

Формирование межузельного углерода в облученном легированном медью кремнии

© Н.А. Ярыкин[†], J. Weber^{*}

[†] Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany

(Получена 20 ноября 2014 г. Принята к печати 24 ноября 2014 г.)

Влияние примеси меди на спектр дефектов, созданных облучением электронами с энергией 5 МэВ при комнатной температуре, изучается с помощью нестационарной спектроскопии глубоких уровней в кристаллах кремния *p*-типа проводимости с низкой концентрацией кислорода. Обнаружено, что межузельные атомы углерода (C_i), которые являются доминирующими дефектами в облученных образцах без меди, не выявляются сразу после облучения, если концентрация подвижной межузельной меди (Cu_i) превышает концентрацию введенных радиационных дефектов. Это явление связывается с формированием комплекса $\{Cu_i, C_i\}$, который не имеет уровней в нижней половине запрещенной зоны. Показано, что этот комплекс диссоциирует в процессе отжига при температурах 300–340 К, приводя к появлению межузельного углерода.

1. Введение

Интерес к примеси меди в кремнии вновь повысился в последние годы вследствие перехода микроэлектронной промышленности на медные межсоединения, что сильно повышает риск загрязнения активных областей приборов. Медь диффундирует в виде межузельных частиц (Cu_i), электрическая активность которых невелика. Однако атомы Cu_i подвижны при комнатной температуре и могут взаимодействовать с другими несовершенствами кристалла, приводя к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне, что, в свою очередь, отрицательно влияет на параметры приборов. В частности, большую роль может играть взаимодействие с радиационными дефектами (РД), которые вводятся при многих технологических операциях, таких, например, как ионная имплантация и плазменное травление.

Взаимодействие между Cu_i и РД было экспериментально показано в нескольких работах [1–4]. Было обнаружено, что загрязнение медью приводит к уменьшению либо скорости введения, либо термической стабильности обычных РД: дивакансий (V_2), комплексов вакансия–кислород (VO) и межузельных пар углерод–кислород (C_iO_i). В рамках этой общей закономерности имеется, однако, значительный разброс количественных данных, что может быть связано с неодинаковостью условий, реализованных в разных работах (например, с разной концентрацией меди). Полученные результаты феноменологически описываются как пассивация (или модификация) радиационных дефектов посредством формирования комплексов Cu –РД, причем вакансионные комплексы изучены более подробно. Так, было показано, что центр $CuVO$, который является продуктом реакции между Cu_i и VO , формируется вблизи комнатной температуры, проходя через метастабильную конфигурацию $CuVO^*$, причем оба эти дефекта имеют глубокие уровни

(ГУ) в запрещенной зоне [5,6]. Центр $CuVO$ отжигается при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$, формируя в результате дефект, электрические параметры которого неотличимы от параметров меди замещения (Cu_s) [5,7]. Аналогичная термическая стабильность была определена для центра с ГУ, который предварительно идентифицируется как комплекс $Cu-V_2$ [7]. Все эти результаты хорошо согласуются с расчетами из первых принципов, которые показывают, что реакции Cu_i с вакансионными дефектами приводят к существенному энергетическому выигрышу [8,9].

Теория также предсказывает существование весьма стабильного комплекса Cu_i и собственного междоузлия, тогда как экспериментальные данные о влиянии меди на РД межузельного типа недостаточны и противоречивы. Было показано, что концентрация центров C_iO_i уменьшается вследствие загрязнения медью при комнатной температуре [4]. С другой стороны, оказалось, что концентрация пар C_iO_i остается неизменной при слегка повышенной температуре в условиях, когда формируется комплекс $CuVO$ [10]. Поэтому требуются дальнейшие экспериментальные исследования влияния меди на межузельные РД. В настоящей работе мы приводим первые результаты, касающиеся реакции меди с межузельными атомами углерода (C_i), которые являются одними из преобладающих дефектов в кремнии, облученном электронами.

2. Методика

Эксперименты выполнены на доступных на рынке пластинах кремния FZ-Si *p*-типа проводимости (концентрация бора $\sim 10^{15}\text{ см}^{-3}$). Медь вводилась в исходные пластины путем их отжига при температурах 700–750 °С в течение 20 мин в загрязненных медью кварцевых ампулах с последующей закалкой опусканием в жидкий азот. После диффузии меди образцы храни-

[†] E-mail: NAY@iptm.ru

лись при температурах ниже -15°C , за исключением кратковременных нагревов до комнатной температуры для облучения электронами, химического травления, напыления Al диодов Шоттки и изготовления контактов.

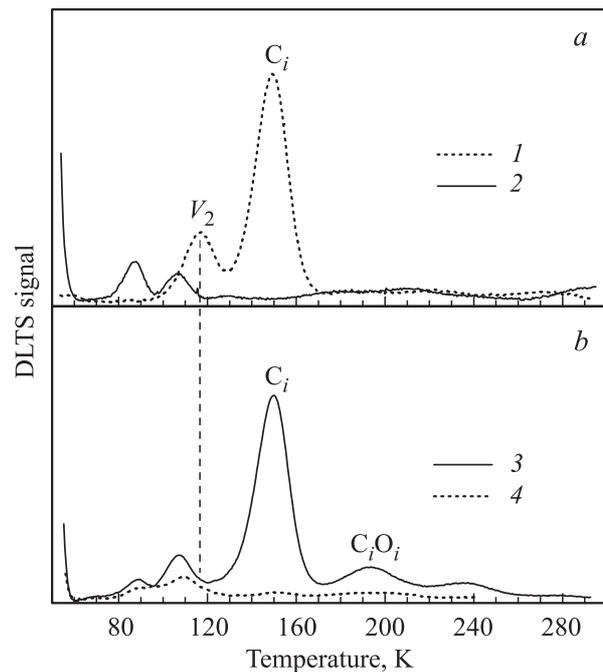
Концентрация подвижной межузельной меди определялась методом, использующим то обстоятельство, что центры Cu_i всегда положительно заряжены в кремнии p -типа проводимости [11]. При комнатной температуре к диоду Шоттки прикладывалось постоянное обратное смещение, что приводило к быстрому удалению частиц Cu_i из области пространственного заряда (ОПЗ). Далее обратносмещенный диод охлаждали до температуры, при которой атомы Cu_i становились неподвижными (обычно 150 К) и измеряли вольт-фарадные характеристики. На зависимости эффективной концентрации акцепторов от глубины, вычисленной из вольт-фарадных кривых, выявляется ступенька, которая расположена на глубине, соответствующей положению границы ОПЗ во время охлаждения, причем амплитуда ступеньки равна концентрации Cu_i . Количество меди, определенное этим способом, достигало в наших образцах $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Большинство представленных далее результатов было получено в условиях, когда концентрация Cu_i в объеме образца превышала концентрацию радиационных дефектов. Однако некоторые легированные медью образцы подвергались дополнительному отжигу при температуре 480°C , что приводило к быстрому уменьшению концентрации Cu_i .

Измерения методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ) показали, что в насыщенных медью (но еще не облученных) образцах присутствуют несколько электрически активных центров. Самый большой пик НСГУ при 50 К связан с хорошо известным дефектом Cu_{PL} (Cu_4) [12–14] с концентрацией $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$.¹ Меньшие пики, которые обнаруживаются при 87 и 107 К, также связаны с присутствием меди, хотя их природа остается неизвестной. Следует отметить, что пик при 107 К проявляет характерное квазибистабильное поведение в зависимости от охлаждения диода Шоттки либо под нулевым, либо под обратным смещением [11].

Радиационные дефекты вводились путем облучения электронами с энергией 5 МэВ (доза $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре. Для предотвращения нагрева под пучком пластины располагались на охлаждаемой водой металлической подложке.

3. Результаты и обсуждение

Влияние легирования медью на спектр ГУ облученного кремния показано на рисунке, *a*. Два образца — исходный (без меди) и легированный медью — были одинаково облучены электронами при комнатной температуре. В соответствии с предыдущими исследования-



Спектры НСГУ (DLTS) исходного (1) и легированного медью (2) кристаллов FZ-Si после облучения высокоэнергетичными электронами при комнатной температуре (a), легированного медью облученного образца после последовательных отжигов при обратном (3) и нулевом (4) смещениях соответственно при температуре 340 К в течение 20 мин и температуре 300 К в течение 5 мин (b). Скорость эмиссии дырок в максимумах НСГУ пиков 49 с^{-1} .

ми [15–17] в спектре ГУ исходного образца (пунктирная кривая) доминируют обычные радиационные дефекты: дивакансии V_2 и межузельный углерод C_i . В отличие от этого, в легированных медью образцах никакие обычные радиационные дефекты не выявляются. Все пики, которые можно видеть на сплошной кривой НСГУ на рисунке, *a*, были введены при диффузии меди и не связаны с облучением. Пассивация электрической активности дивакансий в легированных медью образцах описывалась ранее [4,7] и не обсуждается в настоящей работе. Отсутствие пика, связанного с C_i , ясно показывает, что медь действительно взаимодействует с дефектами межузельного типа и либо подавляет реакцию замещения по Уоткинсу (Watkins), которая приводит к появлению C_i , либо пассивирует (модифицирует) электрическую активность C_i .

В легированных медью образцах, в которых концентрация Cu_i была уменьшена путем дополнительного отжига при температуре 480°C , электронное облучение приводило к появлению как обычных (C_i), так и связанных с медью (Cu/O) радиационных дефектов [10]. Концентрация Cu_i в этих образцах была ниже предела обнаружения методом, описанным в разд. 2. Следует заметить, что этот предел обнаружения близок к концентрации атомов C_i , вводимых электронным

¹ Здесь и далее положение пиков НСГУ приводится для случая, когда скорость эмиссии дырок в максимуме пика составляет 49 с^{-1} .

облучением с использованной дозой в образцах без меди ($\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

Для получения дополнительной информации о формировании C_i в легированном медью Si мы исследовали изменения спектра ГУ в облученных образцах при отжиге. Обнаружено, что в результате отжига обратносмещенного диода Шоттки при температуре 340 К и охлаждения при том же смещении в спектре НСГУ появляется большой пик при температуре ~ 150 К (сплошная кривая на рисунке, *b*). Установлено, что кривые Аррениуса этого пика и донорного уровня C_i , наблюдаемого в облученном образце без меди, совпадают с точностью методики Лаплас–НСГУ [18]. Профилирование по глубине показывает, что дефекты C_i формируются только внутри ОПЗ, существовавшей при отжиге, в то время как спектр ГУ в объеме образца остается неизменным. Важно отметить, что концентрация дефектов C_i , появившихся в ОПЗ после отжига, близка к той, которая наблюдается после облучения образцов без меди.

На сплошной кривой НСГУ на рисунке, *b* виден также небольшой пик с максимумом при ~ 190 К, связанный с комплексом C_iO_i . Такая частичная трансформация $C_i \rightarrow C_iO_i$ во время отжига при 340 К согласуется с известным коэффициентом диффузии межузельного углерода [19] и служит дополнительным подтверждением того, что пик НСГУ при 150 К определяется обычными дефектами C_i . Из рисунка также следует, что отжиг при 340 К не приводит к восстановлению электрической активности дивакансий.

Описанный выше процесс формирования C_i является обратимым в легированных медью кристаллах. Закорачивание диода Шоттки при комнатной температуре позволяет межузельной меди из объема образца диффундировать в приповерхностную область, что приводит к почти полному исчезновению сигнала C_i (пунктирная кривая на рисунке, *b*). Мы приписываем это формирование некоторого комплекса $\{Cu_i, C_i\}$, не имеющего ГУ в нижней половине запрещенной зоны. Этот комплекс включает, скорее всего, только один атом меди, так как пассивация C_i наблюдалась также и в том случае, когда концентрация Cu_i в объеме образца лишь незначительно превышала концентрацию C_i . Важно отметить для последующего обсуждения, что повторный отжиг при обратном смещении вновь выявляет дефекты C_i . Число таких циклов ограничено, по-видимому, только сохранением достаточного числа подвижных частиц Cu_i в объеме образца (которое непрерывно уменьшается в результате нагрева выше комнатной температуры) и постепенной трансформацией $C_i \rightarrow C_iO_i$. Заметим, что сигнал НСГУ от дефектов C_iO_i также уменьшается вследствие выдержки закороченного диода при комнатной температуре (рисунок, *b*).

Кинетика формирования C_i (диссоциации $\{Cu_i, C_i\}$) изучалась более подробно в процессе отжига под обратным смещением при 320 К. Оказалось, что рост концентрации C_i примерно подчиняется закону для реакции первого порядка с постоянной времени $\sim 10^3$ с,

что дает возможность оценить энергию связи комплекса $\{Cu_i, C_i\}$. Если предположить, что предэкспоненциальный множитель для процесса диссоциации равен частоте попыток диффузионного перескока изолированного атома межузельной меди, то барьер для диссоциации равен 1.0 эВ. Эта величина согласуется с данными, полученными как при 340 К, когда диссоциация полностью завершается за минимальное технически реализуемое время отжига (несколько минут), так и при 300 К, где для диссоциации требуется несколько часов. Принимая во внимание, что диффузионный барьер для Cu_i составляет 0.18 эВ, получаем величину энергии связи комплекса $\{Cu_i, C_i\} \sim 0.8$ эВ.

В заключение обсудим процессы, которые определяют отсутствие сигнала от центров C_i в спектрах НСГУ легированного медью кремния сразу после облучения. Первый сценарий допускает, что формирования C_i действительно не происходит, так как собственные междоузлия кремния (I) вовлечены в реакцию с Cu_i . Действительно, теория предсказывает, что эти частицы могут формировать весьма стабильные комплексы $\{Cu_s, I_2\}$ [8,9]. Очевидно, что в наших образцах такой комплекс мог бы сформироваться только за счет быстрой диффузии Cu_i к относительно малоподвижным собственным междоузлиям. В противоположном случае более быстрой диффузии собственных междоузлий атомы C_i будут образовываться, потому что большая часть собственных междоузлий будет реагировать с углеродом замещения, концентрация которого превышает концентрацию Cu_i . Так как подвижность собственных междоузлий в условиях электронного облучения точно не известна, трудно оценить, насколько существенная их часть может вступить в прямую реакцию с Cu_i . Другая возможная проблема с такой реакцией связана с (предположительно положительным) зарядом I , что может резко снизить вероятность взаимодействия с Cu_i^+ .

Второй сценарий предполагает, что наличие частиц Cu_i не оказывает заметного влияния на обычный процесс создания атомов C_i путем реакции замещения между C_s и собственным междоузлем. Изолированные атомы C_i могут сохраняться в чистых по кислороду кристаллах FZ-Si без меди в течение нескольких дней при комнатной температуре. Однако в легированных медью кристаллах центры C_i (как и любые другие дефекты) уже через короткое время подвергаются атаке со стороны подвижных частиц Cu_i . Оценка, сделанная на основе известных подвижности и концентрации Cu_i , показывает, что это время составляет < 1 с при 300 К. Таким образом, формирование комплекса $\{Cu_i, C_i\}$ может произойти уже во время облучения. Зарядовые состояния взаимодействующих частиц также не являются препятствием для формирования $\{Cu_i, C_i\}$, так как уровень Ферми в наших образцах расположен в пределах $1kT$ от донорного уровня C_i . Хотя влияние возбуждения электронной подсистемы в процессе облучения трудно оценить, тем не менее ожидается, что C_i

будет нейтральным значительную часть времени, не создавая препятствий для реакции с Cu_i^+ .

Этот сценарий подтверждается экспериментальными данными, которые показывают, что первое (после облучения) появление дефектов C_i вследствие отжига при 320 К происходит приблизительно с той же постоянной времени, как и повторное их появление при тех же условиях после исчезновения сигнала C_i в результате прихода Cu_i из объема кристалла в процессе отжига диода Шоттки без смещения. Очевидно, что именно диссоциация комплекса $\{\text{Cu}_i, C_i\}$ измеряется в последнем случае. Отметим также, что теоретически полученная энергия связи для комплекса $\{\text{Cu}_i, I_2\}$ составляет 1.4–1.6 эВ, т. е. значительно больше, чем было оценено выше для комплекса, диссоциация которого приводит к появлению C_i .

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, A.J. Tavendale. *J. Appl. Phys.*, **54**, 1375 (1983).
- [2] K. Chen, G.-G. Qin. *Mater. Sci. Forum*, **10–12**, 1093 (1986).
- [3] B.G. Svensson, M.O. Aboelfotoh, J.L. Lindström. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 3028 (1991).
- [4] M.O. Aboelfotoh, B.G. Svensson. *Phys. Rev. B*, **52**, 2522 (1995).
- [5] N. Yarykin, J. Weber. *Phys. Rev. B*, **83**, 125 207 (2011).
- [6] N. Yarykin, J. Weber. *Sol. St. Phenomena*, **205–206**, 255 (2014).
- [7] V.P. Markevich, A.R. Peaker, I.F. Medvedeva, V. Gusakov, L.I. Murin, B.G. Svensson. *Sol. St. Phenomena*, **131–133**, 363 (2008).
- [8] D. West, S.K. Estreicher, S. Knack, J. Weber. *Phys. Rev. B*, **68**, 035 210 (2003).
- [9] S.K. Estreicher. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **7**, 101 (2004).
- [10] Н.А. Ярыкин, J. Weber. *ФТП*, **44**, 983 (2010).
- [11] A. Mesli, T. Heiser. *Phys. Rev. B*, **45**, 11632 (1992).
- [12] J. Weber, H. Bauch, R. Sauer. *Phys. Rev. B*, **25**, 7688 (1982).
- [13] H.B. Erzgräber, K. Schmalz. *J. Appl. Phys.*, **78**, 4066 (1995).
- [14] M.L.W. Thewalt, M. Steger, A. Yang, N. Stavrias, M. Cardona, H. Riemann, N.V. Abrosimov, M.F. Churbanov, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, I.D. Kovalev, A.K. Kaliteevskii, O.N. Godisov, P. Becker, H.-J. Pohl, J.W. Ager III, E.E. Haller. *Physica B*, **401–402**, 587 (2007).
- [15] P.M. Mooney, L.J. Cheng, M. Süli, J.D. Gerson, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **15**, 3836 (1977).
- [16] M.T. Asom, J.L. Benton, R. Sauer, L.C. Kimerling. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 256 (1987).
- [17] L.C. Kimerling, M.T. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky, C.E. Cafer. *Mater. Sci. Forum*, **38–41**, 141 (1989).
- [18] L. Dobaczewski, A.R. Peaker, K. Bonde Nielsen. *J. Appl. Phys.*, **96**, 4689 (2004).
- [19] R.C. Newman. *Mater. Sci. Eng. B*, **36**, 1 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Interstitial carbon formation in the irradiated copper-doped silicon

N. Yarykin⁺, J. Weber*

⁺ Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka Russia
* Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany

Abstract Impact of the copper impurity on the spectrum of defects produced by the 5 MeV electron irradiation at room temperature is studied using the deep-level transient spectroscopy in the oxygen-lean *p*-type silicon. It is observed that the interstitial carbon defect (C_i), which is abundant in the irradiated copper-free samples, is not detected immediately after irradiation if the concentration of the mobile interstitial copper species (Cu_i) exceeds that of the irradiation-induced defects. The phenomenon is attributed to the formation of a $\{\text{Cu}_i, C_i\}$ complex which exhibits no deep levels in the lower half of the band gap. The complex is shown to dissociate during the annealing at 300–340 K resulting in appearance of the C_i species.