

©1994 г.

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ЗОЛОТОМ, ПРИ ОБЛУЧЕНИИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

О.В.Феклисова, Е.Б.Якимов, Н.А.Яркин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук,
142442, Черноголовка, Россия
(Получена 12 мая 1994 г. Принята к печати 6 июня 1994 г.)

Обнаружено, что облучение монокристалла кремния, легированного золотом, подпороговыми электронами с энергией в диапазоне $10 \div 25$ КэВ приводит к возникновению в приповерхностной области образца на глубине до нескольких микрометров дефектов с глубоким уровнем, расположенным на 0.20 эВ ниже дна зоны проводимости. Установлена идентичность этих дефектов с центрами, образующимися при химическом травлении тех же кристаллов. В качестве возможных причин наблюдаемых явлений обсуждается рекомбинационно-стимулированный вывод атомов золота в межузельное положение или их взаимодействие с атомарным водородом, проникающим в кристалл из адсорбированного слоя воды.

Сфокусированные пучки электронов с энергиями в диапазоне $1 \div 50$ кэВ находят в настоящее время широкое применение как для формирования микроэлектронных структур (электронно-лучевая литография), так и для их исследования методами растровой электронной микроскопии. Однако при уменьшении характерных размеров элементов структуры и повышении требований к точности измерений дозовая нагрузка на кристалл неизбежно растет [1]. В то же время хорошо известно, что действие достаточно больших доз частиц с подпороговой энергией приводит к образованию структурных дефектов и изменению свойств полупроводниковых кристаллов [2,3]. Однако закономерности дефектообразования при подпороговом облучении до настоящего времени остаются не совсем ясными. В частности, недостаточно изучен вопрос о влиянии исходной дефектной структуры кристалла на эффективность воздействия подпороговых частиц. В настоящей работе исследовано влияние облучения подпороговыми электронами на энергетический спектр кристаллов кремния, легированных золотом (Si[Au]), в практически важном случае доз и энергий, используемых при исследованиях в растровом электронном микроскопе, и показано, что такое

облучение приводит к существенной модификации электрофизических свойств приповерхностных слоев полупроводника.

Основной объем исследований выполнен на монокристалле кремния, выращенном методом бестигельной зонной плавки и легированном в процессе роста фосфором и золотом до концентраций $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Облучение образцов проводилось при температуре 300 К в растровом электронном микроскопе JEOL-840 в режиме телевизионной развертки по участку образца размером 0.3 мм^2 . Энергия электронов варьировалась в диапазоне $10 \div 25 \text{ КэВ}$, ток пучка составлял $2 \cdot 10^{-7} \text{ А}$. Доза облучения достигала $3 \cdot 10^{18} \text{ электронов/см}^2$.

Перед облучением часть образцов химически полировалась в растворе $\text{HF:HNO}_3(1:7)$ при комнатной температуре, другая часть — в 20% растворе KOH при 65°C . Кроме того, для исключения влияния жидкостных химических обработок, облучались также сколотые поверхности образцов. После облучения на поверхности образцов путем термического напыления золота формировались диоды Шоттки. Температура образцов в процессе напыления не превышала 340 К. Непосредственно перед напылением все образцы (за исключением сколов) промывались в 10% водном растворе HF в течение 30 с. Омический контакт наносился на тыльную сторону образца втиранием Al-Ga -пасты, что исключало дополнительный прогрев кристалла. Определение концентрации и электрофизических параметров дефектов с глубокими уровнями, а также профиля их распределения в приповерхностной области кристалла осуществлялось методом DLTS с использованием фазочувствительного усилителя в качестве коррелятора.

Основной результат, обнаруженный в настоящей работе, заключается в том, что при облучении Si[Au] электронами с энергиями $10 \div 25 \text{ КэВ}$ в приповерхностном слое возникают новые дефекты, вносящие в запрещенную зону кремния глубокий уровень. На рис. 1 показаны спектры DLTS, измеренные на облученной и необлученной площадках сколотой поверхности кристалла. Видно, что в необлученном кристалле в заметной концентрации проявляется только пик DLTS при температуре $\sim 265 \text{ К}$, который определяется хорошо известным акцепторным уровнем $E(0.54)$ золота в положении замещения Au_s . Никакого сигнала DLTS, превышающего уровень чувствительности установки (для этих образцов $\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$), не обнаруживается при температурах $\sim 110 \text{ К}$. В то же время на облученной части в этой области температур уверенно детектируется сигнал DLTS от нового дефекта, образование которого необходимо приписать облучению подпороговыми электронами. На вставке к рис. 1 приведена температурная зависимость скорости эмиссии электронов с этого дефекта, из которой следует, что связанный с ним глубокий уровень расположен на 0.20 эВ ниже дна зоны проводимости, а сечение захвата электронов на него составляет $\sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. В дальнейшем будем называть новый дефект $E(0.20)$. Отметим, что облучение аналогичных кристаллов кремния, не содержащих атомов золота, не приводило к возникновению дефекта $E(0.20)$.

Качество диодов Шоттки на химически не обработанной поверхности скола (большой ток утечки и малое пробивное напряжение) не позволяло провести измерения профиля распределения новых дефектов по глубине. Поэтому основная часть измерений была выполнена на образцах химически травленных перед облучением электронами.

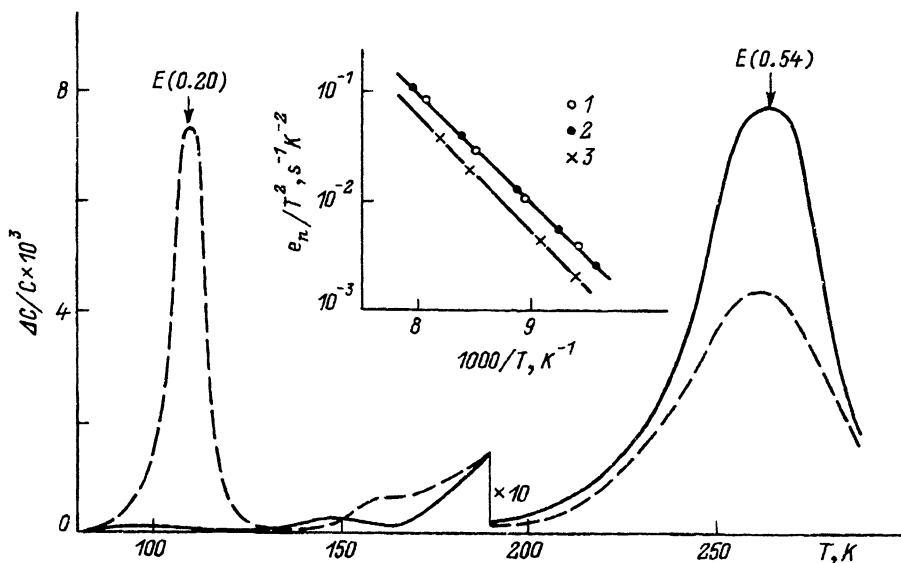


Рис. 1. Спектры DLTS, измеренные до (сплошная линия) и после (пунктир) облучения подпороговыми электронами скола кристалла n -Si, легированного золотом. Энергия электронов 25 КэВ, доза 10^{18} электронов/см². На вставке: кривые Аррениуса дефектов $E(0.20)$, образованных химическим травлением (1) и облучением электронами (2), а также вакансионных комплексов $E(0.22)$ (3).

Исследование влияния электронного облучения на таких образцах затрудняется тем обстоятельством, что химическое травление само по себе, без облучения, приводит к образованию в этих кристаллах дефектов с похожим уровнем [4]. Однако электронное облучение значительно увеличивает концентрацию дефектов, дающих вклад в сигнал DLTS при температурах ~ 110 К. Проведенные нами исследования показали, что кривые Аррениуса дефектов, возникающих в процессе химической обработки и вводимых электронным облучением, совпадают в пределах ошибки измерений (рис. 1, вставка). Идентичность этих дефектов подтверждается также их одинаковым поведением при последующих термообработках.

На рис. 2 приведены профили распределения дефектов $E(0.20)$ в приповерхностной области, построенные на основе данных DLTS. Видно, что электронное облучение в наших экспериментах увеличивает концентрацию $E(0.20)$, измеренную на глубине ~ 3 мкм, более чем в 10 раз по сравнению с химическим травлением. Хорошо видно, что «химические» и «электронные» дефекты показывают одинаковый закон спада их концентрации в глубь кристалла: по экспоненте с характерной длиной ~ 1 мкм. Это еще раз указывает на их идентичность. Следует, однако, отметить, что профили дефектов $E(0.20)$, введенных электронным облучением, проявляли тенденцию к насыщению в области $2 \div 3$ мкм, чего никогда не наблюдалось после химического травления. Была исследована также термическая стабильность дефектов $E(0.20)$. Оказалось, что заметное уменьшение их концентрации возникает при отжиге $300^\circ C$ в течение 30 мин. Однако профиль их распределения в приповерхностной области изменялся уже после отжига при

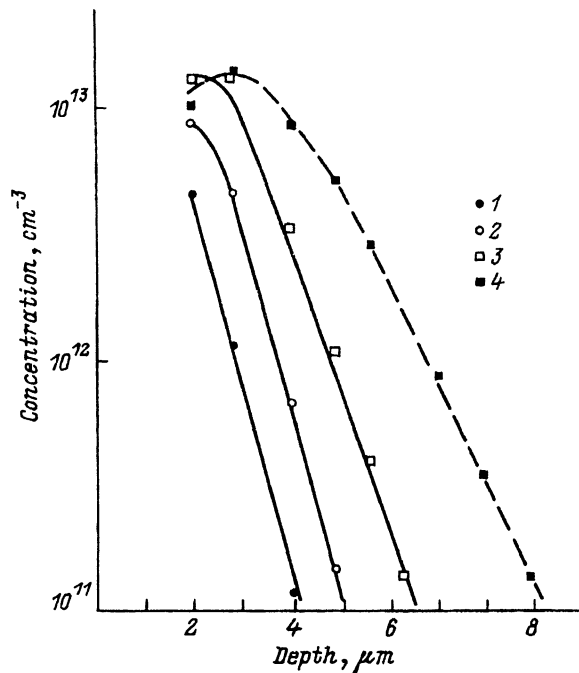


Рис. 2. Профили распределения центров $E(0.20)$, измеренные после химического травления (1), облучения электронами с энергией 10 КэВ (2), 25 КэВ (3) и после отжига 200 °С (4).

100 °С). На рис. 2 видно, что при отжиге происходит их перераспределение в глубь образца, аналогично диффузии неких частиц.

Переходя к обсуждению природы дефекта $E(0.20)$, необходимо отметить, что дефект с близким уровнем $E(0.22)$ хорошо известен в кремнии и образуется в процессе отжига А-центров (комплекс вакансия-кислород) при температуре около 300 °С [5]. Кроме того, известно, что центры $E(0.22)$ могут быть образованы и при гораздо более низкой температуре в процессе стимулированного атомарным водородом распада А-центров [6]. Однако мы не обнаружили заметной концентрации А-центров (или других радиационных дефектов) в наших облученных образцах. Кроме того, проведенные нами тщательные измерения показывают, что кривые Аррениуса дефектов $E(0.22)$ и обнаруженных нами в Si[Au] центров $E(0.20)$ различны (рис. 1, вставка). Поэтому, основываясь на всей совокупности выше приведенных данных, можно утверждать, что центр $E(0.20)$ отличен по своей природе от известного вакансионного комплекса $E(0.22)$ и связан с наличием атомов золота.

В работе [4] было сделано предположение, что происхождение центра $E(0.20)$ определяется проникновением в кремний атомов фтора из раствора HF:HNO_3 . Однако, основываясь на идентичности дефектов $E(0.20)$, возникающих в процессе химического травления и электронного облучения, а также принимая во внимание, что уровень $E(0.20)$ образуется при облучении сколотых поверхностей (т.е. не подвергавшихся химической обработке) и при травлении в КОН, можно утверждать, что дефекты $E(0.20)$ не связаны с атомами фтора.

Одной из возможных причин образования дефектов при облучении подпороговыми частицами является сильное возбуждение электронной подсистемы кристалла. На наш взгляд, условия, возникающие в процессе облучения низкоэнергетичными электронами, достаточно хорошо отвечают рассмотренным в работе [7], в которой теоретически показано, что имеется заметная вероятность выхода атома примеси из равновесного узельного положения при достаточно высоком темпе рекомбинации на нем электронно-дырочных пар. Рассматривая в этом качестве атом Au_s , который, как известно, обладает сильной рекомбинационной активностью, можно предположить, что дефект $E(0.20)$ является комплексом межузельного атома золота с оставленной им вакансией $Au_i - V$. В рамках этой гипотезы естественное объяснение получает и отсутствие других радиационных дефектов, так как вакансия остается связанной с атомом золота. Поскольку оба компонента предполагаемого комплекса $Au_i - V$ являются весьма подвижными, заметная скорость перераспределения центров $E(0.20)$ уже при $100^\circ C$ не вызывает удивления. К трудностям этой модели надо отнести образование $E(0.20)$ в процессе химического травления, так как необходимо предположить, что химические реакции на поверхности приводят к достаточно сильному возбуждению электронной подсистемы полупроводника.

Другой возможный механизм изменений, наблюдаемых в спектре глубоких уровней, который должен быть принят во внимание, связан с проникновением в полупроводник атомов водорода. Действительно, насыщение приповерхностных слоев кремния водородом при травлении в кислотных растворах, по-видимому, не вызывает сомнений [8]. Что касается электронного облучения, то в этом случае источником атомарного водорода может служить пленка адсорбированной воды на поверхности образца (в том числе и на сколотых поверхностях, так как скалывание осуществлялось на воздухе). Хорошо известно, что водород активно взаимодействует с атомами золота и пассивирует их электрическую активность [9]. Однако механизм такой пассивации изучен еще недостаточно подробно, и нельзя исключить того, что этот процесс протекает через промежуточную стадию, во время которой электрическая активность комплекса золота с водородом еще сохраняется, но положение глубокого уровня изменяется. Эта точка зрения косвенно подтверждается обнаруженным в [4] постоянством суммы концентраций электрически активного золота и центром $E(0.20)$.

Таким образом, в работе обнаружено, что облучение $Si[Au]$ -электронами с энергией в диапазоне $10 \div 25$ КэВ приводит к возникновению в приповерхностной области кристалла на глубине до нескольких микрон дефектов с глубоким уровнем, расположенным на 0.20 эВ ниже дна зоны проводимости. Установлена идентичность этих дефектов с центрами, образующимися при химическом травлении тех же кристаллов. В качестве возможных причин наблюдаемых явлений предполагаются рекомбинационно-стимулированный выход атомов золота в межузельное положение или их взаимодействие с атомарным водородом. Для окончательного выбора механизма трансформации спектра глубоких уровней необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

- [1] V.V. Aristov, V.V. Kazmiruk, N.G. Ushakov, E.B. Yakimov, S.I. Zaitsev. *Vacuum*, **38**, 1045 (1988).
- [2] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [3] В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. *Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках* (М., Наука, 1981).
- [4] В.В. Болотов, В.К. Спиридонов, В.М. Эмексузян. *Поверхность*, вып. **8**, 49 (1988).
- [5] O.O. Awadelkarim, H. Weman, B.G. Svensson, J.L. Lindstrom. *J. Appl. Phys.*, **60**, 1974 (1986).
- [6] С.В. Ковешников, С.В. Носенко, Е.Б. Якимов. *ФТП*, **22**, 922 (1988).
- [7] И.Н. Ясиевич, В.М. Чистяков. *ФТП*, **26**, 1815 (1992).
- [8] S.J. Pearton, J.W. Corbett, J.T. Borenstein. *Physica B*, **170**, 85 (1991).
- [9] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. *Appl. Phys. A*, **43**, 153 (1987).

Редактор Т.А. Полянская
