# Источник молекулярных ионов фосфора для полупроводниковой технологии

В. И. Гушенец, Е. М. Окс, А. С. Бугаев, М. В. Шандриков

Институт сильноточной электроники СО РАН 634055 Россия, Томск e-mail: gvi@opee.hcei.tsc.ru

Кластеры и молекулярные ионы являются очень перспективными с точки зрения их применения в полупроводниковой промышленности для высокодозной ионной имплантации с очень низкой энергией ионов. В докладе представлены результаты экспериментов по получению молекулярных пучков ионов фосфора ( $P_2$  и  $P_4$ ) в модифицированном ионном источнике с накаленным катодом. С целью снижения рабочей температуры разрядной камеры ниже 800 °С и предотвращения, таким образом, заметной диссоциации паров фосфора  $P_4$ , разрядная камера ионного источника оборудована системой охлаждения. В ходе экспериментов был получен пучок ионов фосфора с долей ионов тетрафосфора, достигающей 30 %.

### Введение

Тенденции в развитии современной полупроводниковой технологии таковы, что для увеличения производительности и расширения функциональных возможностей интегральных схем (микропроцессоров и других микросхем высокой степени интеграции), а также снижения себестоимости компонентов или структур микросхем, необходимо уменьшать размеры этих компонентов и увеличивать их количество, приходящееся на единицу площади кристалла микросхемы. Это побуждает непрерывно совершенствовать и развивать технологическое оборудование для производства микро-Уменьшение размеров компонентов схем. микросхем и освоение всего нанометрового масштаба размеров структур приводит к необходимости снижения энергии ионов легирующих элементов. Уменьшение энергии ионов легирующих материалов за счет снижения ускоряющего напряжения в существующих ионных источниках при сохранении высокой плотности ионного тока, отвечающего за производительность процесса, ограничено, поскольку плотность ионного тока пропорциональна величине ускоряющего напряжения в степени 3/2согласно закону Чайлла-Ленгмюра. Одним из возможных путей уменьшения энергии, приходящейся на один атом легирующего материала, является генерация пучков ионов молекул, включающих в себя несколько (два и более) этих атомов. В связи с этим перспектива применения молекулярных ионов (многоатомных конгломератов или кластеров  $M_n$ ) объясняется тем, что при данном ускоряющем напряжении имплантируемая энергия, приходящаяся на один атом в молекуле, снижается на величину, кратную числу атомов *n* в молекуле или кластере, тогда как имплантируемая доза увеличивается в *n*, по сравнению с имплантацией одноатомных ионов.

Наряду с увеличением первеанса пучка и имплантируемой дозы имплантация многоатомных молекул дает еще другие важные преимущества:

 а) устраняет так называемое энергетическое загрязнение и высокоэнергетичный хвост, характерные для низкоэнергетичной имплантации с тормозящим полем;

б) значительно улучшает качество низкоэнергетичного пучка ионов (уменьшает угловое расширение пучка и улучшает угловое и пространственное распределение) на мишени;

в) позволяет использовать уже разработанную технологию и оборудование полупроводниковой промышленности.

Одним из широко используемых легирующих материалов в полупроводниковой технологии является фосфор. Известно, что в парообразном состоянии фосфор представлен в виде своего наиболее стабильного соединения – молекулы Р<sub>4</sub>. Тетрамеры фосфора Р<sub>4</sub> и его ионы представляют интерес как прототипы кластеров небольших размеров и в связи с этим являются очень перспективными с точки зрения их применения в полупроводниковой промышленности для высокодозной ионной имплантации с очень низкой энергией ионов.

Источником паров фосфора является в основном одна из наиболее термодинамически стабильных модификаций элементарного фосфора – красный фосфор. Для него при нагреве в вакууме начиная с 325 °C термодинамическое равновесие описывается формулой P(s)= 1/4Р<sub>4</sub>(g), и таким образом фосфор испаряется только в виде молекул Р4 (Р4/Р2~2×10<sup>5</sup>,  $P4/P \sim 10^{21}$ ). Такая ситуация сохраняется вплоть до температур 800 °С. При температурах выше 800 °С начинается заметная диссоциация тетрафосфора с образованием молекул Р2 [1-3]. Однако и при температурах ниже 800 °C на поверхности некоторых металлов – вольфрама и тантала может происходить диссоциация паров фосфора Р4. Понятно, что процесс диссоциации тетрафосфора будет снижать ионный ток этих молекул в пучке.

В ионных источниках современных имплантеров широко используются источники с накаленным катодом, как прямонакальные, так и с косвенным подогревом. За счет излучения с термокатода прогревается разрядная камера ионного источника до температур свыше 1000 °C – 1200 °C [4]. Поэтому, разумеется, одним из условий получения максимальной доли ионов молекулярного фосфора  $P_4$  в ионном пучке является поддержание температуры стенок разрядной камеры не выше 800 °C, с тем чтобы избежать заметной диссоциации паров фосфора, и не ниже 300 °C, чтобы не допустить их конденсации.

Проведенные в разные годы экспериментальные исследования показали, что при горении разряда в парах фосфора P<sub>4</sub> в ионном источнике масспектрометра, кроме основного процесса прямой ионизации электронами [1]:

$$P_4 + e^- \to P_4^+ + 2e^-$$
 (1)

процессами распада молекулы фосфора Р4 является в основном диссоциативная ионизация, возможные пути осуществления которой приведены ниже:

$$P_{4} + e^{-} \rightarrow P^{+} + P + P_{2} + 2e^{-}$$
  

$$\rightarrow P^{+} + P_{3} + 2e^{-}$$
  

$$\rightarrow P^{+} + 3P + 2e^{-} . \qquad (2)$$
  

$$P_{4} + e^{-} \rightarrow P_{2}^{+} + P_{2} + 2e^{-}$$
  

$$\rightarrow P_{2}^{+} + 2P + 2e^{-}$$
  

$$P_{4} + e^{-} \rightarrow P_{3}^{+} + P + 2e^{-}$$

Каждый из процессов ионизации, диссоциации и диссоциативной ионизации характеризуется сечением процесса и энергией. Наибольшим сечением характеризуется реакция ионизации (1) молекулы фосфора P<sub>4</sub>, и все реакции соотносятся как

$$16,7(P_4^+):3,5(P_2^+):2,4(P^+):2,0(P_3^+)$$

при энергии бомбардирующих электронов от 70 до 100 В.

Кроме этого, степень диссоциации, как нам представляется, подчиняется следующей закономерности:  $j \times \tau$ , где j – плотность тока разряда в столбе плазмы и  $\tau$  – время жизни молекулы или иона фосфора Р<sub>4</sub> в плазме разряда. Полагая, что в определенных условиях молекулы фосфора за время нахождения в разрядной камере источника испытывают только одно столкновение с электронами, то состав извлекаемого ионного пучка должен быть близок к приведенному выше отношению сечений процессов.

Все изложенное выше предъявляет определенные требования к конструкции ионного источника и его электрическим характеристикам. В этом докладе представлены результаты исследования по получению многоатомных ионов фосфора в модифицированном ионном источнике промышленного имплантера.

### Конструкция ионного источника и результаты экспериментов с парами фосфора

Приведенным выше условиям в полной мере удовлетворяет модернизированный ионный источник, схемы которого приведены на рисунках 1 и 2. Разрядная камера имеет прямоугольную форму и выполнена из молибдена, со стороны ионно-оптической системы располагается электрод, в котором выполнена эмиссионная щель размером 1×40 мм<sup>2</sup>. Ионно-

оптическая система двухэлектродная. Ускоренный до напряжения 15 кВ ионный пучок сепарируется с помощью секторного магнита. Регистрация пучка осуществляется коллектором со щелевой диафрагмой. Ток в обмотке сепаратора имеет пилообразную форму с временем нарастания до 8 сек. Одновременно сигнал с коллектора и сигнал с датчика Холла, пропорциональный величине магнитного поля в зазоре сепаратора, подаются на входы запоминающего осциллографа Tektronix. Таким образом, за один ход пилы тока в катушке магнита сепаратора мы регистрируем весь масс-зарядовый состав ионного пучка.



**Рис. 1.** Схема разрядной камеры и ионнооптической системы ионного источника

С источником такого типа ранее мы проводили экспериментальные исследования по получению многозарядных ионов фосфора. На рис. 2 приводится спектр ионного пучка для двух режимов работы разрядной системы: осциллограмма 3 для режима работы с осцилляцией электронов, когда антикатод соединен с катодом или находится под плавающим потенциалом, и осциллограмма 2 для режима пучковоплазменного разряда без осцилляции электронов, который реализуется, когда антикатод соединен с анодом.

Второй режим характеризуется меньшей эффективностью ионизации, свидетельством чего является снижение разрядного тока с 2 до 1,5, и более существенное снижение эмиссионного тока с 24 до 9 мА. Как видно из приведенного рисунка, во втором режиме кардинально меняется спектральный состав, а именно: ионы третьей зарядности совсем не регистрируются, значительно снижается доля ионов второй зарядности, и увеличиваются доли ионов димеров фосфора.



Рис. 2. Масс-зарядовый состав пучка ионов фосфора

Для задач данной работы мы модифицировали ионный источник. Стоит отметить ряд принципиальных конструктивных особенностей нового источника. Во-первых, для того, чтобы поддерживать температуру стенок разрядной камеры не выше 800 °C, сама камера смонтирована на охладителе, изготовленном из нержавеющей стали. Внутри охладителя выполнены каналы, по которым прокачивается охлаждающая жидкость. В качестве такой жидкости используется трансформаторное масло, являющееся прекрасным диэлектриком, что также немаловажно, поскольку ионный источник находится под высоким потенциалом. Такая компоновка ионного источника охладитель + разрядная камера, в отличие от варианта, когда сама разрядная камеры делается охлаждаемой, позволяет легко менять конструкцию разрядной камеры, а за счет регулировки теплового контакта между камерой и охладителем подобрать наиболее оптимальную рабочую температуру. Использование молибдена как материала разрядной камеры связано с тем, что из материалов с высокой термостойкостью он обладает самой высокой теплопроводностью, позволяет обеспечить хороший теплоотвод с разных частей разрядной камеры. Кроме того, из доступных нам справочных материалов нет сведений, может ли он являться катализатором распада молекул фосфора. Конструкция модифицированного ионного источника приводится на рис. 3.



Рис. 3. Источник молекулярных ионов фосфора: 1 – разрядная камера, 2 – прямонакальный катод, 3 – антикатод, 4 – супрессор, 5 – экстрактор, 6 – теплоотводящий узел, 7 – паропровод, 8 – кювета для загрузки рабочего вещества (фосфора или мышьяка), 9 – токоввод, 10 – штуцера системы охлаждения ионного источника, 11 – высоковольтный изолятор, 12 – труба транспортировки пучка

Как и предполагалось, а эксперименты это подтвердили, сильное влияние на массовый состав ионного пучка оказывает величина разрядного тока. Разрядный ток в экспериментах регулировался за счет колебания температуры прямонакального катода, которое осуществлялось изменением величины тока накала. При этом напряжение разряда, величина магнитного поля и скорость натекания паров фосфора поддерживались постоянными.

На рис. 4 представлен состав ионного пучка для тока разряда 100 мА, который является лучшим из достигнутых с точки зрения доли молекулярных ионов фосфора. Ток эмиссии составил 0,5 мА, а ток пучка – 0,34 мА. Из этого рисунка видно, что ток ионов фосфора  $P_4$  превысил ток атомарных ионов и достиг значения в 0,1 мА, а если учесть, что в ионе  $P_4^+$  4 атома, то ток  $P_4^+$  эквивалентен 0,44 мА току атомарных ионов. На рис. 5 показано изменение состава пучка ионов фосфора в зависимости от величины разрядного тока. Видно, что доля ионов  $P_4$  в пучке резко увеличивается при токах разряда менее 300 мА. Конечно, снижение разрядного тока приводит и к уменьшению величины как эмиссионного тока, так и тока пучка, но при этом резко падают токи остальных составляющих спектра, что, конечно, снижает нагрузку на источники питания системы извлечения и формирования пучка.



Рис. 4. Масс-зарядовый состава пучка ионов фосфора для разрядного тока 100 мА



**Рис. 5.** Зависимость составляющих спектра пучка ионов фосфора от разрядного тока

## Результаты работы ионного источника с фосфином (PH<sub>3</sub>)

Использование красного фосфора в качестве источника паров молекулярного фосфора P<sub>4</sub> сопряжено с рядом проблем, связанных с:

 а) многофазной природой коммерческого фосфора;

в) нестабильностью скорости испарения
 и других термодинамических свойств;

с) термодинамической нестабильностью красного фосфора, т. е. возможностью его трансформации из одного аллотропного состояния в другое;

д) низкой кинетикой испарения фосфора.

Все это приводит к нестабильности натекания паров фосфора в разрядную камеру источника ионов, а последнее обстоятельство приводит к тому, что процесс регулировки скорости натекания паров, который в основном осуществляется за счет изменения температуры нагрева красного фосфора, становится достаточно сложным и длительным, доходящим по времени до десятков минут. И это происходит благодаря большой длительности процесса установления равновесного давления паров над нагретой поверхностью фосфора, что очень затрудняет получение потока пара молекул фосфора Р4 с постоянной скоростью натекания и значительно усложняет систему и программу автоматического регулирования.

Альтернативным источником фосфора, в том числе и молекулярного фосфора, является фосфин, представляющий собой в нормальных условиях газообразное соединение фосфора с водородом с молекулярной формулой PH3. Фосфин используется как рабочая среда в разрядных системах ионных источников в основном для получения атомарных ионов (как однозарядных, так и многозарядных) фосфора. Применение фосфина позволяет решить проблему оперативной регулировки и стабилизации скорости натекания газа в разрядную камеру, так как регулировка натекания осуществляется специальными вентилями, быстродействие которых значительно превышает скорость изменения температуры красного фосфора. Первые эксперименты с напуском фосфина в разрядную камеру ионного источника показали, что в ионном пучке наряду с ионами фосфора  $P^+$ ,  $P_2^+$ ,  $P_3^+$  и  $P_4^+$  имеются и ионы  $PH^+$ , PH<sub>3</sub><sup>+</sup>. При этом суммарный ток ионов PH<sup>+</sup>, РН3<sup>+</sup> довольно значительный и может достигать 25-30 % полного тока пучка. Наличие этих ионов в составе ионного пучка нежелательно, так как это приводит к снижению газовой эффективности ионного источника и увеличению нагрузки на источники питания ионно-оптической системы и особенно на высоковольтный источник питания системы ускорения ионного пучка, что снижает энергетическую эффективность источника. Кроме того, фосфин очень токсичен и является коррозионным веществом, поэтому необходимо оборудовать установки ионной имплантации средствами утилизации фосфина, присутствующего в этом случае в выхлопе вакуумных насосов, так как выброс его в атмосферу недопустим.

Фосфин, нагретый до температур выше 700 °С, при определенных условиях распадается на молекулярный фосфор и водород в соответствии с реакцией [5]:

### 4PH3=P4+6H2.

Для этого необходимо фосфин пропустить через диссоциатор, нагретый до необходимой температуры, и далее пары тетрафосфора подать в разрядную камеру ионного источника.

К моменту написания этого доклада сконструирован и изготовлен диссоциатор, и в ближайшее время будут проведены его испытания совместно с ионным источником.

### Заключение

В настоящий момент мы имеем информацию только об одном источнике молекулярных ионов (фосфора и арсенида) ClusterIon® Source, разработанном Томасом Хорски (Thomas Horsky) из SemEquip Inc [6]. Этот источник имеет разрядную камеру (анод) с размерами эмиссионной щели 48×8 мм, и способен обеспечить ток молекулярных ионов фосфора, близким к 3 мА. Состав ионного пучка, генерируемого этим источником почти, идентичен пучку, получаемому в нашем ионном источнике. Площадь эмиссионной поверхности у ClusterIon® Source на порядок превышает площадь эмиссии нашего источника, и если сравнивать оба источника по плотности эмиссионного тока, то они практически одинаковы и немногим превышают 1 мА/см<sup>2</sup>, таким образом, параметры плазмы внутри разрядных камер тоже одинаковы. Увеличив поперечные размеры разрядной камеры и, соответственно, площадь эмиссионной поверхности, мы можем получить такой же ток пучка. Отличается наш ионный источник от ClusterIon® Source простотой конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №12-08-00183.

### Литература

1. Monnom G., Gancherel Ph., Paparoitis C. // J. Physique. 1984. Vol. 45. № 1. P. 77–84.

2. Kanet S., Reynolds J. N. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. № 2. P. 342–349.

3. Carette J. D., Kerwin L. // Can. J. Phys. 1961. Vol. 39. № 9. P. 1300–1319

4. Mingxiu Ma, Mynard J. E., Stephens K. G. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. A. 1989. Vol. 277. № 2–3. P. 279.

5. Chow R., Chai Y. G. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1981. Vol. 1. № 1. P. 49–54.

6. Horsky T. N. // Proc. XVI<sup>th</sup> Int. Conf. Ion Implantation Technology. 2006. P. 159–162.