

Рентгенодифрактометрические исследования изменений структуры приповерхностных слоев кремния в процессе лазерной диффузии бора

© А.П. Петраков, Е.А. Голубев

Сыктывкарский государственный университет,
167001 Сыктывкар, Россия

(Поступила в Редакцию 8 июля 1997 г.)

Методами кривых дифракционного отражения и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии исследовано влияние лазерной диффузии бора на структуру приповерхностных слоев монокристаллов кремния. Путем варьирования параметров задачи численными методами определены профили распределения деформации и статического фактора Дебая–Валлера.

Электрические характеристики полупроводниковых материалов в значительной степени зависят от содержания примеси в них [1]. Легирование примесью обычно производится термической диффузией [2] или ионной имплантацией [3]. Среди других способов введения примеси в приповерхностную область монокристаллов наибольшего внимания заслуживает лазерное легирование, позволяющее получать более резкий фронт распределения примеси [4–6]. Лазеры имеют широкую область применения в полупроводниковой технологии, с помощью их можно производить не только легирование, но и отжигать дефекты, образующиеся в процессе термической диффузии [7] и ионной имплантации [8–11].

Введение примеси вызывает изменение структуры кристаллической решетки, которое регистрируется с помощью двух- и трехкристальных рентгеновских дифрактометров. Анализ дифракционного отражения рентгеновских лучей позволяет определить профиль деформации приповерхностного слоя, его толщину и степень дефектности, а также профиль концентрации примеси [12–17].

Целью работы является исследование методами двух- и трехкристальной рентгеновской дифрактометрии изменений структуры приповерхностных слоев монокристаллов кремния в процессе лазерной диффузии бора.

1. Методика эксперимента

На поверхность пластин монокристаллического кремния, совпадающую с плоскостью (111), напылялись пленки бора толщиной 400 Å. Напыление производилось на пластины толщиной 0.5 mm в вакууме миллисекундным рубиновым лазером со свободной генерацией. Толщина пленок определялась по положению интерференционных максимумов на кривых полного внешнего отражения рентгеновских лучей [18].

Все пластины делились на три группы облучалась импульсным рубиновым лазером со стороны напыленной пленки. Длительность импульса составляла 0.5 ms, плотность энергии 23 J/cm². Две другие группы облучались непрерывным CO₂-лазером, одна из которых со стороны кремниевой подложки, а другая — со стороны пленки.

Облучение производилось в течение 1 s с плотностью энергии 300 J/cm².

Изменение структуры приповерхностной области монокристаллов в результате диффузии примеси из напыленных пленок исследовалось рентгеновским дифрактометром в двух- и трехкристальной схемах на CuK_{α1}-излучении. При трехкристальной схеме дифракции съемка производилась в режимах $\theta - 2\theta$ (угловая скорость, анализатора в 2 раза выше, чем образца) и сканировании анализатором с фиксированным углом поворота образца. Дифрактомер имел щелевой кремниевый монохроматор с двукратным отражением (111). В качестве анализатора использовался так же монокристалл кремния, но с однократным отражением (111).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные и теоретические кривые дифракционного отражения рентгеновских лучей, снятые в режиме $\theta - 2\theta$. Интенсивность падающего излучения принята за единицу, нулевое значение угла соответствует точному брэгговскому положению, большие углы имеют положительный знак, а меньшие — отрицательный. Из рисунка видно, что на "хвостах" кривых образцов, облученных рубиновым и CO₂-лазерами со стороны подложки, интенсивность при положительных углах выше, чем при отрицательных. Кривая образца, облученного CO₂-лазером со стороны напыленной пленки, имеет симметричный вид.

На рис. 2 представлены функции приведенной интенсивности этих же образцов $P(\alpha) = kI_m\alpha^2$, где I_m — интенсивность главного пика на трехкристальных кривых, снятых в режиме сканирования анализатором с фиксированным поворотом образца в интервале углов α от -120 до -15 angle s. и от 15 до 120 angle s., k — нормировочный коэффициент, определяемый из условия $P(\alpha) = 1$ для необлученных кристаллов в исследуемом интервале углов [12]. После облучения рубиновым и CO₂-лазерами со стороны подложки

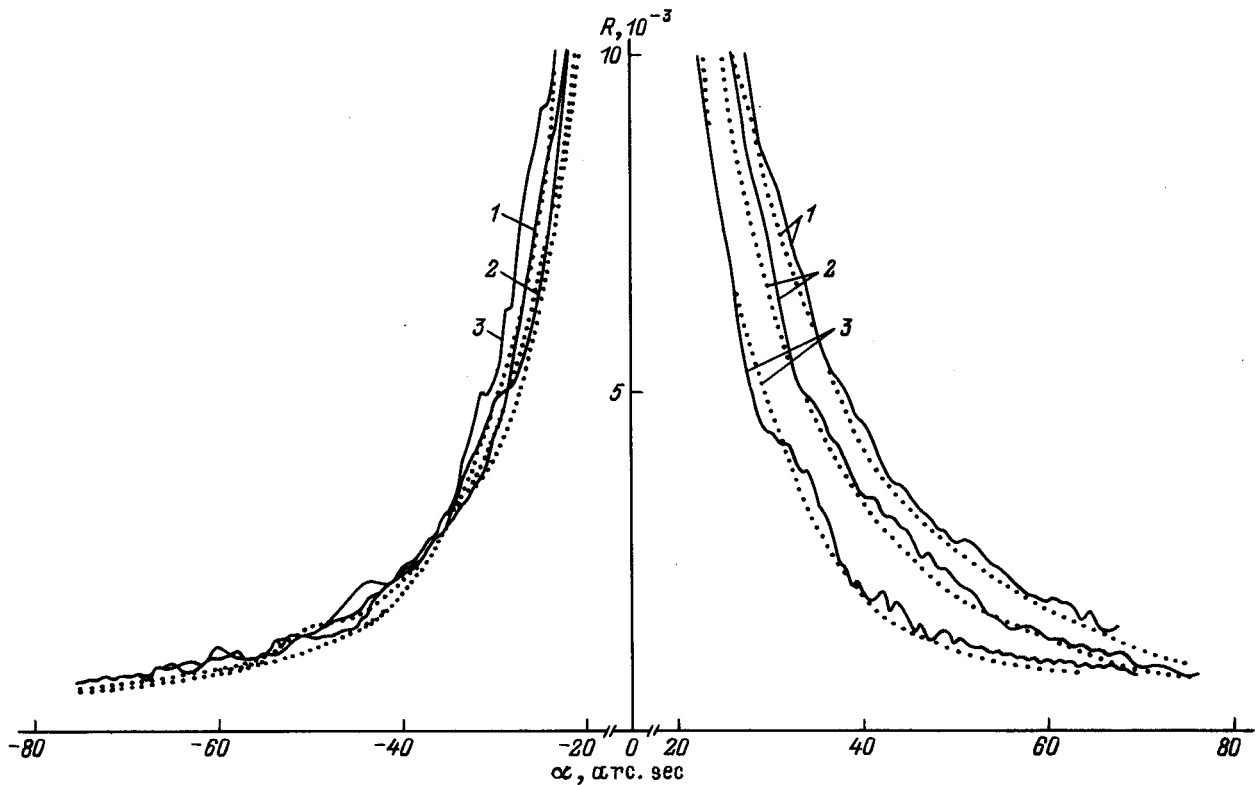


Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и почти полностью совпадающие с ними расчетные (пунктирные) кривые дифракционного отражения $\theta - 2\theta$ образцов, облученных рубиновым лазером (1) и CO_2 -лазером (2, 3). 1, 2 — со стороны подложки, 3 — со стороны пленки.

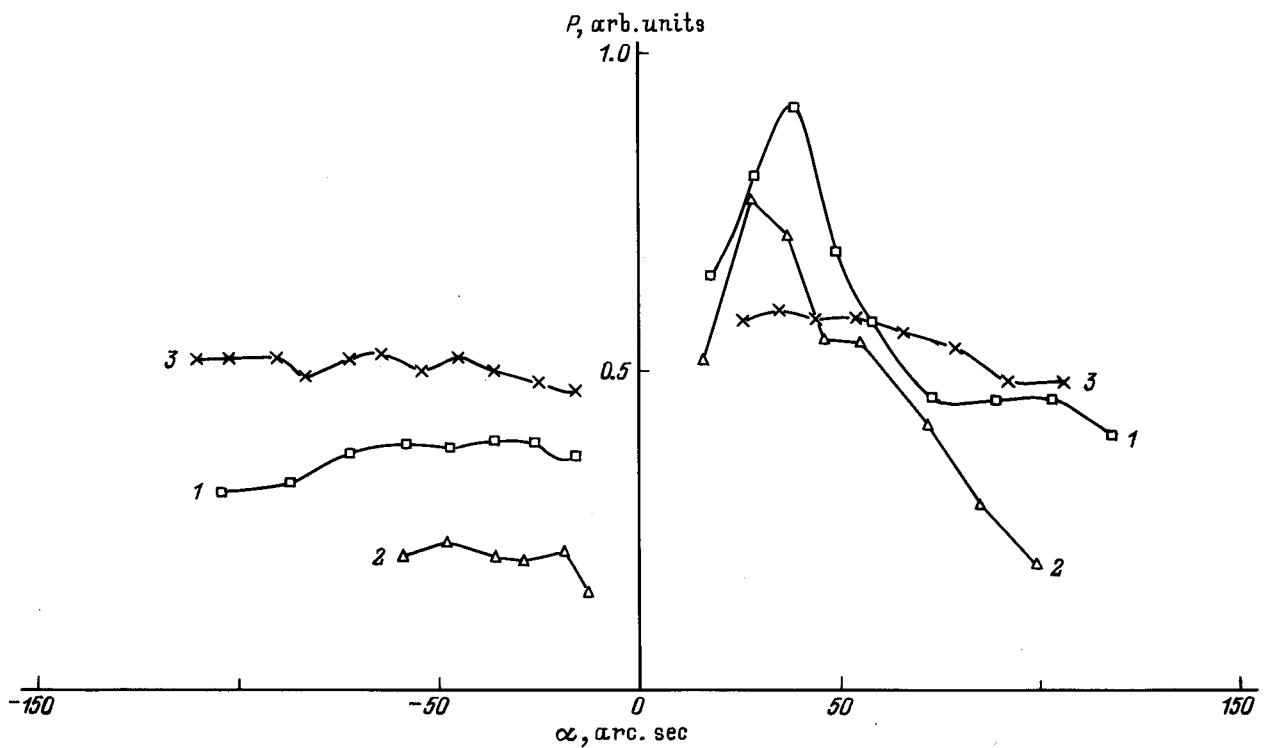


Рис. 2. Функции приведенной интенсивности образцов после лазерного облучения. Обозначение (1, 3) то же, что и на рис. 1.

на функциях появились максимумы со стороны положительных углов. У образцов, облученных CO_2 -лазером со стороны пленки, столь хорошо выраженного максимума не наблюдается.

На трехкристалльных кривых облученных образцов присутствуют диффузные пики, обусловленные рассеянием рентгеновских лучей на дефектах. Зависимость симметричной части интегральной интенсивности диффузного рассеяния (проинтегрированного по углу выхода) от угла поворота образца представлена в двойном логарифмическом масштабе на рис. 3. Симметричная часть определялась по формуле $I_s = [I(\alpha) + I(-\alpha)]/2$ и приведена в единицах интенсивности падающего на образец излучения I_0 . Экспериментальные точки для всех образцов укладываются вдоль прямых, тангенс угла наклона которых близок к 2. Интенсивности диффузных пиков образцов, облученных рубиновым и CO_2 -лазерами со стороны пленок, почти совпадают, а облученных CO_2 -лазером со стороны подложки — значительно выше.

На рис. 4 приведены профили деформации $\Delta d(z)/d$ и статического фактора Дебая–Валлера $f(z)$, использование которых позволяет подобрать теоретические кривые $(\theta - 2\theta)$, почти полностью совпадающие с экспериментальными. Под статическим фактором Дебая–Валлера понимается статистически усредненный фазовый фактор $\exp(i\mathbf{h}\mathbf{u}(z))$, где \mathbf{h} — вектор дифракции, \mathbf{u} — поле смещений [19]. Теоретические кривые строились на основе уравнений Топена динамической теории дифракции рентгеновских лучей с учетом двух состояний поляризации и свертки [16].

В качестве стартового приближения в процессе численного моделирования профиль деформации принимал-

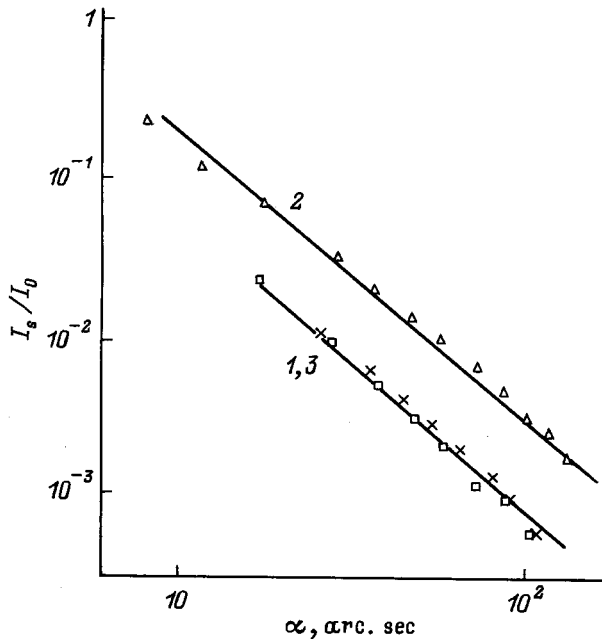


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности диффузного пика от угла поворота образца. Обозначение (1, 3) то же, что и на рис. 1.

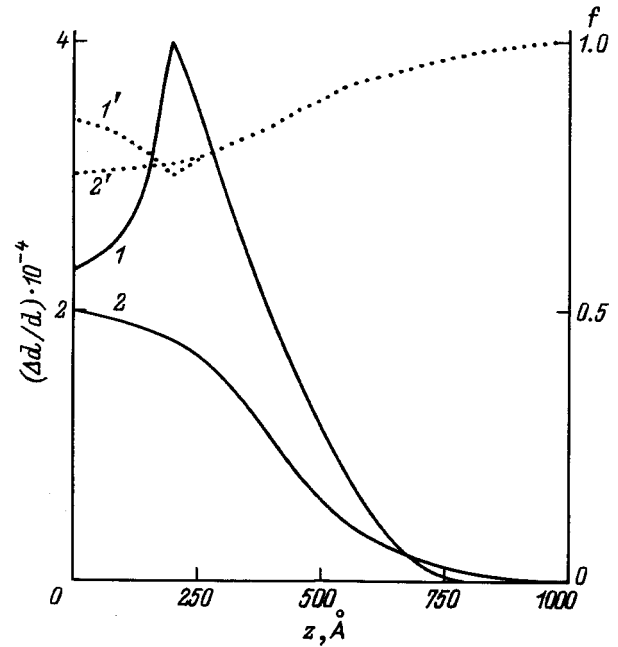


Рис. 4. Профили пространственного распределения деформации $\Delta d(z)/d$ (1, 2) и статического фактора Дебая–Валлера $f(z)$ (1', 2') образцов, облученных рубиновым лазером (1, 1') и CO_2 -лазером со стороны подложки (2, 2').

ся в виде функции распределения концентрации примеси в приповерхностном слое, возникающем при обычной термической диффузии [13]. Кроме профиля деформации варьировались: толщина диффузионного слоя, максимальная деформация и профиль пространственного распределения $f(z)$. В стартовом приближении использовались: толщина — вычисленная по ширине функции $P(\alpha)$ [11], максимальная деформация — по угловому положению максимумов функций $P(\alpha)$ в предположении ступенчатого профиля, а профиль пространственного распределения $f(z)$ — по интенсивности главных пиков на трехкристалльных кривых [20].

Из рисунка видно, что профиль деформации кристаллической решетки образцов, облученных рубиновым лазером, имеет максимум на некотором расстоянии от поверхности. Деформация образцов, облученных CO_2 -лазером со стороны подложки, максимальна у поверхности. Построить профиль деформации для образцов, облученных CO_2 -лазером со стороны пленки, невозможно, так как их кривые $\theta - 2\theta$ практически симметричны и совпадают с теоретической кривой недеформированного кристалла (рис. 1). Отсутствие деформации подтверждается и кривой 3 на рис. 2, не имеющей ярко выраженного максимума.

Излучение как рубинового, так и CO_2 -лазера поглощается пленкой бора, потому что кремниевая пластинка является практически прозрачной для CO_2 -излучения. В результате происходит нагрев пленки, температура же кремниевой подложки определяется ее теплопроводностью. При миллисекундном облучении возникает

температурный градиент, обусловленный температуропроводностью, а для секундного лазерного воздействия характерно квазиравномерное распределение температуры по толщине образцов [4]. Таким образом, в первом случае диффузия примеси обусловлена градиентами концентрации и температуры, а во втором — только градиентом концентрации.

Интенсивность "хвостов" двухкристалльных кривых возрастает после облучения. Это может быть обусловлено рассеянием рентгеновских лучей на деформированной решетке или на дефектах. Съемка в режиме $\theta - 2\theta$ почти исключает регистрацию излучения, рассеянного на дефектах. Увеличение интенсивности со стороны положительных углов на кривых $\theta - 2\theta$ образцов, облученных рубиновым и CO_2 -лазерами со стороны подложки (рис. 1), указывает на наличие отрицательной деформации. Это подтверждается и наличием максимумов на функциях $P(\alpha)$ со стороны положительных углов соответствующих образцов (рис. 2). Знак деформации объясняется тем, что бор в процессе диффузии занимает места преимущественно в узлах решетки, а поскольку его ковалентный радиус (0.88 \AA) меньше, чем кремния (1.17 \AA), происходит сжатие решетки.

Отсутствие деформации в образцах, облученных CO_2 -лазером со стороны пленки, не исключает диффузию примеси. Возможно, что диффузия имела место, но обусловленная ею концентрация примеси была настолько мала, что используемый метод не позволил зарегистрировать связанную с этой примесью деформацию решетки. Следовательно, при такой геометрии облучения CO_2 -лазером почти вся пленка испаряется, а увеличение интенсивности "хвостов" двухкристалльных кривых объясняется рассеянием на образовавшихся дефектах. Преимущественным типом дефектов являются хаотически распределенные дислокации, на что указывает расположение экспериментальных точек вдоль прямой, тангенс угла наклона которой равен 2 на рис. 3.

Генерация дислокаций привела к образованию слабо разориентированных динамически рассеивающих рентгеновские лучи блоков мозаики, о чем свидетельствует тот факт, что ширина главных пиков на трехкристалльных кривых после облучений возросла до некоторой постоянной величины, не зависящей от угла поворота образца [21]. Аналогичные дефекты зарегистрированы и в образцах, облученных со стороны подложки, а так же рубиновым лазером. Разница заключается лишь в концентрации дислокаций, которая определялась по ширине главных пиков на трехкристалльных кривых [21]. Пики образцов, облученных CO_2 -лазером со стороны пленки, имеют ширину 11 angle s , а со стороны подложки — 15 angle s , что соответствует плотности дислокаций $8.8 \cdot 10^4$ и $5.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ соответственно. Образцы, облученные рубиновым лазером, имеют такую же плотность дислокаций, как и облученные CO_2 -лазером со стороны пленки.

Генерация дислокаций может быть вызвана деформацией решетки вследствие присутствия примеси или

термического воздействия. Однако причиной генерации является термическое воздействие, так как величина напряжений, обусловленная деформацией и оцененная по формуле $\sigma = \varepsilon E / 2\nu$, где ε — деформация решетки, $E = 1.66 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ — модуль Юнга, $\nu = 0.28$ — коэффициент Пуассона, даже при максимальной деформации $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-4}$ (рис. 4) составляет $1.2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$, что ниже предела прочности кремния $\sigma_0 = 2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ [22].

Деформация прямо пропорционально зависит от концентрации бора в узлах решетки. Для отражения (111) эта зависимость имеет вид $\varepsilon = 1.44\beta C$, где $\beta = -4.97 \cdot 10^{-24}$ — коэффициент деформации, обусловленный различием ковалентных радиусов атомов бора и кремния [23]. Следовательно, распределение концентрации бора с глубиной имеет такой же вид, как и профили деформации соответствующих образцов, приведенных на рис. 4.

Расположение максимума деформации на некотором расстоянии от поверхности в образцах, облученных рубиновым лазером, может быть объяснено частичным испарением продиффундировавшего бора из поверхностной области в процессе остывания. При облучении CO_2 -лазером со стороны подложки происходит нагрев границы пленки с поверхностью, в результате чего пленка препятствует испарению. Действие этого же излучения со стороны пленки приводит, в основном, к ее испарению.

Максимальная концентрация бора при облучении рубиновым лазером достигает значения $C = 5.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, а при облучении CO_2 -лазером со стороны пленки $C = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Столь высокая концентрация объясняется неравновесностью процессов и наблюдается при лазерной диффузии других примесей [6].

На основании проведенных рентгенодифрактометрических исследований можно сделать следующие выводы. Лазерную диффузию бора из поверхностной пленки в кремний можно проводить как с помощью миллисекундного рубинового излучения, так и секундного CO_2 -излучения, во втором случае облучение целесообразнее производить со стороны подложки. Максимальная концентрация бора в образцах, облученных CO_2 -лазером, наблюдается вблизи поверхности. Профиль концентрации бора, продиффундировавшего под действием рубинового излучения, имеет ярко выраженный максимум, смещенный в глубь кристалла. Лазерная диффузия сопровождается генерацией дислокаций.

Авторы выражают благодарность В.А. Бушуеву за полезные обсуждения и ценные замечания.

Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990). 216 с.
- [2] Д. Шоу. Атомная диффузия в полупроводниках. Мир, М. (1975). 462 с.

- [3] Ф.Ф. Комаров, А.П. Новиков, В.С. Соловьев, С.Ю. Ширяев. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. (1990). 318 с.
- [4] В.Е. Борисенко. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Наука и техника. (1992). 248 с.
- [5] С.Г. Княк. Изв. АН СССР **53**, 3, 417 (1989).
- [6] В.И. Фистуль, А.М. Павлов. ФТП **17**, 5, 854 (1983).
- [7] R.T. Young, J. Narayan. Appl. Phys. Lett. **33**, 1, 14 (1978).
- [8] А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев, Л.С. Смирнов. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. Наука, М. (1982). 208 с.
- [9] А.А. Завьялова, Р.М. Имамов, М.В. Ковальчук, Ю.В. Ковальчук, А.А. Ломов. Письма в ЖТФ **8**, 11, 653 (1982).
- [10] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Письма в ЖТФ **18**, 8, 77 (1992).
- [11] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. ФТТ **35**, 2, 355 (1993).
- [12] А.М. Афанасьев, П.А. Александров, Р.М. Имамов. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. Наука, М. (1989). 152 с.
- [13] V. Holy, J. Kubena. Czech. J. Phys. **B32**, 7, 750 (1982).
- [14] R.N. Kyutt, P.V. Petrashen, L.M. Sorokin. Phys. Stat. Sol. (a) **60**, 2, 381 (1980).
- [15] V.G. Kohn, M.V. Kovalchuk, R.M. Imamov, E.E. Lobanovich. Phys. Stat. Sol. (a) **64**, 2, 435 (1981).
- [16] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Кристаллография **40**, 6, 1043 (1995).
- [17] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Кристаллография **40**, 6, 1050 (1995).
- [18] М.А. Андреева, С.Ф. Борисова, С.А. Степанов. Поверхность, 4, 5 (1985).
- [19] В.А. Бушуев. ФТТ **31**, 11, 70 (1989).
- [20] А.П. Петраков, В.А. Бушуев. Письма в ЖТФ **19**, 19, 92 (1993).
- [21] В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Поверхность, 9, 64 (1992).
- [22] W.R. Runyan. Silikon Semiconductor Technologie. McGraw-Hill, N.Y. (1965). P. 344.
- [23] M. Servidori, A. Zani, G. Garulli. Phys. Stat. Sol. (a) **70**, 2, 691 (1982).