

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ БОРА В КРЕМНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ АРГОНА

Г. А. Качурин, В. И. Ободников, В. Я. Принц, И. Е. Тыщенко

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

(Получена 2 июня 1993 г. Принята к печати 1 ноября 1993 г.)

Сформированные на *n*-Si слои *p*-типа проводимости толщиной около 0.7 мкм с концентрацией бора до 10^{19} см⁻³ облучались ионами Ar⁺ с энергией 135 кэВ дозами $10^{15} \div 10^{17}$ см⁻² при температуре 900 °С. Для исследований использованы масс-спектрометрия вторичных ионов, емкостные измерения (для определения профиля распределения заряженных центров) и послойные холловские измерения. Наряду с возникновением радиационно-ускоренного диффузионного перераспределения бора обнаружено растущее с дозой стягивание его к поверхности, сопровождающееся электрической нейтрализацией акцепторов. При увеличении концентрации бора в приповерхностной области до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ концентрация дырок на глубинах до 0.2 мкм не превышала $3 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Эффект нейтрализации бора сохранялся при отжигах до 1100 °С, причем термическая его устойчивость росла с дозой ионов. Наблюдавшиеся явления объяснены формированием под действием облучения структурных нарушений, преимущественно несовершенных дислокационных петель, и стоком на них атомов бора благодаря радиационному ускорению диффузии.

1. Введение

Наряду с легированием при создании полупроводниковых приборов часто возникает и обратная задача — понизить концентрацию той или иной электрически активной примеси. Достигается это геттерированием или пассивацией. Геттерирование обычно применяют по отношению к быстро диффундирующим примесям типа Au, Cu, Fe, влияющим на время жизни носителей тока. Их поглощение достигается созданием различного типа внешних и внутренних геттеров с последующим нагревом кремния до температур, обеспечивающих диффузионный сток на эти геттеры атомов нежелательных примесей [1–4]. Подобная процедура неприемлема однако по отношению к хорошо растворимым и медленно диффундирующим элементам III и V групп. Их заметная диффузия начинается с температур выше 900 °С, когда эффективность захвата атомов геттером падает, а в ряде случаев разрушается и сам геттер. Нейтрализацию мелких акцепторов и доноров III и V групп осуществляют чаще всего пассивацией водородом [5–8]. Однако эффект пассивации устойчив лишь при температурах ниже 400 ÷ 500 °С. Нейтрализация легирующих примесей происходит и при радиационных воздействиях в результате формирования примесно-дефектных комплексов. Подавляющее большинство подобных комплексов диссоциирует при температурах менее 600 ÷ 700 °С. Указанные температуры существенно ниже тех, которые используются на различных этапах создания полупроводниковых приборов.

Необходимое для геттерирования перемещение атомов III и V групп при достаточно низких температурах может быть обеспечено за счет радиационно-ускоренной диффузии. Она реализуется обычно при температурах 500 ÷ 900 °С

под действием ионной бомбардировки. При фиксированной температуре облучения рост массы ионов усиливает эффект ускорения, но одновременно способствует введению в решетку дополнительных нарушений [9, 10]. Оба явления могут быть использованы для снижения концентрации электрически активных атомов легирующих примесей, если вводимые нарушения будут эффективно их поглощать и нейтрализовывать в указанном температурном интервале. Выяснению данного вопроса, а также термической стабильности облученного материала посвящено настоящее исследование.

2. Методика

На поверхности (100) образцов кремния *n*-типа проводимости были сформированы *p*-слои толщиной около 0.7 мкм с концентрацией бора до 10^{19} см⁻³. Слои облучались при 900 °С ионами Ag⁺ с энергией 135 кэВ (средний проективный пробег — $R_p = 0.14$ мкм, максимум упругих потерь — $R_d = 0.1$ мкм, трагглинги распределений — соответственно $\Delta R_p = 0.048$ мкм и $\Delta R_d = 0.053$ мкм). Дозы ионов составляли $1 \cdot 10^{16}$, $3 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$ см⁻². Отжиги были проведены в течение 10^3 с в атмосфере азота. Свойства слоев контролировались измерениями проводимости и эффекта Холла в сочетании с послойным травлением, масс-спектрометрией вторичных ионов (МСВИ) и регистрацией профиля распределения зарядов емкостным методом. МСВИ осуществлялась при распылении поверхности ионами O₂⁺ с энергией 13 кэВ. Площадь растра была 350×500 мкм², причем для подавления «эффекта кратера» информация снималась только с 10% площади в центре образца. О распределении бора по глубине *x* судили по выходу ¹¹B⁺ при ионном травлении. Постоянство скорости травления контролировалось по выходу ионов ²⁸Si⁺. Измерения профилей концентрации зарядов емкостным методом проводились на C—V-профилометре с ртутным зондом. Диаметр зонда составлял 120 мкм, второй контакт был прижимным. Измерения емкости выполнялись на частоте 1 МГц, обратное смещение модулировалось с частотой 50 Гц.

3. Результаты

На рис. 1 показано исходное распределение атомов бора и их перераспределение вследствие облучения ионами Ag⁺ при нарастании дозы (данные МСВИ). Уже после дозы 10^{15} см⁻² в распределении атомов бора появляется минимум концентрации [B] на глубине около $x = 0.15$ мкм, по обе стороны от которого возникают пики с концентрациями бора, превышающими исходную. Часть атомов бора диффундирует на глубину более 0.6 мкм при расчетном равновесном диффузионном смещении ~2 нм. По мере роста дозы бор начинает перемещаться из глубины к поверхности, формируя пик распределения шириной до 0.2 мкм и с концентрацией до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Одновременно минимум несколько смещается вглубь. После облучения дозой 10^{17} см⁻² второй (глубоко расположенный) пик и минимум исчезают, а концентрация примеси на глубине, превышающей пробег ионов, становится много ниже исходной.

Об электрической активности атомов бора можно судить по рис. 2. На рисунке показано изменение слоевой концентрации дырок при последовательном анодном окислении и травливании окисла (точки и штрихпунктирная кривая). Результат дифференцирования этих данных представлен в виде кривой *I*. Хотя при дозах Ag⁺ выше 10^{17} см⁻² почти весь бор стягивается в приповерхностный пик, где его концентрация достигает $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, концентрация электрически активных центров на глубинах до 0.2 мкм не превышает 3×10^{15} см⁻³. Подвижность дырок здесь составляет около 300 см²/В · с, т. е. существенно выше той, которую можно было бы ожидать в случае компенсации

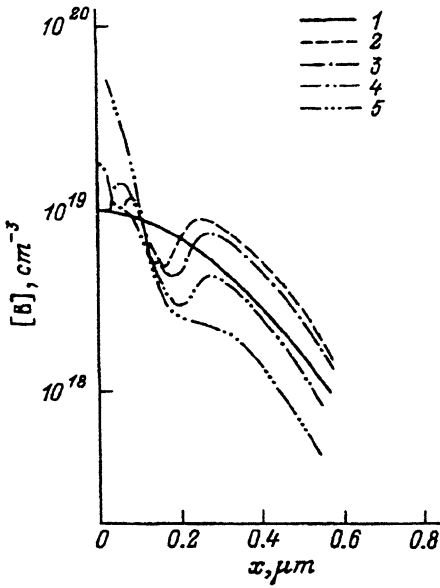


Рис. 1. Изменение профиля распределения атома бора под действием бомбардировки ионами Ag^+ . Погрешность определения относительных изменений концентрации менее 10%. Доза, $см^{-2}$: 1 — 0, 2 — 10^{15} , 3 — 10^{16} , 4 — $3 \cdot 10^{16}$, 5 — 10^{17} .

$\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ акцепторов. На рис. 2 приведены также данные емкостных измерений. Сопоставляя их с измерениями МСВИ, можно видеть, что нейтрализация бора в области R_d происходит уже при дозе 10^{15} см^{-2} , а при росте дозы выше $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ высокоомный слой существенно расширяется. Емкостные измерения не позволили определить концентрацию зарядов в приповерхностной области после облучения ионами в больших дозах. Если предположить для простоты, что заряды распределены там равномерно, то предельные значения их концентраций соответствовали бы уровням 4' и 5' на рис. 2. Сравнение данных МСВИ и холловских измерений указывает на то, что в областях в глубине образца бор по-прежнему остается электрически активным.

Отжиг при температуре 1000°C восстановил практически полностью слюевую концентрацию дырок в образцах, облученных Ag^+ дозой 10^{15} см^{-2} . После воздействия Ag^+ дозой 10^{16} см^{-2} активация отжигом была слабее, а на слюевую

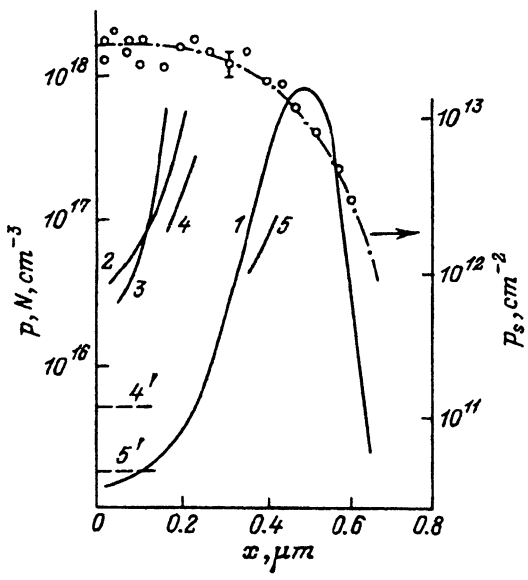
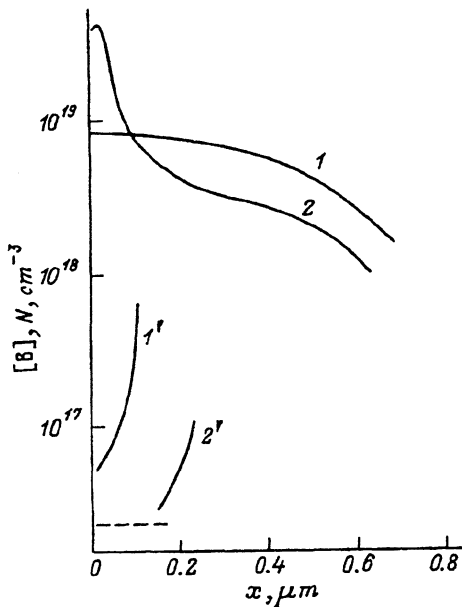


Рис. 2. Изменение слоевой концентрации дырок p_s при последовательном стравливании образца (точки и усредняющая штрихпунктирная кривая), а также распределения объемных концентраций дырок p (1) и заряженных центров N по данным емкостных измерений (2—5) в облученных образцах. 4', 5' — возможные предельные концентрации заряженных центров в приповерхностной области. Доза, $см^{-2}$: 2 — 10^{15} , 3 — 10^{16} , 4' — $3 \cdot 10^{16}$, 1, 5, 5' — 10^{17} .

рис. 3. Изменение в профиле распределения концентраций атомов бора [В] (1, 2) и заряженных центров N ($1'$, $2'$) после отжига при 1100°C в течение 10^3 с. Доза, см^{-2} : 1, $1'$ — 10^{16} , 2, $2'$ — 10^{17} . Штриховая линия — возможная предельная концентрация зарядов для дозы 10^{17} см^{-2} после отжига при 1100°C . Погрешность емкостных измерений по концентрации и глубине не более 10%.



концентрацию дырок после доз $3 \cdot 10^{16}$ см^{-2} и 10^{17} см^{-2} отжиг при 1000°C почти не повлиял. При увеличении температуры до 1100°C существенная активация бора наблюдалась и после дозы 10^{16} см^{-2} , но с дальнейшим ростом дозы Ag^+ эффективность отжига падала. На рис. 3 приведены профили распределения бора по данным МСВИ и электрически активных центров из $C-V$ -измерений после отжига при 1100°C для двух доз — 10^{16} см^{-2} и 10^{17} см^{-2} . В первом случае сформированные под действием ионной бомбардировки кон-

центрационные пики сглажены, но у поверхности сохраняется тонкий слой нейтрализованной примеси (кривые 1 и $1'$). Во втором — приповерхностный пик, содержащий основную часть бора, не расплылся (кривая 2), хотя нормальное диффузионное смещение составило бы 0.12 мкм. При этом бор оказывается нейтрализованным на глубине примерно до 0.2 мкм (кривая $2'$).

4. Обсуждение результатов

Наблюдавшиеся нами явления обусловлены, очевидно, двумя процессами — образованием стабильных структурных нарушений, способных захватывать и нейтрализовывать атомы примеси, и ускорением диффузии последних благодаря генерации избыточных точечных дефектов пучком ионов. Ионы аргона производят основную часть смещений в области $R_d \pm 2\Delta R_d$, и именно в этом слое наиболее вероятно образование зародышей дислокационных петель и избыточных подвижных пар примесный атом—точечный дефект, ответственных за ускоренную диффузию [9, 10]. При внедрении относительно небольших доз ионов, $10^{15} \div 10^{16}$ см^{-2} , четко прослеживается диффузионный вынос бора из области наибольших упругих потерь. После распада подвижных пар их повторное образование ограничивается нехваткой точечных дефектов вдали от R_d , и это является причиной возникновения восходящей диффузии и накопления бора в виде двух пиков [10–12]. Вместе с тем, если в глубине продиффундировавший бор электрически активен (т. е. занимает регулярные узлы решетки), то вблизи поверхности бор частично нейтрализуется уже после облучения в дозах $10^{15} \div 10^{16}$ см^{-2} (рис. 2). Это свидетельствует об образовании здесь стоков для атомов бора, каковыми, судя по результатам [9], являются дислокационные петли. Таким образом, атомы бора должны, с одной стороны, выноситься из области R_d благодаря диффузии, а с другой — в той же области формируются стоки для примеси. Положение минимума концентрации на кривых рис. 1 есть, по-видимому, следствие совместного действия обоих факторов.

С увеличением дозы выше 10^{16} см^{-2} доминирует радиационно-ускоренный сток атомов бора к поверхности. Накопившиеся структурные нарушения

практически полностью аккумулируют и нейтрализуют бор, обедняя примесь прилежащие слои и обеспечивая тем самым необходимый для диффузии градиент концентрации в направлении к стокам. В результате реализуется радиационно-ускоренное геттерирование бора. Ширина возможной зоны геттерирования будет соответствовать области существования ускоренной диффузии, т. е. глубинам, где концентрация подвижных точечных дефектов превышает равновесную ($\geq 10^{-4}$ см).

Активация бора при отжиге определяется диссоциацией структурных нарушений — дислокационных петель. Устойчивость петли к нагреву зависит, в частности, от ее размеров. Поэтому, чем длительней было облучение, тем до более крупных размеров вырастали петли и тем более стойким к нагреву был эффект нейтрализации. Повышению стойкости с дозой способствует и рост числа петель. Следует также отметить, что ионы с массой ≥ 30 а. е. м. вводят при «горячем» облучении в области R_d несовершенные петли, окружающие дефекты упаковки [9]. Их диссоциация требует повышенных температур по сравнению с отжигом совершенных петель, и это обеспечивает наблюдавшимся эффектам геттерирования и нейтрализации примеси повышенную устойчивость при последующих термообработках.

Заключение

В кремнии с исходным содержанием бора до 10^{19} см $^{-3}$ бомбардировкой ионами Ag^+ при $900^\circ C$ получены слои толщиной около 0.2 мкм с концентрацией свободных дырок менее $3 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$. Нейтрализация бора обусловлена возникающими под действием облучения структурными нарушениями и возможностью быстрого стока на них атомов примеси благодаря радиационному ускорению диффузии. Геттерирование и нейтрализация бора усиливаются с ростом дозы ионов Ag^+ , равно как и устойчивость эффекта по отношению к последующим отжигам. Это связано с ростом числа и размеров структурных нарушений, представляющих собой, по имеющимся данным, дислокационные петли. Нейтрализация бора сохраняется даже после отжига $1100^\circ C$, что обусловлено, по-видимому, еще и тем, что достаточно тяжелые ионы вводят в решетку Si преимущественно петли несовершенного вида.

Авторы признательны В. Б. Лазаренко за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. S. Gong, D. K. Schroder. Sol. St. Electron, 30, 209 (1987).
- [2] J. S. Kang, D. K. Schroder. J. Appl. Phys., 65, 2974 (1989).
- [3] В. А. Лабунов, И. Л. Баранов, В. П. Бондаренко, А. М. Дорофеев. Зарубежн. электрон. техн., вып. 11, 3 (1983).
- [4] В. Г. Литовченко, В. П. Шаповалов. Микроэлектрон., 17, 305 (1988).
- [5] S. J. Pearton, M. Stavola, J. W. Corbett. Rad. Eff. Def. Sol., 111—112, 323 (1989).
- [6] I. A. Veloarisoa, M. Stavola, D. M. Kozuch, R. E. Peale, G. D. Watkins. Appl. Phys. Lett., 59, 2121 (1991).
- [7] R. Rizk, P. de Mierry, D. Ballutaud, M. Aucouturier, D. Mathiot. Phys. Rev. B, 44, 6141 (1991).
- [8] K. Murakami, S. Fujita, K. Masuda. Japan. J. Appl. Phys., 30, L1566 (1991).
- [9] Г. А. Качурин, Л. И. Федина, И. Е. Тыщенко. Поверхность, вып. 1, 72 (1990).
- [10] G. A. Kachurin, I. E. Tyschenko, L. I. Fedina. Nucl. Instrum. Meth. B, 68, 323 (1992).
- [11] G. A. Kachurin, I. E. Tyschenko, E. Wieser, Ch. Weise. Phys. St. Sol. (a), 109, 141 (1988).
- [12] Г. А. Качурин, Г. В. Гадияк, В. И. Шатров, И. Е. Тыщенко. ФТП, 26, 1977 (1992).