

HYDROGEN EFFECT ON TRANSFORMATION OF ELECTRICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SUBSURFACE ION IMPLANTED SILICON LAYERS

Nazarov A.N., Vovk Ja.N.* , Nazarova T.M.⁽¹⁾, Terukov E.I.⁽²⁾, Ber B.J.⁽²⁾, Davydov V.Yu.⁽²⁾, Ashok S.⁽³⁾, Rangan S.⁽³⁾

Institute of Semiconductor Physics NASU, 45 Prospekt Nauki, 252028, Kyiv, Ukraine

⁽¹⁾National Technical University "KPI", Prospekt Pobedy 37, 02057, Kyiv, Ukraine

⁽²⁾Ioffe Physical-Technical Institute RAS, 26 Politechnicheskaya, 194021, St.Petersburg, Russia

⁽³⁾Department of Engineering Sciences, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

Introduction

It is well known that defects can be annealed at lower anneal temperatures in hydrogenated crystalline silicon than in hydrogen-free silicon [1]. A theoretical study of hydrogenated vacancy-defect interaction with silicon interstitial and various dopants in silicon has shown the ability of atomic hydrogen to enhance the processes of Frenkel pair annihilation [2] and implanted dopant activation [3]. This in turn offers an explanation of the processes of structural relaxation with hydrogen and the role of RF hydrogen plasma in the structural ordering of amorphous and crystalline silicon. This paper presents the results of an investigation of the influence of hydrogen on the electrical and structural changes in silicon subsurface layers created by co-implantation of As⁺ and H⁺(D⁺) ions.

Experimental Details

The As ions (dose 1×10^{14} ions/cm²) were implanted at an energy of 100 KeV through the oxide layer into SiO₂/Si interface. In addition, parts of the As-implanted wafers were implanted with H or D ions at an energy of 33 KeV and doses of 1×10^{12} and 1×10^{14} ions/cm². After implantation the samples were isochronically annealed in a nitrogen ambient for 15 minutes over the temperature range 300 - 800°C.

On part of the wafers the thermal oxide was chemically etched to carry out electrical resistivity measurements by 4-point probe method and structural optical studies by Raman scattering technique. The remaining parts of the wafers implanted with As and with (As + D) ions were analyzed by SIMS technique.

The Raman scattering spectra were measured at room temperature, using an Ar laser ($\lambda=514,5$ nm, P<100mW) excitation. The arsenic and deuterium concentration profiles were obtained by SIMS measurements with a CAMECA IMS4F system.

Experimental Results and Discussion

Electrical measurements.

The electrical measurement results for the subsurface silicon layers formed by implantation of As⁺ ions, as well as As⁺ and H⁺ (or D⁺) ions are presented in Fig.1. As can be seen from Fig. 1, the conductivity type of the Si surface layer is changed from p- to n-type at temperatures higher than 300°C.

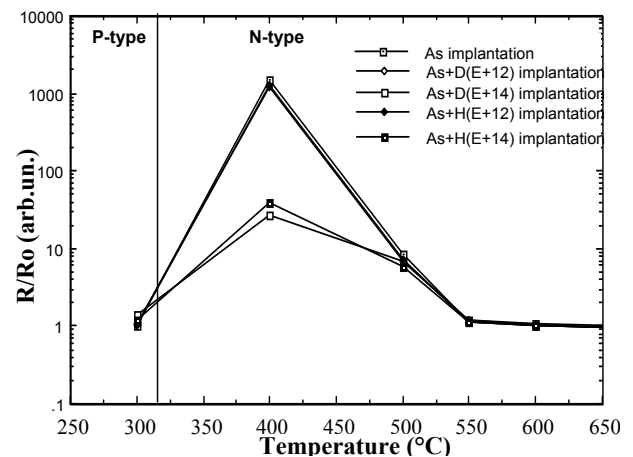


Fig.1. Normalized resistivity of implanted samples as a function of annealing temperature ($t=15$ min., N₂).

The additional hydrogen or deuterium implantation at a dose of 1×10^{14} ions/cm² leads to considerable decrease in resistivity over the temperature range 350 to 500°C. The resistivity of the (As + H/D) co-implanted samples is seen to be lower than that of the As-implanted samples by a factor over 50 after thermal annealing at 400°C. The deuterium implantation at this temperature appears to give a slightly lower resistivity than the hydrogen implantation. If the hydrogen (or deuterium) co-implantation dose is lower (1×10^{12} ions/cm²), we do not observe such a large resistivity decrease. At anneal temperatures above 550°C, no difference in the resistivity of the As and (As + H/D) co-implanted samples is observed.

Raman spectra

Presented in Fig.2 are the Raman spectra of the as-implanted (initial) and annealed samples

that had the As⁺ (dose 1x10¹⁴ ions/cm²) and D⁺ (dose 1x10¹⁴ ions/cm²) co-implants. The Raman spectrum for the unannealed sample is typical of amorphous silicon, with three distinguishable regions: i) a dominating broad band (half-width $\Gamma = 110 \text{ cm}^{-1}$) with a maximum at 460 cm⁻¹ caused by the scattering on the TO branch and corresponds to a-Si; ii) a line at 300 cm⁻¹ which corresponds to LO and LA frequencies; iii) a wide band with maximum at 150 cm⁻¹ corresponding to TA vibrations.

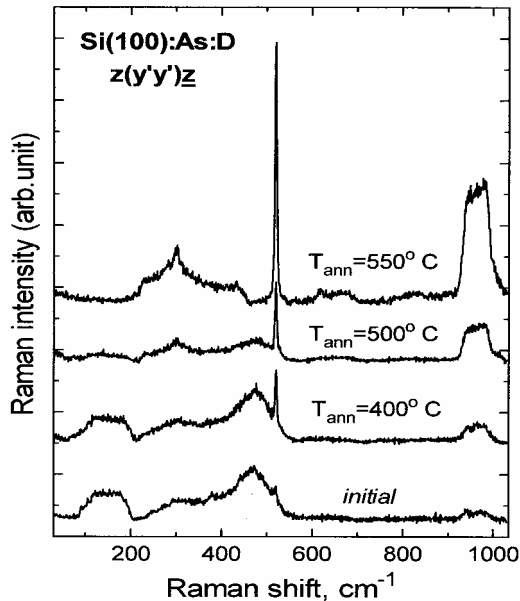


Figure 2. Raman spectra of Si implanted with 1x10¹⁴ cm⁻² As⁺ ions and with 1x10¹⁴ cm⁻² D⁺ ions, followed 15 min. thermal anneal.

In the high frequency edge of the a-Si TO line a weak peak at 520 cm⁻¹ is observed. This signal corresponds to microcrystalline regions imbedded in an amorphous environment. A similar Raman spectrum is observed in samples implanted only with As⁺. It is thus clear that before the anneal the subsurface silicon layer in both cases is almost fully amorphous.

For estimating the influence of hydrogen on the microcrystalline peak, we have compared the change in the peak amplitude for the (As+D) co-implanted samples with that for the As-only implanted samples as a function of thermal anneal temperature. The amplitude of the peak with 520 cm⁻¹ for the co-implanted sample after thermal annealing at 400°C is higher than that for the As-only implanted one by a factor of 1.6, and decreases with rise in anneal temperature. At 600°C, the difference is negligible.

SIMS results

The SIMS measurements show that the deuterium distribution in the silicon layer changes significantly after the anneal at 500°C. Whereas before anneal the deuterium distribution is mainly located away from the As peak in the depth of silicon wafer, after annealing the deuterium distribution is shifted towards the SiO₂-Si interface and is collected in the region of As peak. Thus, thermal anneal is effective in causing deuterium to migrate towards regions containing defects and dopants, in our case localized near the SiO₂-Si interface.

The results presented above allow us to conclude that hydrogen is indeed trapped in the defect silicon layer and is effective in lowering the resistivity of Si subsurface layers formed by As implantation, at anneal temperatures substantially below conventional values. This can be ascribed to both the hydrogen passivation of dangling bonds in the implanted layer and enhanced activation of the implanted dopant.

The Raman study notes some transformation of the microcrystalline part of the amorphous implanted silicon layer after hydrogen incorporation in this layer during the thermal anneal. However these transformations are not so significant as in the case of hydrogenation by RF plasma [8]. We suggest the following explanation: The concentration of H/D in the case of (As + H/D) co-implantation is much smaller than with RF plasma, and secondly the latter offers the possibility of dynamic anneal of defects due to the presence of UV and electrons during hydrogenation.

References

- 1 Guagang Q, Zonghu H. The convergent effect of the annealing temperatures of electron irradiated defects in FZ silicon grown in hydrogen. *Solid St.Comm.* 1985; 53 (11): 975-977.
- 2 Nazarov AN, Pinchuk VM, Lysenko VS, Yanchuk TV. Quantum chemical investigations of atomic hydrogen effect on Frenkel pairs annihilation in silicon. *Modelling Simul.Mat.Sci.Eng.* 1996, 4 (8): 323-333.
- 3 Nazarov AN, Pinchuk VM, Lysenko VS, Yanchuk TV, Ashok S. Enhanced activation of implanted impurity in hydrogenated crystalline silicon. *Phys.Rev.B.* 1998, 58 (7): 3522-3525.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ

Назаров А.Н., Вовк Я.Н.* , Назарова Т.М.⁽¹⁾, Теруков Е.И.⁽²⁾, Бер Б.Е.⁽²⁾, Давыдов В.Ю.⁽²⁾, Ашок С.⁽³⁾, Ранган С.⁽³⁾

Институт физики полупроводников НАНУ, Проспект науки 45, Киев, 03028, Украина

⁽¹⁾ НТУ "КПИ", Проспект победы 37, Киев, 02057, Украина

⁽²⁾ ФТИ РАН им. Иоффе, ул. Политехническая 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия

⁽³⁾ Department of Engineering Sciences, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

Введение

Хорошо известно, что дефекты могут отжигаться при пониженной температуре в наводороженном кристаллическом кремнии [1]. Теоретический анализ, проведенный в работах [2,3], продемонстрировал способность водорода ускорять процессы аннигиляции пар Френкеля и активации имплантированной легирующей примеси. Он также объяснил роль водорода в процессах структурной релаксации аморфных и дефектных кристаллических слоев кремния при воздействии на них ВЧ водородной плазмы. Данная работа посвящена исследованию влияния водорода на электрические и структурные свойства кремниевых приповерхностных слоев, подвергнутых совместной имплантации ионов As^+ и $H^+(D^+)$.

Образцы и методы исследования

Структуры SiO_2-Si с толщиной окисла 80 нм были имплантированы ионами As^+ дозой 1×10^{14} ион/см² и энергией 100 КэВ. Часть имплантированных структур была дополнительно имплантирована ионами H^+ или D^+ с энергией 33 КэВ и дозами 1×10^{12} и 1×10^{14} ион/см². После имплантации образцы были отожжены в атмосфере азота в диапазоне температур 300 - 800°C в течение 15 минут.

После химического травления окисла были измерены 4-х зондовым методом удельное сопротивление имплантированных слоев, а также структура тонкого поверхностного слоя кремния методом комбинационного рассеяния света (КРС) на отражение. Спектры КРС изучались при комнатной температуре, используя для возбуждения аргоновый лазер ($\lambda=514,5$ нм, $P<100$ мВт).

Профили распределения концентрации мышьяка и дейтерия в тонком приповерхностном слое кремния изучались методом масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ).

Результаты и обсуждение

Электрические измерения.

Результаты измерения удельного сопротивления поверхностных слоев кремния, имплантированных ионами As^+ , а также As^+ и H^+ (или D^+), представлены на Рис.1. Как видно из Рис.1, при температуре отжига выше 300°C проводимость имплантированного кремниевого слоя меняется с р-типа на n-тип.

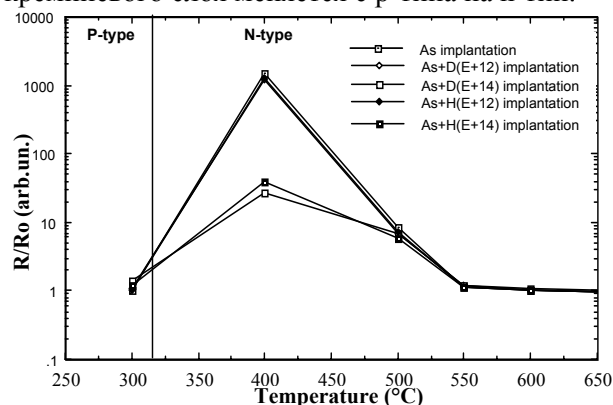


Рис.1. Нормированное удельное сопротивление имплантированных образцов в зависимости от температуры отжига ($t=15$ мин., N_2).

Дополнительная имплантация ионами H^+ или D^+ дозой 1×10^{14} ионов/см² приводит к значительному уменьшению удельного сопротивления по сравнению с образцами, имплантированными только ионами мышьяка, при термическом отжиге в диапазоне от 350 до 500°C. Дополнительная имплантация водородом или дейтерием меньшими дозами не дает заметного эффекта понижения удельного сопротивления слоя. При температуре выше 550°C не наблюдается отличие удельного сопротивления для всех исследуемых имплантированных образцов.

Raman spectra

На Рис.2. представлены спектры КРС образцов, имплантированных ионами As^+ и D^+ (доза 1×10^{14} ионов/см²) до и после термического отжига. Спектр КРС для

неотожженных имплантированных слоев типичен для аморфного кремния и состоит в основном из трех областей: 1) доминирующий широкий пик (с полушириной $\Gamma = 110 \text{ см}^{-1}$) с максимумом при 460 см^{-1} , который вызывается рассеянием на ТО колебаниях аморфного кремния; 2) линия при 300 см^{-1} , соответствующая LO колебаниям; 3) широкая зона с максимумом при 150 см^{-1} , соответствующая ТА колебаниям a-Si.

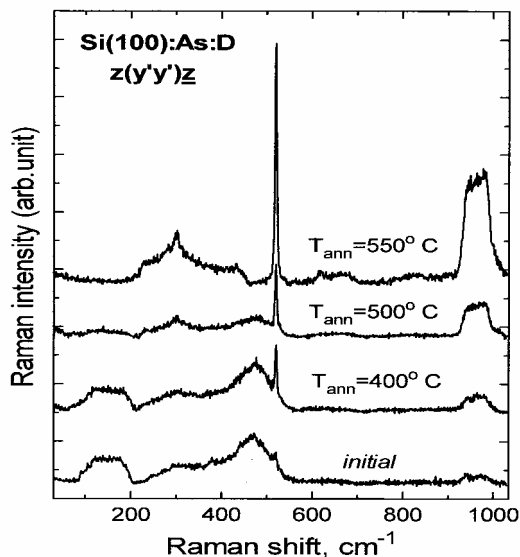


Рис. 2. Спектры КРС для кремния, имплантированного ионами As^+ и D^+ дозой $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ с последующим отжигом в течение 15 минут.

У высокочастотного края ТО линии a-Si наблюдается слабый пик на частоте 520 см^{-1} . Этот сигнал соответствует микрокристаллическим включениям в аморфной матрице кремния. Подобный спектр КРС наблюдается в также образцах, имплантированных только ионами As^+ . Из полученных результатов по КРС ясно, что до отжига поверхностный слой кремния почти полностью аморфный.

Для выяснения влияния водорода на пик, связанный с микрокристаллической фазой кремния, было проведено сравнение амплитуды пика на частоте 520 см^{-1} от температуры отжига для образцов, имплантированных ионами As^+ и D^+ , и для образцов, имплантированных только ионами As^+ . Результаты сравнения показали, что отжиг при температуре 400°C приводит к значительному возрастанию (до 1,6 раза) амплитуды пика на частоте 520 см^{-1} для структур, подвергнутых двойной имплантации, по сравнению со структурами, подвергнутыми только имплантацией ионами As^+ . При температуре отжига

600°C и выше отношение этого пика уменьшается до единицы.

Результаты МСВИ измерений

МСВИ измерения показали, что в структурах с двойной имплантацией термический отжиг при температуре 500°C приводит к перераспределению атомов дейтерия в сторону распределения атомов мышьяка. При этом подобный отжиг не влияет на распределение атомов мышьяка.

Наблюдаемый результат свидетельствует о том, что отжиг в диапазоне от 400 до 600°C приводит к захвату водорода на дефекты, локализованные в слое имплантированного кремния. При этом наблюдается эффективное понижение удельного сопротивления слоя и усиление кристаллизации аморфного кремния. Однако, усиление кристаллизации не такое значительное, как в случае обработки имплантированного слоя ВЧ водородной плазмой. Кроме того, при имплантации водородом не наблюдается заметное изменение аморфной фазы кремниевого слоя, что наблюдается в случае ВЧ плазменной обработки. Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом: в случае проведения дополнительной имплантации водородом используемые дозы значительно меньше, чем вводимая концентрация водорода при плазменной обработке; при плазменной обработке кроме введения атомарного водорода необходимо учитывать влияние УФ облучения и электронной бомбардировки на упорядочение имплантированного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Guagang Q, Zonghu H. The convergent effect of the annealing temperatures of electron irradiated defects in FZ silicon grown in hydrogen. *Solid St. Commun.* 1985; 53 (11): 975-977.
- 2 Nazarov AN, Pinchuk VM, Lysenko VS, Yanchuk TV. Quantum chemical investigations of atomic hydrogen effect on Frenkel pairs annihilation in silicon. *Modelling Simul. Mat. Sci. Eng.* 1996, 4 (8): 323-333.
- 3 Nazarov AN, Pinchuk VM, Lysenko VS, Yanchuk TV, Ashok S. Enhanced activation of implanted impurity in hydrogenated crystalline silicon. *Phys. Rev. B.* 1998, 58 (7): 3522-3525.