# Влияние исходного уровня легирования бором на его распределение, возникающее при термообработке в облученном ионами бора кремнии

© В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский

Институт физики полупроводников, Сибирское отделение Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 28 января 1997 г. Принята к печати 15 сентября 1997 г.)

Методом масс-спектрометрии вторичных ионов исследована зависимость пространственного распределения бора, возникающего в облученном ионами  $B^+$  кремнии в результате отжига при температуре 900°С, от исходной концентрации бора в диапазоне  $(1 \div 9) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Установлено, что если исходная концентрация бора превышает предельную растворимость для используемой температуры отжига, то на концентрационных профилях примеси вблизи границ разупорядоченной облучением области возникают два дополнительных максимума. Предполагается, что их образование связано с кластеризацией избытка межузельных атомов примеси, не встроившегося в узлы после вытеснения атомов бора из узловых положений собственными междоузлиями, выходящими из разупорядоченной области.

## Введение

В работах [1,2] было установлено, что концентрационные профили бора, полученные в результате отжига при температуре 900°С образцов кремния, исходно легированных бором до концентрации  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и дополнительно облученных ионами  $^{10}$ B<sup>+</sup> дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> с энергией 180 или 400 кэВ, представляют собой немонотонные пространственные распределения и имеют пять максимумов. Процессы, которые могут привести к возникновению таких пространственных распределений бора при столь высоких исходных концентрациях примеси, обсуждаются в [2].

Поскольку в образцах с низким исходным уровнем легирования подобного эффекта не наблюдается (см., например, [3]), следует ожидать, что одной из основных причин, вызывающих его проявление, является именно высокий исходный уровень легирования.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния исходного уровня легирования кремния бором на характер пространственных распределений примеси, возникающих в результате термообработок образцов, облученных ионами бора.

### Эксперимент

В качестве исходных использовались образцы кремния с ориентацией поверхности (100), легированные бором в интервале концентраций от  $10^{19}$  до  $9\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Образцы с концентрацией бора  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> были изготовлены из пластин кремния КДБ-0.006 и содержали оба изотопа бора —  $^{10}$ В и  $^{11}$ В с соотношением концентраций ~ 1 : 4 в соответствии с их естественной распространенностью.

Образцы с концентрацией бора  $N_{\rm B} \simeq 3 \cdot 10^{19}, \, 6 \cdot 10^{19}$  и  $9 \cdot 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$  были изготовлены с помощью ионного

легирования. В пластины кремния КДБ-10 с использованием установки HVEE-400 внедрялись ионы  ${}^{10}\text{B}^+$  с энергией E = 300 кэВ дозами  $D = 5 \cdot 10^{15}$ ,  $10^{16}$  и  $1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Облученные пластины отжигались при температуре  $1075^{\circ}$ С в течение 100 мин (10 мин в сухом кислороде + 90 мин в сухом азоте), в результате чего в приповерхностных участках пластин создавались области толщиной  $\sim 1$  мкм, легированные до указанных концентраций только одним изотопом бора.

Приготовленные таким образом образцы облучались ионами  ${}^{10}B^+$  дозой  $10^{16}$  см $^{-2}$  с энергией 180 кэВ. Во всех случаях толщина области, затронутой процессом имплантации, была меньше, чем ширина предварительно легированных до указанных выше концентраций бора приповерхностных областей кремния. После облучения образцы отжигались при температуре 900°C в течение 1 ч в инертной среде.

Распределение изотопов бора по глубине *x* образцов исследовались методом масс-спектрометрии вторичных ионов с использованием установки MIQ-256 (САМЕСА-RIBER) по выходу вторичных ионов  $^{10}B^+$  и  $^{11}B^+$ . Первичный пучок ионов  $O_2^+$  имел энергию 13 кэВ. Площадь сканирования сфоркусированным первичным ионным пучком составляла  $\sim 0.4 \times 0.6$  мм<sup>2</sup>. Скорость травления составляла  $\sim 0.5$  нм/с, ее постоянство в процессе измерений контролировалось по выходу вторичных ионов  $^{30}Si^+$ . 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.

Контрольные измерения, в которых использовался первичный пучок ионов цезия и регистрировался выход вторичных ионов (<sup>28</sup>Si<sup>10</sup>B)<sup>-</sup> и (<sup>28</sup>Si<sup>11</sup>B)<sup>-</sup>, дали те же самые результаты, что и при использовании первичного пучка ионов кислорода.

#### Экспериментальные результаты

Измерения на образцах с самым низким уровнем исходного легирования бором  $N_{\rm B} = 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$  показали (рис. 1), что профиль распределения изотопа <sup>10</sup>В, образующийся в результате отжига, по своему виду полностью аналогичен профилям бора, полученным в [3] при близких условиях облучения ( $E = 70 \, \text{кэB}, D = 10^{16} \, \text{см}^{-2}$ ) и отжига ( $T = 900^{\circ}$ С, t = 35, 70 и 105 мин) в кремнии, который не был предварительно легирован бором. Наблюдается закрепление примеси на участке в области максимума распределения имплантированного бора, где его концентрация оказывается выше величины  $\sim 6 \cdot 10^{19} \, \mathrm{cm}^{-3}$ , совпадающей с предельной растворимостью атомов бора в узлах (B<sub>L</sub>) для  $T = 900^{\circ}$ C [4,5], и уширение профиля за пределами этого участка (точки перегиба на профиле вылелены). Полобное закрепление атомов бора экспериментально наблюдалось ранее и при других условиях облучения и отжига [3,4,6], причем только в тех случаях, когда количество внедренной примеси обеспечивало избыток концентрации атомов бора относительно его предельной растворимости в позициях замещения для использованных температур. В работах [3,4] относительная неподвижность атомов бора на этом участке связывается с закреплением в неподвижных борсодержащих кластерах избытка примеси, который не встроился в узлы из-за ограничения пределом растворимости.

Изменения профиля изотопа <sup>11</sup>В, наблюдаемые после отжига при температуре 900°С, показывают (рис. 1),



**Рис. 1.** Профили концентрации *N* изотопов бора в кремнии с исходной концентрацией бора  $N_{\rm B} = 10^{19} \,{\rm cm}^{-3}$ , полученные в результате имплантации ионов  ${}^{10}{\rm B}$  ( $E = 180 \,{\rm кэB}$ ,  $D = 10^{16} \,{\rm cm}^{-2}$ ) и отжига при 900°C в течение 1 ч.  $I - {}^{10}{\rm B}$ ,  $2 - {}^{11}{\rm B}$ . Штриховые кривые — до отжига, сплошные — после отжига. В<sub>L</sub> =  $6 \cdot 10^{19} \,{\rm cm}^{-3}$  — предельная растворимость бора в позициях замещения для  $T = 900^{\circ}{\rm C}$ .



**Рис. 2.** Профили концентрации N изотопа <sup>10</sup>В в кремнии с различным исходным уровнем легирования  $N_{\rm B}$ , полученные в результате имплантации ионов <sup>10</sup>В (E = 180 кэВ,  $D = 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) и отжига при 900°С в течение 1 ч.  $N_{\rm B}$ , см<sup>-3</sup>:  $I - 6 \cdot 10^{19}$ ,  $2 - 9 \cdot 10^{19}$ .

что на участке в области максимума распределения имплантированного бора происходит не только закрепление, но и накопление примеси, четко проявляющееся в возникновении максимума на исходно плоском профиле изотопа <sup>11</sup>В. Следовательно, если наблюдаемое закрепление атомов бора связывать с образованием борсодержащих кластеров [3,4], то последние могут служить для подвижного компонента бора стоками, поддерживающими поток примеси в область максимума распределения имплантированного бора.

По мере роста начального уровня легирования профили распределения атомов бора по глубине, полученные в результате имплантации ионов <sup>10</sup>В<sup>+</sup> и последующего отжига, изменяют свой вид.

Если при исходной концентрации бора ~  $3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> результирующий профиль аналогичен профилю <sup>10</sup>В, полученному на образцах с исходной концентрацией  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, то уже при концентрации бора ~  $6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, наряду со стягиванием бора в область, прилегающую к максимуму распределения имплантированной примеси, наблюдается возникновение двух перегибов на крыльях профиля (рис. 2, кривая *1*). С увеличением исходного уровня легирования до ~  $9 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> на месте этих перегибов проявлются дополнительные максимумы (рис. 2, кривая *2*).

Таким образом, особенности на концентрационных профилях примеси возникают лишь тогда, когда исходный уровень легирования примерно совпадает, либо превышает предельную растворимость бора для используемой температуры отжига.

## Обсуждение

Полученные результаты могут быть объяснены в рамках предложенного в [2] подхода, который основан на следующих предпосылках:

– при имплантации ионов бора в облучаемой области одновременно с накоплением атомов бора, значительная доля которых не занимает регулярных положений в узлах кристаллической решетки, происходит и накопление дефектных комплексов, содержащих межузельные атомы кремния (I) и вакансии (V);

– область, где расположена основная доля имплантированного бора, и область, где генерируется основная доля первичных радиационных дефектов, в пространстве практически совмещены, вследствие чего в этом месте концентрация бора в позициях замещения ( $B_S$ ) будет заведомо ниже исходного уровня легирования;

– на начальной стадии отжига происходит распад дефектных комплексов, приводящий к освобождению межузельных атомов кремния и вакансий; происходит также и освобождение из дефектно-примесных ассоциатов атомов бора, которые оказываются в межузельных позициях ( $B_I$ );

– освободившиеся вакансии участвуют в реакциях, связанных с встраиванием атомов бора в узлы, и в реакциях аннигиляции с собственными междоузлиями; собственные межузельные атомы кроме реакции аннигиляции принимают участие и в реакциях вытеснения бора из узлов (реакция Воткинса [7,8]).

Следовательно, на начальной стадии отжига наиболее вероятны следующие реакции:

$$\mathbf{B}_S + I \to \mathbf{B}_I,\tag{1}$$

 $\mathbf{B}_I + V \to \mathbf{B}_S,\tag{2}$ 

$$V + I \to 0. \tag{3}$$

Релаксация неравновесных элементарных дефектов внутри возмущенной имплантацией области за счет реакций (1)–(3) сопровождается также их диффузионным расплыванием в пространстве. Поскольку в области, возмущенной ионной имплантацией, концентрации компонентов  $B_I$  и *I* велики, распространение вакансий в первый момент лимитировано реакциями (2) и (3), и вакансии локализуются внутри этой области. В то же время распространение собственных межузельных атомов в этой области лимитировано лишь реакцией аннигиляции (3), так как концентрация  $B_S$  мала и эффективность реакции (1) понижена.

Вследствие этого, непрореагировавшие собственные межузельные атомы в концентрации, значительно превышающей концентрацию вакансий, диффундируют из возмущенной имплантацией области. Они пересекают условные границы этой области, попадают в кремний, где концентрация бора в позициях замещения близка к исходному уровню легирования, и уже здесь вытесняют атомы бора из узлов. В случае, когда исходный уровень легирования превышает предельную растворимость бора, все вытесненные из узловых положений атомы бора не могут снова занять места в узлах кремниевой решетки, т. е. избыток подвижных в межузельных положениях атомов бора не может быть снят за счет одной лишь реакции (2). Тогда можно предположить, что он одновременно снимается цепочкой реакций кластеризации:

$$\mathbf{B}_I + P_{i-1} \leftrightarrow P_i, \quad i = 2, 3, \dots, n, \tag{4}$$

где  $P_i$  — неподвижный кластер, включающий в себя *i* атомов бора.

Образующиеся на границах возмущенной облучением области борсодержащие кластеры служат стоками для свободного компонента бора, что при последующем прогреве и обеспечивает накопление примеси на этих выделившихся участках. На концентрационных профилях эти процессы проявляются в возникновении боковых максимумов.

Таким образом, возникновение боковых максимумов может быть обусловлено процессами, полностью аналогичными обсуждавшимся в [3], где закрепление примеси в районе максимума распределения имплантированного бора связывается с избытком примеси, который не может раствориться в узлах кремниевой решетки и скапливается в кластеры. Отличие состоит лишь в том, что в центре возмущенной имплантацией области высокая концентрация атомов бора, не занимающих регулярных положений в узлах решетки кремния, создается при прогревах за счет распада дефектно-примесных комплексов, возникших при имплантации ионов, а при образовании боковых максимумов — за счет реакции (1) вытеснения атомов бора из узлов собственными междоузлиями, выходящими из возмущенной имплантацией области.

В случае, когда исходный уровень легирования оказывается ниже предельной растворимости бора в позициях замещения, подвижный компонент бора по мере распространения за пределы возмущенной имплантацией области принимает участие в реакции (2) и занимает места в узлах кристаллической решетки, где в условиях эксперимента он относительно неподвижен. Такое протекание процессов проявляется в образовании "крыльев", как бы выходящих из-под уровня предельной растворимости (профиль распределения <sup>10</sup>В после отжига на рис. 1, а также данные работ [3,4]).

Таким образом, наблюдаемое в эксперименте многообразие профилей распределения атомов бора в кремнии, зависящее от исходного уровня легирования, удается, на наш взгляд, непротиворечиво объяснить на основе известных реакций (2)–(4), без привлечения каких-либо дополнительных механизмов.

#### Заключение

1. Показано, что распределение атомов бора по глубине в кремнии, облученном ионами бора с энергией 180 кэВ дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> и отожженном при 900°C в течение 1 ч, зависит от исходной концентрации бора. При исходном уровне легирования  $N_{\rm B} > 6 \cdot 10^{19} \, {\rm cm}^{-3}$ , превышающем предельную растворимость бора для используемой температуры отжига, наряду со стягиванием и закреплением атомов бора на участке вблизи максимума распределения имплантированной примеси на концентрационных профилях примеси возникают дополнительные максимумы.

2. Предполагается, что образование дополнительных максимумов на участках вблизи границ возмущенной имплантацией области связано с кластеризацией избытка межузельных атомов бора и стоком на возникшие кластеры подвижного компонента бора. Избыточная концентрация межузельных атомов бора создается на этих участках за счет реакции вытеснения атомов бора из узлов собственными межузельными атомами, выходящими из возмущенной имплантацией области.

В заключение авторы выражают благодарность В.Г. Серяпину и Б.И. Фомину за помощь при подготовке образцов для исследований, Е.И. Черепову, Л.И. Фединой и В.В. Калинину за проявленный интерес к работе и обсуждение результатов.

## Список литературы

- А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. Письма ЖЭТФ, 60, Вып. 2, 96 (1994).
- [2] А.М. Мясников, В.И. Ободников, В.Г. Серяпин, Е.Г. Тишковский, Б.И. Фомин, Е.И. Черепов. ФТП, **31**, 338 (1997).
- [3] W.K. Hofker, H.W. Werner, D.P. Oosthoek, H.A.M. de Grefte. Appl. Phys., 2, 265 (1973).
- [4] H. Ryssel, K. Muller, K. Haberger, R. Henkelmann, F. Jahnel. Appl. Phys., 22, 35 (1980).
- [5] V.E. Borisenko, S.G. Yudin. Phys. St. Sol. (a), 101, 123 (1987).
- [6] M.G. Dowsett, E.A. Clark, M.N. Lewis. Proc 6th Int. Conf. SIMS-VI (1988) p. 725.
- [7] G.D. Watkins. *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod, Paris, 1964) p. 97.
- [8] G. Watkins. In: Lattice Defects in Semicond. [Conf. Ser. N 23. (Inst. Phys. London–Bristol, 1975)] p. 1.

Редактор Л.В. Шаронова

# The influence of an initial boron doping level on the distribution of boron atoms in a silicon implanted with boron ions due to heat treatment

V.I. Obodnikov, E.G. Tishkovsky

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

**Abstract** The dependence of the boron distribution on the initial boron concentration in  $(1 \div 9) \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> range have been studied by SIMS after a heat treatment at 900°C of a silicon implanted with boron ions. It was established that when the initial boron concentration exceeded the solid solubility limits in substitutional sites at the annealing temperature, there were two additional peaks on the boron concentration profiles which arised at both borders of the region disturbed by ion implantation. It was suggested, that its appearence in these regions at high doping level was due to a knock-on reaction of substitutional boron atoms with self interstitials which have come in from the disordered volume and subsequent clustering of thus produced excess of interstitial boron atoms.

E-mail: tish@ispht.nsk.su (Tishkovsky) lab18@ispht.nsk.su (Obodnikov)