

УДК 621.315.592.3

В.З. Куцова, М.И. Тимошина, О.А. Носко, Г.Г. Тимошина
**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ И ЛЕГИРОВАНИЯ НА
СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ**

Аннотация. Проведен расчет энергии связи и зарядовой плотности кремния при легировании двумя примесями. Показано влияние термообработки на микроструктуру и микротвердость легированного кремния. Разработаны способы термической обработки подложек кремния, что позволило повысить выход годной продукции.

Ключевые слова: полупроводниковый кремний, энергия связи, легирование, термическая обработка, микроструктура, свойства.

Уровень развития современной полупроводниковой электроники тесно связан с достижениями в технологии полупроводниковых материалов. История технологии полупроводникового кремния характеризуется непрерывным стремлением к совершенству. Это вызвано тем, что совершенство кристаллов, однородность свойств по объему не только влияет на рабочие характеристики приборов и микросхем, но и определяет эффективность их производства. С увеличением степени интеграции свойства отдельного элемента все более определяются локальными свойствами кристаллической подложки. Кремний является основным материалом для изготовления интегральных схем высокой эффективности. Возможность совершенствования полупроводниковых приборов заложена в повышении качества подложек, характеристики которых находятся в прямой зависимости от свойств монокристаллов и изготавливаемых из них пластин. Задача получения монокристаллов с равномерным распределением электрических свойств, пониженным содержанием остаточных фоновых примесей и структурных дефектов весьма актуальна. Таким образом, один из главных путей улучшения качества изделия полупроводниковой микроэлектроники - это улучшение качества исходных кристаллов кремния.

Термостабильность свойств кристаллов кремния относится к основным параметрам качества полупроводникового материала.

© Куцова В.З., Тимошина М.И., Носко О.А., Тимошина Г.Г., 2013

Именно термостабильность свойств кристаллов кремния определяет устойчивость к деградации параметров микроэлектронных приборов при повышенных температурах и расширяет области их применения. Термостабильность кристаллов кремния имеет также существенное значение при изготовлении микроэлектронных приборов, поскольку в технологических процессах кристалл подвергается воздействию высоких температур, которые часто необратимо ухудшают свойства исходных кристаллов.

Актуальность проблемы обусловлена с одной стороны необходимостью выяснения закономерностей в процессах деградации электрофизических свойств кремния и управления ими, с другой - необходимостью создания полупроводниковых приборов на основе кремния со стабильными параметрами.

Известно, что процессы изготовления и эксплуатации полупроводниковых приборов сопровождаются различными термическими и радиационными воздействиями, что приводит к изменениям электрофизических свойств полупроводниковых материалов и приборов на их основе. Тем не менее, к полученным полупроводниковым приборам предъявляются жесткие требования по стабильности их параметров в различных радиационных и термических условиях работы.

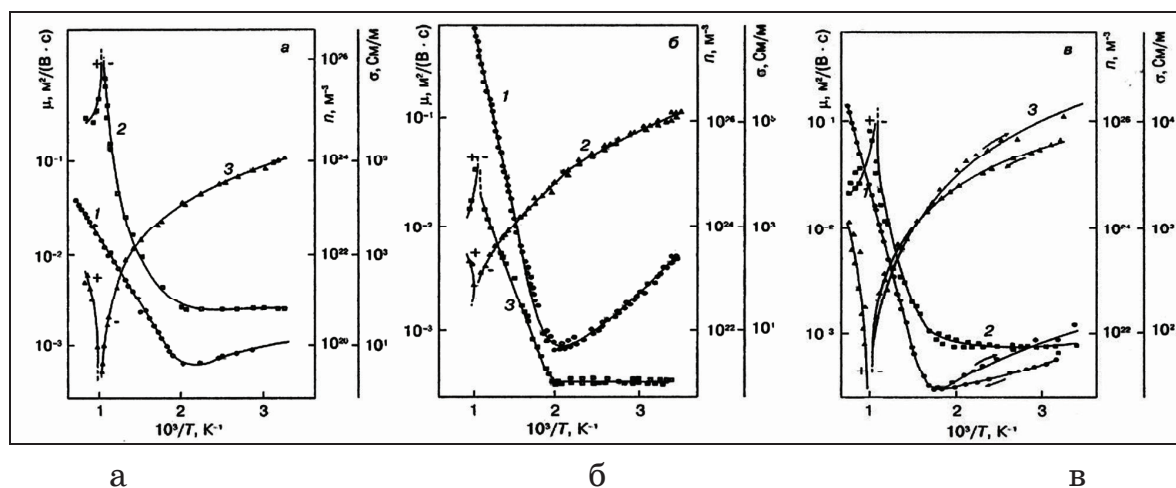
Перспективными путями управления процессами деградации электрофизических параметров кремния являются его термообработка и легирование редкоземельными элементами (РЗЭ) и переходными металлами. Следует подчеркнуть, что РЗЭ после введения в монокристалл не проявляют электрической активности, то есть не образуют электрически активных комплексов.

Основная цель работы заключается в комплексном исследовании электрофизических характеристик и особенностей структуры, выборе легирующих добавок и разработке способов термообработки промышленного кремния для повышения термостабильности полупроводниковых приборов на его основе.

Исследования электрофизических параметров проводили на монокристаллах кремния, полученных методами Cz (КЭФ-0,7, КЭФ-4,5, КЭФ-7), Fz, n- и p-типа проводимости, а также нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) в интервале температур 300–1200К как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью ~5 К/мин. Результаты исследования температурных зависимостей элек-

тропроводности, холловской концентрации и подвижности носителей заряда показали следующее. У монокристаллов марки КЭФ (рисунок 1, а) в области температуры $\sim 1000\text{K}$ происходит смена знака постоянной Холла. В образцах с наибольшей концентрацией фосфора обнаружен гистерезис проводимости и подвижности носителей заряда (рисунок 1, в).

Монокристаллы, выращенные методом Fz, отличаются высокой степенью химической чистоты, имеют максимальное удельное сопротивление (более $30\text{ КОм}\cdot\text{см}$), что определяется присутствием бора в концентрации не более $2\cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$. Содержание же компенсирующих донорных примесей не превышает 10^{11} см^{-3} для кремния n-типа проводимости. На рисунке 2, а и б приведены зависимости электрофизических параметров от обратной температуры на образцах Fz кремния n-типа проводимости. На полученных зависимостях также наблюдается смена знака проводимости эффекта Холла.



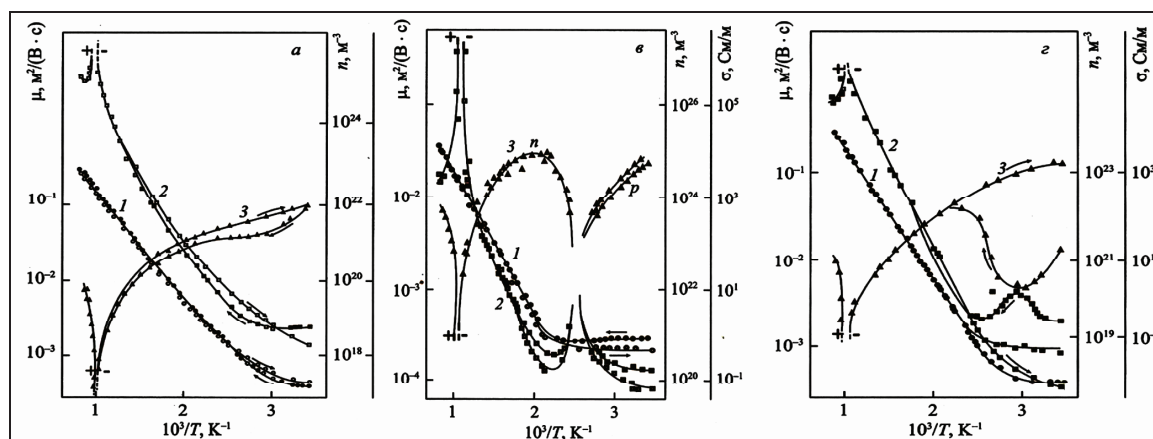
а – КЭФ-7,5; б – КЭФ-4,5; в – КЭФ-0,7

Рисунок 1 - Температурные зависимости электропроводности σ (1), холловской концентрации носителей заряда n (2), подвижности μ (3) кремния, выращенного методом Чохральского

На образцах кремния Fz p-типа проводимости (рисунок 2, б) в процессе нагрева дважды наблюдается смена знака эффекта Холла: при температурах вблизи 373K и при 973K . Образцы отличаются не термостабильностью всех исследуемых параметров.

На рисунке 2, в – приведены результаты исследования образцов кремния, полученного методом НТЛ. Также видна смена знака эффекта Холла при той же температуре, как и у остальных образцов.

Нагрев образца приводит к сильной искаженности кривых концентрации носителей заряда и подвижности при температурах, близких к комнатной. Охлаждение образца приводит к плавному увеличению указанных параметров. На кривых электропроводности (нагрев – охлаждение) наблюдается гистерезис при температурах ниже 423 К.



а – кремний n-типа проводимости, б – р-типа проводимости, в – НТЛ
Рисунок 2 - Температурные зависимости электропроводности (1), холловской концентрации носителей заряда (2), подвижности (3) высокоомного кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки

Проведение для всех образцов последующих циклов (нагрев – охлаждение) приводит к стабилизации исследуемых параметров.

Установлено, что изменение знака проводимости наблюдается для всех исследуемых образцов кремния независимо от методов выращивания, поэтому обнаруженный эффект - инверсия знака проводимости при температурах $\sim 1000\text{K}$ – можно отнести к фундаментальным особенностям поведения кремния при высоких температурах.

По-видимому, изменение знака проводимости, наблюдаемое в монокристаллах кремния, связано со структурными превращениями, которые приводят к появлению полей упругих напряжений, которые, в свою очередь, перераспределяют концентрации точечных дефектов. Например, приводят к уменьшению концентрации вакансий и соответственно к изменению типа проводимости [1].

Анализ результатов исследования влияния термообработки на концентрацию глубоких уровней и время жизни неосновных носителей заряда в высокоомном кремнии n-типа проводимости с удельным сопротивлением более $2\text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$, полученным методом Fz, свидетель-

ствуется о том, что исходный кремний имеет невысокое время жизни $\tau=15\text{мкс}$.

Глубокие центры, обнаруженные в верхней половине запрещенной зоны (ловушки электронов E) имеют весьма низкую концентрацию $<5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и с учетом их сечения захвата не могут быть причиной низкого τ .

Проведенные термообработки с медленным программируемым охлаждением со скоростью $\text{vохл.} \leq 0,5 \text{ К/мин}$ приводят к образованию дополнительных глубоких уровней с концентрацией не превышающей $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, при этом время жизни дырок τ_p почти не меняется. Увеличение скорости охлаждения (до 5-20 К в мин.) после высокотемпературной обработки при 1473К приводит к резкому падению τ_p до 1мкс и возрастанию концентрации глубоких центров вплоть до 10^{13} см^{-3} .

Pin-структуры двух видов: изготовленные по эпитаксиальной технологии и диффузионные, дали сходные результаты по времени жизни и эффективной концентрации ионизированных центров в i-области. Доминирующей ловушкой в эпитаксиальных pin-структурах является электронная ловушка $E=0,23 \text{ эВ}$, в диффузионных $E=0,55 \text{ эВ}$ и несколько дырочных ловушек.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать заключение, что кремний Fz содержит, по всей видимости, примеси, которые при высокотемпературной обработке могут переходить в электрически активное состояние. Об этом свидетельствует сильная зависимость τ_p и концентрации глубоких уровней от скорости охлаждения.

В работе также проанализирован выбор легирующих добавок, повышающих термическую и радиационную стойкость кремния, показано влияние термической обработки на структуру и свойства легированного монокристаллического кремния.

Для обоснования выбора легирующих добавок использовали принцип металлохимии комплексного легирования, основой которого является система неполяризованных ионных радиусов [2], что позволило провести расчет энергии межатомного взаимодействия кремния при растворении в нем как различных простых веществ [3, 4], так и одновременно нескольких примесей.

Представляет интерес комплексное легирование одновременно несколькими примесями. На рис. 3 приведены зависимости энергии связи (D) от межатомных расстояний (d) в кремнии, рассчитанные по уравнениям:

$$\rho_{\ell_A} [e/\text{\AA}] = \frac{0,434}{R_A [A] z_A \operatorname{tg} \alpha_A} \quad (1)$$

$$D = 85 \rho_{\ell_A} - 310 \quad (2)$$

где: ρ_{ℓ_A} – зарядовая плотность; z_A – эффективный заряд атома, легирующий добавки; R_A – радиусы атомов; α_A – угол наклона зависимости $\lg R_A = f(n)$, n – число отделяемых электронов.

На рис. 4 показана взаимосвязь между энергией связи и зарядовой плотностью для межатомного расстояния $d=0,14$ нм.

Показано, что наиболее высокими значениями энергии связи отличаются группы веществ Au-Na, PЗЭ-Na, W-Na и Nb-Na, причем по сравнению с простыми веществами, например с Au, энергия связи увеличивается в 1,5 раза, причем значительное увеличение энергии связи наблюдается при двойном легировании с Na. Проведены исследования микроструктуры, микротвердости, параметров решетки, коэффициента термического расширения Cz – Si, легированного примесями В, Sn, В+Sn, В+Мо, Ge, Er, Ho, Na, W, Na +W; Na вводился методом ионной имплантации, остальные примеси в процессе выращивания.

На дилатограммах Cz – Si, легированного примесями В, Sn, В+Sn, В+Мо, Ge, Er, Ho с концентрациями до 10^{16} см⁻³, наблюдаются температурные интервалы отклонения коэффициента термического расширения (α) от монотонной зависимости.

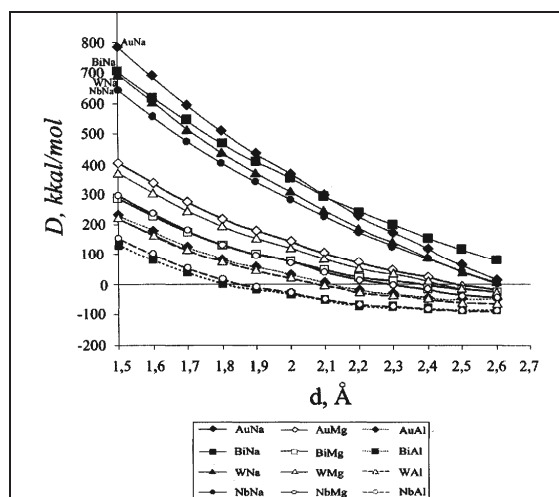


Рисунок 3 - Зависимость энергии связи D от межплоскостного расстояния d при двойном легировании кремния

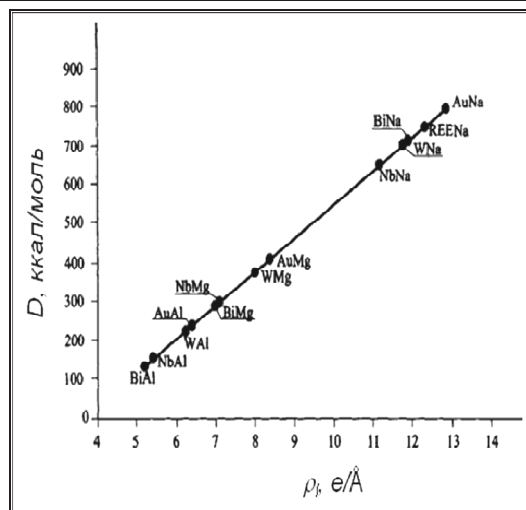


Рисунок 4 - Зависимость энергии связи D от зарядовой плотности $\rho_{\text{эл}}$ при двойном легировании кремния

Показано, что полученные кривые качественно не отличаются. При этом с ростом энергии связи атомов кремния наблюдается сдвиг этих отклонений в область более высоких температур, таблица 1.

Таблица 1

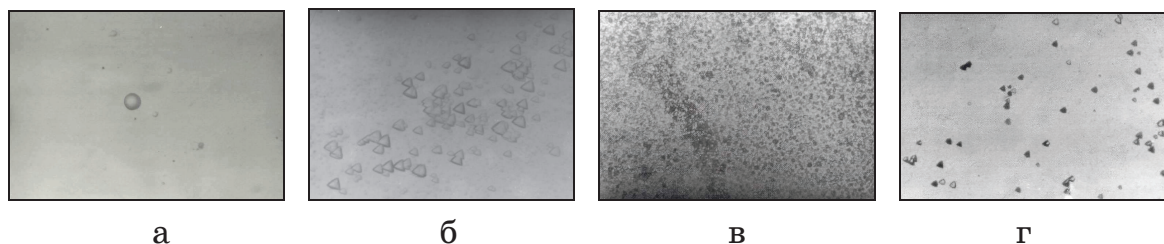
Температуры максимального отклонения от монотонной зависимости коэффициента термического расширения и соответствующие им его значения

Si/ лег. эл.	Температура/ коэффициент термического расширения			Si/ лег. эл.	Температура / коэффициент термического расширения		
	K/ $\alpha \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$				K/ $\alpha \cdot 10^{-6}$ K $^{-1}$		
Si	623/4,	973/4,4	1173/5,	Si+B+Sn	723/4,5	973/4.3	-
Si+B	673/3,	1023/4,	1173/4,	S+B+Mo	823/4,2	973/4,0	1123/4
Si+Sn	673/4,	973/3,7	1173/4,	Si+Er	773/3.9	1023/4.	-
Si+Ge	773/4,	-	1123/4,	Si+Ho	653/4.3	-	1123/4

Полученные данные температурных исследований микроструктуры, микротвердости (H_n), рентгеноструктурного анализа указанных образцов подтверждают результаты дилатометрических измерений.

Проведены исследования влияния легирования Dy (с концентрацией $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$) и нейтронного легирования на структуру и свойства Fz-Si, n-типа проводимости, $\rho=3$ КОм·см.

Микроструктурный анализ показал, что дефекты в исходном кремнии БЗП имеют типичный характер типа впадин, по классификации поверхностных дефектов пластин кремния, приведенной в стандарте ASTM F154. На образцах Si<Dy> те же дефекты, но большие по размерам и их концентрация меньше, рис. 5, а. Наблюдаемые дефекты относятся к вакансионным ямкам. После термообработки при $T=1423$ К в течение 45 мин. они «растворились» и возникли дислокации рис. 5, б. На Si НТЛ, рис. 5, в наблюдается очень большое скопление дефектов, по всей видимости, мелкие комплексы точечных дефектов. После отжига точечные дефекты и комплексы (растворяются) и возникают дислокации 5, г.



а

б

в

г

а – легированный диспрозием;

б – легированный диспрозием после термообработки;

в – кремний НТЛ; г – кремний НТЛ после термообработки;

Рисунок 5 - Микрофотографии поверхности кремния, увеличения, $\times 200$

Основные выводы. Проведен расчет энергии связи и зарядовой плотности кремния при легировании двумя примесями. Установлено, что натрий во взаимодействии с редкоземельными и переходными металлами способствует увеличению энергии связи в кремнии.

Показано влияние термообработки на микроструктуру и микротвердость кремния, легированного В, Sn, Ge, Hf, Zr, В+Мо, Na, W, Na+W. Установлено, что нагрев до 1273К и последующее охлаждение до комнатной температуры кремния, полученного методом Чохральского, легированного В, Hf, Zr, В+Мо, Na, приводит к уменьшению количества двойников и концентрации дислокаций.

Исследована температурная зависимость коэффициента термического расширения монокристаллического кремния, легированного

разными элементами (В, Sn, Ge, В+Mo, В+Sn). Установлен немонотонный характер температурной зависимости коэффициента термического расширения, что свидетельствует о структурных превращениях при высоких температурах.

Используя полученные экспериментальные данные, провели расчет энергий активации процессов распада и постоянных времени распада в системах на основе кремния (Si-Al, Si-Na, Si-Au-Gd, Si-Mn-Ge, Si-W-Na). Установлено, что атомы гадолиния стабилизируют состояние атомов золота в кремнии; атомы вольфрама - атомов натрия; атомы германия – атомов марганца, что в конечном итоге приводит к замедлению распада твердых растворов на основе кремния в указанных выше системах.

Для изготовления транзисторов разработаны способы термической обработки подложек кремния, что позволило повысить выход годной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таран Ю.Н., Глазов В.М., Регель А.Р., Куцова В.З., Кольцов В.Б., Тимошина Г.Г., Узлов К.И., Фалькевич Э.С.. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния. // ФТП, 1991, т.25, в.4. с.588-595.
2. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования.// М., Металлургия, 1983, 184 с.
3. Глазов В.М., Тимошина Г.Г., Михайлова М.С. Принципы легирования кремния для повышения его термостабильности. //ДАН, 1996, № 3, т. 347, с. 352-355.
4. Глазов В.М., Земсков В.С. «Физико-химические основы легирования полупроводников» М., Наука, 1967, 372 с.