

Перераспределение атомов фосфора, имплантированных в сильно легированный бором кремний

© Е.Г. Тишковский[¶], В.И. Ободников, А.А. Таскин, К.В. Феклистов, В.Г. Серяпин

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 7 декабря 1999 г. Принята к печати 9 декабря 1999 г.)

Исследованы особенности перераспределения атомов фосфора, введенных имплантацией в пластины кремния с высокой исходной концентрацией бора $N_B = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Показано, что предварительное легирование бором приводит к тому, что уширение концентрационных профилей фосфора в процессе отжига в интервале температур 900–1150°C в течение 1 ч существенно меньше, чем в слабо легированном кремнии. Результаты интерпретированы в терминах межпримесного взаимодействия с образованием неподвижных пар бор–фосфор. Оценена энергия связи комплексов бор–фосфор в кремнии, составившая 0.6–0.8 эВ.

Введение

Проведенные к настоящему времени экспериментальные исследования показали, что отжиг сильно легированного бором кремния ($N_B \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), в который была проведена имплантация ионов B^+ , приводит к образованию осциллирующих структур в распределении атомов бора [1–4]. Именно высокий исходный уровень легирования бором является одним из факторов, определяющих формирование подобных ярко выраженных особенностей в перераспределении как предварительно введенного в исходные образцы, так и имплантированного в них бора [4].

В работах [1–4] оба фактора: высокий уровень легирования и эффекты, связанные с имплантацией, задавались одной и той же примесью — бором. Для выявления роли каждого из этих факторов в процессах перераспределения примесей несомненный интерес представляет исследование воздействия имплантации в кремний (с высоким исходным уровнем бора) ионов других примесей, в частности фосфора.

В этом случае также следует ожидать проявления особенностей в перераспределении примесей, поскольку точно так же, как и в работах [1–4], будут присутствовать оба фактора, связанные с высоким исходным уровнем легирования и последствиями имплантации ионов. Кроме того, известно [5,6], что примеси акцепторного и донорного типа имплантированные одновременно в кремний, взаимодействуют в процессе термообработок, что приводит к результирующему распределению примесей, существенно отличающемуся от распределения в случае, когда эти примеси внедрены в кристалл отдельно. Соответствующее примесное распределение в ряде случаев удается описать с привлечением механизма образования донорно-акцепторных пар [5,6]. Следует ожидать, что подобное взаимодействие проявится и в нашем случае и тем самым предоставит дополнительные сведения о поведении атомов бора в процессе формирования пространственных структур.

Цель данной работы — исследование особенностей перераспределения атомов фосфора, введенных имплантацией, на фоне высокой концентрации легирующей примеси бора в условиях отжига, в которых ранее в работах [1–4] наблюдалось формирование осциллирующей структуры в распределении атомов бора.

Эксперимент

В основном эксперименте было использовано два набора пластин. Первый набор представлял собой пластины кремния КЭФ-7.5 ориентации (100), в которые была проведена диффузия бора из поверхностного источника при температуре 1150°C таким образом, чтобы на протяжении не менее 1.5 мкм создавалась область равномерного фонового легирования с высокой концентрацией $2.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1). Второй набор пластин кремния КДБ-10 ориентации (100) с низким уровнем легирования бором служил контрольным по отношению к первому набору.

Далее, с использованием установки HVEE-400 в оба набора пластин имплантировались ионы P^+ с энергией 300 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} (рис. 1). После этого проводился отжиг подготовленных наборов пластин при температурах 900, 950, 1000, 1075 и 1150°C в инертной атмосфере в течение 1 ч.

Кроме этого, были подготовлены две пластины, в одной из которых был создан высокий уровень фонового легирования примесью фосфора путем имплантации ионов P^+ с энергией 300 кэВ и дозой 10^{16} см^{-2} в пластину кремния КДБ-10 (100) и последующего отжига в течение 1 ч в инертной среде при температуре 1075°C. В результате была создана область, сильно легированная фосфором, с концентрацией порядка 10^{20} см^{-3} на поверхности и спадающей примерно до 10^{19} см^{-3} на глубине 1.3 мкм. Вторая пластина с низким уровнем легирования, кремний КЭФ-7.5 ориентации (100), служила контрольной к первой.

В обе пластины проводилась имплантация ионов $^{10}B^+$ с энергией 100 кэВ и дозой 10^{15} см^{-2} , а затем следовал отжиг в течение 1 ч при температуре 1075°C в инертной

[¶] E-mail: tish@thermo.isp.nsc.ru

среде. Этот эксперимент являлся дополнительным к основному, поскольку в нем роли атомов бора и фосфора поменялись на противоположные.

Распределение примесей Р и В по глубине исследовалось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) на установке MIQ-256 (CAMECA-RIBER) по выходу вторичных ионов $^{10}\text{B}^+$, $^{11}\text{B}^+$ и $^{31}\text{P}^+$ с использованием первичного пучка ионов O_2^+ с энергией 10 кэВ и по выходу вторичных ионов $(^{28}\text{Si}^{10}\text{B})^-$, $(^{28}\text{Si}^{11}\text{B})^-$ и $^{31}\text{P}^-$ с использованием первичного пучка ионов Cs^+ , также с энергией 10 кэВ. Постоянство скорости травления контролировалось по выходу вторичных ионов кремния ^{30}Si .

Экспериментальные результаты

Для каждой температуры отжига сравнивались следующие пространственные распределения: исходное распределение атомов после имплантации, а также их распределение в образцах сильно и слабо легированного кремния после отжига в одних и тех же условиях.

Оказалось, что после часового отжига при температуре ниже 1000°C профили фосфора в сильно легированном бором кремнии в пределах погрешности экспе-

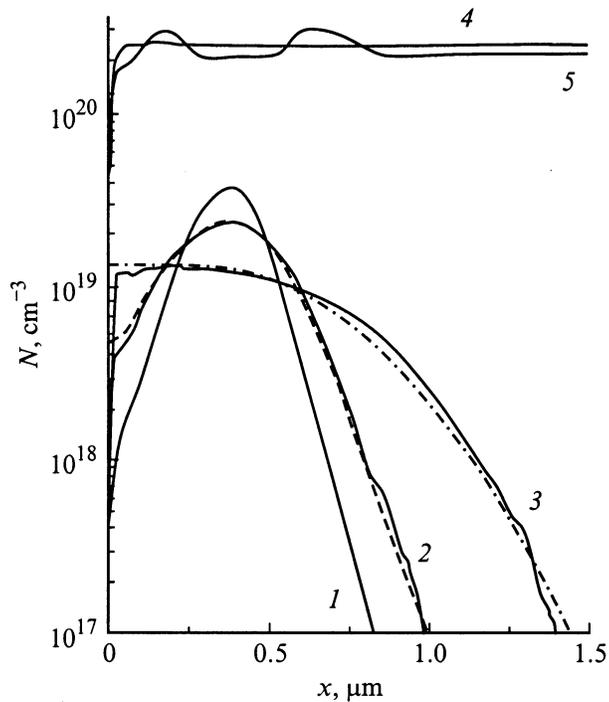


Рис. 1. Профили распределения концентрации фосфора (1–3) и бора (4, 5) в сильно (2, 4, 5) и слабо (3) легированном бором кремнии, полученные в результате имплантации ионов P^+ ($E = 300\text{ кэВ}$, $D = 10^{15}\text{ см}^{-2}$) и последующего отжига ($T = 1075^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$). Другие условия получения распределений: 1 — после имплантации, 4 — в исходном сильно легированном кремнии. Сплошные линии — эксперимент, штрихпунктирная — расчет диффузии фосфора в слабо легированном кремнии, штриховая — расчет диффузии фосфора в сильно легированном бором кремнии с учетом образования пар $\{\text{PB}\}$.

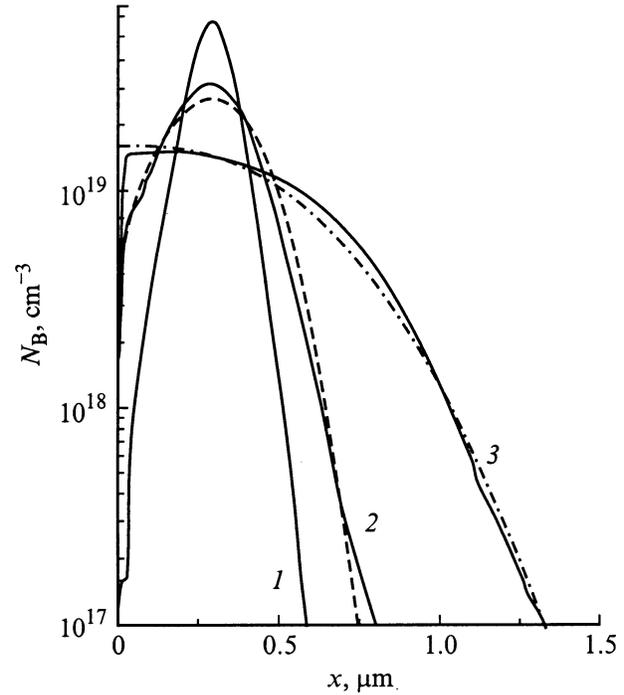


Рис. 2. Профили распределения концентрации бора в сильно (2) и слабо (3) легированном фосфором кремнии, полученные в результате имплантации ионов B^+ ($E = 100\text{ кэВ}$, $D = 10^{15}\text{ см}^{-2}$) и последующего отжига ($T = 1075^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч}$). Кривая 1 получена после имплантации ионов В. Сплошные линии — эксперимент, штрихпунктирная — расчет диффузии бора в слабо легированном кремнии, штриховая — расчет диффузии фосфора в сильно легированном фосфором кремнии с учетом образования пар $\{\text{PB}\}$.

римента не отличаются от исходных, полученных непосредственно после имплантации. В то же время в слабо легированном кремнии уширение профилей в этом же диапазоне температур отжига хорошо фиксируется.

Уширение профилей фосфора в сильно легированных образцах становится заметным лишь при температурах отжига выше 1000°C . В этом диапазоне температур отжига профиль распределения фосфора в слабо легированном кремнии по-прежнему заметно шире, чем в сильно легированном бором кремнии (рис. 1). Подобное поведение отмечалось не только для пар примесей фосфор–бор [7], но и для других пар примесей, одна из которых донорная, другая акцепторная [5,6].

Качественно аналогичный результат получен и в дополняющем эксперименте — в сильно легированном фосфором кремнии профиль распределения бора после имплантации и отжига уже, чем в контрольном, слабо легированном образце (рис. 2).

Таким образом, предварительное легирование до высокой концентрации либо бором, либо фосфором приводит к тому, что расплывание профилей распределения имплантированной примеси, соответственно либо фосфора, либо бора, в процессе отжига существенно меньше, чем в слабо легированном кремнии.

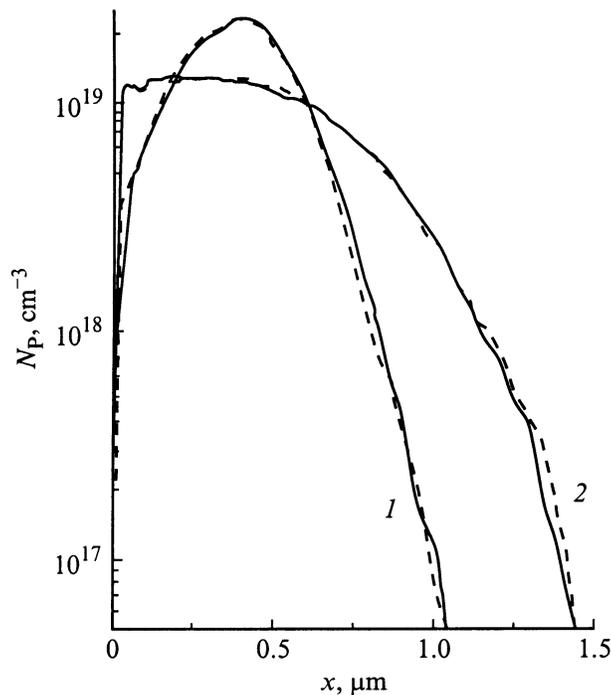


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных профилей распределения концентрации фосфора в сильно (штриховые линии) и слабо (сплошные линии) легированном бором кремнии, полученные в результате имплантации ионов P^+ ($E = 300$ кэВ, $D = 10^{15}$ см^{-2}) и последующего отжига в течение 1 ч при температурах T , °С: 1 — 950 (слабо легированный Si) и 1075 (сильно легированный Si), 2 — 1075 (слабо легированный Si) и 1150 (сильно легированный Si).

В этой связи интерес представляет сопоставление профилей фосфора после отжига при температурах 950 и 1075°С в слабо легированном кремнии с профилями фосфора в сильно легированном бором кремнии, но после отжига при повышенной температуре, а именно 1075 и 1150°С соответственно (рис. 3). Из рисунка видно, что указанные пары профилей в пределах погрешности эксперимента совпадают. Таким образом, в случае сильно легированного кремния для формирования такого же диффузионного потока, как в слабо легированном кремнии, необходима дополнительная термическая активация.

Следует также отметить, что в тех случаях, когда фоновой примесью является бор, на его исходно плоском профиле в области, затронутой имплантацией, одновременно с отмеченными выше процессами наблюдается накопление бора в максимумах (рис. 1), характерных для осциллирующих структур распределения примеси [1–4]. Как показано ранее [3], появление этих максимумов на участках вблизи границ разупорядоченной облучением области обусловлено реакциями кластеризации избыточных (над пределом растворимости) межузельных атомов бора и стоком на возникающие кластеры подвижных атомов бора. Избыточная концентрация межузельных атомов бора на этих участках создается за счет реакции

вытеснения атомов бора из узлов собственными межузельными, выходящими из разупорядоченной области. В данном случае, т.е. после имплантации ионов P^+ при последующем отжиге, для формирования максимумов с такой же, как и ранее [1–4], амплитудой необходимы температуры примерно на 50–100°С выше, чем в предыдущих экспериментах, в которых имплантированная примесь и примесь, задающая высокий уровень предварительного легирования, была одна и та же, а именно — бор.

Заметим также, что в тех областях пространства, где формируются максимумы на профилях бора, на профилях фосфора особенностей не наблюдается (рис. 1).

Обсуждение результатов

Экспериментальные профили распределения имплантированных примесей после отжига сопоставлялись с решением однопараметрической краевой задачи диффузии:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \\ \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0, \\ C(x, 0) = C_{\text{impl}}(x), \end{cases} \quad (1)$$

где $C(x, t)$ — концентрация, D — коэффициент диффузии (параметр моделирования), $C_{\text{impl}}(x)$ — распределение примеси после имплантации, x — координата. Граничное условие соответствует приближению диффузии в полубесконечный кристалл.

Краевая задача (1) решалась численно с использованием неявной разностной схемы повышенной точности [8]. Полученные в результате коэффициенты диффузии представлены в таблице, а соответствующие расчетные кривые показаны на рис. 1, 2 штрихпунктирными линиями. В сильно легированном бором кремнии при низких температурах отжига, когда экспериментальные профили распределения фосфора не расплываются, удалось оценить только верхнюю границу коэффициента диффузии (см. таблицу), выше которой расчетный профиль начинает заметно расплываться.

Значения параметров моделирования (коэффициентов диффузии) экспериментальных профилей распределения примеси в слабо и сильно легированном кремнии

T , °С	D_P , 10^{-14} $\text{см}^2/\text{с}$ (КДБ-10)	D_P , 10^{-15} $\text{см}^2/\text{с}$ (сильное легирование В)	D_B , $\text{см}^2/\text{с}$ (КЭФ-7.5)	D_B , $\text{см}^2/\text{с}$ (сильное легирование Р)
900	1.7	< 1		
950	2.3	< 1		
1000	3.7	< 1		
1075	15	23	$1.5 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-14}$
1150	57	150		

В слабо легированных образцах коэффициенты диффузии соответствуют литературным данным, хотя в начале исследованного температурного диапазона полученные значения систематически немного превышают известные данные, что принято связывать с влиянием высвобождающихся в процессе отжига дефектов, запасенных в комплексах после имплантации.

В сильно легированном кремнии полученные таким же образом значения эффективных коэффициентов диффузии оказываются значительно меньше, чем в слабо легированном кремнии при тех же условиях отжига. Так же, как и в [5,6], эти отличия не удается удовлетворительно описать в рамках многопоточковой диффузии с учетом внутренних электрических полей [9,10].

Различие в диффузионных профилях распределения одной и той же примеси в сильно и слабо легированном кремнии (рис. 1–3) в нашем случае удается описать с помощью механизма образования неподвижных примесных пар {PB}. Эффективное образование таких пар в сильно легированном кремнии уменьшает количество подвижной и участвующей в диффузионном потоке примеси. Мы предполагаем, что в этом случае механизм диффузии остается неизменным, что качественно согласуется с тем, что один и тот же профиль распределения может быть получен либо при высоком уровне легирования и повышенной температуре отжига, либо при низком уровне легирования и более низкой температуре (рис. 3). Следовательно, для описания совместно протекающих процессов диффузии и образования пар {PB} можно воспользоваться значениями коэффициентов диффузии, определенными экспериментально в слабо легированном кремнии. Тогда задача оптимального описания профилей может быть сведена к однопараметрической и для сильно легированного кремния.

Действительно, для сильно разбавленных растворов (концентрация P, B и {PB} много меньше числа узлов решетки N) в приближении локального равновесия концентрация пар должна соответствовать закону действующих масс:

$$\frac{C_{\{PB\}}}{C_P C_B} = K(T), \quad (2)$$

где $K(T)$ — константа равновесия квазихимической реакции, C_P — концентрация атомов фосфора, C_B — концентрация атомов бора, $C_{\{PB\}}$ — концентрация пар. Явный вид константы квазихимической реакции (2) можно найти, минимизируя термодинамический потенциал Гиббса с учетом изменения конфигурационной энтропии при образовании пар (см., например, [11]):

$$K(T) \approx \frac{4}{N} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

где $\Delta E = -(E_{\{PB\}} - E_P - E_B)$ — энергия образования пары {PB}, а $E_{\{PB\}}$ — изменение энергии кристалла при замещении двух соседних атомов кремния парой {PB}, E_P и E_B — изменения энергии кристалла при замещении атомов кремния атомами P и B соответственно. Таким

образом, единственным свободным параметром моделирования является энергия связи пары ΔE , поскольку коэффициенты диффузии для этих примесей уже найдены в слабо легированном кремнии.

При моделировании процессов в сильно легированном кремнии на каждом временном шаге сначала находилось пространственное распределение подвижной примеси путем вычитания из полной концентрации примеси концентрации неподвижных пар, найденной в каждой точке пространственной сетки в соответствии с соотношениями (2), (3). Затем вычислялось перераспределение подвижной примеси на следующем слое временной сетки за счет диффузии.

Расчетный профиль, моделирующий экспериментальный профиль P в присутствии высокой концентрации фоновой примеси B с учетом образования пар, изображен на рис. 1 штриховой линией. Соответствующие значения энергии связи составили 0.6 эВ для температуры 1150°C и 0.7 эВ для температуры 1075°C. Для температур отжига 1000°C и ниже, когда профиль распределения P в сильно легированном боре кремнии не отличается от имплантированного, можно определить лишь границу энергии связи, ниже которой профиль начинает заметно расплываться. Для 1000°C она составила величину порядка 0.8 эВ.

Аналогичным образом — моделированием с учетом образования пар — был получен и профиль распределения B в кристалле, где высокая фоновая концентрация была задана примесью фосфора (рис. 2, штриховая линия). Энергия образования пар при этом составила 0.8 эВ.

Таким образом, различие в профилях одной и той же примеси в сильно и слабо легированном кремнии, возникающее в результате прогревов в одинаковых условиях, удается описать с использованием механизма межпримесного взаимодействия с образованием неподвижных пар {PB}. Близость оценок энергии образования пар в прямом и дополнительном эксперименте позволяет предположить, что механизм этого взаимодействия один и тот же в обоих случаях.

Выше уже отмечалось, что для образования максимумов в распределении фоновой примеси бора, инициированных в данном случае имплантацией ионов P⁺ (рис. 1), необходимы примерно на 50–100°C более высокие температуры последующего отжига, чем при имплантации ионов B⁺. Эта необходимость повышенных температур отжига аналогична необходимости дополнительной термической активации диффузии фосфора в присутствии бора (рис. 3). Поэтому этот факт также находит объяснение с позиции межпримесного взаимодействия, т. е. часть подвижных атомов бора, которая ранее участвовала в процессе построения осциллирующей структуры распределения [3], закрепляется в неподвижных парах {PB} и выпадает из процесса. С ростом температуры отжига концентрация пар уменьшается в соответствии с выражениями (2) и (3), и высвобождается достаточное количество бора для накопления в максимумах (рис. 1).

За исключением участия в реакции образования пар, перераспределение атомов бора и фосфора в одних и тех же образцах сильно легированного бором кремния происходит независимо, поскольку на участках профилей распределения атомов фосфора, соответствующих максимумам на профилях распределения бора, не отмечается никаких особенностей. Следовательно, стоки для атомов бора, образующиеся на этих участках, непосредственно не влияют на диффузионное перераспределение атомов фосфора.

Заключение

Таким образом, основные результаты работы состоят в следующем.

Предварительное легирование бором до высокой концентрации приводит к тому, что уширение концентрационных профилей распределения имплантированного фосфора в процессе одночасового отжига в интервале температур 900–1150°C существенно меньше, чем в слабо легированном бором кремнии. И аналогично легирование фосфором до высокой концентрации существенно уменьшает расплывание профилей распределения имплантированного бора в процессе отжига.

В результате имплантации ионов P^+ в сильно легированный бором кремний и последующего отжига в исходно равномерном распределении фонового бора образуются максимумы, как и в исследованной ранее осциллирующей структуре распределения, инициированной имплантацией ионов B^+ , однако для этого необходимы примерно на 50–100°C более высокие температуры.

Различия в концентрационных профилях одной и той же примеси после имплантации и отжига в одинаковых условиях в сильно и слабо легированном кремнии удается описать с использованием реакции образования неподвижных пар $\{PB\}$. Получены оценки энергии образования пар $\{PB\}$ — порядка 0.6–0.8 эВ. С позиций межпримесного взаимодействия удается объяснить и необходимость более высоких температур для формирования осциллирующей структуры распределения после имплантации ионами фосфора, по сравнению с имплантацией ионами бора — часть атомов бора, ранее принимавшая участие в формировании осциллирующей структуры, закрепляется в неподвижных парах $\{PB\}$.

Список литературы

- [1] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. Письма ЖЭТФ, **60**, 96 (1994).
- [2] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31**, 338 (1997).
- [3] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31**, 703 (1997).
- [4] В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский. ФТП, **32**, 417 (1998).
- [5] V. Margesin, R. Canteri, S. Solmi, A. Armigliato, F. Baruffaldi. J. Mater. Res., **6**, 2353 (1991).

- [6] S. Solmi, S. Valmorri, R. Canteri. J. Appl. Phys., **77**, 2400 (1995).
- [7] F. Wittel, S. Dunham. Appl. Phys. Lett., **66**, 11 (1995).
- [8] А.А. Самарский. Теория разностных схем (М., Наука, 1983) гл. 3, с. 141.
- [9] С.Р. Но, J.D. Plummer, S.E. Hansen, R.W. Dutton. IEEE Trans. Electron. Dev., **ED-30**, 1438 (1983).
- [10] R.B. Fair, J.C.C. Tsai. J. Electrochem. Soc., **124**, 1107 (1977).
- [11] П.В. Ковтуненко. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами (М., Высш. шк., 1993) гл. 1, с. 11.

Редактор Т.А. Полянская

Redistribution of the phosphorus atoms implanted into the highly boron doped silicon

E.G. Tishkovsky, V.I. Obodnikov, A.A. Taskin, K.V. Feklistov, V.G. Seryapin

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The features of redistribution of the implanted phosphorus atoms in a highly boron doped silicon ($N_B = 2.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) have been investigated. It is shown that the high background boron doping level drastically reduces the extension of the phosphorus profiles during the one hour annealing at 900–1150°C in relation to undoped silicon. The results are described in terms of formation of immobile phosphorus–boron pairs. The pair formation energy is estimated within 0.6–0.8 eV.