, что свидетельствует о их природе, отличной от известных центров ТД-2.

Характерной особенностью зависимости концентрации термодоноров в имплантированных образцах от предварительных термообработок является то, что максимальные ее значения наблюдаются в случае таких предварительных термообработок, при которых распадаются термодоноры ТД-1 и ТД-2 в объеме полупроводника.

На рис. 2 приведены распределения концентрации примесей кислорода и углерода по глубине для двух характерных образцов (7 и 1), в

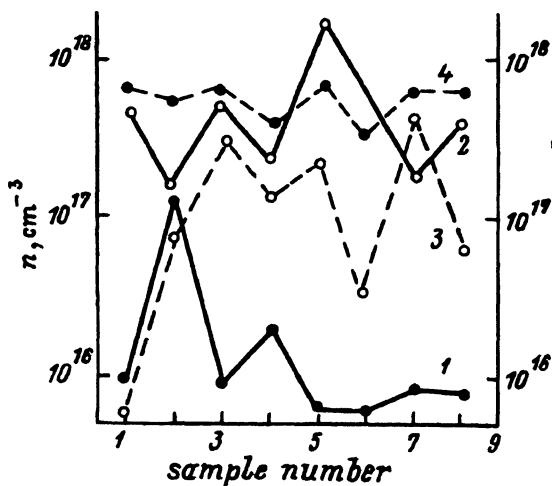


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных носителей тока в приповерхностной области пространственного заряда от режимов предварительных образцов Si (1) и после имплантации ионов углерода (2), 3 — концентрация геттерированного кислорода ΔO_i ; для соответствующих образцов, 4 — концентрация межузельного кислорода O_i^0 для образцов после предварительной термообработки (табл. 1).

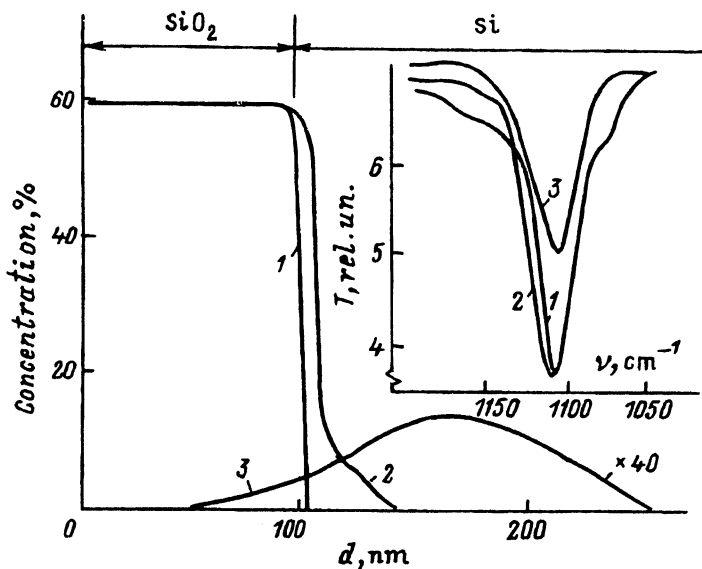


Рис. 2. Профиль распределения кислорода (1, 2) и углерода (3) по глубине образцов 1 (1, 3) и 7 (2, 3); на вставке — спектры ИК пропускания T для исходного образца 1 (1), после имплантации C^+ и отжига (2) и последующего удаления поверхностного слоя (3).

которых наблюдается максимальная (образец 7) и минимальная (образец 1) концентрации термодоноров, стимулированных углеродом. Видна существенная разница в распределениях кислорода в области границы раздела SiO_2-Si . Если для образца 1 имеет место резкий спад концентрации кислорода при переходе от SiO_2 к Si , то в образце 7 наблюдается существенное увеличение концентрации кислорода в Si вблизи границы раздела $Si-SiO_2$. Отмечено заметное уменьшение интенсивности полосы ИК поглощения межузельного кислорода для образца после удаления поверхностного слоя (рис. 2, вставка). Следует отметить, что величина пропускания в области $1150-1250\text{ см}^{-1}$ заметно больше ($\sim 10\%$) для имплантированного образца со снятым слоем по сравнению с исходным.

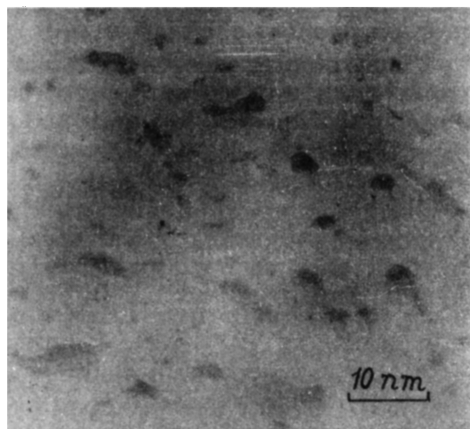


Рис. 3. Изображение в просвечивающем электронном микроскопе приповерхностной области кремния, имплантированного ионами углерода (постимплантационный отжиг при 1320 K — 4 ч).

Таблица 2. Зависимости параметров E_1 и Γ спектров электроотражения от обработки образцов для рабочей и тыльной поверхностей. Величина механических напряжений σ в тестируемом поверхностном слое

№ образца	Обработка	Поверхность	$E_1, \text{эВ}$	$\Gamma, \text{мэВ}$	$\sigma, 10^{-8} \text{ Па}$
3	Предварительный отжиг	Рабочая,	3.392	136	3.53
		тыльная			
3	То же+имплантация+отжиг+снятие слоя Si 0.34 мкм	Рабочая	3.412	131	-0.39
		Тыльная	3.404	96	1.18
5	Предварительный отжиг	Рабочая,	3.388	162	4.31
		тыльная			
5	То же+имплантация+отжиг+снятие слоя Si 0.34 мкм	Рабочая	3.401	127	1.76
		Тыльная	3.400	110	1.96

На рис. 1 приведены значения ΔO_i для всех исследованных образцов. Видно, что ΔO_i зависит от предварительных термообработок и имеет максимальное значение для образцов 3 и 7, тогда как в образцах 1 и 6 не наблюдается заметного изменения концентрации кислорода. Таким образом, обнаружен эффект геттерирования кислорода имплантированным слоем. Эффективность геттерирования зависит от температуры предварительного отжига образцов.

Геттерирующий слой был исследован нами с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружены характерные дефекты с размерами $\sim 5 \text{ нм}$ и концентрацией $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 3).

Совместно с эффектом геттерирования межзельного кислорода имплантированным слоем происходит упорядочение кристаллической структуры материала и уменьшение механических напряжений (после удаления имплантированного слоя) по всей толщине пластины. Это следует из данных измерений спектров электроотражения (табл. 2) и подтверждается фактом уменьшения поглощения света в области $1150\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$. В табл. 2 E_1 — энергия прямого зона-зонного перехода, значение которой чувствительно к величине и знаку механических напряжений σ в тестируемом поверхностном слое (при отсутствии напряжений $E_1 = 3.41 \text{ эВ}$) [10], а Γ — полуширина соответствующего спектрального пика, чувствительная к степени совершенства кристаллической структуры тестируемого поверхностного слоя толщиной $\sim 10 \text{ нм}$.

Обсуждение результатов

В процессе предварительных отжигов Si при температурах 720 и 920 К происходит связывание межзельного кислорода в виде комплексов и микропреципитатов SiO_x (образцы 2, 4, 7). Отжиг при $T = 830 \text{ К}$ приводит к освобождению межзельного кислорода при распаде комплексов типа ТД-1, а при $T = 1320 \text{ К}$ — при распаде микропреципитатов SiO_x (рис. 1, кривая 1). Из сравнения кривых 1 и 4 на рис. 1 видно, что увеличение (уменьшение) концентрации термодонорных центров действительно коррелирует с наблюдаемым уменьшением (увеличением) концентрации межзельного кислорода O_i^0 .

Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 1 свидетельствует о противоположном характере зависимости концентрации термодонорных центров, связанных предварительными термообработкой (кривая 1) и стимулированной ионной имплантацией углерода (кривая 2). Следовательно, в процессе формирования термодонорных комплексов в имплантированной области используется кислород, который освобождается при распаде SiO_x -комплексов в объеме полупроводника и геттерируется имплантированным слоем.

Возможность прямого участия атомов углерода в формировании электрически активных комплексов в нашем случае следует, по-видимому, исключить, так как по данным [11] все такие комплексы отжигаются при температурах менее 800 К. Кроме того, по нашим данным, профиль распределения ТД центров, стимулированных имплантацией, не совпадает с профилем распределения имплантированного углерода.

Наиболее приемлемой моделью для таких центров представляется модель микропреципитатов SiO_2 со встроенным положительным зарядом и, соответственно, индуцированным слоем n -типа проводимости. Концентрация свободных носителей тока в индуцированном слое пропорциональна концентрации микропреципитатов SiO_2 , площади их поверхности и плотности встроенного положительного заряда. Оценки концентрации микропреципитатов и их размеров, необходимых для обеспечения измеряемой концентрации свободных носителей тока, хорошо согласуются с результатами по просвечивающей электронной микроскопии. Таким образом, наблюдаемые в имплантированной области дефекты и являются, по всей вероятности, микропреципитатами SiO_2 .

Расчеты коэффициентов диффузии кислорода по данным измерений ИК и оже-спектров дают значение $\sim 10^{-10}$ $\text{см}^2/\text{с}$ для температуры отжига 1320 К, что на несколько порядков величины больше значений, известных из литературы [12]. Следовательно, мы имеем дело с ускоренной стимулированной диффузией кислорода. Для оценки коэффициента диффузии D мы использовали упрощенную модель, предполагающую геттерирование всего кислорода из части пластины (с глубины L). Параметр L определялся с использованием данных оже-спектроскопии по анализу содержания кислорода в геттерной области, а также из соотношения $L \approx \Delta O_i d / O_i^0$, где d — толщина пластины. Учет реального (плавного) изменения концентрации кислорода по толщине пластины приведет к еще большим значениям D .

Ранее в работе [9] нами были проведены исследования распределения упругих напряжений по толщине в образцах после имплантации ионов C^+ и отжига. Было показано, что в области локализации атомов внедренного углерода наблюдаются напряжения растяжения, тогда как более глубоко лежащие слои сжаты, что обеспечивает градиент напряжений по толщине пластины, который и является действующей силой для диффузии кислорода в направлении к имплантируемому слою.

На рис. 4 изображены модельные представления о процессах геттерирования протекающих в образцах, имплантированных углеродом. Динамический процесс геттерирования кислорода можно представить следующим образом. Под действием напряжений сжатия в объеме по-

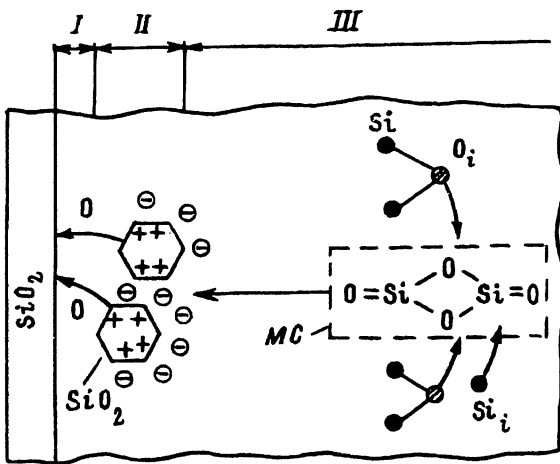


Рис. 4. Модель процесса геттерирования кислорода. Характерные области: I — область формирования границы Si-SiO₂, II — область распределения углерода и стимулированного образования микропреципитатов SiO₂, III — область формирования и дрейфа подвижных комплексов (MC).

лупроводника образуются подвижные цепочки вида Si_xO_y, которые выдавливаются в области канала (110) и не имеют оборванных связей, так что их взаимодействие с решеткой и точечными дефектами минимально. В работе не ставилась задача определения конкретного вида быстро диффундирующих кислородосодержащих комплексов. Комплекс типа Si₂-O₄ на рис. 4 приведен в качестве возможного варианта. Более простые комплексы типа Si-O, Si-O₂ следует, по-видимому, исключить из рассмотрения, так как они, как ответственные за образование термодоноров-1, отжигаются при $T \leq 850 \text{ K}$ [13].

Под действием градиента механических напряжений цепочечные комплексы движутся с малой энергией активации в область растяжений, сформированную имплантированным углеродом, где эти комплексы перестраиваются в микропреципитаты SiO₂. Стабильность и кинетика роста-распада микропреципитатов определяется величиной их критического радиуса R_c , который является сложной функцией, зависящей от концентрации кислорода, точечных дефектов, величины и знака механических напряжений [14,15]. В приповерхностной области, где сконцентрированы напряжения растяжения, стабильными будут микропреципитаты меньших размеров по сравнению с объемом полупроводника, где напряжения имеют обратный знак [9]. Таким образом, наличие растягивающих напряжений в приповерхностной области способствует образованию термостабильных мелких преципитатов. В системе устанавливается динамическое равновесие с участием границы раздела Si-SiO₂, которая выступает как зародыш фазы SiO₂ бесконечного R_c и будет поглощать кислород, освобождающийся в процессе поддержания динамического равновесия между ростом преципитатов SiO₂ за счет поступающего из объема кислорода и их распадом, происходящим при изменении равновесного значения R_c из-за постоянно меняющейся величины механических напряжений в приповерхностной области в процессе увеличения размеров преципитатов. Этот эффект препятствует коалесценции преципитатов и уменьшению удельной площади из поверхности.

Эффективность геттерирования определяется движущей силой (градиент механических напряжений) и концентрацией подвижных ки-

слородосодержащих комплексов. Движущая сила является сложной функцией, зависящей от условий имплантации и механизмов формирования геттерного слоя, и в наших экспериментах не изменяется. Эффективность формирования подвижных кислородосодержащих комплексов зависит от концентрации кислорода, который может вступать в реакции образования устойчивых квазимолекул, что в свою очередь зависит от условий предварительного отжига. В случае использования отжигов, способствующих образованию преципитатов большого размера (образец 6, где кислород связан в объеме пластины), эффективность геттерирования существенно уменьшается, тогда как при распаде мелких кислородосодержащих комплексов (образцы 3, 7) вероятность формирования подвижных квазимолекул увеличивается. По всей вероятности, на механизмы образования таких комплексов оказывают влияние внутренние сжимающие напряжения. Изучению этого вопроса будут посвящены последующие исследования.

Авторы благодарны В.Б.Лозинскому за проведение ИК измерений.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Украины по вопросам науки и технологий (проекты 7.01.12/109-92, 5.44.02/026-92, 4.3/302) и Польского комитета по научным исследованиям (проект 8.8027.92.03).

Список литературы

- [1] V.V. Emtsev, Yu. N. Daluda, P. Gaworzewski, K. Schmalz. *Phys. St. Sol. (a)*, **85**, 575 (1984).
- [2] W.K. Tice, T. Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 564 (1976).
- [3] M. Stavola, J.R. Ratel, L.C. Kimerling, P.E. Freeland. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 73 (1983).
- [4] S. Tang Lee, P. Fellingner, S. Chen. *J. Appl. Phys.*, **63**, 1924 (1988).
- [5] D. Windisch, P. Becker. *Phil. Mag. A*, **58**, 435 (1988).
- [6] F. Shimura. *J. Appl. Phys.*, **59**, 3251 (1986).
- [7] Н.П. Баран, А.А. Бугай, Б.Н. Романюк. *УФЖ*, **35**, 735 (1990).
- [8] H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 689 (1988).
- [9] В.В. Артамонов, М.Я. Валах, Б.Н. Романюк. *ФТП*, **25**, 1704 (1991).
- [10] V.I. Gavrilenko, V.G. Litovchenko, N.I. Klyui, I. Humlicek. *Phys. St. Sol. (b)*, **155**, 723 (1989).
- [11] L.C. Kimerling, M.T. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky, C.E. Cafer. *Proc. 16th Int. Conf. on Defects in Semicond. (Budapest, 1988)* с. 15.
- [12] J.C. Mikkelsen. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 336 (1982).
- [13] P. Deák, L.C. Snyder, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **45**, 11612 (1992).
- [14] J. Vanhellement, C. Claeys. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3960 (1987).
- [15] В.М. Бабиц, Ю.П. Доценко, К.И. Зотов, В.Б. Ковальчук. *ФТП*, **21**, 996 (1987).

Редактор В.В.Чалдышев

Mechamisms of oxygen gettering in silicon wafers having non-uniform destribution of mechanical stresses

B.N.Romanyuk, V.G.Popov, V.G.Litovchenko, A.Misiuk, A.A.Evtukh, N.I.Klyui, V.P.Melnik

Semiconductor Institute, Ukrainian Academy of Sciences, 252 Kiev, the Ukraine

A new effect of oxygen gettering from the bulk to the subsurface region of oxygen-containing silicon wafers, which were subjected to the carbon ion implantation and thermal annealigs, has been discovered. Gettering centers introduced by implantation possess the donor activity and retain their thermal stability to temperatures as high as 1320 K. A model of gettering centers has been proposed and verified. There are microprecipitates of SiO_2 , which are grown due to the accelerated diffusion of oxygen-containing complexes from the bulk to the surface of Si wafers and driven by the field of elastic stresses formed by implanted ions.
