

Фотоэлектроника: элементная база и технология

УДК 621.315.5

О механизме сокращения микродефектов при диффузии фосфора

Е. А. Климанов

Представлено уточнение механизма процесса сокращения микродефектов в кремнии геттерированием микродефектов диффузионным слоем фосфора.

PACS: 85.60.-q

Ключевые слова: дефект, кремний, геттерирование, фосфор, диффузия.

Введение

Различные методы геттерирования, включая внутренний (с помощью кислородных преципитатов) и внешний (диффузионными и нарушенными слоями), в течение многих лет широко используются в технологических процессах изготовления фотоприемников и БИС для уменьшения концентраций фоновых примесей и микродефектов [1, 2], приводящих к ухудшению параметров и снижению процента выхода годных изделий. Однако и в настоящее время отсутствует полное понимание механизмов указанных процессов, что объясняет большое число работ по выявлению роли в них точечных дефектов. Улучшение понимания механизмов геттерирования, безусловно, будет способствовать повышению их эффективности и, в частности, внедрению новых методов, например, MZD-метода [3], а также явится теоретической основой дальнейшего исследования процессов дефектообразования в кремнии.

Работа посвящена уточнению механизма процесса геттерирования микродефектов диффузионным слоем фосфора на основе анализа экспериментальных данных.

Эксперимент

Для эксперимента использовались образцы кремния *p*-типа с удельным сопротивлением 10000—20000 Ом·см и с концентрацией кислорода не бо-

лее 10^{16} см⁻³, выращенные методом зонной плавки (FZ-Si) и не содержащие в исходном состоянии микродефекты (МД), выявляемые селективным травлением в травителе Сиртля [4] (точнее, концентрация линейных дислокаций $N_d < 10$ см⁻² и микродефектов $N_A < 10^9$ см⁻³).

Термическая обработка (ТО) указанных образцов в инертной среде (аргон) приводила к образованию равномерно распределенных по площади образца МД, ямки травления которых имели форму, характерную для А-дефектов (дислокационные петли), а плотность возрастала с ростом температуры термообработки (рис. 1). Данные МД не выявлялись рентгеновской топографией даже после высокотемпературной ТО (рис. 2, а).

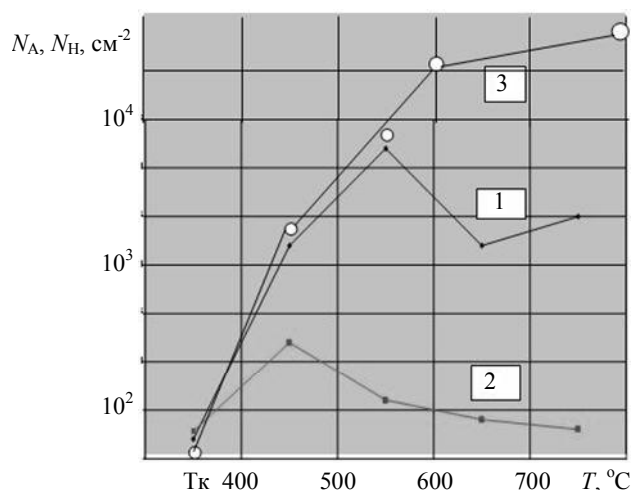


Рис. 1. Зависимость концентрации микродефектов (А-дефектов) от температуры ТО:

1 — образец с $N_d < 10$ см⁻² и $N_A < 10^9$ см⁻³, концентрация "холмиков" (N_H); 2 — образец с $N_d < 10$ см⁻² и $N_A < 10^9$ см⁻³, концентрация А-дефектов (N_A); 3 — образец с $N_d < 10$ см⁻² и $N_A < 10^9$ см⁻³, концентрация А-дефектов

Климанов Евгений Алексеевич, главный научный сотрудник ФГУП «НПО "Орион"». Россия, 111402, Москва, шоссе Энтузиастов, 46/2. E-mail: orion@orion-ig.ru

Статья поступила в редакцию 22 апреля 2011 г.

© Климанов Е. А., 2011

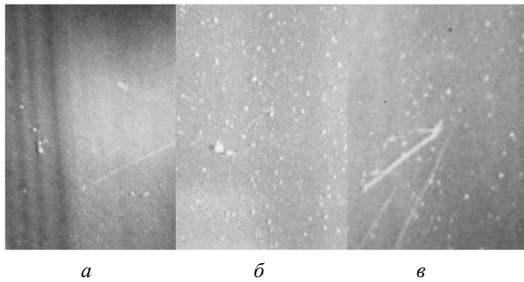


Рис. 2. Рентгеновские топограммы образцов:

a — после ТО в аргоне при 1150 °С образца с $N_d < 10 \text{ см}^{-2}$;
б — после ТО в кислороде при 1150 °С образца с $N_d < 10 \text{ см}^{-2}$;
в — после стравливания слоя ~ 50 мкм у образца *б*

ТО в окислительной среде (кислород) дополнительно генерировала окислительные дефекты упаковки (ОДУ), выявляемые и травлением и на рентгеновских топограммах (рис. 2, *б*), концентрация которых снижалась при удалении от поверхности образцов (рис. 2, *в*).

Последующая диффузия, создававшая n^+ -слой с достаточно высокой концентрацией фосфора, приводила к резкому снижению концентрации ОДУ (рис. 3).

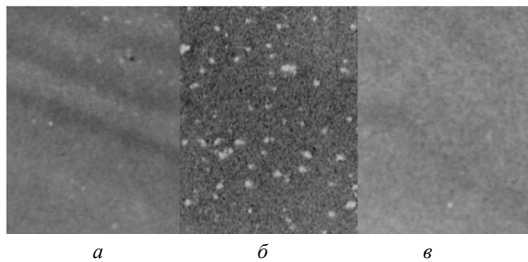


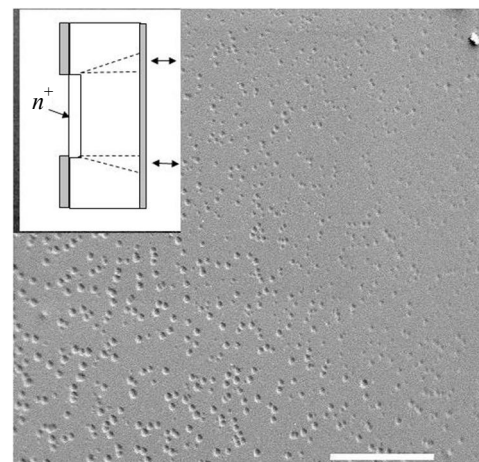
Рис. 3. Рентгеновские топограммы бездислокационного образца:

a — исходный образец; *б* — образец после термического окисления при 1150 °С; *в* — образец после окисления и последующей диффузии фосфора при 1070 °С ($R_{sm} \sim 3 \text{ Ом}/\square$)

Известно, что значительная часть ОДУ, попадая в область объемного заряда (ОПЗ) p - n -переходов, вызывает резкое увеличение обратных токов [5]. Формирование n^+ -слоя с высокой концентрацией фосфора на нерабочей поверхности образцов после проведения высокотемпературных окислительных процессов устраняет этот эффект [2].

Для определения влияния процесса диффузии фосфора на размеры МД образцы толщиной 200 мкм термически окислялись во влажном кислороде при температуре 950 °С (толщина SiO_2 около 0,5 мкм). На этой стадии селективным травлением выявлялись равномерно распределенные МД. На рентгеновских топограммах также наблюдались дефекты, идентифицированные как ОДУ (призматические дислокация + примесное микровключенение). Затем с помощью фотолитографии выделялись окна диаметром 2 мм, в которые проводилась диффузия фосфора при температуре 1050 °С с концентрацией, достаточно высокой (по-

верхностное сопротивление $R_s < 5 \text{ Ом}/\square$) для реализации режима геттерирования [6]. Распределение МД на обратной стороне образцов выявлялось селективным травлением (рис. 4).



Обратная сторона — переходная зона 100 мкм

Рис. 4. Изменение размеров ямок травления на обратной стороне образцов в переходной области

Полученные данные показывают значительное уменьшение диаметров ямок травления при переходе от периферии образцов к области под n^+ -слоем (переходная область). По полученным данным строилась зависимость радиуса ямок травления от расстояния в этой области (рис. 5).

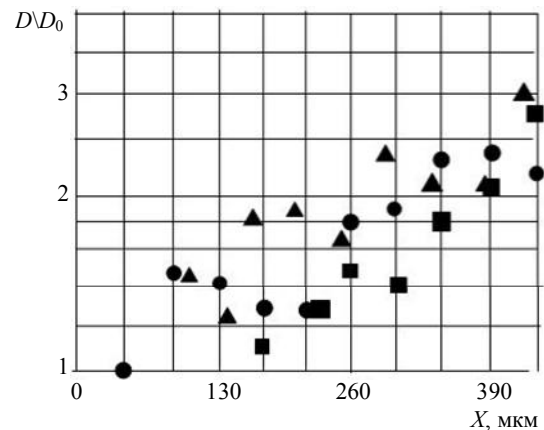


Рис. 5. Зависимость диаметра ямок травления от расстояния в переходной области

Результаты и обсуждение

1. Известно, что при выращивании бездислокационных слитков методом зонной плавки (FZ-Si) выполняются условия, при которых формируются дефекты межузельного типа (в данных образцах В-дефекты — сферические кластеры межузельных атомов Si) [7], преобразующиеся, как ранее показано, при последующей термообработке в А-дефекты (дислокационные петли внедренного типа) и ОДУ. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое уменьшение размеров МД внедренного

типа вызвано диффузией вакансий, образующихся в n^+ -слое в процессе диффузии фосфора в концентрации, превышающей равновесную при температуре диффузии (модель, предложенная в работе [8] для геттерирования металлических примесей).

Выяснено, что вакансии в кремнии могут существовать как в нейтральном, так и в отрицательно заряженном состоянии с энергетическим уровнем $E_v = E_c - 0,4$ эВ. Используя выражение для концентрации отрицательно заряженных вакансий [9], можно получить соотношение между концентрациями вакансий V_n в диффузионной области (n^+) и в объеме образца V_i , концентрация носителей в котором является собственной при температуре диффузии (i — область):

$$[V_n]/[V_i] = 1 + \frac{1 + \exp[(E_v - E_{fn})/kT] \left(\frac{n}{n_i}\right)}{1 + \exp[(E_v - E_{fi})/kT] \left(\frac{n}{n_i}\right)}, \quad (1)$$

где E_v — энергетический уровень вакансий;
 E_{fn} и E_{fi} — уровни Ферми;
 n и n_i — концентрации электронов в n^+ -слое и собственном кремнии.

Отсюда при $E_v = E_c - 0,4$ эВ получаем условие $n > 4,5 n_i$, при котором $[V_n] > [V_i]$. При температуре диффузии 1050 °C $n_i \sim 1,4 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Следовательно, при $n > 6 \cdot 10^{19}$ см⁻³ (поверхностное сопротивление $R_{sn} < 10$ Ом/□), n^+ -слой становится источником вакансий, поток которых в объем образца приводит к сокращению микродефектов внедренного типа по реакции $Si_i + V \rightarrow Si$.

Одновременно n^+ -слой служит стоком для примесей в виде термодоноров (ТД), ответственных за изменение удельного сопротивления и времени жизни носителей заряда благодаря увеличению их растворимости в n^+ -слое. Это происходит вследствие замещения вакантных узлов и образования ионных пар фосфор—примесь, что приводит к выражению для концентрации термодоноров в объеме образца $N_{тд} \sim (n/n_i)^{-1}$ [6]. Таким образом, оба процесса, а именно, геттерирование ТД (преимущественно Fe) и сокращение размеров МД должны одновременно усиливаться при увеличении отношения (n/n_i) .

Справедливость обсуждаемой модели для наших образцов качественно подтверждается данными, приведенными на рис. 6, где продемонстрировано снижение концентрации МД и ТД в той части образца, где после термического окисления проводилась диффузия фосфора с различной концентрацией. При этом усиление эффективности геттерирования МД и ТД при увеличении отношения (n/n_i) в соответствии с (1) количественно подтверждается зависимостью концентрации ТД в p - i - n -фотодиодах от поверхностного сопротивления R_{sn} геттерирующего n^+ -слоя (рис. 7).

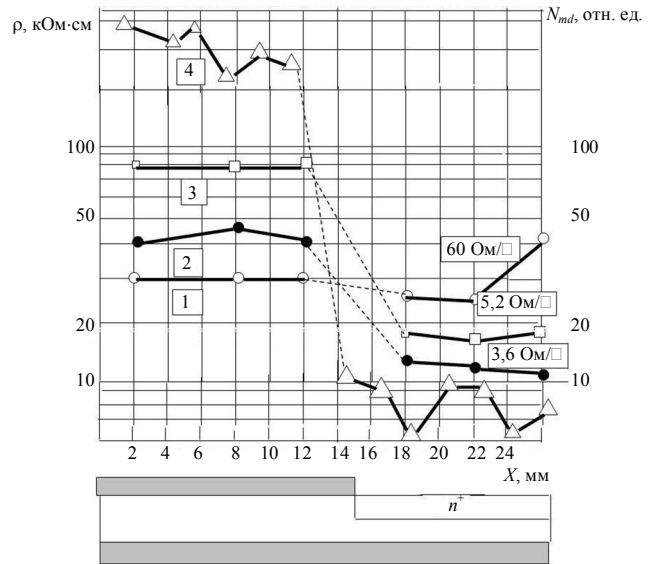


Рис. 6. Распределение значений удельного сопротивления и плотности МД по диаметру пластин, прошедших операцию окисления при 1150 °C с последующей диффузией фосфора с различными значениями R_{sn} при температуре 1070 °C. Кривые 1, 2, 3 — удельное сопротивление (левая шкала); 4 — плотность микродефектов (правая шкала)

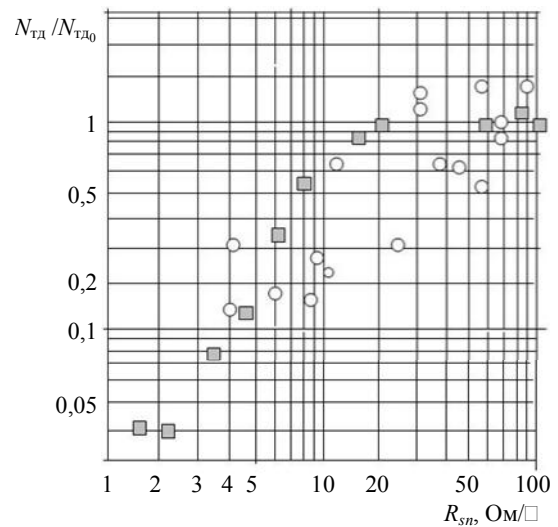


Рис. 7. Относительные изменения концентрации ТД после геттерирования n^+ -слоем с различным поверхностным сопротивлением. Относительные изменения $N_{тд}$ определялись из изменений ρ и темновых токов p - i - n -диодов. Перед диффузией фосфора образцы окислялись при 1150 °C

2. При протекании процесса сокращения МД должно выполняться условие баланса между потоком вакансий и уменьшением размера микродефекта:

$$D \frac{d[V]}{dr} \delta t = -[Si_i] dr. \quad (2)$$

Полагая изменение концентрации вакансий вблизи микродефекта линейным, т. е. принимая справедливым равенство $\frac{d[V]}{dr} = \frac{[V]}{r}$, получим за-

висимость размера от времени процесса и концентрации вакансий:

$$1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 = \frac{2Dt}{[Si_i]r_0^2}[V]. \quad (3)$$

Данный процесс иллюстрируется рис. 4, где показано изменение размеров ямок травления в переходной области под n^+ -слоем на тыльной поверхности пластин. Наблюдается монотонное возрастание их среднего размера при увеличении расстояния от периметра диффузионной области к периферии образца.

Если предположить, что концентрация вакансий подчиняется гауссовскому распределению:

$$[V(r)] = [Q/(\pi Dt)^{1/2}] \exp(-r^2/4Dt), \quad (4)$$

где $[V(r)]$ — концентрация вакансий на расстоянии r от края n^+ -области, можно показать, что их концентрация на тыльной поверхности образца на расстоянии x от края n^+ -области ($r^2 = x^2 + h^2$, h — толщина образца) будет определяться выражением:

$$\ln [V(r)/V(0)] = -x^2/4Dt. \quad (5)$$

Полагая, что средний размер ямок травления пропорционален размеру микродефектов, а также используя выражения (3) и (5), из данных, приведенных на рис. 5, можно оценить величину коэффициента диффузии вакансий с помощью соотношения:

$$D = \frac{x^2}{4t} \ln \frac{\left[1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]}{\left[1 - \left(\frac{r(0)}{r_0}\right)^2\right]^2}, \quad (6)$$

где x — расстояние между дефектами, имеющими радиусы r и $r(0)$;

r_0 — исходный радиус дефектов;

t — время процесса.

Полученные оценочные значения $D \sim 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ на два порядка меньше известных из литературы значений коэффициента диффузии межузельных атомов кремния [8], а также существенно отличаются от соответствующих значений для атомов железа и меди. Однако они по порядку величины согласуются с данными работы [11] для вакансий, полученными из экспериментов по геттерированию атомов железа. Следовательно, лимитирующим процессом при распаде МД является диффузия к ним вакансий.

При этом необходимо отметить значительное отличие представленных значений D от данных, приведенных в работе В. В. Воронкова с сотрудниками [3]. Эти данные получены из анализа фор-

мирования микродефектов при росте кристаллов, и здесь для сравнения они аппроксимированы до температуры процесса в нашем эксперименте ($1050 \text{ }^\circ\text{C}$). Возможной причиной отличия является образование при температурах $1000-1050 \text{ }^\circ\text{C}$ дивакансий V—V или комплексов вакансий с кислородом V_2O , имеющих значительно меньшие коэффициенты диффузии, чем моновакансии. Данное предположение выдвинуто указанными авторами для объяснения результатов работ по внутреннему геттерированию примесей с помощью быстрого термического отжига (MZD-метод) [3].

Таким образом, полученные данные по сокращению размеров микродефектов внедренного типа (A-дефектов) во время диффузии фосфора с высокой концентрацией, а также оценка величины коэффициента диффузии точечных дефектов, участвующих в этом процессе, подтверждают модель генерации вакансий диффузионной n^+ -областью.

Выводы

1. Показано, что формирование n^+ -слоя при диффузии фосфора с концентрацией, удовлетворяющей условию $n > 4,5 n_i$, где n_i — концентрация носителей при температуре диффузии, приводит к параллельному протеканию двух процессов, а именно, удалению из объема образцов быстродиффундирующих примесей (Fe, Cu и других металлов) и снижению концентрации микродефектов внедренного типа.

2. Полученные экспериментальные данные по распаду микродефектов (A-дефектов и ДУ) в результате диффузии фосфора в объеме бездислокационного кремния, полученного методом зонной плавки (FZ-Si), могут быть объяснены образованием в n^+ -слое избыточной концентрации вакансий, диффузия которых приводит к аннигиляции микродефектов внедренного типа.

3. Экспериментальные значения коэффициента диффузии точечных дефектов, вызывающих распад микродефектов, подтверждают приводимые в литературе данные об образовании в объеме кремния при температурах диффузии меньше $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ дивакансий V—V и комплексов вакансий с кислородом V_2O , имеющих значительно меньшие коэффициенты диффузии, чем моновакансии.

Литература

1. Kang J. S., Schrock D. K. // J. Applied Physics. 1989. V. 65. P. 2974.
2. Климанов Е. А., Кулыманов Е. А., Лисейкин В. П. Способ изготовления $p-i-n$ -фотодиода. А.с. № 680358 от 29.02.1976 г.
3. Falster R., Voronkov V. V., Quast F. // Physica Status Solidi (b). 2000. No. 219. P. 222.

4. *Secco d'Aragona F.* // J. Electrochemical Society. 1972. V. 119. No. 7. P. 948.
5. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. — М.: Мир, 1984.
6. *Климанов Е. А., Кульманов А. В., Лисейкин В. П.* // Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". 1977. № 7. С. 34.
7. *Мильвидский М. Г.* Полупроводниковые материалы в современной электронике. — М.: Наука, 1986.
8. *Meek R. L., Seidel T. E., Cullis A. G.* // J. Electrochemical Society. 1975. V. 122. No. 5. P. 786.
9. *Глазов В. М., Земсков В. С.* Физико-химические основы легирования полупроводников.
10. *Frewen T. A., Sinno T.* // Applied Physics Letters. 2006. V. 89. Art. 191903.
11. *C. del Canizo, A. Luque* // J. Electrochemical Society. 2000. V. 147. No. 7. P. 2685.

About mechanism of decreasing the microdefects at diffusion of phosphorus

E. A. Klimanov

Orion R&P Association

46/2 Enthusiasts road, Moscow, 111402, Russia

E-mail: orion@orion-ir.ru

The paper devotes to mechanism of decreasing the microdefects in silicon by gettering a diffusion layer of phosphorus.

PACS: 85.60.-q

Keywords: defect, silicon, gettering, phosphorus, diffusion.

Bibliography — 11 references.

Received April 22, 2011