

## 03 Создание геттера в кремнии путем имплантации ионов сурьмы

© П.К. Садовский<sup>1</sup>, А.Р. Челядинский<sup>1</sup>, В.Б. Оджаев<sup>1</sup>, М.И. Тарасик<sup>1</sup>, А.С. Турцевич<sup>2</sup>, Ю.Б. Васильев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет,  
Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> ОАО „Интеграл“,  
Минск, Белоруссия

E-mail: chelyadinski@bsu.by

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 6 декабря 2012 г.)

В кремнии путем имплантации ионов  $Sb^+$  и последующих термообработок создан слой пористого кремния в качестве геттера неконтролируемых примесей. Времена жизни неравновесных носителей заряда в пластинах кремния  $n$ - и  $p$ -типа проводимости с геттерным слоем в 3–4 раза выше, чем без геттера.

### 1. Введение

Одной из проблем полупроводникового материаловедения и технологии микроэлектроники является загрязнение кристалла примесями. В кремнии примеси переходных металлов (Cu, Fe, Ni и др.) вносят в запрещенную зону глубокие уровни и тем самым влияют на генерационно-рекомбинационные процессы [1]. Эти процессы ухудшают электрофизические параметры и снижают показатели выхода годных изделий микроэлектроники [2]. Образование силицидов металлов в электрически активных зонах приборов также снижает их качество. Примеси переходных металлов появляются в кристалле во время выращивания, а также в ходе микроэлектронного производства. Поэтому важным является очистка активных областей от примесей в процессе создания приборов. Для этих целей разработан ряд способов создания геттеров для неконтролируемых примесей.

Эффективными геттерами в кремнии являются слои пористого кремния. Они создаются преимущественно на нерабочей стороне пластины путем имплантации ионов  $H^+$  либо  $He^+$  с энергиями 100–300 keV дозами  $10^{16}$ – $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и последующих термообработок, обеспечивающих образование микрополостей [3–8]. Затем диффундирующие по кристаллу примеси захватываются на оборванные связи внутренних стенок микрополостей. Примеси в виде силицидов металлов могут также заполнять их внутренний объем [8]. При реализации такого способа необходимо использовать специальное оборудование для имплантации ионов водорода либо гелия.

Целью работы является разработка метода создания геттера в виде слоя пористого кремния путем имплантации ионов  $Sb$ , которая является стандартной примесью в микроэлектронном производстве. Предпосылкой для создания геттера в виде слоя пористого кремния является зависимость предела растворимости легирующих примесей от температуры термообработки. Среди основных электрически активных примесей, широко используемых в микроэлектронном производстве (P, As, Sb и B), сурьма обладает самым низким пределом растворимости в кремнии [9].

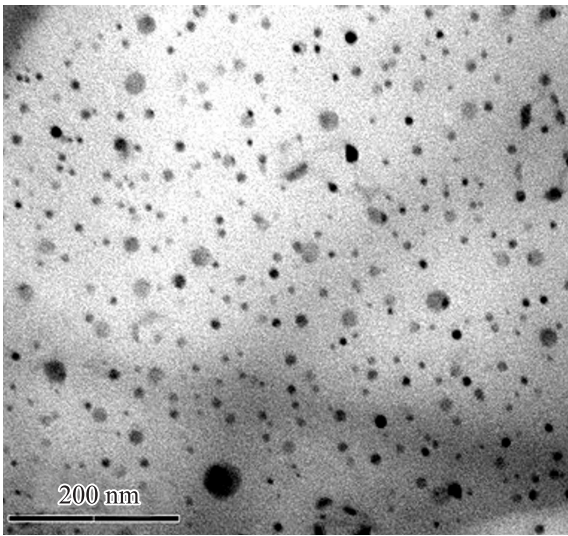
### 2. Методика эксперимента

Исследования выполнены на монокристаллических пластинах кремния  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho_0 = 10 \Omega \cdot \text{cm}$ , и  $n$ -типа с  $\rho_0 = 4.5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Толщина пластин —  $420 \mu\text{m}$ . Энергия имплантируемых ионов сурьмы — 60 keV, доза ионов  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Термообработка проводилась в атмосфере азота.

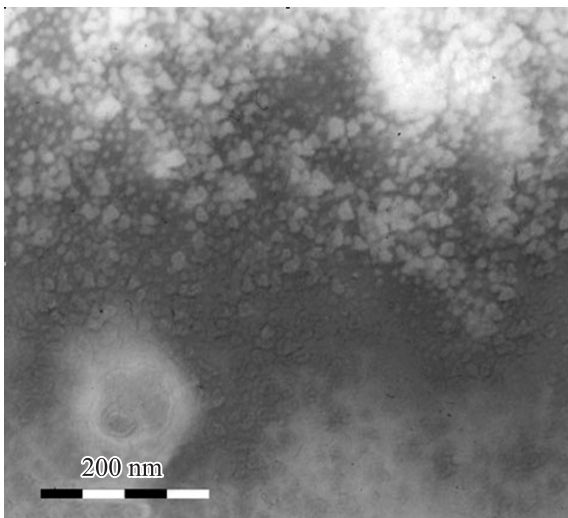
Возникающие в имплантированном кремнии при термообработке нарушения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМ-125. Электрическая активация внедренных примесей исследовалась путем измерения эффекта Холла и проводимости по методике Ван-дер-Пау [10]. Измерение времени жизни неравновесных носителей заряда проводилось фазовым СВЧ-методом [11] с объемным возбуждением носителей заряда. Источником возбуждения служил светодиод, излучающий на длине волны  $0.9 \mu\text{m}$ . Исследования проводили при низком уровне возбуждения. Для уменьшения влияния на рекомбинацию носителей заряда поверхности образцы кремния  $p$ -типа выдерживались в растворе 2 wt%  $KMnO_4$  в ацетоне, образцы  $n$ -типа — в растворе  $SnCl_2$ .

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Для формирования геттерного слоя пластины кремния имплантировались ионами  $Sb^+$  дозой  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Предварительно для создания защитного слоя окисла пластины отжигались при температуре  $850^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода в течение 15 min. Затем для электрической активации внедренной примеси проводилась термообработка при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 min в атмосфере азота. После этих операций на части пластин выполнялись исследования, другая часть отжигалась при температуре  $1220^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Степень электрической активации в результате отжига при  $1000^\circ\text{C}$  составляла 21%. Остальная часть примеси вследствие превышения предела растворимости в кремнии выпадает в виде включений второй фазы (рис. 1). Размеры



**Рис. 1.** ПЭМ-микрофотография слоя кремния, имплантированного ионами  $Sb^+$  с энергией 60 keV дозой  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , после отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 15 min в атмосфере азота.



**Рис. 2.** ПЭМ-микрофотография слоя кремния, имплантированного ионами  $Sb^+$  с энергией 60 keV, дозой  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , после отжига при температурах  $1000^\circ\text{C}$  в течение 30 min и  $1220^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 4 h.

этих включений составляют 10–20 nm. Встречаются включения размерами 25–30 nm. Образование второй фазы характерно для кремния, сильно легированного сурьмой. При дозе  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  и энергии ионов 60 keV объемная концентрация сурьмы на полувысоте профиля распределения составляет  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , что более чем на порядок превышает предел ее растворимости в кремнии при температуре отжига  $1000^\circ\text{C}$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено [12], что этими включениями являются преципитаты металлической сурьмы.

Пластины со сформированными включениями второй фазы сурьмы отжигались затем в атмосфере азота при температуре  $1220^\circ\text{C}$  в течение 4 h. Электронные микрофотографии слоев кремния, легированных сурьмой и прошедших эту термообработку, представлены на рис. 2. Как видно, при этой температуре отжига преципитаты сурьмы не выявляются. Для этих образцов характерна мозаичная структура из светлых областей размером около 20–30 nm, встречаются области размерами 40–50 nm. Образование мозаичной структуры можно объяснить следующим образом. При повышении температуры до  $1220^\circ\text{C}$  повышается предел растворимости сурьмы. Сформированные ранее преципитаты распадаются и атомы Sb диффундируют в объем имплантированного слоя и в глубь кристалла. Выполненные 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. 2 контраст мозаичной структуры. Этот механизм создания слоя пористого кремния аналогичен механизму его создания 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 водорода либо гелия из полостей достаточна температура  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . В случае сурьмы необходима более высокая температура ( $1220^\circ\text{C}$ ) для развала включений сурьмы и диффузии ее за пределы слоя внедрения для достижения объемной концентрации ниже предела растворимости. Тем не менее, при такой температуре микрополости не разрушаются (рис. 2). Это согласуется с результатами специальных исследований термостабильности слоя микропористого кремния, выполненными в работе [13]. По этим данным микропустоты, созданные имплантацией  $He^+$ , сохраняются по крайней мере до  $1200^\circ\text{C}$  при длительности отжига 5 h. Высокая термостабильность геттера микропористого кремния, создаваемого имплантацией ионов, в виде слоя делает совместимым его со всеми технологическими процессами микроэлектронного производства.

Следует отметить, что в целом размеры микропустот (рис. 2) несколько больше, чем размеры включений второй фазы сурьмы (рис. 1). Это вероятно связано с укрупнением микрополостей при проводимых термообработках еще в процессе их формирования ( $1220^\circ\text{C}$ , 4 h). Существуют две модели их укрупнения [14]. При термообработке при температурах до  $1000^\circ\text{C}$  малые полости освобождают вакансии и они перетекают в более крупные — механизм Оствальда. В нашем случае этот механизм может работать в процессе геттерирования. При температурах порядка  $1200^\circ\text{C}$  малые полости, как целое, становятся подвижными и объединяются в большие полости путем миграционно-коалесцентного механизма.

Результаты измерения времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии, прошедшем геттерирующую обработку

Тип проводимости	Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$	$\tau$ , $\mu\text{s}$	
		До обработки	После обработки
<i>n</i>	4.5	6.3	20
<i>n</i>	4.5	6.5	21
<i>p</i>	10	3.5	15
<i>p</i>	10	3.4	12

Геттерирующая термообработка проводилась при температуре 1000°C в течение 1h. Согласно результатам, полученным в работе [15], по эффективности геттерирования слоем пористого кремния, создаваемого имплантацией ионов  $\text{He}^+$ , 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  $\tau$ . Измерения проводили пошагово, сканируя пластину относительно луча возбуждающего излучения.

Результаты измерений  $\tau$  до и после процесса геттерирования представлены в таблице. Эти значения являются усредненными по всей пластине. Из таблицы 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 центрами рекомбинации в кремнии 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, остаточные дефекты отсутствуют. Это обусловлено тем, что при имплантации тяжелых ионов  $\text{Sb}^+$  достаточно большими дозами ( $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) слой внедрения является аморфным даже на „хвостах“ распределения потерь энергии ионов. В результате при термообработке происходит рекристаллизация аморфного слоя без образования остаточных нарушений. Поэтому основными рекомбинационными центрами являются примеси.

Следует отметить, что в кремнии *p*-типа проводимости времена жизни неравновесных носителей заряда как в исходных пластинах, так и в пластинах, прошедших геттерирование, заметно ниже, чем в кремнии *n*-типа. Однако причина более высокой эффективности рекомбинации в *p*-Si остается неясной.

## 4. Заключение

В настоящей работе установлено, что имплантация электрически активной примеси сурьмы может использоваться для создания геттера неконтролируемых примесей в кремнии. В качестве геттера выступают микропустоты, формирующиеся на месте преципитатов сурьмы во время высокотемпературного отжига. Времена жизни неравновесных носителей заряда в пластинах кремния *n*- и *p*-типа проводимости с геттерным слоем в 3–4 раза выше, чем без геттера.

## Список литературы

- [1] R. Sachdeva, A.A. Istratov, E.R. Weber. Appl. Phys. Lett. **79**, 2937 (2001).
- [2] S.E. Donnellya, V.M. Vishnyakova, G. Cartera, J. Terryb, L.I. Haworthb, P. Sermannic, R.C. Birtcher. Mater. Sci. Eng. B **206**, 422 (2003).
- [3] J. Wong-Leung, C.E. Ascheron, M. Petravic, R.G. Elliman, J.S. Williams. Appl. Phys. Lett. **66**, 1231 (1995).
- [4] S.M. Myers, G.A. Petersen, C.H. Seager. J. Appl. Phys. **80**, 3717 (1996).
- [5] I. Perichaud, E. Yakimov, S. Martinuzia, C. Dubois. J. Appl. Phys. **90**, 2806 (2001).
- [6] E. Bruno, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, C. Bongiorno, V. Raineri. J. Appl. Phys. **101**, 023 515 (2007).
- [7] A. Kinomura, R. Suzuki, T. Ohdaira, M. Muramatsu, C. He, N. Oshima, T. Matsumoto, H. Tanoue, Y. Horino. J. Appl. Phys. **104**, 034 301 (2008).
- [8] C.Y. Wen, F. Spaeren. Phil. Mag. **87**, 5565 (2007).
- [9] F.A. Trumbore. Bell Syst. Tech. J. **39**, 205 (1960).
- [10] L.J. Van der Pauw. Philips Res. Repts. **13**, 1, 1 (1958).
- [11] A.B. Бураков, С.Н. Якубеня, А.М. Янченко. ПТЭ **4**, 226 (1986).
- [12] Y. Takamura, A. Vailionis, A.F. Marshall, P.B. Griffin, J.D. Plummer. J. Appl. Phys. **92**, 5503 (2002).
- [13] D. Caruso, V. Raineri, M. Saggio, U. Stagnitti. Patent N US 645 1672 B1.(2002).
- [14] R. Delamare, E. Ntsoenzok, F. Labohm, A. van Veen, J. Grisolia, A. Claverie. Nucl. Instr. Meth. B **186**, 324 (2002).
- [15] V. Raineri, P.G. Fallica, G. Percolla, A. Battaglia, M. Barbagallo, S.U. Campicano. J. Appl. Phys. **78**, 3727 (1995).
- [16] R. Liefting. IEEE Trans. Electron Dev. **ED-41**, 50 (1994).