### 03,08

# Взаимодействие атомов сурьмы с микропорами в кремнии

© В.Б. Оджаев<sup>1</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>2</sup>, В.И. Плебанович<sup>3</sup>, П.К. Садовский<sup>1</sup>, М.И. Тарасик<sup>1</sup>, А.Р. Челядинский<sup>1,¶</sup>

 <sup>1</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
<sup>2</sup> ОАО "Интеграл", Минск, Беларусь
<sup>3</sup> ОАО "ПЛАНАР", Минск, Беларусь
<sup>¶</sup> E-mail: chelyadinski@bsu.by

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2017 г.)

Исследовано взаимодействие атомов Sb с микропорами геттерного слоя в кремнии. Геттерный слой создавался путем имплантации в кремний ионов Sb<sup>+</sup> и последующих термообработок. Обнаружено, что атомы сурьмы, расположенные в окрестности микропор, захватываются на микропоры в процессе геттерирующего отжига и теряют электрическую активность. Энергия активации процесса захвата сурьмы на поры ниже энергии активации диффузии сурьмы в кремнии. Это объясняется влиянием на процесс диффузии полей упругих деформаций вокруг микропустот.

DOI: 10.21883/FTT.2018.01.45283.123

#### 1. Введение

Обладая глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне кремния, примеси переходных металлов (Cu, Fe, Ni и др.) влияют на генерационно-рекомбинационные процессы и тем самым ухудшают электрофизические параметры приборов, снижают показатели выхода годных изделий микро- и оптоэлектроники [1,2]. Эффективными геттерами неконтролируемых примесей в кремнии являются его пористые слои. Эти слои создаются преимущественно на нерабочей стороне пластины путем имплантации ионов H<sup>+</sup> либо He<sup>+</sup> и последующих термообработок, обеспечивающих создание микрополостей [3]. Для создания слоя пористого кремния может использоваться также имплантация стандартной для микроэлектронного производства примеси ионов Sb<sup>+</sup> с последующими термообработками [4].

В отличие от имплантированных примесей He<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>, которые при отжиге уходят из слоя на поверхность, примесь сурьмы после термообработок остается в слое кремния с геттером. Поэтому представляется целесообразным изучить возможное взаимодействие примеси сурьмы с микропорами геттерного слоя во время термообработок при различных температурах.

### 2. Методика эксперимента

Ионно-легированные слои создавались в монокристаллических пластинах кремния *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho_0 = 10 \,\Omega \cdot \text{сm}$  путем имплантации ионов сурьмы с энергией 60 keV, доза ионов 2.4 · 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>. Термообработка проводилась в атмосфере смеси азота с кислородом. Предварительно для создания защитного слоя SiO<sub>2</sub> пластины отжигались

при температуре  $850^{\circ}$ С в атмосфере кислорода в течение 15 min.

Имплантированные сурьмой слои отжигались при температуре 1000°С. Вследствие значительного превышения концентрации сурьмы предела растворимости возникали области скоплений второй фазы металлической сурьмы. Электрическая активация сурьмы в силу этого составляла 21%. Затем проводилась термообработка при 1220°С. Вследствие диффузии сурьмы атомы примеси покидали области скоплений, оставляя микропоры. Электрическая активация примеси в пластинах, отожженных при 1220°С составляла практически 100%.

Электрическая активация внедренных примесей исследовалась путем измерения эффекта Холла и проводимости по методике Ван-дер-Пау [5]. Время жизни неравновесных носителей заряда измерялось фазовым СВЧ-методом [6] с объемным возбуждением носителей заряда. Источником возбуждения служил светодиод с длиной волны излучения  $0.9\,\mu$ m. Измерения проводили при низком уровне возбуждения. Для уменьшения влияния поверхности на рекомбинацию носителей заряда пластины кремния выдерживались в 2% растворе КМпО<sub>4</sub> в ацетоне.

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Для изучения взаимодействия атомов сурьмы с микропорами пластины кремния со сформированным геттерным слоем подвергались отжигу в течение 30 min в атмосфере азота с кислородом при температурах 700°C, 800°C, 900°C и 1000°C.

На рис. 1 показан профиль распределения сурьмы в слое кремния, отожженном при температуре 1220°С.



**Рис. 1.** Профиль распределения примеси Sb, в кремнии (сплошная линия), пунктирные линии — предел растворимости Sb в Si при различных температурах.

Здесь же показаны пределы растворимости сурьмы в кремнии при температурах 700°С, 800°С, 900°С и 1000°С [7]. Результаты измерений электрической активации сурьмы после термообработок представлены в таблице.

При повышении температуры отжига возрастает доля электрически неактивной примеси сурьмы. При этом объемная концентрация сурьмы до проведения отжигов (700–900°С) находилась ниже предела растворимости при температурах 900 и 1000°С. С другой стороны при температуре отжига 700°С наблюдается почти полная электрическая активация сурьмы (99%), несмотря на то, что исходная концентрация примеси в слое превышала предел растворимости. Практически полное отсутствие деактивации сурьмы при отжиге 700°С связывается с низким коэффициентом диффузии при этой температуре. Оценки показали, что среднее расстояние между атомами сурьмы в кремнии при дозе имплантации  $2.4 \cdot 10^{15}$  сm<sup>-2</sup> и отжиге при 1220°С (14 Å) превышает расстояние диффузионного пробега атома Sb при темпе-

Слоевая концентрация  $N_S$  носителей заряда в кремнии, имплантированном ионами Sb<sup>+</sup> после термообработок

активной Sb, 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup>	активация примеси Sb, %
2.40 2.35	100
2.30	97
2.23	94
	активной Sb, 10 <sup>15</sup> cm <sup>-2</sup> 2.40 2.35 2.30 2.23 2.09

ратуре 700°C в течение 30 min (2 Å). Коэффициент диффузии сурьмы при 700°C оценивался из экстраполяции его температурной зависимости [8].

На рис. 2 представлена зависимость в логарифмическом масштабе слоевой концентрации электрически неактивной примеси Sb от 1/kT, линейный вид которой позволяет определить энергию активации данного процесса. Деактивация примеси сурьмы при отжиге, когда ее концентрация ниже предела растворимости, объясняется миграцией и захватом атомов Sb на оборванные связи микропустот. Значение энергии активации процесса захвата примеси сурьмы во время отжига, определенное из зависимости, представленной на рис. 2, составило 0.9 eV. Полученное значение меньше энергии активации диффузии сурьмы в кремнии  $E_{dif} = 3.65 \text{ eV}$  [9].

Необходимо отметить, что не только атомы сурьмы захватываются на микропоры в кремнии. В работе [10] наблюдался захват примеси бора на поры, созданные имплантацией ионов Не<sup>+</sup>. Параллельные исследования методом SIMS и методом электрических измерений позволили заключить, что захваченные на микропоры атомы бора не являются электрически активными. В работе [10] отмечается достаточно большое количество атомов бора, захваченных на микропоры даже при небольших длительностях (10 s) быстрого термического отжига. Авторы [10,11] отмечали, что захват бора на микропоры протекает при ускоренной диффузии бора. Именно в силу этого в захвате на микропоры могут участвовать все атомы бора в имплантированном слое. Ускоренная диффузия связывается с точечными дефектами междоузельного типа, образующимися при распаде остаточных протяженных нарушений (дефекты упаковки



**Рис. 2.** Зависимость слоевой концентрации электрически неактивной примеси Sb от 1/*kT*.



**Рис. 3.** ПЭМ-изображение полей упругих деформаций решетки кремния, возникающих вокруг микропор в кремнии [13].

внедренного типа, дислокационные петли). Действительно, в кремнии, имплантированном ионами He<sup>+</sup> большими дозами, при последующей термообработке из точечных дефектов образуются остаточные нарушения. Образующиеся поры несколько снижают ускоренную диффузию за счет захвата междоузельных атомов Si. В случае же имплантации тяжелых ионов Sb<sup>+</sup> происходит аморфизация слоя внедрения. При последующей термообработке и рекристаллизации аморфного слоя образования точечных дефектов в заметных концентрациях не происходит. Более того, из исследований, выполненных в работе [12], следует, что введение точечных дефектов (облучение ионами Si<sup>+</sup>) в слои кремния, легированные сурьмой, не приводит к значительному увеличению ее коэффициента диффузии.

Тем не менее, наблюдается существенное снижение энергии активации миграции атомов сурьмы. Этот эффект может быть связан с воздействием на атомы примеси полей упругих деформаций решетки кремния [13], возникающих вокруг микропор (рис. 3). Поля упругих деформаций зарегистрированы с помощью электронной микроскопии высокого разрешения [13]. Как видно из таблицы, даже при отжиге в течение 30 min при 1000°С на поры захватывается всего 12% атомов сурьмы, тогда как из пор во время их формирования уходит 79% примеси.

Трудно оценить, как воздействуют атомы сурьмы, захваченные на оболочку микропоры, на сечение захвата атомов неконтролируемых примесей. Однако измеренное время жизни неравновесных носителей заряда в пластинах с геттерным слоем  $(12-15\,\mu s)$  значительно превышает время жизни в исходных пластинах  $(3.4-3.5\,\mu s)$ . Эти значения являются усредненными по всей пластине. Время геттерирования составляло 5 h

при температуре 1000°С. Значительное увеличение времени жизни неравновесных носителей заряда говорит о высокой эффективности геттерирования. Как влияет захват на микропоры атомов бора на эффективность геттерирования в работе [10] не сообщается.

## 4. Заключение

Таким образом, установлено, что атомы сурьмы при термообработках при 700–1000°С взаимодействуют с микропустотами пористого кремния, созданного путем имплантации ионов сурьмы и последующих термообработок. Энергия активации процесса захвата сурьмы на поры оказалась ниже энергии активации диффузии сурьмы в кремнии, что связывается с влиянием на процесс диффузии полей упругих деформаций вокруг микропустот.

#### Список литературы

- D. Macdonald, A.Y. Linand, S.P. Phang. Mater. In: Int. Conf. Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XV. Oxford, UK. (2013). P. 26.
- [2] A. Kinomura, R. Suzuki, T. Ohdaira, M. Muramatsu, C. He, N. Oshima, T. Matsumoto, H. Tanoue, Y. Horino. J. Appl. Phys. 104, 034301 (2008).
- [3] S.E. Donnelly, V.M. Vishnyakov, G. Carter, J. Terry, L.I. Haworth, P. Sermannic, R.C. Birtcher. Mater. Sci. Eng. B 206, 422 (2003).
- [4] П.К. Садовский, А.Р. Челядинский, В.Б. Оджаев, М.И. Тарасик, А.С. Турцевич, Ю.Б. Васильев. ФТТ 55, 1071 (2013).
- [5] L.J. Van der Pauw. Philips Res. Rep. 13, 1 (1958).
- [6] А.В. Бураков, С.Н. Якубеня, А.М. Янченко. ПТЭ 4, 226 (1986).
- [7] F.A. Trumbore. Bell. Syst. Tech. J. 39, 205 (1960).
- [8] Atomic diffusion in Semiconductors / Ed. D. Shaw. Plenum Press, London-N.Y. (1973).
- [9] К. Пирс, А. Адамс, Л. Кан, Дж. Цай, Т. Сейдел, Д. Макгиллис. Технология СБИС. Т. 1. Мир, М. (1986). С. 40.
- [10] F. Roqueta, D. Alquier, L. Ventura, Ch. Dubois, R. Jerisian. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 183, 318 (2001).
- [11] J. Wong-Leung, J.S. Williams, M. Petravic. Appl. Phys. Lett. 72, 2418 (1998).
- [12] М. Джадан, А.Р. Челядинский, В.Ю. Явид. Микроэлектроника 41, 2, 98 (2012).
- [13] T. Akiyama, Y. Okamoto, M. Saito, A. Oshiyama. Jpn. J. Appl. Phys. 38, 1363 (1999).