

СОВМЕСТНАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ СУРЬМЫ И ФОСФОРА В КРЕМНИЙ

Резюме. Представлены результаты исследования сильнолегированных слоев кремния, созданных ионной имплантацией примесей сурьмы и фосфора. Изучено изменение периода решетки легированного слоя кремния и электрической активации примеси в зависимости от условий имплантации и термической обработки. Обнаружено взаимодействие примесей сурьмы и фосфора в случае их совместной имплантации в кремний.

Abstract. The structure and electrical properties of highly-doped n-type layers of silicon created by ion implantation of stibium and phosphorous, have been investigated. The change of the lattice period and the electrical activation of impurity depending on implantation and thermal treatment conditions was investigated. The interaction of stibium and phosphorous impurities in silicon in case of co-implantation was found.

Ключевые слова: кремний, ионная имплантация, электрическая активация, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Keywords: silicon, ion implantation, electrical activation, Transmission Electronic Microscopy (TEM), XRD-method.

Введение

В создании сильно легированных слоев кремния *n*-типа в качестве элементов стока/исток полевых транзисторов, эмиттеров биполярных транзисторов используется ионная имплантация фосфора. В силу несовпадения ковалентных радиусов *R* атомов Si (0,1175 нм) и P (0,11 нм) при высоком уровне легирования на границе слоя и подложки возникают упругие напряжения, ведущие к генерации дислокаций несоответствия [1], что ухудшает электрофизические параметры полупроводниковых приборов [2]. Возможным методом компенсации упругих напряжений может быть двойная имплантация P и Sb ($R_{Sb} = 0,135$ нм) с противоположным воздействием этих элементов на решетку кремния. Однако при высоком уровне легирования возникает проблема растворимости примеси и ее воздействия на решетку кристалла во всех формах существования.

Целью работы являются структурные и электрофизические исследования поведения Sb в кремнии при термообработке при больших дозах имплантации, а также поведения примесей Sb и P при их совместной имплантации.

Методика эксперимента

Возникающие в имплантированном кремнии при термообработке нарушения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМ-125. Изменение периода решетки (ПР) в кремнии в результате легирования примесями замещения исследовалось рентгенодифракционным методом на двухкристальном спектрометре при параллельном расположении кристалла-монокроматора и исследуемого образца. Изучалась дифракция $\text{CuK}\alpha_1$ излучения от плоскостей (111) в третьем и четвертом порядках отражения. Точность в определении изменения ПР составляла $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ нм. Исследования выполнены на кристаллах кремния *p*-типа с удельным сопротивлением $\rho_0 = 10 \Omega \cdot \text{см}$. Энергия ионов сурьмы – 60 и 600 кэВ, фосфора – 30 кэВ. Термообработка имплантированных структур проводилась в печи в атмосфере азота, а также в атмосфере кислорода. Электрическая активация внедренных примесей исследовалась путем измерения эффекта Холла и проводимости по методике Ван-дер-Пау [3]. Профили распределения внедренных

примесей по глубине слоя определялись методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на установке CAMECA IMS 4f.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследований слоевой концентрации носителей заряда в кремнии, имплантированном сурьмой и отожженном при различных температурах, в зависимости от дозы представлены в таблице 1.

Таблица 1. Электрическая активация имплантированной сурьмы в кремнии

Доза, см ⁻²	Энергия, кэВ	Температура отжига, °С	Длительность отжига	Активация, %
1×10^{15}	60	700	15 мин	70
2×10^{15}	60	700	15 мин	38
5×10^{15}	60	700	15 мин	5
1×10^{15}	60	1000	15 мин	40
2×10^{15}	60	1000	15 мин	21
5×10^{15}	60	1000	15 мин	6
$1,2 \times 10^{15}$	60	1150	15 мин	61
$2,4 \times 10^{15}$	60	1150	15 мин	31
$7,1 \times 10^{15}$	60	1150	15 мин	11
5×10^{14}	600	1150	15 мин	64
1×10^{15}	600	1150	15 мин	66
5×10^{15}	600	1150	15 мин	46
$2,4 \times 10^{15}$	60	1220	8 ч	100
1×10^{16}	60	1220	8 ч	100

Как видно из таблицы, степень электрической активации (отношение слоевой концентрации носителей заряда к дозе ионов) при температуре отжига 1000 °С заметно ниже, чем при 700 °С. Однако с дальнейшим повышением температуры отжига степень электрической активации повышается. При энергии ионов сурьмы 600 кэВ степень ее активации заметно выше, чем при 60 кэВ. Это прежде всего обусловлено различием в концентрациях примеси в слоях. Во вторых, малая глубина залегания внедренной примеси при энергии ионов 60 кэВ увеличивает долю примеси, диффундирующей при отжиге на поверхность [5].

При температурах отжига 700 – 1150 °С степень электрической активации ниже, чем при температуре 1220 °С, и она падает с ростом дозы ионов сурьмы, что связано с пределом растворимости примеси. При температуре отжига 1220 °С имеет место полная активация внедренной сурьмы в кремнии при дозах

ионов вплоть до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В этих случаях длительность отжига была 8 часов, так что объемная концентрация примеси даже при дозе $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, а) не превышала предела растворимости при этой температуре [4].

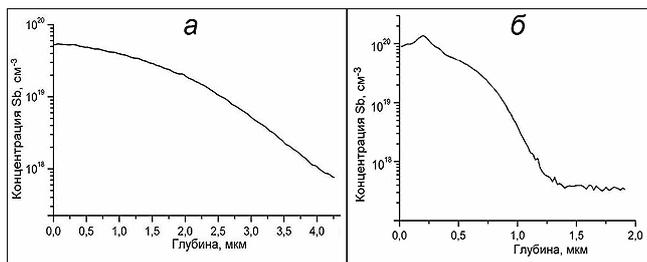


Рис. 1.

Неполная электрическая активация внедренной примеси обусловлена образованием precipитатов сурьмы. На рисунке 2 показаны микрофотографии ПЭМ образцов кремния, имплантированного ионами сурьмы дозами $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин в атмосфере азота.

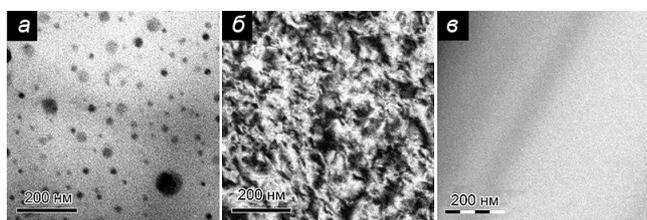
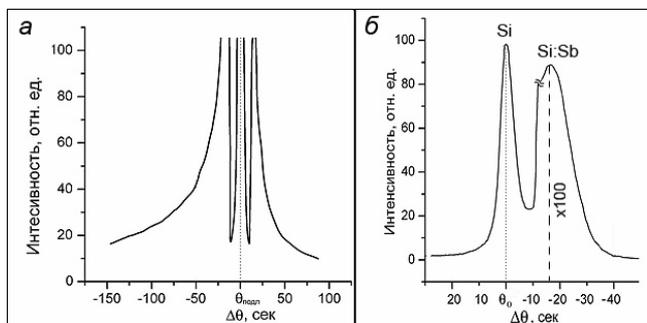


Рис. 2.

Размеры precipитатов (рис. 2, а) составляют $10 - 20 \text{ нм}$, встречаются включения с размерами $25 - 30 \text{ нм}$. Концентрация их растет с ростом дозы ионов сурьмы. По данным ПЭМ высокого разрешения и дифракции электронов [6], этими включениями являются выделения сурьмы. При отжиге при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется дефектная структура из микродвойников (рис. 2, б), из-за чего другие элементы структуры не выявляются. Более высокая степень активации примеси в этих образцах возможно обусловлена тем, что при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ образование и рост precipитатов затруднены из-за низкого коэффициента диффузии сурьмы.

На рис. 1, б показаны профили распределения внедренной сурьмы с энергией 600 кэВ , полученные методом ВИМС. Отжиг проводился в атмосфере азота при температуре $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Рентгенограммы этих образцов не содержат отдельного пика отражения от ионно-легированного слоя (рис. 3, а).



Наблюдалось лишь плечо кривой дифракции со стороны меньших углов. Из этих данных невозможно точно определить изменение периода решетки в слое

относительно подложки. Сделанная грубая оценка показала, что его величина как минимум на порядок меньше рассчитанного значения.

Наблюдаемое несоответствие расчетных и экспериментальных значений может быть связано с влиянием на период решетки кремния precipитатов сурьмы. Коэффициент теплового расширения сурьмы выше, чем кремния. Поэтому при охлаждении возможна релаксация атомов кристалла в направлении precipитатов, что ведет к сжатию решетки кремния. В результате увеличение периода решетки кремния за счет атомов Sb в узлах компенсируется сжатием решетки за счет precipитатов. В работе [7] также сообщалось об уменьшении параметра решетки кремния, легированного сурьмой, при образовании precipитатов примеси.

Результаты ПЭМ исследований кремния, легированного сурьмой, после отжига при температуре $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 2, в. При этой температуре для предотвращения ухода сурьмы на поверхность [8] данные образцы отжигались в атмосфере кислорода в течение 8 часов для формирования защитного слоя окисла. Как видно из рис. 2, в, при температуре отжига $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ precipитаты сурьмы не образуются. Электрическая активация примеси в этих слоях составляет 100% . На рентгенограмме (рис. 3, б) этих образцов видны два максимума: от подложки кремния (слева) и от легированного сурьмой слоя (справа, увеличен в 100 раз). Из определенного значения изменения периода решетки в слое относительно подложки была рассчитана концентрация примеси сурьмы в узлах. Рассчитанное значение совпало с концентрацией в приповерхностном слое профиля распределения сурьмы, полученного методом ВИМС (рис. 1, б).

Результаты исследований электрических и структурных параметров слоев кремния, имплантированных ионами Sb, P и совместно (последовательно) ионами Sb и P и отожженных при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, представлены в таблице 2 и рисунке 4. Энергии ионов P и Sb подбирались, исходя из равенства проецированных пробегов R_p ; дозы – исходя из соотношений ковалентных радиусов Si, Sb и P.

Таблица 2. Слоевые концентрации носителей заряда в кремнии, имплантированном P, Sb и совместно P и Sb.

Ион	Доза, см^{-2}	$N_s, \text{см}^{-2}$
P, 30 кэВ	$3.1 \cdot 10^{15}$	$2.8 \cdot 10^{15}$
Sb, 60 кэВ	$1.3 \cdot 10^{15}$	$5.2 \cdot 10^{14}$
P + Sb	$4.4 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{15}$

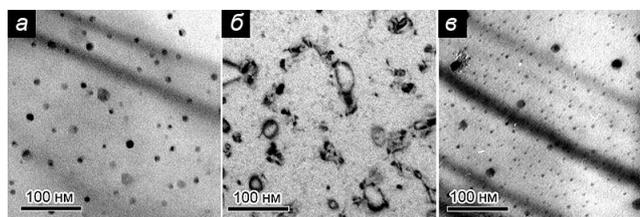


Рис. 4.

Как видно из рис. 4, а, в кремнии, имплантированном Sb, при термообработке образуются precipитаты Sb с размерами преимущественно $10 - 20 \text{ нм}$. В слоях ионно-легированных фосфором дозой $3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4, б) основными дефектами являются дислокационные петли, в небольших концентрациях присутствуют выделения фосфора, так что при дозе ионов $3.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ электрическая активация составляет 90% . Как

положительный результат следует отметить, что в слоях кремния, созданных двойной имплантацией Р и Sb, дислокационные петли отсутствуют. Это является результатом того, что при имплантации тяжелых ионов сурьмы слой становится аморфным. При последующей его кристаллизации количество освобождающихся в этом процессе точечных дефектов недостаточно для формирования протяженных нарушений.

Как видно из таблицы 2, в слоях кремния, созданных двойной имплантацией, слоевая концентрация носителей заряда оказалась ниже концентрации носителей в слоях Si, имплантированного только Р. Для дважды имплантированных слоев, помимо преципитатов с размерами 10 – 20 нм характерно возникновение в гораздо большем количестве малых преципитатов с размерами 3-5 нм (рис. 4, в). Анализ результатов электрических измерений и данных ПЭМ позволяет заключить, что атомы фосфора в кремнии являются центрами преципитации сурьмы. Действительно, если бы атомы фосфора осаждались на преципитаты сурьмы, то размеры преципитатов увеличивались бы; концентрация же их существенно не изменялась бы. Мы же наблюдаем возникновение большой концентрации преципитатов, но малых размеров.

Положительный результат совместной имплантации сурьмы и фосфора можно было бы ожидать при условии последующей термообработки при температуре 1220 °С, когда преципитаты не образуются. Параметр решетки слоя в этом случае определяется отношением ковалентных радиусов атомов примеси и кремния. Однако при таких высоких температурах существенное различие в коэффициентах диффузии Sb и Р затрудняет совмещение их профилей распределения в легированном слое.

Заключение

Из полученных результатов следует, что изменение периода решетки кремния при высоком уровне легирования сурьмой определяется как атомами сурьмы, локализованными в узлах решетки, так и образующимися включениями второй фазы. Преципитаты сурьмы сжимают решетку кремния. При высокотемпературной (1220 °С) термообработке преципитаты не образуются, и электрическая активация сурьмы составляет 100%. Изменение периода решетки в слое совпадает с расчетными значениями. В слоях кремния, созданных двойной имплантацией сурьмы и фосфора, число носителей заряда меньше, чем при имплантации только фосфора. Атомы фосфора являются центрами преципитации сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калинин В.В., Герасименко Н.Н., Стенин С.И. Образование дислокационных сеток при отжиге имплантированных бором слоев кремния // *Физ. тв. тела*. 1976. Т.18. №9. С. 2803–2805.
- [2] Bonm A.J., Bernewitz L., Bohm W.R., Kopl R. Megaelectronvolt phosphorus implantation for bipolar devices // *IEEE Trans. Electron Dev.* 1998. V. 35. P. 1616–1619.
- [3] Van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // *Philips Res. Repts.* 1958. V. 13. No 1. P. 1-9.
- [4] Trumbore F.A. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon // *Bell Syst. Tech. J.* 1960. V. 39. P. 205-233.
- [5] Labbani R., Halimi R., Laoui T., Vantomme A., Pipeleers B., Roebben G. Characterization of Si (111) crystals implanted with Sb⁺ ions and annealed by rapid thermal processing // *Mat. Sc. Eng B.* 2003. V. 102. P. 390-397.

- [6] Radamson H., Sardela M.R., Jr., Hultman L., Hansson G.V. Characterization of highly Sb-doped Si using high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. № 2. P. 763-767.
- [7] Takamura Y., Vaillonis A., Marshall A.F., Griffin P.B., Plummer J.D. Dopant deactivation in heavily Sb doped Si (001): A high-resolution x-ray diffraction and transmission electron microscopy study // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. № 9. P. 5503-5507.
- [8] Steen C., Pichler P., Ryssel H. Segregation of antimony to Si/SiO₂ interfaces // *Mat. Sc. Eng. B.* 2008. V.154–155. P. 264–267.

Авторы: проф. др. hab. inż. Stanisław Malinowski, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: Malinowski@put.poznan.pl; dr inż. Jan Cichocki, Instytut Elektrotechniki, Zakład maszyn Elektrycznych, ul. Pożaryskiego 28, 04-703 Warszawa, E-mail: cichocki@iel.waw.pl.