

Кинетика перераспределения примеси в квазипериодических структурах, возникающих в сильно легированном бором кремнии, облученном ионами бора

© А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серягин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов

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

(Получена 8 ноября 1995 г. Принята к печати 24 октября 1996 г.)

Проведен анализ кинетики перераспределения примеси между фрагментами квазипериодического распределения бора, возникающего в сильно легированном бором кремнии в результате его облучения ионами бора и последующего отжига. Установлено, что при прогревах при температурах $900 \div 1075^\circ\text{C}$ в областях кремния, содержащих квазипериодические структуры, при сохраняющемся интегральном количестве бора происходит его миграция, сопровождающаяся захватом примеси на участках с фиксированным положением в пространстве. Показано, что стадия формирования квазипериодического распределения примеси в интервале времен $10 \div 240$ мин при 900°C аналогична стадии коалесценции пересыщенного твердого раствора внедрения.

Введение

В работе [1] было установлено, что в результате отжига при температуре 900°C образцов сильно легированного бором кремния, облученных ионами $^{10}\text{B}^+$ с энергией 180 кэВ дозой 10^{16} см^{-2} , в области, подвергавшейся имплантации ионов, на концентрационных профилях обоих изотопов бора образуется квазипериодическая структура, состоящая из пяти максимумов. Формирование квазипериодической структуры условно может быть разделено на 2 стадии. На быстрой 1-й стадии возникают позиции для накопления бора, по-видимому, связанные со спонтанным образованием боросодержащих кластеров. На 2-й стадии происходит сравнительно медленный процесс накопления бора в выделившихся в пространстве позициях за счет стока подвижного компонента примеси на кластеры.

Цель данной работы — анализ кинетики перераспределения примеси между фрагментами структуры на 2-й медленной стадии окончательного формирования профиля неоднородного распределения примеси и исследование стабильности осциллирующих распределений бора по отношению к термообработке.

Эксперимент

Распределение примеси по глубине образцов исследовалось методом масс-спектрометрии вторичных ионов с использованием установки MIQ-256 (Cameca-Riber). При измерениях наряду с выходом вторичных ионов $^{10}\text{B}^+$ и $^{11}\text{B}^+$ регистрировался и выход $^{30}\text{Si}^+$, по которому контролировалось постоянство скорости травления. Первичный пучок ионов O_2^+ имел энергию 13 кэВ. Для устранения вклада вторичных ионов бора, выбитых из стенок кратера, анализируемый сигнал снимался с его центральной области, составляющей 10% от площади сканирования первичным ионным пучком.

В экспериментах по исследованию термической стабильности квазипериодических структур, возникающих на концентрационных профилях бора, в качестве исходных использовались образцы, изготовленные по методу, который полностью аналогичен примененному в [1]. В пластины кремния КЭФ-7.5 с ориентацией поверхности (100) при температуре 1150°C проводилось диффузионное внедрение бора так, что до глубины в несколько микрометров создавалась область равномерного легирования с концентрацией бора порядка $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Затем с использованием установки HVEE-400 проводилась имплантация ионов $^{10}\text{B}^+$ дозой 10^{16} см^{-2} с энергией 180 кэВ. Для формирования осциллирующего по глубине распределения бора проводился отжиг облученных пластин при температуре 900°C в течение 1 ч и из подготовленных таким образом пластин вырезались исходные образцы.

Контрольные измерения набора исходных образцов показали, что в облученной ионами области концентрационные профили обоих изотопов бора представляют собой квазипериодические структуры, состоящие из пяти максимумов (рис. 1, а), как это наблюдалось и в работе [1]. При этом было установлено, что пространственные распределения изотопов бора, полученные на разных образцах, практически не различаются, расходясь лишь в мелких деталях, в том числе и для образцов, вырезанных из разных пластин.

Созданные указанным выше способом исходные образцы отжигались при температурах 950, 1000, 1075, 1150 и 1200°C в течение 30 мин.

Экспериментальные результаты

Исследования термической стабильности квазипериодических структур, представленных на рис. 1, а, показали, что пространственное положение максимумов сохраняется при прогревах в интервале температур $950 \div 1075^\circ\text{C}$. При этом с повышением температуры

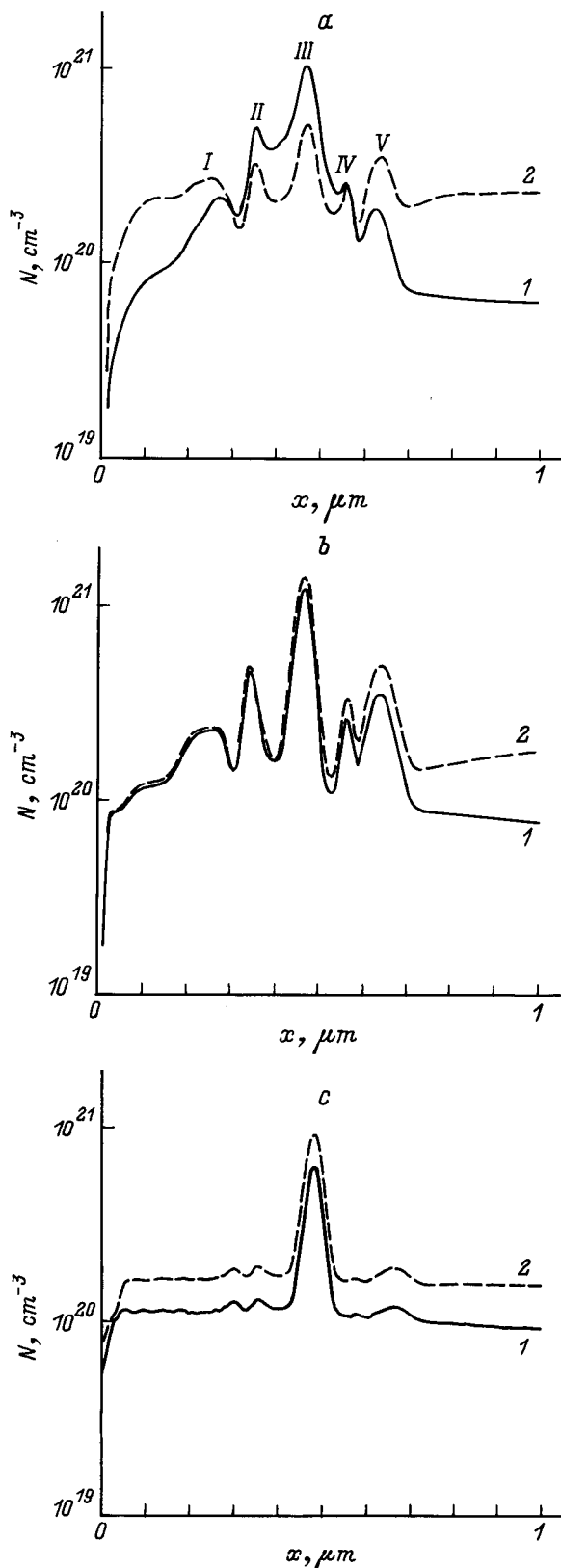


Рис. 1. Концентрационные профили изотопов В (1 — ^{10}B , 2 — ^{11}B) в кремнии с исходной концентрацией В $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, полученные в результате имплантации ионов ^{10}B и отжига при температуре $T = 900^\circ\text{C}$, и в течение времени $t = 60$ мин. Дополнительный отжиг при $t = 30$ мин и T , $^\circ\text{C}$: *b* — 1075 , *c* — 1150 .

отжига (рис. 1, *b*) концентрационные профили изотопов ^{10}B и ^{11}B , исходно отличавшиеся друг от друга, имеют тенденцию к совпадению. Условия облучения изотопом ^{10}B (энергия E и доза D) были выбраны таким образом, чтобы интегральное количество обоих изотопов бора в облученной ионами области было примерно одинаковым ($1.86 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ^{10}B и $1.85 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для ^{11}B). Ширина этой области, равная примерно 900 нм , была определена в контрольном эксперименте по облучению пластин кремния КЭФ-7.5. Концентрация имплантированной примеси на этой глубине составляла примерно 10^{16} см^{-3} и соответствовала порогу чувствительности методики по изотопу ^{10}B .

Тенденция к совпадению профилей свидетельствует, что при прогревах происходит миграция атомов бора, приводящая к пространственному перемешиванию изотопов и их захвату в областях, на которые приходятся максимумы в распределении бора. Центры, захватывающие примесь, сохраняют свою эффективность по крайней мере до температуры 1075°C . При этом в области до 900 нм интегральное количество атомов бора в результате прогревов при температуре до 1075°C в пределах 10% остается неизменным.

С повышением температуры отжига до 1150°C (рис. 1, *c*) резко уменьшаются амплитуды четырех боковых максимумов, тогда как величины центральных максимумов для обоих изотопов уменьшаются незначительно. Отжиг при 1200°C приводит к полному исчезновению квазипериодической структуры. Эти процессы сопровождаются уменьшением интегрального количества примеси в области, где ранее было сосредоточено основное количество имплантированной примеси.

На рис. 2 и 3 представлены результаты обработки экспериментальных данных, полученных в работе [1], характеризующие пространственную перегруппировку атомов бора в зависимости от времени отжига при температуре 900°C . На рис. 2 показан процесс накопления атомов бора в максимумах осциллирующего распределения. Прирост суммарной концентрации обоих изотопов ΔB во всех пяти максимумах с течением времени удовлетворительно описывается одной и той же зависимостью:

$$\Delta B_{\max} = A \ln(t/t_1) + N, \quad (1)$$

где t — время, $t_1 = 600 \text{ с}$, A и N — не зависящие от времени параметры, характерные для каждого максимума. На рис. 3 показаны изменения суммарной по изотопам концентрации в ближайших к центру структуры минимумах, удовлетворяющие зависимости:

$$\Delta B_{\min} = K \exp(-\lambda t), \quad (2)$$

где для левого минимума $K = 5.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 5.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а для правого минимума — $K = 6.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Характерно, что при наблюдаемых и в этом эксперименте перегруппировках атомов бора их интегральное количество в области шириной примерно до 900 нм в

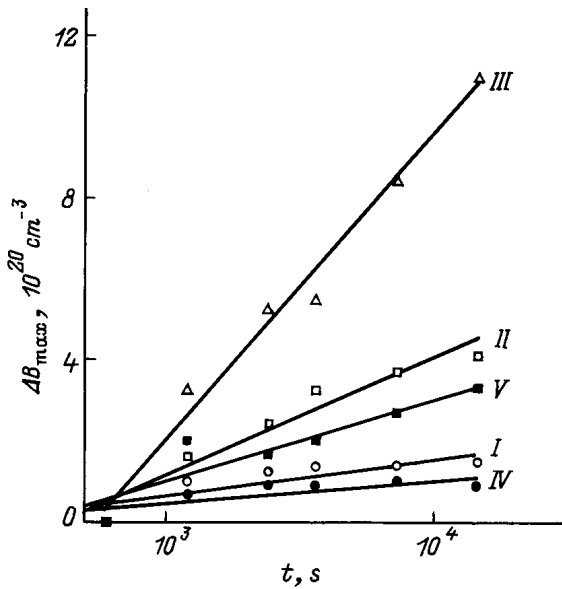


Рис. 2. Изменение суммарной концентрации изотопов В в максимумах распределения примеси ΔB в зависимости от времени отжига при $E = 900^\circ\text{C}$. Номера у кривых соответствуют номерам максимумов на рис. 1, а.

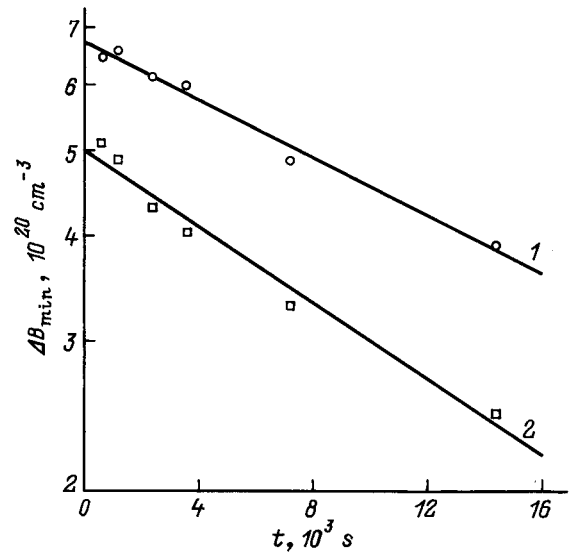


Рис. 3. Изменение суммарной концентрации изотопов В в ближайших к центру минимумов распределения примеси в зависимости от времени отжига при $T = 900^\circ\text{C}$. 1 — левый минимум, 2 — правый минимум (см. рис. 1).

пределах 10% остается постоянным. Следует отметить, что в глубине пластины за пределами этой области — на продолжении плоской части исходного диффузионного профиля и на его фронте — сравнимых по величине изменений в распределении примеси не наблюдается.

Обсуждение

Экспериментальные данные, полученные в работе [1] и в настоящей работе, показывают, что значительные изменения профилей распределения бора, анализируемые в данной работе, при температурах ниже 1075°C происходят только в самой облученной ионами области и в непосредственной близости от ее условных границ, т.е. локализованы в пространстве. Эти процессы идут в системе с выделенными участками, содержащими захватывающие примесь центры, представляющие собой, по-видимому, боросодержащие кластеры. При этом во время прогревов бор как стекает на кластеры, так и уходит с них.

Как следует из работ [2–4], в случае отжига при 900°C релаксация подсистемы неравновесных элементарных дефектов, введенных при имплантации ионов, завершается за времена, гораздо меньшие 10 мин. Тогда можно полагать, что наблюдаемые в интервале времени $10 \div 240$ мин процессы перегруппировки примеси определяются главным образом поведением компонентов неравновесной примесной подсистемы: атомов бора в узлах и в нерегулярных положениях (по-видимому, в междоузлиях), а также атомов бора в связанном состоянии, по-видимому, в преципитатах [5].

Если эту примесную подсистему рассматривать как пересыщенный твердый раствор, то оказывается, что отмеченные выше особенности перераспределения примеси, в совокупности, хорошо вписываются в рамки теории коалесценции пересыщенных твердых растворов, развитой в работе [6]. Происходит характерный для стадии коалесценции диффузионный обмен веществом между зернами, изменяющий распределение зерен по размерам, в результате чего постепенно снимается пересыщение. Наличие нескольких мест преимущественной кластеризации приводит лишь к тому, что в области максимумов структуры увеличивается размер зерен и соответственно снимается пересыщение по межузельному компоненту. В области минимумов, наоборот, происходит растворение зерен, приводящее к освобождению примеси. Возникающий градиент концентрации выравняется диффузионным перемещением примеси аналогично тому, как это происходит в однородном растворе между отдельными зернами [6].

Если имеющийся в данный момент времени в области конкретного максимума структуры ансамбль преципитатов, вследствие узости их функции распределения по размерам [6], представить набором одинаковых зерен с радиусом, равным среднему радиусу преципитатов r_p , то процесс накопления примеси в максимумах структуры приближенно можно свести к квазихимической реакции взаимодействия подвижного компонента B_1 с центрами захвата радиуса r_p . Концентрация центров захвата при этом будет определяться средним количеством преципитатов N_p , имеющихся в районе конкретного максимума в данный момент времени.

В приближении реакции, лимитированной диффузией подвижного компонента, скорость изменения концентрации в максимуме пропорциональна размеру области взаимодействия, концентрациям и относительной подвижности реагирующих компонентов [7]:

$$\frac{dB_p}{dt} = 4\pi D r_p(t) B_1(t) N_p(t), \quad (3)$$

где B_p — концентрация бора в максимуме структуры, D — коэффициент диффузии подвижного компонента, $r_p(t)$ — средний радиус преципитата, $B_1(t)$ — концентрация подвижного компонента, $N_p(t)$ — концентрация преципитатов. В соответствии с [6] входящие в состав выражения (3) переменные $N_p(t)$, $r_p(t)$ и $B_1(t)$ удовлетворяют приведенным далее соотношениям

$$N_p(t) = \frac{Q_0}{2\sigma D} t^{-1}, \quad (4)$$

где Q_0 — начальное пересыщение по подвижному компоненту бора, σ — параметр, характеризующий межфазную границу между кристаллом и преципитатом;

$$r_p(t) = r_{c0} \left(\frac{4}{9} \sigma D \right)^{1/3} t^{1/3}, \quad (5)$$

где r_{c0} — критический радиус, соответствующий начальному пересыщению. Поскольку пересыщение в данный момент времени $Q(t)$ определяется концентрацией подвижного компонента, имеем также

$$B_1 \equiv Q(t) = \left(\frac{9\sigma^2}{Dr_{c0}^3} \right)^{1/3} t^{-1/3}. \quad (6)$$

Подставляя (4)–(6) в (3) и интегрируя от начала стадии коалесценции до текущего момента времени, приходим к логарифмической зависимости, аналогичной (1)

$$B_p(t) - B_{p0} = C Q_0 \ln(t/t_0), \quad (7)$$

где t_0 — момент начала стадии коалесценции, B_{p0} — концентрация примеси в преципитатах в этот момент, C — численный коэффициент. Из (7) следует, что наклон зависимостей, приведенных на рис. 2, пропорционален начальному пересыщению Q_0 . Начальное пересыщение в нашем случае задается в основном профилем внедренной примеси. Следовательно, должна наблюдаться корреляция между начальными степенями пересыщения, рассчитанными в соответствии с (7) по данным, представленным на рис. 2, и экспериментальным профилем распределения имплантированной примеси. Как видно из рис. 4, где проведено такое сопоставление, корреляция действительно наблюдается, несмотря на, в значительной мере, приближенный характер рассмотрения, проведенного выше.

Таким образом, приближенный анализ процесса накопления примеси в максимумах структуры показывает, что эта стадия формирования квазипериодической структуры в общих чертах аналогична явлению коалесценции

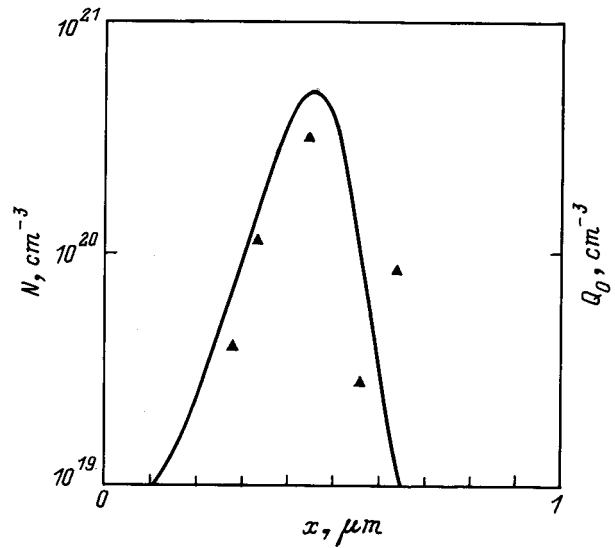


Рис. 4. Корреляция концентрации имплантированного В N (сплошная линия) и скорости прироста концентрации примеси Q_0 (звочки) в максимумах структуры.

в пересыщенном твердом растворе атомов бора, находящаяся в нерегулярных положениях решетки кремния.

Выше отмечалось, что изменение концентрации в минимумах структуры регулируется главным образом диффузионным стоком освобождающегося из преципитатов вещества на ближайшие максимумы, являющиеся как бы поглощающими стенками для подвижного компонента. Как известно [8], в ограниченном пространстве между двумя соседними максимумами соответствующая краевая задача для уравнения диффузии имеет экспоненциально спадающее по времени решение. Тогда показатели экспоненты в экспериментальной зависимости (2) можно сопоставить с собственными значениями этой задачи:

$$\lambda_m = m^2 \frac{\pi^2}{h^2} D \quad (m = 1, 2, 3, \dots), \quad (8)$$

где h — расстояние между плоскостями, на которых заданы граничные условия. Приблизительно принимая в качестве h расстояние, равное среднему периоду структуры 95 нм, при $m = 1$ получим оценку сверху для коэффициента диффузии подвижного компонента бора внутри возмущенной облучением области:

— по минимуму слева от центрального максимума $D \simeq 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$,

— по минимуму справа — $D \simeq 4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$.

Полученные оценки находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися экспериментальными данными [9–13] по диффузии бора в кремнии в условиях, когда не наблюдается зависимости формы профиля распределения примеси от концентрации последней. Усредненная по данным работ [9–13] температурная зависимость коэффициента диффузии бора дает для температуры 900°C значение $9.9 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$.

Принято считать, что коэффициент диффузии атомов бора зависит от их концентрации в узлах кристаллической решетки. Тогда полученное выше совпадение величин коэффициентов диффузии свидетельствует, что в областях образцов, где происходит формирование осциллирующей структуры, концентрация бора в позициях замещения понижена в сравнении с исходным уровнем легирования.

Заключение

1. Установлено, что при прогревах при температуре 900–1075°C в областях кремния, содержащих квазипериодические структуры, при сохраняющемся интегральном количестве бора происходит его миграция, сопровождающаяся захватом примеси на участках с фиксированным положением пространстве.

2. Показано, что во время отжига при фиксированной температуре 900°C в интервале 10–240 мин прирост концентрации бора в максимумах квазипериодической структуры удовлетворительно описывается логарифмической зависимостью от времени, а убыль концентрации в минимумах — экспоненциальной зависимостью. В главных чертах особенности в перераспределении примеси хорошо вписываются в рамки теории коалесценции пересыщенных твердых растворов.

В заключение авторы выражают благодарность А.И. Баранову за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тиховский, Б.И.Фомин, Е.И. Черепов. Письма ЖЭТФ, **60**, № 2, 96 (1994).
- [2] D.J. Eaglesham, P.A. Stolk. H.-J. Gossmann, J.M. Poate. Appl. Phys. Lett., **65**, 2305 (1994).
- [3] P.A. Stolk, H.-J. Gossmann, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, J.M. Poate, H.S. Luftman. Appl. Phys. Lett., **66**, 568 (1995).
- [4] P.A. Stolk, D.J. Eaglesham, H.-J. Gossmann, J.M. Poate. Appl. Phys. Lett., **66**, 1370 (1995).
- [5] H. Ryssel, K. Muller, K. Habeger, R. Henkelmann, F. Jahnel. Appl. Phys., **22**, 35 (1980).
- [6] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. J. Phys. Chem. Sol., **19**, 35 (1961).
- [7] T.R. Waite. Phys. Rev., **107**, 463 (1957).
- [8] Я.Б. Зельдович, А.Д. Мышкис. *Элементы математической физики* (М., Наука, 1973).
- [9] M. Miyake. J. Appl. Phys., **57**, 1861 (1985).
- [10] R.N. Ghostagor. Phys. Rev. B, **3**, 389 (1971).
- [11] S. Wagner. J. Electrochem. Soc., **119**, 1570 (1972).
- [12] D.A. Antoniadis, A.G. Gonzalez, R.W. Dutton. J. Electrochem. Soc., **125**, 813 (1978).
- [13] A.D. Kurtz, R. Yee. J. Appl. Phys., **31**, 303 (1960).

Редактор Т.А. Полянская

Kinetics of impurity redistribution in quasi-periodic structures induced in heavily boron-doped silicon due to boron ion implantation

A.M. Myasnikov, V.I. Obodnikov, V.G. Seryapin, E.G. Tishkovsky, B.I. Fomin, E.I. Cherepov

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

Abstract In this paper an analysis of the kinetics of impurity redistribution between the parts of the quasi-periodic structure of boron distributions was carried out. The spatial structure was induced in a heavily boron-doped silicon after boron ion implantation and subsequent annealing at 900°C. It was found that upon heating from 900°C to 1075°C there was a clearly seen boron migration with a following capture of impurities in evenly spaced regions, the total amount of boron being conserved in the region where the boron redistribution had occurred. It has been shown that kinetics of the formation of quasi-periodic distribution in the course of 900°C annealing (from 10 to 240 min) was similar to kinetics of precipitation from supersaturated solid solution at the coalescence stage.