

Диагностика имплантированных слоев кремния методом вторично-ионной масс-спектрометрии с использованием комплексных ионов / Г.М. Гурьянов, А.П. Коварский // Научное приборостроение. — 1992. — Т.2. — № 4: Поверхность и методы ее исследования. — С. 17—25.

В статье рассмотрены особенности использования комплексных ионов для диагностики ионно имплантированных слоев кремния методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). На основе представлений о преобладании механизма прямого выбивания комплексных ионов из легированного кремния предложены методические приемы, позволяющие значительно расширить возможности ВИМС. Приведены конкретные примеры реализации предложенных методик для диагностики фазовых неоднородностей, регистрации всей внедренной примеси и ее электрически активной составляющей и снижения пределов обнаружения примесей. Библ. 14 назв. Ил. 4.

Г. М. Гурьянов

(Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург)

А. П. Коварский

(АО "Механобр-Аналит", Санкт-Петербург)

ДИАГНОСТИКА ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

The specific features of complex ions use for the analyses of ion implanted silicon layers by secondary ion mass spectrometry (SIMS) are discussed. On the basis of assumption of dominant role of a direct impact out of complex ions from implanted silicon, the methodical ways are proposed that allow a considerable expansion of SIMS applications. Various particular examples of the realisation of the methods proposed for the diagnostics of phase heterogeneities, registration of impurities and its electrically active components and lowering the limits of impurity detection are presented.

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) является в настоящее время широко используемым методом диагностики поверхности твердых тел. Основные задачи, решаемые этим методом — изучение элементного распределения в тонких поверхностных слоях с высокой чувствительностью и высокими послойным и латеральным разрешениями. В качестве аналитического сигнала используют ток атомных ионов либо ионов, состоящих из атомов матрицы и примеси в случаях, когда атомные ионы имеют малый ионный выход или когда вследствие интерференции пиков по атомному иону не удается реализовать приемлемую чувствительность метода. Выбор многоатомных ионов производится на основе предварительных экспериментов и носит, как правило, эмпирический характер.

Наличие в спектре вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) большого количества многоатомных ионов позволяет значительно расширить возможности ВИМС как метода диагностики поверхности. Вернером [1] была предложена гипотеза характеристических (fingerprint) спектров, согласно которой набор интенсивностей пиков многоатомных фрагментов, нормированных на интенсивность пика атомного иона, строго индивидуален для матрицы определенного химического состава. Дальнейшие исследования подтвердили эту гипотезу, однако широкое практическое использование метода характеристических масс-спектров затруднялось отсутствием адекватных физических представлений о механизме ВИЭ.

В развитие гипотезы Вернера с целью выяснения механизма ВИЭ нами были проведены исследования выхода комплексных ионов из кремния, легированного ионной имплантацией рядом элементов (B, Al, N, P, As, Sb, F, Cl). Выбор объекта связан с широким использованием кремния в современной микроэлектронике, кроме того, фазовое и химическое состояния примесных атомов в ионно-имплантированных слоях легко могут быть модифицированы как в результате процесса ионной имплантации, так и в результате последующего термического отжига. На основании вывода о преобладании механизма

прямого выбивания из легированного кремния были разработаны методики контроля тонких слоев кремния, претерпевающего фазовые превращения. Кроме того, полученные закономерности позволили сформулировать правило для выбора фрагмента, обладающего наибольшей стабильностью и, следовательно, имеющего наибольший ионный выход в спектре ВИЭ.

Методика эксперимента

Эксперименты выполняли на установке IMS-300 (фирма САМЕСА, Франция) [2]. В качестве бомбардирующих использовали положительные ионы инертных газов (Ne, Ar, Xe) и кислорода. Методические приемы отработывались при энергиях первичного пучка на мишени 5,5 кэВ. Плотность тока бомбардирующего пучка составляла 10—30 А/м² и подбиралась таким образом, чтобы весь процесс измерения не превышал 1 ч. Диаметр первичного пучка на мишени был около 50 мкм, при измерениях пучок разворачивали в растр на площади 500x500 мкм². В анализатор ионы поступали из центральной части распыляемого кратера, имевшей диаметр 60 мкм, которая вырезалась механической апертурой, помещенной в плоскости изображения на входе в магнитный сепаратор [2]. Измеряли ток вторичных ионов как положительной, так и отрицательной полярности. Как правило, измерения выполняли при предельном вакууме в камере образца ($5 \cdot 10^{-6}$ Па); в некоторых случаях, которые будут оговорены, использовали напуск кислорода в камеру до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Масс-спектрометр работал в режиме среднего разрешения по массам, равного 300.

В качестве объектов исследования использовали образцы кремния КДБ-10(111), в которые при комнатной температуре ионной имплантацией внедряли вышеперечисленные элементы III, IV и V групп периодической системы. Имплантация проведена на установке "Везувий-5" при энергии пучка 100 кэВ и дозах D , варьируемых от $2 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{17}$ см⁻². При этом условия легирования позволяли получать концентрацию внедренной примеси в области проективного пробега, превышающую предел растворимости данного элемента в кремнии.

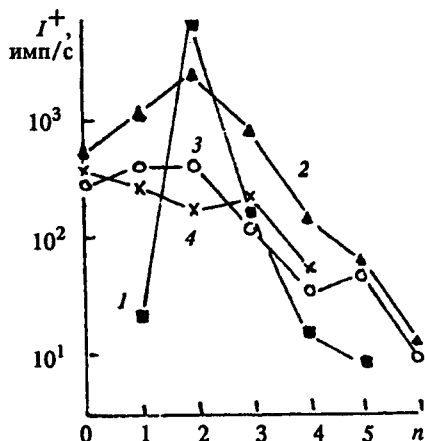


Рис. 1. Зависимость тока вторичных ионов $\text{Si}_n \text{X}^+$ от числа атомов (n) кремния в комплексе для элементов V группы периодической системы.

X = N (1), P (2), As (3), Sb (4). Бомбардирующие ионы — Ne^+ , плотность тока — $0,3 \text{ А/м}^2$.

Результаты и их обсуждение

Исследования закономерностей эмиссии комплексных ионов из легированного кремния показали, что зависимость тока вторичных ионов вида $\text{Si}_n \text{X}^+$ от n , где Si — атом кремния,

X — атом примеси, n — натуральное число, определяется, в основном, положением примесного атома в периодической системе. В качестве примера на рис. 1 представлены интенсивности тока ионов $Si_n X^+$ для элементов V группы ($X = N, P, As, Sb, n = 0$ соответствует току атомных ионов X^+). На основе анализа полученных закономерностей выхода комплексных ионов был сделан вывод о преобладании механизма прямого выбивания из легированного кремния [3]. Основные аргументы в пользу такого вывода были нами представлены в [4,5] и в данной работе мы отметим лишь те физические следствия, которые необходимы для направленной разработки методических приемов анализа.

Модель прямого выбивания предполагает, что в результате передачи импульса первичного иона атомам мишени происходит в первую очередь разрыв наиболее слабых связей и "выживание" тех групп атомов, энергия связи между которыми выше их энергии связи с атомами остальной решетки. При этом интенсивность эмиссии комплексного иона определяется его стабильностью и зависит от природы и характера химических связей примесного атома на поверхности твердого тела.

С точки зрения квантовомеханических представлений наибольшей стабильностью обладают скомпенсированные по спину образования. Для примесей, более электроотрицательных, чем кремний, данное условие с учетом заряда комплекса может быть записано в виде

$$n_0 V_{Si} - q = P_X,$$

где n_0 — количество атомов кремния в комплексе, V_{Si} — количество неспаренных валентных электронов атома кремния, участвующих в образовании связей примесь—матрица, q — заряд комплекса ($q = +1$ при регистрации положительных ионов, $q = -1$ — при регистрации отрицательных), P_X — количество электронов, необходимое для достройки внешней валентной оболочки атома примеси до октетной. Тогда атомный состав комплексного иона вида $(Si_n X)^{\pm}$, имеющего наибольшую стабильность и, следовательно, наибольший выход, определяется выражением

$$n_0 = \frac{P_X + q}{V_{Si}}. \quad (1)$$

Аналогичным образом записывается состав комплексного фрагмента со спаренными спинами валентных электронов для элементов, электроположительных по отношению к кремнию

$$n_0 = \frac{V_X - q}{P_{Si}}, \quad (2)$$

где V_X — количество электронов у атома примеси, участвующих в образовании связей, P_{Si} — количество электронов, необходимое для достройки внешней валентной оболочки атома кремния до октетной.

Наилучшее согласие с экспериментом наблюдалось тогда, когда атомы примеси и кремния рассматривались в основном состоянии. В этом случае спины s -электронов спарены и можно считать, что в образовании связей при-

месь—матрица участвуют только p -электроны с нескомпенсированными спинами [6].

Следует отметить, что по форме записи уравнение (2) совпадает с выражением для фрагментной валентности атома металла в комплексном ионе MO_n^\pm , введенное в [7]. Значение фрагментной валентности (в наших обозначениях это V_x) авторы рассматривали как удобный, но формальный параметр для описания ВИЭ комплексных ионов. В нашей работе придается определенный физический смысл наблюдаемым закономерностям ВИЭ ионов Si_nX^\pm с помощью понятий о скомпенсированных по спину структурах с зарядом, локализованным на одном из атомов.

Изложенные выше представления о механизме эмиссии комплексных ионов из легированного кремния позволили разработать ряд методических приемов, направленных на расширение возможностей ВИМС.

Анализ фазовых неоднородностей. Одним из важнейших путей развития современной технологии, в том числе микроэлектроники, является синтез соединений за счет прохождения твердофазных реакций, активируемых облучением. В частности, при больших дозах ионной имплантации и большой плотности тока пучка в кремнии образуются новые фазы, которые при легировании фосфором имеют вид Si_xP_y [8, 9]. Причем, образование новых фаз следует ожидать в области проективного пробега, где концентрация внедренной примеси максимальна.

На рис. 2 представлены результаты послыонного измерения в одной точке

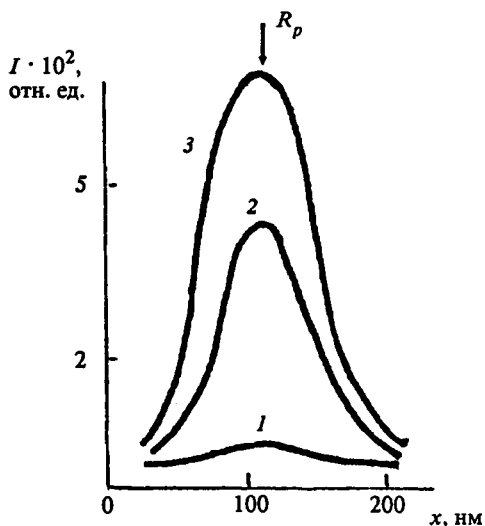


Рис. 2. Отношение тока комплексных SiP^+ к току атомных P^+ ионов в зависимости от глубины отбора пробы x в образце кремния при разных дозах ионной имплантации.
 $1 - 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $2 - 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$,
 $3 - 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Бомбардирующие ионы — O_2^+ , плотность тока — $0,3 \text{ А/м}^2$.

на образце величины отношения токов $I^+(SiP)/I^+(P)$ для кремния, легированного разными дозами фосфора (данные получены при использовании в качестве первичных ионов кислорода). Из рисунка видно, что величина этого отношения проходит через максимум в области проективного пробега внедренных атомов, где образование новых фаз наиболее вероятно, и возрастает с увеличением дозы имплантации.

Аналогичные зависимости получены при измерении отношения токов $I^+(Si_2P)/I^+(P)$.

Для независимой проверки наличия фазовых изменений были проведены исследования этих же образцов с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА). На РЭМ исследования поверхности образца проводили в режиме регистрации вторичных электронов при энергии пучка 15 кэВ. Подготовка образцов заключалась в травлении

поверхности ионным пучком на установке ВИМС при одновременном наблюдении концентрационного профиля, что позволяло строго фиксировать толщину удаленного слоя. На глубинах, соответствующих проективному пробегу ионов фосфора, отмечен контраст на изображении поверхности кремния в виде пятен размером 10—20 мкм. При удалении поверхностного слоя толщиной более $(R_p + 3\Delta R_p)$ указанные пятна отсутствовали, что свидетельствует о их связи с внедренной примесью (R_p — проективный пробег внедренных атомов, ΔR — среднеквадратичное отклонение). Измерения на электронном спектрометре показали, что в области проективного пробега образуются химические соединения фосфора с кремнием с энергией связи, характерной для фазы SiP.

Независимые измерения, выполненные на аналогичных образцах методом ионной Оже-спектроскопии [10], непосредственно подтвердили существование разных фазовых состояний атомов фосфора, внедренных ионной имплантацией в кремний.

Полученные данные позволяют, таким образом, утверждать, что наблюдаемый в области проективного пробега фосфора максимум отношения токов комплексного фрагмента к атомному связан с образованием химических соединений, состоящих из атомов кремния и фосфора. Величина этого отношения, видимо, количественно характеризует содержание новой фазы. Следует отметить, что чувствительность метода ВИМС к фазовым выделениям в кремнии оказалась чрезвычайно низкой при распылении мишени ионами инертных газов, что необходимо учитывать при оптимизации экспериментальных условий.

Аналогичные рис. 2 зависимости получены для кремния, легированного другими элементами периодической системы (As, Sb, B, Al), что свидетельствует о правильности разработанного подхода к регистрации фазовых изменений в субмикронных слоях легированного кремния путем измерения отношения токов комплексных к атомным ионам.

Обнаружение электрически активных атомов фосфора в кремнии. В настоящей работе впервые продемонстрирована возможность получения методом ВИМС информации об изменении степени электрической активации фосфора в ионноимплантированном кремнии в результате термообработки.

Фосфор является широко используемой легирующей добавкой в кремниевой технологии для создания *n*-типа проводимости. Поэтому разработка методики, позволяющей одновременно регистрировать всю внедренную примесь (традиционные возможности ВИМС) и ее электрически активную часть, имеет чрезвычайно важное значение как для вопросов усовершенствования технологических режимов легирования, так и для исследования механизма активации внедренной примеси.

Разработка данной методики основывалась на известных представлениях о механизме активации ионновнедренной примеси, согласно которым при температурной обработке легированных образцов происходит рекристаллизация нарушенного слоя и встраивание атомов лигатуры в узлы кристаллической решетки. При этом все пять внешних валентных электронов атома фосфора (2*s*- и 3*p*- электроны) участвуют в образовании связей с атомами решетки, и он становится пятивалентным. Таким образом, в результате термообработки происходит изменение природы и характера химических связей у атома фосфора, что при справедливости механизма прямого выбивания должно проявиться в интенсивности тока комплексных ионов в спектре вторичной ионной эмиссии. При этом наиболее информативными для пятивалентного фосфора должны

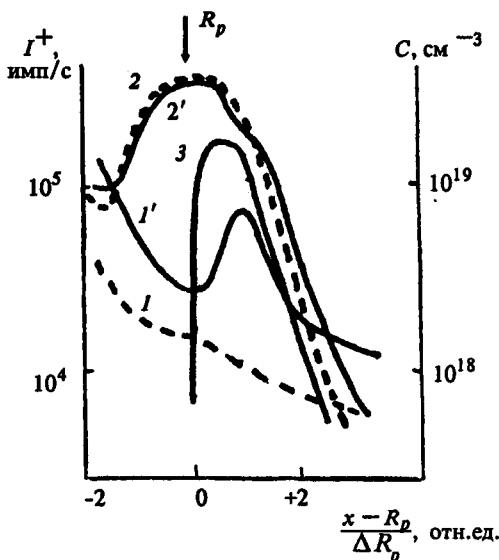


Рис. 3. Зависимость тока вторичных ионов PO_2^+ (кривые 1 и 1') и P^+ (2 и 2') от нормированной глубины для исходного и термообработанного образцов (бомбардирующие ионы — O_2^+ , плотность тока — $0,3 \text{ А/м}^2$).
Объяснение в тексте.

сти валентных связей по аналогии с (2) может быть записано следующим образом:

$$P_0 n = V_p - q, \quad (3)$$

где V_p — количество электронов атома фосфора, участвующих в образовании связей, P_0 — количество электронов, необходимое для достройки валентной оболочки атома кислорода до октетной ($P_0 = 2$).

Выражение (3) позволяет вычислить состав комплексного фрагмента (т. е. n), обладающего наибольшей интенсивностью в спектре ВИЭ. В частности, при регистрации положительных ионов ($q = 1$) и для $V_p = 5$ получаем $n = 2$, т. е. для пятивалентного фосфора наибольшей интенсивностью обладает комплекс PO_2^+ среди всех комплексов вида PO_n^+ .

На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости изменения тока вторичных ионов PO_2^+ и P^+ от нормированной глубины для исходного образца и образца, подвергнутого обработке при температуре 600°C . Из рисунка видно, что на исходном имплантированном образце наблюдается очевидное различие в концентрационном профиле фосфора, измеренном по току ионов P^+ и PO_2^+ (кривые 1 и 2). Отметим, что при данных условиях имплантации не наблюдается образования фаз Si_xP_y , так как концентрационные профили, измеренные по току вторичных ионов SiP^+ и Si_2P^+ (на рисунке не показаны)

быть комплексные ионы, в которых фосфор при образовании связей является донором электронов.

Разработку методики ВИМС измерений электрически активных атомов фосфора проводили на монокристаллическом кремнии, легированном при комнатной температуре фосфором с $E = 100 \text{ кэВ}$ и $D = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Ток легирующего пучка поддерживался достаточно малым, чтобы не происходило образования новых фаз вида Si_xP_y . Послеимплантационный отжиг пластин проводили в течение 20 мин в атмосфере сухого аргона при температурах 400 , 600 или 800°C .

В качестве первичных использовали ионы кислорода, поскольку в этом случае в спектре вторичной ионной эмиссии появляются комплексные ионы вида PO_n^+ , в которых фосфор при образовании связей является донором электронов (кислород — более электроотрицательный элемент, чем фосфор). Для комплексов такого вида условие насыщенности

идентичны по форме распределения профилю P^+ во всем интервале интенсивностей сигналов. Как видно из рисунка, термообработка образца при 600°C практически не меняет формы распределения, измеренного по пику P^+ (за исключением появления "плеча"), но кардинально меняет ход зависимости, измеренной по пику PO_2^+ (кривые 1' и 2'). На кривой появляется интенсивный максимум в области спада концентрационного профиля.

Кремний, легированный фосфором методом ионной имплантации, является достаточно хорошо изученной системой [11, 12], что позволило сопоставить наши данные с измеренными профилями носителей заряда в образцах, подвергнутых низкотемпературной обработке. Известно, что при указанных выше условиях имплантации фосфора в кремнии происходит сильное разупорядочение поверхностного слоя на глубину, немного превышающую проективный пробег внедренной примеси. При термическом отжиге имеет место восстановление кристаллической структуры кремния и активация внедренной примеси, причем пик концентрации носителей, зарождающихся при низкотемпературном отжиге на границе аморфной и кристаллической структур кремния, по мере увеличения температуры расширяется в сторону исходной поверхности. На рис. 3 (кривая 3) приведен профиль концентрации носителей, измеренный на образце кремния, ионнолегированном фосфором ($E = 50$ кэВ, $D = 5 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) и подвергнутом низкотемпературной обработке в атмосфере сухого азота при 480°C в течение 15 мин [11]. Сопоставление кривых 1' и 3 показывает качественное совпадение профиля тока ионов PO_2^+ , измеренного методом ВИМС, и профиля концентрации носителей тока, измеренного методом Ван дер Пау, на спаде имплантационного профиля.

Полученные результаты дают нам основания утверждать, что одновременная запись послыонного распределения имплантированного в кремний фосфора по пику атомного P^+ и комплексного PO_2^+ иона при бомбардировке образца ионами кислорода позволяет, по крайней мере качественно, регистрировать распределение всей внедренной примеси и ее электрически активной доли.

Использование комплексных ионов для снижения пределов обнаружения примесей. Комплексные ионы в настоящее время используются в аналитических приложениях ВИМС для снижения пределов обнаружения примесей [13]. Снижение пределов достигается за счет большего ионного выхода комплексных ионов по сравнению с атомными, либо за счет того, что комплексный фрагмент находится в области масс-спектра, где невелико число линий наложений. Для не слишком больших доз имплантации, когда концентрация внедренной примеси в максимуме распределения не превышает 1 ат. % и образование новых фаз маловероятно, очевидно, что концентрационные профили, измеренные по сигналу одноатомных и комплексных ионов, будут идентичны.

Наиболее характерным примером, демонстрирующим преимущество использования сигнала комплексных ионов для повышения чувствительности метода ВИМС, является анализ азота в кремнии. Выход атомных ионов азота из кремния имеет низкие значения при регистрации как положительных, так и отрицательных вторичных ионов [13]. Экспериментальные данные показывают также, что выход комплексных ионов Si_nN^\pm ($n = 1, 2$) более, чем на порядок, превышает выход атомных ионов азота [14].

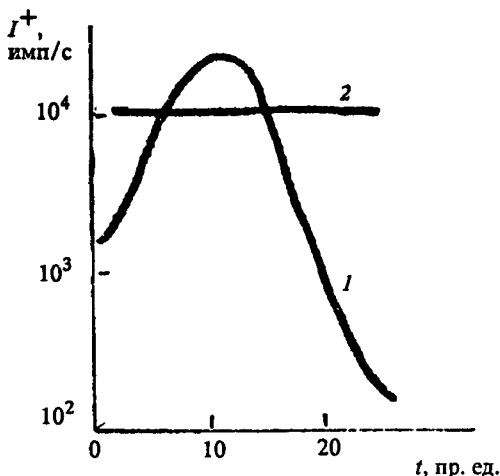


Рис.4. Зависимость ионных токов фрагментов с массовыми числами 70 (Si_2N^+ — кривая 1) и 14 ($^{14}\text{N}^+ + ^{28}\text{Si}^{2+}$ — кривая 2) от времени распыления. Бомбардирующие ионы — O_2^+ , плотность тока — $0,4 \text{ А/м}^2$.

ность по сравнению с током ионов $^{14}\text{N}^+$. Для раздельной регистрации этих пиков необходимо масс-спектральное разрешение не менее 950. Достигнутый в данном примере предел обнаружения азота в кремнии ($1,5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3$) совпадает со значениями, полученными на приборах нового поколения (IMS-3f,4f) [13].

Тем не менее, уровень современной кремниевой технологии требует реализации более низких пределов обнаружения азота. В [14] показано, что выход отрицательных комплексных ионов Si_nN^- превышает выход положительных, что позволяет повысить чувствительность анализа азота, особенно при бомбардировке мишени ионами цезия. Согласно (1) максимальным ионным выходом обладает фрагмент Si_nN^- и по данным [13] использование ионного тока этого фрагмента в качестве аналитического сигнала позволяет получить предел обнаружения азота в кремнии $1,3 \cdot 10^{15} \text{ ат/см}^3$.

Таким образом, представленные результаты показывают высокую информативность, заложенную в спектре комплексных ионов процессом вторично-ионной эмиссии, и перспективность применения комплексных фрагментов для диагностики поверхности твердого тела.

Авторы выражают благодарность С.Е. Захаровой за измерения на РЭМ и Ю.П. Костикову за измерения на ЭСХА-спектрометре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернер Г. // Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. М., 1981. 467 с.

На основе предложенного в настоящей работе подхода состав комплексного иона вида Si_nN^\pm , имеющий максимальный выход, выбирается а priori по выражению (1). На рис. 4 приведены данные измерения концентрационного профиля азота, имплантированного в кремний с $E = 100 \text{ кэВ}$ и $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В качестве аналитического сигнала в соответствии с (1) использовали ток вторичных ионов с массовым числом 70 а.е.м. (Si_2N^+). Для сравнения на этом же рисунке показана зависимость от времени бомбардировки интенсивности тока ионов с массовым числом 14 а.е.м. Очевидно, что наблюдаемый ход кривой 2 связан с регистрацией двухзарядных ионов кремния $^{28}\text{Si}^{2+}$, имеющих значительно большую интенсив-

2. *Benninghoven A., Rudenauer F. G., Werner H. W.* Secondary ion mass spectrometry (Basic concepts, Instrumental aspects, Application and trends). New-York, 1987. 1242 p.
3. *Joyes P.* // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. — 1971. — V. 4 — P. L15—L18.
4. *Гурьянов Г. М.* Вторичная эмиссия комплексных ионов примесь-матрица из легированного кремния: Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Л., 1985. 184 с.
5. *Гурьянов Г. М., Коварский А. П.* // ЖТФ. — 1983. — Т. 53, № 7. — С. 1400—1402.
6. *Турова Н. Я.* Справочные таблицы по неорганической химии. Л., 1977. 116 с.
7. *Plog C., Wiedmann L., Benninghoven A.* // Surf. Sci. — 1977. — V.67, № 2. — P. 565—580.
8. *Герасимов А. И., Тетельбаум Д. И., Хохлов А. Ф.* // Взаимодействие атомных частиц с твердым телом: Матер. V Всес. конференции. Минск, 1978. — С. 83—96.
9. *Ross R.* // Zentralinst kernforsch Rossendrot. Dresden, 1978. — V.1, № 360. — P.133—141.
10. *Борщев Ю. В., Петров А. А.* // Диагностика поверхности ионными пучками: Тезисы докл. респ.совещ. Запорожье, 1983. — С. 85—86.
11. *Miyao M., Yoshihiro N., Tokuyama T., Mitsuishi T.* // J. Appl. Phys. — 1979. — V. 50, № 1. — P. 223—230.
12. *Sadana D. K., Strathman M., Washburn J. e. a.* // Appl. Phys. Lett. — 1980. — V. 37, № 7. — P. 615—618.
13. *Wilson R. G., Stevie F. A., Magee C. W.* // Secondary Ion Mass-Spectrometry: Practical Handbook for Depth Profiling & Bulk Impurity Analysis. New-York, 1989. — Appl. F2.
14. *Leleyter M.* // J. Microsc. Spectrosc. Electron. — 1989. — V. 14, № 1. — P. 61—72.

Рукопись поступила 28.07.92