

Сверхмелкие $p^+ - n$ -переходы в Si(111): электронно-лучевая диагностика приповерхностной области

© А.А. Андронов*, Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, С.В. Робозеров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 1998 г. Принята к печати 23 апреля 1998 г.)

Электронно-лучевая диагностика зондирования приповерхностной области сверхмелких $p^+ - n$ -переходов электронами малых и средних энергий используется для изучения влияния кристаллографической ориентации кремниевых пластин в механизмах неравновесной диффузии бора. Проводится сравнительный анализ энергетических зависимостей коэффициента радиационной проводимости, а также его распределений по площади $p^+ - n$ -переходов, полученных в кремниевых пластинах с ориентациями (111) и (100). Данная методика позволяет определить распределение по глубине кристалла вероятности разделения электронно-дырочных пар полем $p - n$ -перехода, которое, как показывают результаты эксперимента, является различным для $p^+ - n$ -переходов, полученных при доминировании *kick-out* и диссоциативного вакансионного механизмов примесей диффузии в Si(111) и Si(100). Обнаружено, что механизм диффузии типа *kick-out* резко усиливается в кристаллографическом направлении [111], тогда как направление [100] благоприятно для диффузии бора в кремнии в условиях доминирования вакансионных механизмов. Показано, что собрание неравновесных носителей в поле $p^+ - n$ -перехода может резко усилиться, если диффузионный профиль состоит из определенных комбинаций продольных и поперечных квантовых ям.

1. Введение

Изучение особенностей отжига и генерации дефектов при геттерировании в монокристаллическом кремнии позволило практически использовать эффекты увлечения примесных атомов избыточными потоками вакансий или собственных межузельных атомов, генерируемых поверхностью раздела кремний-окисел, для получения сверхмелких диффузионных профилей бора и фосфора с резкой границей [1,2]. Глубина и свойства сверхмелких диффузионных $p - n$ -переходов зависят от толщины предварительно нанесенного окисла, температуры диффузии и кристаллографической ориентации монокристаллов кремния. Данные параметры определяют интенсивность обменных взаимодействий легирующей примеси с собственными межузельными атомами и неравновесными вакансиями, стимулирующих соответственно *kick-out* и вакансионные механизмы примесной диффузии [1–4]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния кристаллографической анизотропии диффузионных механизмов на транспортные свойства неравновесных носителей в сверхмелких $p^+ - n$ -переходах, полученных в Si(100) и Si(111). В качестве экспериментальной методики используется зондирование приповерхностной области электронами малых и средних энергий [5,6], которое позволяет определить распределение по глубине кристалла вероятности разделения электронно-дырочных пар полем $p - n$ -перехода.

2. Получение сверхмелких $p^+ - n$ -переходов в кремнии

Сверхмелкие $p^+ - n$ -переходы изготавливались путем диффузии бора в пластины монокристаллического кремния n -типа, толщиной 350 мкм с различным удельным сопротивлением: Si(100) – $\rho \cong 1.0$ и 20 Ом · см, Si(111) – $\rho \cong 5$ и 90 Ом · см. На начальной стадии процесса получения $p - n$ -переходов обе стороны пластины окислялись в сухом кислороде при 1150°С, после чего с помощью фотолитографии в слое окисла на рабочей стороне пластины вскрывались круглые окна диаметром 3 мм, в которые проводилась кратковременная (4 мин) диффузия бора из газовой фазы. В ходе исследований варьировались значения температуры диффузии (800, 900 и 1100°С) при неизменной толщине предварительно нанесенного поверхностного окисла, что позволяло моделировать условия *kick-out* и вакансионных механизмов примесной диффузии [1,4]. Причем толщина предварительно нанесенного окисла на обеих сторонах пластин была больше $d_0 \cong 0.44$ мкм, что обеспечивало дополнительную инжекцию вакансий при всех используемых температурах диффузии [3]. Высокий уровень концентрации собственных межузельных атомов и вакансий, ответственных за эффекты увлечения и торможения легирующей примеси, обеспечивался в процессе диффузии добавочной подпиткой боросодержащей газовой фазы сухим кислородом и хлористыми соединениями.

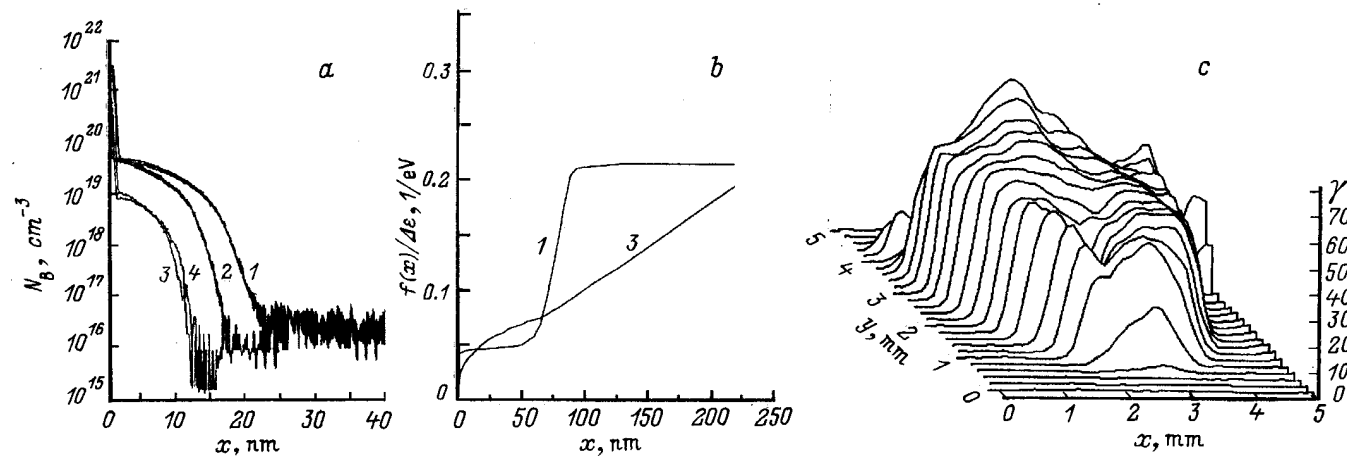


Рис. 1. Профили концентрации бора N_B (a) и функции собирания (b) в кремниевых $p^+ - n$ -структурах, полученных при $T_{\text{diff}} = 1100^\circ\text{C}$; кристаллографическая ориентация пластин: 1, 2 — (111); 3, 4 — (100); исходный уровень легирования подложки фосфором $N(P)$, см^{-3} : 1 — $9 \cdot 10^{14}$, 2 — $5 \cdot 10^{13}$, 3 — $5 \cdot 10^{15}$, 4 — $5 \cdot 10^{14}$; c — пример растрового изображения распределения радиационной проводимости по поверхности структуры при энергии возбужденных электронов $E_p = 1800$ эВ, $N(P) = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

На завершающей стадии технологического процесса по периметру окон и с обратной стороны пластин формировались омические контакты. Пространственное распределение концентрации бора в сверхмелких диффузионных профилях определялось с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) [1,2,7].

3. Методика электронно-лучевой диагностики приповерхностных слоев монокристаллического кремния

Малая глубина диффузионного p^+ -профиля ($5 \div 30$ нм) в сверхмелких $p^+ - n$ -переходах определяет целесообразность использования для их исследования радиационной проводимости в условиях сфокусированного электронного луча [5,6]. Изменяя энергию электронного луча (E_p) в диапазоне от 0.1 до 3.0 кэВ, можно плавно варьировать глубину зондирования от 2 до 250 нм [5]. Кроме того, разворачивая электронный луч по площади изучаемой структуры, можно оценить степень однородности распределения легирующей примеси внутри диффузионного окна [6]. Обработка экспериментальных энергетических зависимостей коэффициента радиационной проводимости от энергии луча $\gamma(E_p)$ с помощью регуляризирующих алгоритмов теории некорректных задач позволяет восстановить неизвестную функцию собирания неравновесных носителей $f(x)$, входящую в интегральное уравнение

$$\gamma(E_p) = \int_0^{\infty} \frac{g(E_p, x)}{\Delta\varepsilon} f(x) dx, \quad (1)$$

где $g(E_p, x)$ — одномерная функция распределения удельных потерь энергии первичными электронами по

глубине в кремнии; $\Delta\varepsilon$ — средняя энергия, затрачиваемая на образование одной электронно-дырочной пары; $f(x)$ — функция собирания $p - n$ -перехода [5,8], которая определяет количество возбужденных на глубине x электронно-дырочных пар, способных давать вклад в наведенный ток. При использовании электронного облучения с энергией $0.1 \div 3.0$ кэВ, рассмотрение $f(x)$ ограничивается непосредственно рамками области объемного заряда $p - n$ -перехода. Поведение $f(x)$ в этой области отражает вероятность разделения электронно-дырочных пар полем $p - n$ -перехода и определяется прежде всего временем жизни неравновесных носителей и распределением электрического поля.

4. Характеристики сверхмелких $p^+ - n$ -переходов, обусловленные кристаллографической анизотропией механизмов неравновесной примесной диффузии

На рис. 1–3 представлены результаты исследований сверхмелких $p^+ - n$ -переходов, сформированных при различных температурах диффузии на поверхности монокристаллических пластин кремния с ориентациями (100) и (111), n -типа проводимости. При температурах 1100 и 800°C бор проникает в монокристаллический кремний при доминировании соответственно *kick-out* и вакансионных механизмов примесной диффузии (рис. 1, a и 2, a) [1,2]. В обоих случаях наблюдается ускорение процесса диффузии вследствие интенсивного обменного взаимодействия примесных атомов с собственными межузельными атомами и вакансиями соответственно [1,2]. Скорость диффузионного фронта оказывается минималь-

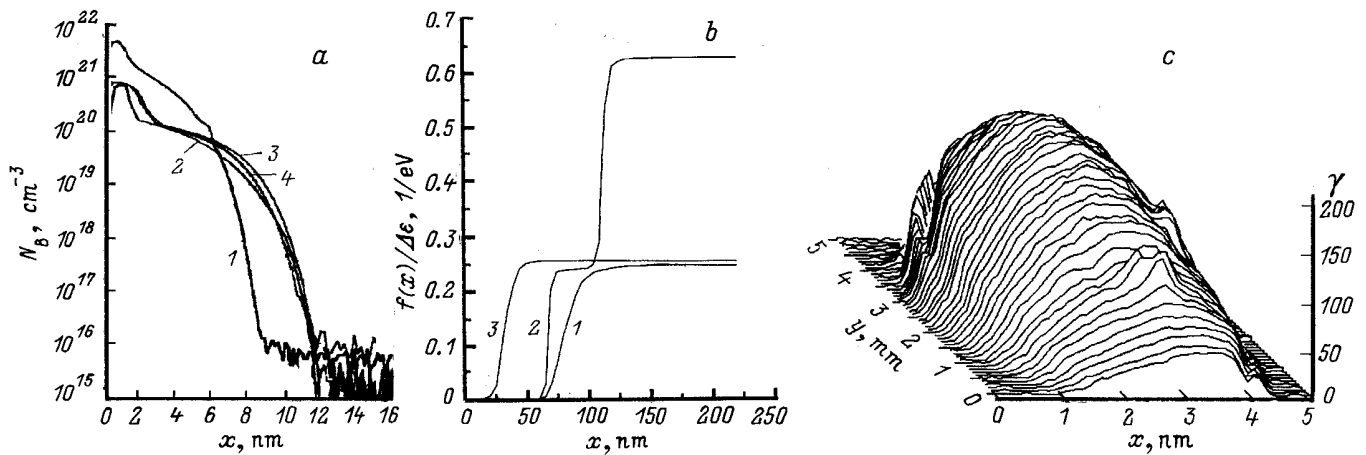


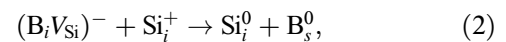
Рис. 2. Профили концентрации бора (*a*) и функции собирания (*b*) в кремниевых $p^+ - n$ -структурах, полученных при $T_{\text{dif}} = 800^\circ\text{C}$; кристаллографическая ориентация пластин: 1, 2 — (111); 3, 4 — (100); исходный уровень легирования подложки фосфором $N(P)$, cm^{-3} : 1 — $9 \cdot 10^{14}$, 2 — $5 \cdot 10^{13}$, 3 — $5 \cdot 10^{15}$, 4 — $3 \cdot 10^{14}$; *c* — пример растрового изображения распределения радиационной проводимости по поверхности структуры при энергии возбужденных электронов $E_p = 1800 \text{ эВ}$, $N(P) = 9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

ной при $T = 900^\circ\text{C}$ из-за паритетного вклада различных диффузионных механизмов, который приводит к полной аннигиляции собственных межузельных атомов и вакансий вблизи рабочей поверхности кремниевой пластины (рис. 3, *a*). Форма диффузионных профилей, полученных в условиях кратковременной неравновесной диффузии, отлична от классической. Причем профили бора являются сверхрезкими как в случае подавления примесной диффузии (рис. 3, *a*), так и при ее ускорении (рис. 1, *a* и 2, *a*), что дополнительно указывает на важную роль в диффузионном процессе эффектов увлечения легирующей примеси вакансиями и собственными межузельными атомами кремния.

Диффузия бора в монокристаллический кремний в случае доминирования механизма типа *kick-out* (1100°C) обеспечивает большую глубину залегания диффузионного профиля при относительном снижении концентрации легирующей примеси в узлах решетки (рис. 1, *a*), чем при стимулировании вакансионных механизмов диффузии (800°C) (рис. 2, *a*).

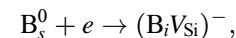
Наглядной иллюстрацией усиления механизма диффузии типа *kick-out* при изменении кристаллографической ориентации образцов от (100) к (111) [9,10] является соответствующее увеличение глубины диффузионного профиля (рис. 1, *a*). Кроме того коэффициент примесной диффузии зависит от зарядового состояния как диффундирующей примеси, так и собственного межузельного атома кремния [11], причем рассматриваемый диффузионный процесс наиболее эффективен в образцах n - и p -типа и относительно подавлен в слабо легированном кремнии (рис. 1, *a*). Это означает, что основной вклад в обменное взаимодействие типа примесь–(межузельный атом кремния), лежащее в основе механизма диффузии типа *kick-out* в решетке кремния, вносят реконструиро-

ванные ионы бора и межузельного кремния:

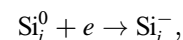


где $(\text{B}_i\text{V}_{\text{Si}})^-$ представляет собой центр симметрии C_{3v} [12], тогда как B_s^0 и $(\text{B}_i\text{V}_{\text{Si}})^+$ формируют центры симметрии T_d и D_{2d} [12,13].

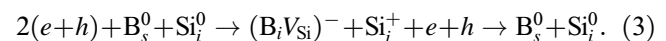
Так как реконструкция отрицательно заряженных акцепторов осуществляется преимущественно вдоль оси [111], это кристаллографическое направление определяет максимальную эффективность неравновесной диффузии при стимулированной инжекции избыточных межузельных атомов кремния. Следует отметить, что скорость реакции (2), зависящая от интенсивности образования примесных и собственных ионов за счет захвата электронов и дырок из зоны проводимости и валентной зоны, в принципе отражает исходную степень легирования кремния n -типа. В силу большего сечения захвата термически возбужденных электронов акцепторами бора



по сравнению с аналогичным сечением захвата на амфотерный межузельный кремний



наиболее эффективным представляется оже-процесс, индуцирующий рекомбинацию термически возбужденных носителей через диффундирующие атомы бора, увлекаемые потоком межузельных атомов кремния:



Поэтому реакция (2), описывающая примесную диффузию, сопровождающуюся перезарядкой диффундирующих компонент, имеет наибольшую скорость в сильно

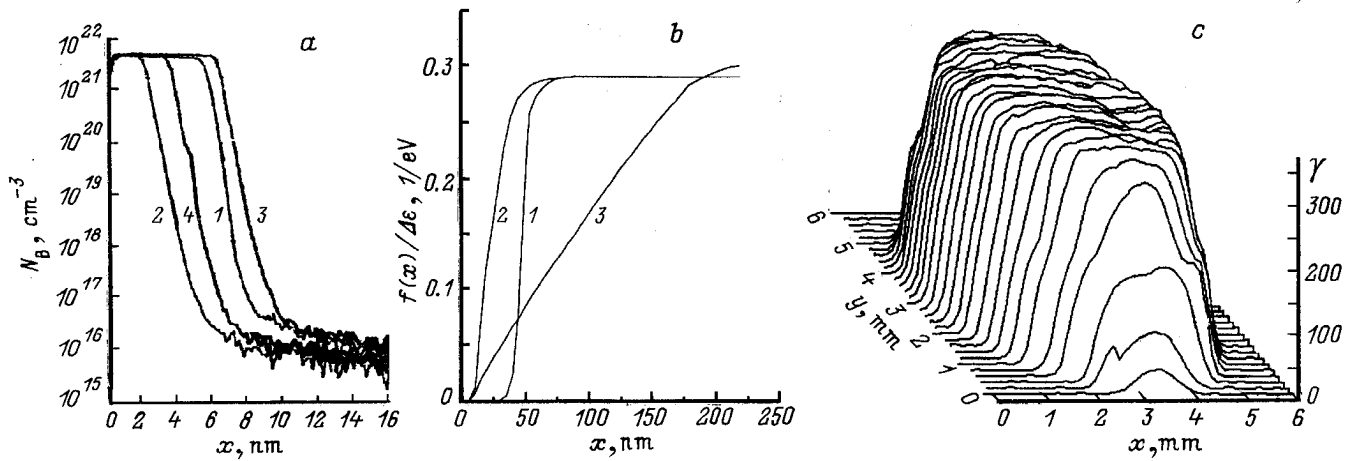


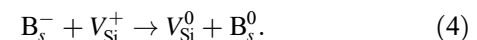
Рис. 3. Профили концентрации бора (а) и функции собирания (б) в кремниевых $p^+ - n$ -структурах, полученных при $T_{\text{dif}} = 900^\circ\text{C}$; кристаллографическая ориентация пластин: 1, 2 — (111); 3, 4 — (100); исходный уровень легирования подложки фосфором $N(P)$, см^{-3} : 1 — $9 \cdot 10^{14}$, 2 — $5 \cdot 10^{13}$, 3 — $5 \cdot 10^{15}$, 4 — $3 \cdot 10^{14}$; с — пример растрового изображения распределения радиационной проводимости по поверхности структуры при энергии возбужденных электронов $E_p = 1800 \text{ эВ}$, $N(P) = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

легированном кремнии как n -, так и p -типа вследствие большей вероятности образования термически возбужденных дырок (см. рис. 1, а). Следовательно, неравновесная диффузия бора в условиях доминирования механизма типа *kick-out* в пластинах кремния с кристаллографической ориентацией (111) может быть усилена при увеличении концентрации исходной донорной примеси.

Электронно-лучевое зондирование $p - n$ -переходов, полученных при доминировании механизма диффузии типа *kick-out*, показывает, что возрастание функции собирания, отражающей распределение по глубине рекомбинационно активных центров, сопутствует увеличению глубины диффузионного p^+ -профиля при изменении кристаллографической ориентации пластин от (100) к (111) (рис. 1, б). Это связано с усилением избыточных потоков собственных межузельных атомов в направлении [111], которые стимулируют процессы геттерирования в объеме пластины и уменьшают концентрацию точечных дефектов, являющихся центрами рекомбинации неравновесных носителей вблизи ее рабочей поверхности. Подобное улучшение транспортных свойств неравновесных носителей отражается также в форме функции их собирания (кривая 1, рис. 1, б), резкое увеличение которой при $x \approx 50 \text{ нм}$ связано с процессами размножения дырок и электронов внутри диффузионного профиля, представляющего собой комбинацию продольных и поперечных квантовых ям [14]. Растровое изображение распределения возбужденной проводимости показывает, что подвижность собственных межузельных атомов в Si(111) достаточна для формирования однородного $p^+ - n$ -перехода по всей площади открытого окна (рис. 1, с). В отличие от аналогичных растровых картин $p^+ - n$ -переходов в Si(100) [6] полученное изображение не демонстрирует подавления возбужденной проводимости вблизи границы открытого окна вследствие интенсив-

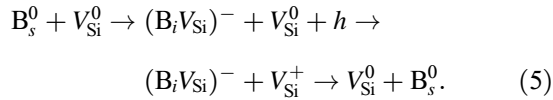
ной аннигиляции вакансий, непрерывно генерируемых границей кремний-окисел, и собственных межузельных атомов. Это связано с уменьшением средней длины диффузии вакансий, которая заметно меньше в направлении [111], чем в пластинах Si(100) [1,3,9,10].

Концентрация примеси внутри сверхмелких диффузионных профилей возрастает при низких температурах диффузии (800°C) в условиях определяющей роли вакансионных механизмов неравновесной примесной диффузии (рис. 2, а). Несмотря на то что температура диффузии и толщина окисла благоприятствуют формированию диффузионного p^+ -профиля, $p^+ - n$ -переходы, полученные в пластинах Si(111), являются более мелкими и не столь равномерно распределенными по площади открытого окна (рис. 2, а, с) по сравнению с аналогичными $p^+ - n$ -переходами, реализованными в Si(100) [6]. Подобное поведение также обусловлено тем обстоятельством, что кристаллографическое направление [100] в кремнии является наиболее благоприятным для движения вакансий. Кроме того, обменное взаимодействие бор-вакансия ослабевает с увеличением исходной концентрации фосфора (см. рис. 2, а, кривые 1 и 2). Это означает, что позиция уровня Ферми в кремнии n -типа определяет скорость неравновесной примесной диффузии в рамках вакансионных механизмов, стимулированных взаимодействием заряженных центров бора и ионизированных вакансий:



Так как вакансия V^+ с энергией $E_V + 0.13 \text{ эВ}$ в кремнии представляет собой центр симметрии D_{2d} [15], то инжекция избыточных вакансий наиболее эффективно ускоряет примесную диффузию в направлении [100]. На этот процесс главное влияние оказывает образование отрицательно заряженных центров бора ($E_V + 0.044 \text{ эВ}$)

и положительно заряженных вакансий за счет захвата электронов и дырок из валентной зоны:



Следовательно, увеличение концентрации исходной донорной примеси уменьшает концентрацию положительно заряженных вакансий и тем самым тормозит диффузионный процесс при инжекции избыточных вакансий (рис. 2, а). Снижение скорости примесной диффузии в направлении (111) приводит также к образованию вакансионных комплексов вблизи границы $p^+ - n$ -перехода, которые интенсивно уменьшают время жизни неравновесных носителей [16,17]. (При этом роль обратной стороны пластины Si(111) в подавлении примесной диффузии встречным потоком вакансий будет значительно слабее, чем в Si(100)). Все вышесказанное объясняет увеличение области "мертвого слоя", отраженного в ступенчатой форме функции собирания $f(x)$, в котором возбужденные электронно-дырочные пары не участвуют в формировании радиационной проводимости по причине малого времени жизни носителей и наличия продольных (параллельных плоскости $p^+ - n$ -перехода) квантовых ям внутри диффузионного p^+ -профиля [6,14] (рис. 2, б). Причем в отдельных случаях наличие комбинации продольных и поперечных квантовых ям [14] приводит к ступенчатой форме $f(x)$ (рис. 2, б, кривая 2) по тем же причинам, что и при доминировании механизма примесной диффузии типа *kick-out* (рис. 1, б).

Высокий уровень концентрации легирующей примеси внутри диффузионных профилей, полученных в условиях, близких к паритету рассмотренных выше механизмов, свидетельствует о важной роли приповерхностной инжекции вакансий при формировании $p^+ - n$ -переходов (рис. 3, а). Тем не менее увеличение глубины диффузионных профилей при изменении ориентации от (100) к (111), а также при увеличении концентрации мелких доноров в кремнии n -типа свидетельствует о некотором доминировании в этом случае ($T_{dif} = 900^\circ C$) механизма примесной диффузии типа *kick-out*. Кроме того, благодаря пониженной скорости диффузии по всей площади формируемого $p^+ - n$ -перехода успевают установиться стационарные условия. Это позволяет получать $p^+ - n$ -переходы с независимым от кристаллографической ориентации пластины распределением легирующей примеси (см. рис. 3, с [6]). Результаты электронно-лучевого зондирования демонстрируют возрастание функции собирания в условиях слабого доминирования механизма диффузии типа *kick-out* при $T = 900^\circ C$ в Si(111) (рис. 3, б). Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 3, б, свидетельствует о том, что при изменении кристаллографической ориентации кремниевых пластин от (100) к (111) растет эффективность геттерирования вторичных дефектов из области $p^+ - n$ -перехода. Таким образом

$p^+ - n$ -переходы в Si(111), полученные в условиях паритета диффузионных механизмов, обладают наиболее эффективным собиранием возбужденных неравновесных носителей.

5. Заключение

Электронно-лучевая диагностика приповерхностной области сверхмелких диффузионных $p^+ - n$ -переходов позволила идентифицировать роль кристаллографической ориентации кремниевых пластин в механизмах неравновесной примесной диффузии. Обнаружено, что механизм диффузии типа *kick-out* резко усиливается в кристаллографическом направлении [111], тогда как направление [100] благоприятно для примесной диффузии в условиях доминирования вакансионных механизмов. Показано, что собирание неравновесных носителей в поле $p^+ - n$ -перехода может резко усилиться, если диффузионный профиль состоит из определенных комбинаций продольных и поперечных квантовых ям.

Данная работа выполнена при частичной поддержке Международного научного фонда Дж. Сороса (проект NTX300 за 1995 год), Государственного комитета РФ по высшему образованию (грант по исследованиям в области электроники и радиотехники), Государственной программы "Физика твердотельных наноструктур" (проект 97-1040), ПТУМНЭ (проект 02.04.301.89.5.2) и Федеральной программы "Интеграция" (проект 75:2.1).

Список литературы

- [1] N.T. Bagraev, W. Gehlhoff, L.E. Klyachkin, A. Naeser. Def. Dif. Forum, **143-147**, 1003 (1997).
- [2] N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, V.L. Sukhanov. Def. Dif. Forum, **103-105**, 192 (1993).
- [3] W. Frank, U. Gosele, H. Mehrer, A. Seeger. *Diffusion in Crystalline Solids* (Academic Press, 1984) p. 63.
- [4] E. Antoncik. J. Electrochem. Soc., **141**, 3593 (1994).
- [5] А.Н. Андронов, Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, С.В. Робозеров. Н.С. Фараджев. ФТП, **28**, 2049 (1994).
- [6] А.Н. Андронов, Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, С.В. Робозеров. ФТП, **32**, 137 (1998).
- [7] P.S. Zalm. Rep. Prog. Phys., **58**, 1321 (1995).
- [8] Е.Н. Пятыхшев, Д.В. Кузичев. Измер. техника, № 9, 3 (1991).
- [9] S. Mizho, H. Higuchi. Japan. J. Appl. Phys., **20**, 739 (1981).
- [10] Д. Шоу. *Атомная диффузия в полупроводниках* (М., Мир, 1975).
- [11] R.V. Fair. Def. Dif. Data, **37**, 1 (1984).
- [12] Н.Т. Баграев, Е.В. Владимирская, В.Э. Гасумянц, В.И. Кайданов, В.В. Кведер, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, Е.И. Чайкина. ФТП, **29**, 2133 (1995).
- [13] D.E. Onopko, N.T. Bagraev, A.I. Ryskin. Phys. Sol. St., **37**, 1299 (1995).
- [14] N.T. Bagraev, W. Gehlhoff, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, A. Naeser. Mater. Sci. Forum, **258-263**, 1683 (1997).
- [15] G.D. Watkins. *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (N.Y., Gordon & Brach, 1986) p. 87.

- [16] N.T. Bagraev, I.S. Polovtsev, K. Schmalz. Phys. St. Sol. (a), **113**, 233 (1989).
- [17] K. Schmalz, F.-G. Kirscht, H. Klose, H. Richter, K. Tittelbach-Helmrich. Phys. St. Sol. (a), **100**, 567 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

Ultrashallow $p^+ - n$ junction in silicon (111): electron-beam diagnostics of nearsurface region

A.N. Andronov*, N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin,
A.M. Malyarenko, S.V. Robozeurov*

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

* State Technical University of St.Petersburg,
195251 St.Petersburg, Russia

Abstract Ultra-shallow $p^+ - n$ junctions prepared in silicon (111) using non-equilibrium diffusion are studied by probing the surface region with low- and intermediate-energy electrons. The dependence of the radiation conductivity coefficient on the energy of primary electron beam is measured as a function of the depth of the diffusion profile and the level of dopants in order to define the probability for the separation of electron-hole pairs by the field of the $p - n$ junction. The probability obtained is found to exhibit the threshold behaviour by increasing the primary beam energy when $p^+ - n$ junctions are prepared under parity between the *kick-out* and dissociative vacancy diffusion mechanisms. The *kick-out* diffusion mechanism is shown to dominate if the impurity diffusion is going along the [111] crystallographic axis, while the vacancy diffusion mechanisms leads to the diffusion process that is stimulated along the [100] crystallographic axis.