

© 2005р. Б.М. Романюк, В.Г. Попов, О.С. Оберемок,
В.П. Мельник, С.Г. Волков

Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

ВПЛИВ ІМПЛАНТАЦІЇ ІОНІВ O^+ , C^+ НА ПЕРЕРОЗПОДІЛ І ЕЛЕКТРИЧНУ АКТИВНІСТЬ АРСЕНУ НА ГРАНИЦІ РОЗДІЛУ СТРУКТУР SiO_2 -Si

Досліджено структури SiO_2 -Si з мілкими p - n переходами, сформованими шляхом низькоенергетичної імплантації арсену та додаткової імплантації іонів кисню та вуглецю. Проведено вимірювання поверхневого опору легованих шарів після термічних відпалів у діапазоні температур 500...950°C, в тому числі швидких відпалів. Досліджено профілі розподілу арсену за допомогою методу мас-спектрометрії нейтральних частинок. Показано, що тривалі відпали структур, додатково імпантованих киснем дозволяють зменшити поверхневий опір легованих шарів, тоді як імплантація вуглецю приводить до прискореної дифузії арсену за участю вакансій. Підтверджено, що електрично-неактивні кластери арсену містять вакансії кремнію.

SiO_2 -Si structures with ultra shallow junctions (USJ), performed by low energy arsenic implantation and additionally implanted oxygen and carbon ions were investigated. Sheet resistance measurements of doped layers were carrying out after furnace and rapid thermal annealing in the range of 500...950°C. Secondary neutrals mass spectrometry was used for arsenic depth profile examination. It is shown that long-duration annealing allows decreasing sheet resistance of oxygen-implanted structures. At the same time carbon implantation leads to transient enhanced diffusion by means of vacancies. Vacancy content in inactive arsenic clusters was confirmed.

Стан проблеми

Зменшення розмірів елементів великих інтегральних схем вимагає отримання надмілких p - n переходів і збільшення провідності високолегованої області переходу. Для отримання областей n -типу використовується низькоенергетична імплантація арсену з концентрацією більше 10^{20} см⁻³. Такі концентрації перевищують розчинність арсену у кремнії, особливо при низькотемпературних відпалах. Це, в свою чергу, приводить до кластеризації легуючої домішки і її електричної деактивації [1]. Для збільшення провідності областей n -типу, як правило, збільшують дозу імплантації або використовують лазерний відпал. Разом із тим, збільшення дози приводить до підсилення процесу кластеризації [2], а використання низькотемпературних відпалів після лазерного відпалу викликає деактивацію As [3].

Для пояснення процесів деактивації арсену були запропоновані різні моделі кластерів. Розвинута модель створення кластерів As-вакансія. Ця модель підтверджується дослідженнями прискореної дифузії бору під час кластеризації арсену [4], яка викликається інжекцією міжвузлових

атомів з областей кластеризації арсену. Також запропоновано модель, яка враховує наявність рівноважної концентрації кластерів Si-As [5,6], які електрично неактивні. Розрахунки загальної енергії системи показали, що кластер As_4-V – найбільш енергетично вигідний [7,8].

З теоретичних і експериментальних робіт випливає, що важливим фактором, який впливає на кінетику кластеризації As є точкові дефекти, які можуть змінювати як розчинність As в легованій області, так і входити до складу кластерів арсену, а також впливати на процеси дифузії.

Отже, в залежності від надлишку вакансій або міжвузлових атомів процес деактивації арсену може змінюватись.

Зміна рівноважної концентрації точкових дефектів може бути реалізована за рахунок нанесення на поверхню зразків шарів SiO_2 (збільшують концентрацію міжвузлових дефектів) або Si_3N_4 (збільшують концентрацію вакансій). Водночас плівка на поверхні напівпровідника викликає сегрегацію в ній арсену [9,10,11], тим самим зменшуючи його концентрацію в активній області Si.

Перспективний метод для управління концентрацією і типом точкових дефектів – іонна імплантація різних домішок, які, за рахунок створення хімічних зв'язків з Si в процесі відпалу структур, дозволяють змінювати концентрацію точкових дефектів відносно їх рівноважної величини при даній температурі.

Саме вивченню цих процесів присвячена ця робота, в якій кремнієві структури з тонким поверхневим шаром SiO_2 після низькоенергетичної імплантації As додатково імпантувались іонами вуглецю або кисню. Ці домішки по-різному впливають на концентрацію генерованих імплантацією точкових дефектів: кисень, маючи великий ковалентний радіус і створюючи преципітати SiO_x сприяє збільшенню концентрації міжвузлових дефектів, тоді як вуглець, розташовуючись у позиції заміщення, збільшує концентрацію вакансій.

В роботі нами проведено дослідження впливу імплантації іонів O_2 і C на процеси деактивації As і його перерозподілу після відпалів. Отримані результати аналізуються з врахуванням моделей впливу точкових дефектів на кінетику кластеризації арсену.

Експеримент

Кремнієві зразки *p*-типу провідності з опором 10 Ом·см імпантувались іонами As з енергією 10 кеВ в інтервалі доз $4 \cdot 10^{14} \div 5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Частина зразків далі додатково імпантувались іонами O_2^+ з енергією 30 кеВ та дозами $1,6 \cdot 10^{14}$ і $6 \cdot 10^{14}$ см⁻², а також іонами C^+ з енергією 30 кеВ та дозою $6 \cdot 10^{14}$ см⁻². Зразки відпалювались в атмосфері аргону в інтервалі температур 500–1000°C. Час відпалу змінювали від 30 секунд до 3 годин.

Вимірювався поверхневий опір імпантованих зразків за допомогою чотиризондової методики. Профілі товщинного розподілу арсену вимірювались із застосуванням методу мас-спектрометрії нейтральних частинок на установці INA-3.

Пошарове високочастотне розпилення зразків проводилось іонами аргону з енергією 350 еВ, що дозволяло отримати роздільну здатність по глибині ~2 нм. Для калібрування профілів розподілу домішок по глибині вимірювалась глибина кратера із застосуванням профілографа *Dektak*.

На рис.1 зображені розраховані профілі розподілу арсену, кисню та вуглецю в кремнієвих зразках для умов, що відповідають застосовуваним в експерименті. Бачимо, що розподіл іонів кисню більш близький до розподілу As, тоді як

іони вуглецю локалізовані глибше.

Вибір нами таких розподілів зроблено так, щоб у першому випадку збільшити концентрацію міжвузлових дефектів в області розташування кисню та арсену (за рахунок створення мікропреципітатів SiO_x), а в другому випадку – збільшити концентрацію вакансій в глибині зразка з метою використання їх як "стоків" для міжвузлових атомів кремнію, що виникають в процесі кластеризації арсену, тим самим вивчити вплив вакансій на процес кластеризації арсену.

На рис.2 наведено експериментально отримані профілі розподілу арсену в структурах SiO_2 -Si з товщиною шару окису 5 нм після імплантації As та відпалів в інтервалі температур 750...950°C впродовж 5 хвилин. Як видно з рис.2, починаючи з температури 750°C спостерігається перерозподіл As і його накопичення на границі розділу SiO_2 -Si,

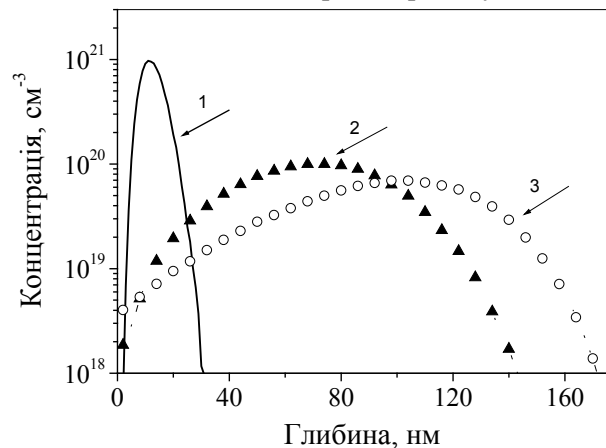


Рис. 1. Профілі розподілу іонів As^+ : з енергією 10 кеВ і $D=10^{15}$ см⁻² (1); O_2^+ (2) та C^+ (3) з енергією 30 кеВ і $D=6 \cdot 10^{14}$ см⁻², які розраховані за допомогою програми TRIM

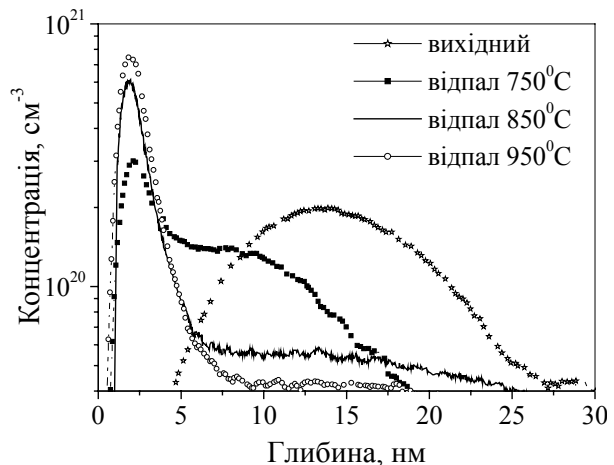


Рис. 2. ВІМС профілі розподілу іонів As^+ у SiO_2/Si структурі з енергією 10 кеВ і дозою $D=10^{15}$ см⁻² до та після відпалів впродовж 5 хв

а також в плівці SiO₂. Процес перерозподілу йде більш інтенсивно зі збільшенням температури відпалу. Отже, значна частина імпантованого арсену видаляється з зони імпантації і стає електрично неактивною. На рис.3а наведено залежності поверхневого опору R_s від температури відпалу контрольних зразків (без додаткової імпантації) і зразків, додатково імпантованих киснем і вуглецем.

При низьких температурах величина поверхневого опору значна (R_s=1500–2000 Ом/□), що свідчить про слабку активацію арсену. Електрична активація As стає помітною починаючи з температури 650°C і досягає максимального значення при T=700°C (R_s=280 Ом/□). При подальшому збільшенні температури спостерігається невелике зростання R_s. Часові залежності R_s (відпал при температурі 700°C) свідчать про кластеризацію домішки (R_s монотонно зростає з часом відпалу). В зразках, додатково імпантованих киснем і вуглецем, величина R_s – дещо більша і наведена точками на рис.3а для температури відпалу 700°C.

На рис.3б наводяться часові залежності R_s для контрольних зразків та зразків, додатково імпантованих іонами O₂⁺. Збільшення часу відпалу зумовлює збільшення величини R_s для контрольних зразків і зразків, імпантованих іонами O₂ з дозою 1,6·10¹⁴ см⁻². Збільшення дози імпантації кисню до 6,4·10¹⁴ см⁻² зумовлює зменшення R_s при тривалих відпалах порівняно з контрольними зразками.

На рис.4 зображено профілі розподілу арсену після термічних відпалів контрольного зразка та зразків, імпантованих киснем і вуглецем. Як видно з рис.4, додаткова імпантація вуглецю зумовлює суттєве уширення профілів, зменшення концентрації As в максимумі розподілу та появу значного затягування профілю у глибину. В свою чергу, імпантація кисню спричинила деяке звуження профілю і невелике зміщення розподілу в бік поверхні зразка. Зауважимо, що перед вимірюванням профілів плівка SiO₂ видалялась з поверхні, так що в цьому випадку, порівняно з рис.2, вимірювався розподіл домішки лише в кремнії.

Обговорення результатів

В структурах SiO₂-Si, імпантованих арсеном, слід виділити низку процесів, що протікають при відпалах і визначають характеристики легового шару:

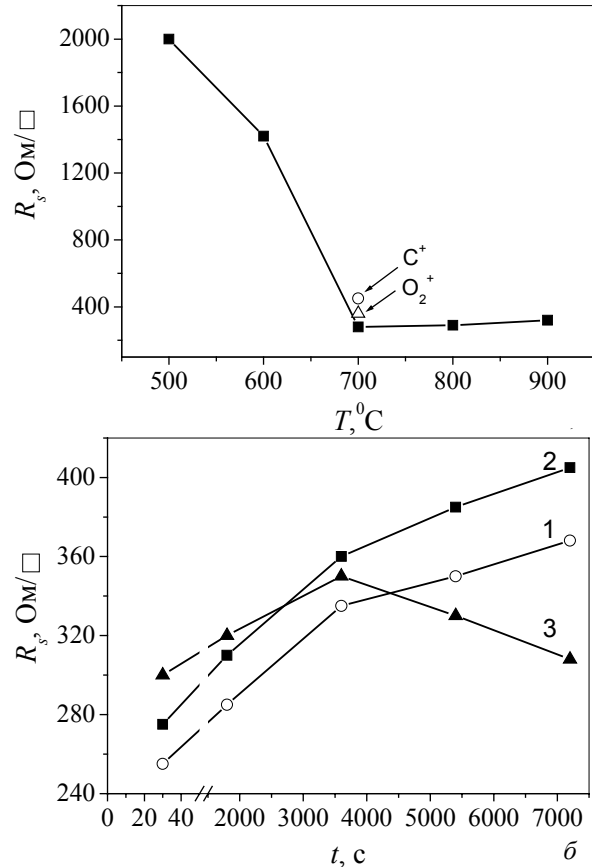


Рис. 3. Залежність поверхневого опору R_s від температури відпалу SiO₂/Si зразків імпантованих іонами As з енергією 10 кеВ і D=10¹⁵ см⁻². Наведені значення R_s для зразків додатково імпантованих іонами O₂⁺ і C (а). Залежності R_s від часу відпалу зразків, імпантованих іонами As (1) та додатково імпантованих іонами O₂⁺ з дозою 1,6·10¹⁴ см⁻² (2) 6,4·10¹⁴ см⁻² (3). Температура відпалу 700°C (б)

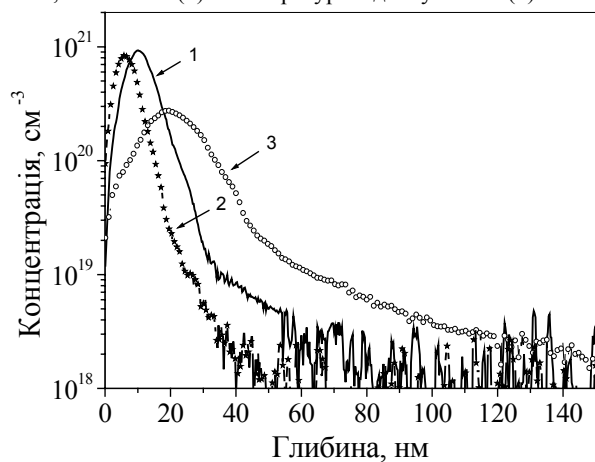


Рис. 4. ВІМС профілі розподілу імпантованих іонів As⁺ (10 кеВ, D=10¹⁵ см⁻²) до та після відпалу (750°C, 30 с RTA) (1), після відпалу в присутності додатково імпантованих іонів O₂⁺ (50 кеВ, D=6,4·10¹⁴ см⁻²) (2), після відпалу в присутності додатково імпантованих іонів C⁺ (30 кеВ, 6·10¹⁴ см⁻²) (3)

1. Рекристалізація аморфного шару кремнію, в процесі якої відбувається електрична активація домішки і її просторовий перерозподіл.
2. Квазіхімічні реакції за участю точкових дефектів.
3. Сегрегаційний перерозподіл домішки між кремнієм і SiO_2 .
4. Кластеризація домішки при концентраціях що перевищують її розчинність при даній температурі відпалу.
5. Дифузія домішки при відпалах.

В процесі швидкого відпалу зразків частина атомів As займає позиції у вузлах ґратки й стає електрично активною. Твердофазна рекристалізація аморфного шару Si відбувається в інтервалі температур $500 \dots 550^\circ C$, але, як показують наші досліди, при таких температурах лише незначна частина атомів As електрично активна. Профіль розподілу арсену при цих температурах майже не змінюється, що свідчить про те, що для активації домішки необхідною умовою є дифузійне зміщення атомів As. На границі розділу SiO_2 -Si існує значна концентрація пасток для арсену (за оцінками деяких авторів $\sim 7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), а також присутні розтягуючі напруження. Це стимулює дифузію As у напрямку до поверхні й накопичення його на границі розділу SiO_2 -Si, що й підтверджується нашими експериментами. Максимум розподілу арсену зміщується на 5–7 нм, що відповідає середньому коефіцієнту його дифузії $10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$. З літератури відомо, що такі коефіцієнти дифузії мають місце для значно більших температур відпалу. Збільшення коефіцієнта дифузії пов'язане з впливом точкових дефектів.

Слід зазначити, що при сегрегації домішки в шарі SiO_2 утворюється сполука типу $SiAs_xO_y$ зі значно меншою температурою пластичності, ніж SiO_2 . Це, в свою чергу, зменшує механічні напруження на границі розділу.

Збільшення часу відпалу приводить до росту кластерів, в яких арсен є електрично неактивним, що й підтверджується залежністю R_s від часу відпалу (рис.3б).

В структурах, додатково імпантованих домішками, особливо такими, що утворюють сполуки з кремнієм, при одночасній інжекції точкових дефектів того чи іншого типу, процеси активації домішки і її перерозподілу значно ускладнюються. Встановлення рівноваги в такій багатоком-

понентній системі протікає в декілька стадій: утворення метастбільних сполук, їх розпад, інжекція точкових дефектів, ріст-розпад кластерів, дифузійні процеси за участю точкових дефектів. Динаміка цих процесів визначається рядом квазіхімічних реакцій.

В зразках, імпантованих киснем, на початковій стадії відпалу створюються зв'язки Si-O, As-O, частина арсену займає позиції в вузлах ґратки. Кількість електрично активного арсену менша, ніж у контрольних зразках, найімовірніше, за рахунок з'єднання As з киснем. Збільшення часу відпалу приводить до одночасного зародження і росту як SiO_x -кластерів, так і кластерів, які містять As. Ріст фази SiO_2 супроводжується інжекцією міжвузлових дефектів. Пересичення області локалізації розподілу As міжвузловими дефектами зсуває термодинамічну рівновагу між As, який знаходиться в позиції заміщення і кластерами типу As_n-V_m , де V – вакансія, в бік зменшення концентрації кластерів, що містять вакансії. Водночас це приводить до збільшення концентрації As в електрично активному стані і підтверджується нашими експериментами (рис.3б).

У випадку імплантації вуглецю значна частина міжвузлових атомів, які мають великий коефіцієнт дифузії, захоплюється в області розподілу вуглецю, і концентрація вакансій є значно більшою, ніж в контрольних зразках. Це стимулює дифузію арсену вглиб пластини Si (рис.4, крива 3), а також додаткову кластеризацію As і зменшення його концентрації в електрично активному стані (рис.3а).

Висновки

При формуванні мілких p - n переходів із глибиною залягання ~ 15 нм шляхом імплантації іонів арсену важливими факторами, що знижують провідність легованих шарів, є накопичення домішки на границі поділу SiO_2 -Si і кластеризація домішки за участі точкових дефектів. В роботі вперше показано, що додаткова імплантація домішок, які змінюють концентрацію точкових дефектів дозволяє керувати як дифузією арсену, так і його кластеризацією. За допомогою імплантації кисню вдалося зменшити поверхневий опір легованих шарів при тривалих низькотемпературних відпалах. Експерименти підтверджують розвинуті в теоретичних роботах моделі кластеризації арсену за участю вакансій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Luning S., Rousseau P.M., Griffin P.B., Carey P.G., Plummer J.D.* Kinetics of high concentration arsenic deactivation at moderate to low temperatures // Technical Digest. International Electron Devices Meeting, 1992. – P.457-460.
2. *Nobili D., Solmi S., Merli M., Shao J.* Deactivation Kinetics in Heavily Arsenic-Doped Silicon // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – **146**, No.11. – P.4246-4252.
3. *Rousseau P.M., Griffin P.B., Fang W.T., Plummer J.D.* Arsenic deactivation enhanced diffusion: A time, temperature, and concentration study // Journal of Applied Physics. – 1998. – **84**, No.7. – P.3593-3601.
4. *Rousseau P.M., Griffin P.B., Plummer J.D.* Electrical deactivation of arsenic as a source of point defects // Applied Physics Letters. – 1994. – **65**, No.5. – P.578-580.
5. *Armigliato A., Nobili D., Solmi S., Bourret A., Werner P.* Electron microscopy of As supersaturated silicon // Journal of the Electrochemical Society. – 1986. – **133**, No.12. – P.2560-2565.
6. *Armigliato A., Parisini A.* Electron microscopy characterization of monoclinic SiAs precipitates in heavily As + -implanted silicon // Journal of Materials Research. – 1991. – **6**, No.8. – P.1701-1703.
7. *Pandey K.C., Erbil A., Cargill G.S., Boehme R.F., Vanderbilt D.* Annealing of heavily arsenic-doped silicon: electrical deactivation and a new defect complex // Physical Review Letters. – 1988. – **61**, No.11. – P.1282-1285.
8. *Berding M.A., Sher A., van Schilfgaarde M., Rousseau P.M., Spicer W.E.* Deactivation in heavily arsenic-doped silicon // Applied Physics Letters. – 1998. – **72**, No.12. – P.1492-1494.
9. *Sato Y., Nakata J., Imai K., Arai E.* The Arsenic Pileup at the SiO₂/Si Interface // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – **142**, No.2. – P.655-659.
10. *Kasnavi R., Sun Y., Mo R., Pianetta P., Griffin P.B., Plummer J.D.* Characterization of Arsenic Dose Loss at the Si/SiO₂ Interface // J. Appl. Phys. – 2000. – **87**, No.5. – P.2255-2260.
11. *Koh M., Egusa K., Furumoto H., Shirakata T., Seo E., Shibahara K., Yokoyama S., Hirose M.* Quantitative Evaluation of Dopant Loss in Low Energy As Implantation for Low-Resistive, Ultra Shallow Source/ Drain Formation // Japan journal of Applied Physics. – 1999. – **38**. – P.2324-2328.