

УДК 621.315.592

П. К. САДОВСКИЙ, А. Р. ЧЕЛЯДИНСКИЙ, В. Б. ОДЖАЕВ, М. И. ТАРАСИК, А. С. ТУРЦЕВИЧ, Ю. Б. ВАСИЛЬЕВ

СОЗДАНИЕ СЛОЯ МИКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПУТЕМ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СУРЬМЫ

В кремнии путем имплантации ионов Sb^+ и последующих термообработок создан микропористый слой в качестве геттера неконтролируемых примесей. Микропустоты образуются на месте ранее сформированных преципитатов сурьмы во время высокотемпературного отжига, в результате которого атомы Sb покидают преципитаты и диффундируют в слой кремния. Время жизни неравновесных носителей заряда в пластинах кремния n - и p -типа проводимости с геттерным слоем в 3–4 раза выше, чем без него. Исследовано взаимодействие атомов Sb с микропорами геттерного слоя. Обнаружено, что часть примеси сурьмы захватывается на микропустоты во время геттерирующего отжига. Энергия активации процесса захвата сурьмы на поры ниже энергии активации диффузии сурьмы в кремнии, что объясняется влиянием на процесс диффузии полей упругих деформаций вокруг микропустот.

Ключевые слова: кремний; сурьма; ионная имплантация; радиационные дефекты; геттер.

The layer containing micropores as getter of unwanted impurities inside silicon wafers was created by implantation of silicon with Sb^+ ions and by subsequent anneal. During a high-temperature anneal Sb atoms leave the precipitates and diffuse into silicon substrate, and the micropores are formed at the Sb precipitate sites. The life-time of non-equilibrium charge carriers in n - and p -type silicon wafers with getter is found to be 3–4 times higher than that of the wafers without any getter layer. The interaction of Sb atoms with micropores was investigated. The part of implanted Sb atoms is found to be trapped at micropore sites during the gettering anneal. Experimentally determined activation energy of this process is much lower than that of Sb diffusion in silicon. This difference may appear due to effect of elastic deformation around micropores in silicon.

Key words: silicon; stibium; ion implantation; radiation defects; getter.

Примеси переходных металлов (Cu , Fe , Ni и др.) создают в запрещенной зоне кремния глубокие уровни и тем самым влияют на генерационно-рекомбинационные процессы [1], которые ухудшают электрофизические параметры и снижают показатели выхода годных изделий в микроэлектронике [2]. Эти неконтролируемые примеси появляются в кристалле во время выращивания, а также в ходе микроэлектронного производства. Поэтому важна очистка активных областей от примесей в процессе создания приборов. Эффективными геттерами неконтролируемых примесей в кремнии являются его пористые слои. Они создаются преимущественно на нерабочей стороне пластины путем имплантации ионов H^+ либо He^+ дозами 10^{16} – 10^{17} $см^{-2}$ и последующих термообработок, обеспечивающих образование микрополостей [3–8]. Однако для реализации этого процесса требуется специальное дорогостоящее оборудование. Цель данной работы – получение слоя микропористого кремния путем имплантации стандартной для микроэлектронного производства примеси – ионов Sb . Предпосылкой для создания геттера в виде слоя пористого кремния является зависимость предела растворимости легирующих примесей от температуры термообработки. Из всех электрически активных примесей III и V групп в кремнии сурьма обладает самым низким пределом растворимости [9].

Методика эксперимента

Ионно-легируемые слои создавались в монокристаллических пластинах кремния p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho_0 = 10$ $\Omega \cdot см$ и n -типа с $\rho_0 = 4,5$ $\Omega \cdot см$ путем имплантации ионов сурьмы с энергией 60 кэВ, доза ионов – $2 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$ и $2,4 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$. Термообработка проводилась в атмосфере азота. Предварительно для создания защитного слоя SiO_2 пластины отжигались при температуре 850 $^\circ C$ в атмосфере кислорода в течение 15 мин.

Возникающие в имплантированном и затем отожженном кремнии нарушения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМ-125. Электрическая активация внедренных примесей исследовалась путем измерения эффекта Холла и проводимости по методике Ван-дер-Пау [10]. Точность определения слоевой концентрации носителей заряда составляла $\pm 3\%$. Профили распределения сурьмы по глубине слоя находились методом SIMS на установке *Cameca IMS 4f* и калибровались по эталонным образцам. Точность измерения концентрации примеси по профилю составляла $\pm 10\%$. Время жизни неравновесных носителей заряда измерялось фазовым СВЧ-методом [11] с объемным возбуждением носителей заряда. Источником возбуждения служил светодиод с длиной волны излучения 0,9 мкм. Исследования проводили при низком уровне возбуждения. Для уменьшения влияния поверхности на рекомбинацию носителей заряда образцы кремния *p*-типа выдерживались в 2 % растворе KMnO_4 в ацетоне, *n*-типа – в растворе SnCl_2 .

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 *a* представлены электронные микрофотографии слоев кремния, имплантированного ионами сурьмы дозой $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отожженных при температуре 1000 °С в течение 30 мин в атмосфере азота. Слои содержат, как правило, включения размерами 10–20 нм, но иногда встречаются и 25–30 нм. Для этих слоев степень электрической активации (отношение слоевой концентрации носителей заряда к дозе ионов) составляет 21 %. Остальная часть примеси вследствие превышения предела растворимости в кремнии выпадает в виде включений второй фазы (см. рис. 1 *a*). Ее образование характерно для кремния, сильно легированного сурьмой. При дозе $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и энергии ионов 60 кэВ объемная концентрация сурьмы на полувысоте профиля распределения составляет $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что на порядок превышает предел ее растворимости в кремнии при температуре отжига 1000 °С. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено [12], что этими включениями являются преципитаты металлической сурьмы.

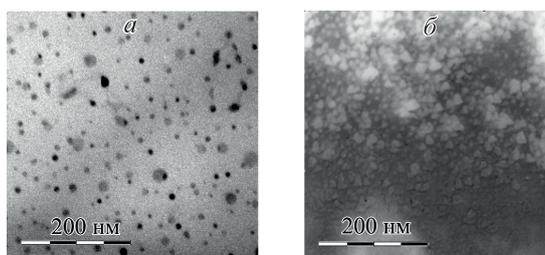


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ кремния, имплантированного ионами Sb^+ с энергией 60 кэВ, доза $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$: отжиг при $t = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин (*a*); отжиг при $t = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и $t = 1220 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч (*b*)

Пластины со сформированными включениями второй фазы сурьмы отжигались затем в атмосфере азота при температуре 1220 °С в течение 4 ч. Электронные микрофотографии слоев кремния, легированных сурьмой и прошедших термообработку, представлены на рис. 1 *b*. Как видно, при этой температуре отжига преципитаты сурьмы не выявляются. Для этих образцов характерна мозаичная структура из светлых областей размером около 20–30 нм, но изредка некоторые из них имеют величину 40–50 нм. Образование мозаичной структуры можно объяснить следующим образом. При повышении температуры до 1220 °С увеличивается предел растворимости сурьмы. Сформированные ранее преципитаты распадаются, и атомы Sb диффундируют в объем имплантированного слоя и в глубь кристалла. Измерения слоевой концентрации носителей заряда показали, что электрическая активация примеси в этих слоях составляет 100 %. Распад преципитатов и диффузия из них атомов сурьмы оставляет на их месте микропустоты, которые создают наблюдаемый на рис. 1 *b* контраст мозаичной структуры. Этот механизм аналогичен механизму создания слоя пористого кремния путем облучения кремния ионами H^+ либо He^+ . В обоих случаях после введения критической концентрации примесей необходима термообработка для собирания их во включения второй фазы. При последующей высокотемпературной термообработке для полного удаления из полостей водорода либо гелия достаточна температура 700–800 °С. В случае сурьмы необходима более высокая температура (1220 °С) для развала включений сурьмы и диффузии ее за пределы слоя внедрения и достижения объемной концентрации ниже предела растворимости. Тем не менее при такой температуре микропустоты не разрушаются. Это согласуется с результатами специальных исследований термостабильности слоя микропористого кремния, полученными в [13]. По этим данным микропустоты, созданные имплантацией He^+ , сохраняются по крайней мере до 1200 °С при длительности отжига 5 ч. Высокая термостабильность данного геттера делает его совместимым со всеми технологическими процессами микроэлектронного производства.

Следует отметить, что в целом размеры микропустот (см. рис. 1 б) несколько больше, чем включений второй фазы сурьмы (см. рис. 1 а). Это, вероятно, связано с укрупнением микрополостей при термообработках еще в процессе их формирования (1220 °С, 4 ч). Существуют две модели укрупнения микрополостей [14]. При термообработке при температурах до 1000 °С малые полости освобождают вакансии, и они перетекают в более крупные (модель Оствальда). В нашем случае этот механизм может работать в процессе геттерирования. При температурах около 1200 °С малые полости как целое становятся подвижными и объединяются в большие полости (миграционно-коалесцентная модель).

Геттерирующая термообработка проводилась при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Согласно результатам, полученным в [15], для эффективности геттерирования слоем пористого кремния, создаваемого имплантацией ионов He^+ , эта температура является оптимальной с точки зрения скорости диффузии большинства примесей переходных металлов и связи атомов на стенках микрополостей. После этого геттерирующий слой удалялся химическим травлением.

Затем на пластинах, прошедших химическую обработку для снижения эффективности поверхностной рекомбинации, измерялось время жизни неравновесных носителей заряда τ . Измерения проводили пошагово, сканируя пластину относительно луча возбуждающего излучения.

Результаты измерений τ до и после процесса геттерирования представлены в табл. 1. Эти значения являются усредненными по всей пластине. Из табл. 1 видно, что время жизни неравновесных носителей заряда в пластинах *n*- и *p*-типа проводимости с геттерным слоем увеличивается по сравнению с исходным в 3–4 раза. Это свидетельствует об уменьшении в объеме кремния концентрации центров рекомбинации, основными из которых могут быть примеси переходных металлов. Кроме того, в ионно-легированных слоях кремния центрами рекомбинации могут быть остаточные протяженные нарушения типа дефектов упаковки, стержнеобразных дефектов, дислокационных петель. Эти нарушения имеют глубокие уровни энергии в запрещенной зоне кремния и являются эффективными центрами рекомбинации [16]. Однако, как следует из рис. 1 а, остаточные дефекты отсутствуют. Это обусловлено тем, что при имплантации тяжелых ионов Sb^+ достаточно большими дозами ($2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) слой внедрения является аморфным даже на «хвостах» распределения потерь энергии ионов. В результате при термообработке происходит его рекристаллизация без образования остаточных нарушений. Поэтому основными рекомбинационными центрами являются примеси.

Таблица 1

Время жизни неравновесных носителей заряда в кремнии, прошедшем геттерирующую обработку

Проводимость ρ_p , $\Omega \cdot \text{см}$	τ исходное, мкс	τ конечное, мкс
<i>n</i> -тип, 4,5	6,3	20
<i>n</i> -тип, 4,5	6,5	21
<i>p</i> -тип, 10	3,5	15
<i>p</i> -тип, 10	3,4	12

В отличие от имплантированных примесей He^+ и H^+ , которые при отжиге уходят из слоя на поверхность, примесь сурьмы после термообработок остается в слое кремния с геттером. Поэтому представляется целесообразным изучить возможное взаимодействие этой примеси с микропорами геттерного слоя во время термообработок при различных температурах. С этой целью пластины кремния со сформированным геттерным слоем подвергались отжигу в течение 30 мин в атмосфере азота при температурах 700, 800, 900 и 1000 °С. Одна из пластин не подвергалась термообработке и являлась контрольной.

Результаты измерений электрической активации сурьмы после термообработок представлены в табл. 2. При повышении температуры геттерирующего отжига возрастает доля электрически неактивной примеси сурьмы. Ее объемная концентрация до проведения геттерирующих отжигов находилась на уровне предела растворимости в кремнии при 900 °С и ниже его при 1000 °С (профиль распределения сурьмы после отжига при $t = 1220$ °С в течение 4 ч, энергии имплантации 60 кэВ, дозе $2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ представлен на рис. 2 а). Это означает, что деактивация сурьмы протекает в основном не через образование преципитатов металлической сурьмы (второй фазы). Следует отметить, что при температуре отжига 700 °С наблюдается почти полная электрическая активация сурьмы (99 %), несмотря на то, что исходная концентрация примеси в слое превышала предел растворимости. Практически полное отсутствие деактивации сурьмы при отжиге 700 °С связывается с низким коэффициентом диффузии при этой температуре. Зависимость концентрации носителей заряда в слое от температуры отжига имеет экспоненциальный вид, что свидетельствует об активационном характере процесса деактивации сурьмы во время геттерирующего отжига.

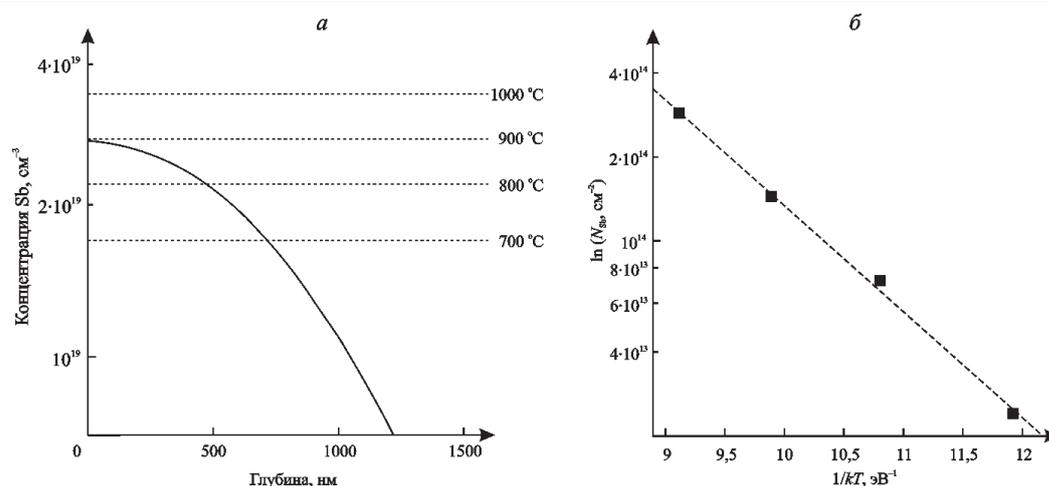


Рис. 2. Профиль распределения примеси Sb в кремнии (сплошная кривая), пунктирные прямые – пределы растворимости Sb в Si при различных температурах (а); зависимость слоевой концентрации электрически неактивной доли примеси Sb от 1/kT (точки – экспериментальные значения, пунктирная прямая – линейная аппроксимация) (б)

Таблица 2

Слоевая концентрация N_S носителей заряда в кремнии, имплантированном ионами Sb⁺ после термообработок

Температура отжига, °C	N _S электрически активной Sb, 10 ¹⁵ см ⁻²	Электрическая активация примеси Sb, %
Не проводился	2,4	100
700	2,35	99
800	2,3	97
900	2,23	94
1000	2,09	88

На рис. 2 б представлена зависимость натурального логарифма слоевой концентрации электрически неактивной примеси Sb от 1/kT, линейный вид которой позволяет определить энергию активации данного процесса. Деактивация примеси сурьмы при отжиге, когда ее концентрация ниже предела растворимости, объясняется миграцией и захватом атомов Sb на оборванные связи микропустот. Значение энергии активации процесса захвата примеси сурьмы во время геттерирующего отжига, определенное из рис. 2 б, составило 0,9 эВ. Оно меньше энергии активации диффузии сурьмы в кремнии E_{diff}^{Sb} = 3,65 эВ [17]. Необходимо отметить, что не только атомы сурьмы захватываются на микропоры в кремнии. В [18] описан захват примеси бора на поры, созданные имплантацией ионов He⁺. Параллельные исследования методами SIMS и электрических измерений позволили заключить, что захваченные на микропоры атомы бора не являются электрически активными. Авторы [18, 19] отмечали, что захват бора на микропоры протекает при его ускоренной диффузии, которая связывается с точечными дефектами междоузельного типа, образующимися при распаде остаточных протяженных нарушений (дефекты упаковки внедренного типа, дислокационные петли). При этом поры несколько снижают ускоренную диффузию за счет захвата междоузельных атомов Si. Действительно, в кремнии, имплантированном ионами He⁺ большими дозами, при последующей термообработке образуются остаточные нарушения. В случае же имплантации тяжелых ионов Sb⁺ вследствие аморфизации слоя остаточные нарушения не образуются (см. рис. 1 а) и, следовательно, не возникают и избыточные атомы Si. Тем не менее наблюдается существенное снижение энергии активации миграции атомов сурьмы. Этот эффект может быть связан с воздействием на атомы примеси полей упругих деформаций решетки кремния [20], возникающих вокруг микропор (рис. 3).

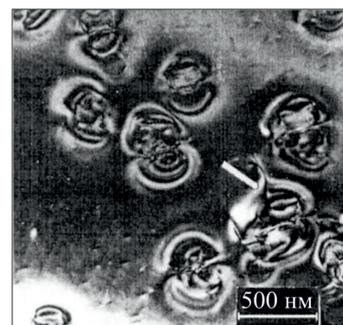


Рис. 3. Поле упругих напряжений вокруг микрополостей в кремнии [20]

В работе установлено, что имплантация электрически активной примеси сурьмы может использоваться для создания геттера неконтролируемых примесей в кремнии. В качестве геттеров выступают микропустоты, формирующиеся на месте преципитатов сурьмы во время высокотемпературного отжига. Время жизни неравновесных носителей заряда в пластинах кремния n- и p-типа проводимости с геттерным слоем в 3–4 раза выше, чем без него. Установлено также, что атомы сурьмы при термообработках 800–1000 °C взаимодействуют с микропустотами пористого кремния, созданного имплантацией ионов сурьмы и последующими термообработками. Энергия активации процесса захвата сурьмы

на поры оказалась ниже энергии активации диффузии сурьмы в кремнии, что связывается с влиянием на процесс диффузии полей упругих деформаций вокруг микропустот.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Sachdeva R., Istratov A. A., Weber E. R. Recombination activity of copper in silicon // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2937–2939.
2. Donnelly S. E., Vishnyakov V. M., Carter G., Terry J., Haworth L. I., Sermannic P., Birtcher R. C. The use of cavities for gettering in silicon microelectronic devices // Mat. Sci. Eng. B. 2003. Vol. 206. P. 422–426.
3. Wong-Leung J., Ascheron C. E., Petravic M., Elliman R. G., Williams J. S. Gettering of copper to hydrogen-induced cavities in silicon // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 66. № 10. P. 1231–1233.
4. Myers S. M., Petersen G. A., Seager C. H. Binding of cobalt and iron to cavities in silicon // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. № 7. P. 3717–3726.
5. Perichaud I., Yakimov E., Martinuzzi S., Dubois C. Trapping of gold by nanocavities induced by H⁺ or He⁺⁺ implantation in float zone and Czochralski grown silicon wafers // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. № 6. P. 2806–2812.
6. Bruno E., Mirabella S., Priolo F., Napolitani E., Bongiorno C., Raineri V. He induced nanovoids for point-defect engineering in B-implanted crystalline Si // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 0235150–0235155.
7. Kinomura A., Suzuki R., Ohdaira T., Muramatsu M., He C., Oshima N., Matsumoto T., Tanoue H., Horino Y. Temperature-dependent growth and transient state of hydrogen-induced nanocavities in silicon // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. P. 034301-1–034301-6.
8. Wen C. Y., Spaeren F. Filling the voids in silicon single crystals by precipitation of Cu₃Si // Phil. Mag. 2007. Vol. 87. № 35. P. 5565–5579.
9. Trumbore F. A. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon // Bell Syst. Tech. J. 1960. Vol. 39. P. 205–233.
10. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Repts. 1958. Vol. 13. № 1. P. 1–9.
11. Бураков А. В., Якубеня С. Н., Янченко А. М. Прибор для бесконтактного измерения времени жизни неравновесных носителей заряда // ПТЭ. 1986. № 4. С. 226–230.
12. Takamura Y., Vaillionis 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. Vol. 92. № 9. P. 5503–5507.
13. Method for manufacturing electronic devices in semiconductor substrates provided with gettering sites: Patent No: US 6451672 B1 / D. Caruso, V. Raineri, M. Saggio, U. Stagnitti. 2002.
14. Delamare R., Ntsoenzok E., Labohm F., Veen A., Grisolia J., Claverie A. Anormal growth of cavities in MeV He implanted Si covered with a thin Al foil // Nucl. Instr. Meth. B. 2002. Vol. 186. P. 324–328.
15. Raineri V., Fallica P. G., Percolla G., Battaglia A., Barbagallo M., Campicano S. U. Gettering of metals by voids in silicon // J. Appl. Phys. 1995. Vol. 78. № 6. P. 3727–3735.
16. Liefing R., Wijburg R. C. M., Custer J. S., Wallinga H., Saris F. W. Improved device performance by multistep or carbon co-implants // IEEE Trans. Electron Dev. 1994. Vol. ED-41. P. 50.
17. Пирс К., Адамс А., Кац Л., Цай Дж., Сейдел Т., Макгиллис Д. Технология СБИС: в 2 кн. М., 1986. Кн. 1. С. 259.
18. Roqueta F., Alquier D., Ventura L., Dubois Ch., Jerisian R. Boron gettering on cavities induced by helium implantation in Si // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2001. Vol. 183. P. 318–322.
19. Wong-Leung J., Williams J. S., Petravic M. The influence of cavities and point defects on boron diffusion in silicon // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. № 19. P. 2418–2420.
20. Akiyama T., Okamoto Y., Saito M., Oshiyama A. Multivacancy and Its Hydrogen Decoration in Crystalline Si // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. P. L1363–L1365.

Поступила в редакцию 08.01.13.

Павел Кириллович Садовский – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель – А. Р. Челябинский.

Алексей Романович Челябинский – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Владимир Борисович Оджаев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники.

Мария Иосифовна Тарасик – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры энергофизики.

Аркадий Степанович Турцевич – доктор технических наук, главный инженер ОАО «Интеграл».

Юрий Борисович Васильев – ведущий инженер ОАО «Интеграл».

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

М. П. ПАТАПОВИЧ, ЧИНЬ НГОК ХОАНГ (ВЬЕТНАМ), И. Д. ПАШКОВСКАЯ,
ЛЭ ТХИ КИМ АНЬ (ВЬЕТНАМ), Ж. И. БУЛОЙЧИК, А. П. ЗАЖОГИН

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Для разработки методик анализа содержания тяжелых металлов в биологических объектах (минерализованные волосы, ногти и т. д.) методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии со сдвоенными лазерными импульсами изучено влияние физико-химических свойств фосфатов К и Na на пространственное распределение катионов меди, цинка и железа при высыхании капли водного раствора хлоридов металлов на поверхности пористого тела (бумажного фильтра). По-