

В.А. Сминтина, О.А. Кулініч, М.А. Глауберман, Е.Т. Роговська,
Г.Г. Чемересюк, І.Р. Яцунський, О.В. Свіридова

Вплив дефектів на розподіл концентрації легуючої домішки та дефектоутворення при легуванні кремнію

*Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, Навчально - науковий – виробничий центр
вул.Маршала Говорова,4, м. Одеса, 65063, Україна, e-mail: eltech@elaninet.com*

У роботі наведено результати дослідження впливу дефектів на розподіл концентрації легуючої домішки по поверхні й по глибині пластин монокристалічного кремнію. Встановлено, що розподіл концентрації легуючої домішки по поверхні пластини пов'язаний з розподілом концентрації кисню, який, у свою чергу, пов'язаний зі структурою пластини кремнію.

Процеси легування приводять до виникнення структурних дефектів у вигляді дислокаційних сіток в обсязі пластин кремнію, які преципитировані киснем, причому, не спостерігалось скупчення легуючої домішки біля дислокаційних сіток з концентрацією перевищуючою середню.

Ключові слова: кремній, легування, дефекти, дислокації.

Стаття поступила до редакції 07.01.2007; прийнята до друку 14.09.2007.

Вступ

Вивченню впливу дефектів на розподіл концентрації легуючої домішки по поверхні й по глибині пластин кремнію присвячене багато робіт [див., наприклад, [1,2]], однак, єдиної думки по цій проблемі дотепер вироблене не було. Уважається, що на розподіл концентрації легуючої домішки впливають структурні дефекти типу дислокацій і дефектів упаковки, а крапкові дефекти істотного впливу на розподіл концентрації легуючої домішки не роблять.. Вплив структурних дефектів на розподіл концентрації легуючої домішки виявляється в процесах преципітації й дифузії домішок уздовж структурних дефектів [3]. У процесі легування кремнію можуть утворюватися структурні дефекти, механізм виникнення яких пов'язаний з виникненням пластичних напруг при впровадженні атомів легуючої домішки у вже напружену внаслідок наявності вихідних структурних преципітованих дефектів кристалічні ґратки кремнію.

У зв'язку з вищевикладеним метою роботи було виявлення механізмів впливу структурних і крапкових дефектів на розподіл концентрації легуючої домішки по поверхні й по глибині пластин монокристалічного кремнію, а, також, виявлення механізмів утворення пластичних напруг і дефектів при легуванні.

І. Досліджувані матеріали, методи досліджень і обладнання

Вивчався розподіл концентрації легуючої домішки фосфору й бору в пластинах монокристалічного кремнію марок КЕФ-4,5(111) і КДБ-10(100) по поверхні й по глибині. Для виявлення дефектів на поверхні кремнію, вироблялася пошарова обробка поверхні пластин виборчими травниками Сиртля (поверхня 111) і Секко (поверхня 100) (швидкість травлення порядку (2-3) мкм/хв) з попередньою обробкою в складах Каро й перекисноаміачном розчинах [4,5]. Така попередня обробка дозволяла підвищити властивість виборчих травників.

Для вивчення дефектного складу пластин кремнію використовувалися наступні методи й обладнання:

- електронна скануюча мікроскопія (РЕСМ), електронний скануючий мікроскоп- аналізатор 'Cam Scan'- 4 D із системою енергетичного дисперсійного аналізатора 'Link- 860'(з використанням програми "Zaf", чутливість приладу становила 0,01% по масі, діаметр пучка – від 5 10⁻⁹ до 1 10⁻⁶ м) [6] .

- ОЖЕ - електронна спектроскопія (ОЖЕ), спектрометр LAS-3000 фірми 'Riber' (просторова розв'язна здатність – 3 мкм енергетичний дозвіл аналізатора – 0,3 %) [7];

- вторинна іонна масспектрометрія (BIMC),

аналізатор 'Самеса - 3F';

– оптичні методи досліджень за допомогою металографічного мікроскопа ММР- 2Р;

– електрофізичний метод виміру вольт - фарадних характеристик (як вимірник використовували вольт – фарадний характеріограф, що працює на частоті 1 МГц).

Методологія експерименту полягала в наступному. Після видалення тонкої оксидної плівки з поверхні кремнію й попередньо підготовлених пластин знімалися й аналізувалися рентгенівський спектр, спектр ВІМС і Оже - електронний спектр. За допомогою методу виміру зворотних вольт - фарадних характеристик визначалася ємність і розподіл концентрації легуючої домішки по глибині пластини. Далі пластини кремнію обробляли в попередніх розчинах і виборчих травниках і в місцях знаходження дефектів проводили повторний вимір спектрів перерахованим вище методами.

II. Результати роботи та їх обговорення

Добре відомо, що основні параметри напівпровідникових приладів залежать від таких параметрів напівпровідників як час життя й час вільного пробігу носіїв зарядів, які, у свою чергу, залежать від розподілу концентрації легуючої домішки по поверхні й глибині пластин і їхньої дефектної структури.

Параметри структурних дефектів (дислокації із крайовою границею, дефекти впакування), такі як, радіуси просторового заряду, висота потенційних бар'єрів також залежать від розподілу концентрації легуючої домішки [8]. Таким чином, вплив розподілу концентрації легуючої домішки на час життя й час вільного пробігу носіїв зарядів може бути як прямим, так і непрямим, що проявляється через залежність параметрів дефектів від розподілу концентрації легуючої домішки. Наприклад, основним параметром оптичних фотоприймачів на основі рпн – структур є коефіцієнт підсилення струму, який визначається в режимі інжекційного посилення як

$$K = \frac{t_e}{\tau_e} \cdot \frac{t_p}{\tau_p}, \quad (1)$$

де t_e – час життя електронів, τ_e – час прольоту

електронів ($\tau_e = \frac{L}{V_{de}}$), L – довжина кристала

фотоприймача, V_{de} – дрейфова швидкість електронів

($V_{de} = \mu_e \cdot E$), μ_e – рухливість електронів, E – напруженість електричного поля, t_p , τ_p – відповідні значення для дірок.

Якщо в робочій області фотоприймачів присутні дислокації із крайовою границею (крайові й/або 60°) час життя носіїв зарядів при рекомбінації на

дислокаційних станах залежить від густини дислокацій як $t = A / N$, де A залежить від виду структурних дефектів ($10 < A < 15$), N – густина дислокацій [9], а результуючий час життя є суперпозицією зворотних часів життя носіїв зарядів при рекомбінації на дефектні й домішкових станах. Рухливість носіїв зарядів є суперпозицією зворотних величин рухливостей носіїв зарядів, що залежать від розсіювання носіїв зарядів на іонізованих домішках, фонах, границях розділу й дефектах. Локальна зміна концентрації легуючої домішки приводить до локальної зміни швидкості рекомбінації на домішкових станах і зміні параметрів структурних дефектів. Наприклад, при зміні концентрації легуючої домішки в 3.5 рази радіус просторового заряду крайової дислокації змінюється в 1,8 рази, що приведе до такого ж зміни рухливості при розсіюванні на крайових дислокаціях.

При вивченні розподілу концентрації легуючої домішки бору по поверхні пластин КДБ -10(100) методом ВІМС установлене, що легуюча домішка в більшості випадків рівномірно розподілялася по поверхні пластин. Виключення становили пластини із хвилоподібним розподілом концентрації легуючої домішки (рис.1). Методом виборчого травлення

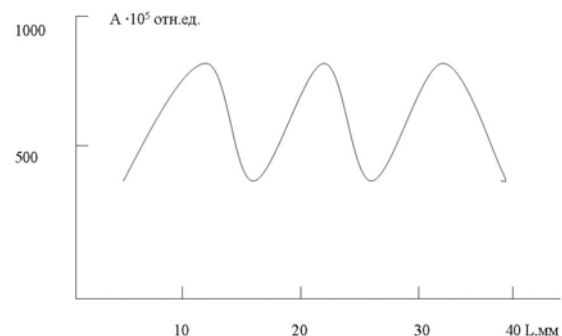


Рис. 1. Розподіл концентрації легуючої домішки(бору) по поверхні пластини кремнію КДБ-10(111)(метод ВІМС).

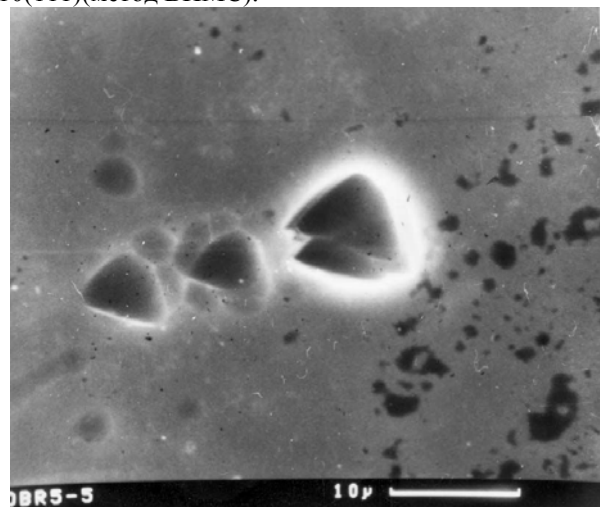


Рис. 2. Електронне зображення розподілу структурних дефектів по поверхні пластини кремнію КДБ -10(111)(метод порівняльної провідності і темні ділянки відповідають високій провідності, світлі(кисень) – низкою).

встановлене, що структурні дефекти, дислокації й дефекти впакування, нерівномірно розподіляються по поверхні пластини й хвиляподібний розподіл концентрації легуючої домішки не може бути зв'язане зі структурними дефектами (рис.2) і також не може бути пов'язане з недоліками процесу легування, тому що всі пластини кремнію легувалися в однакових умовах. Останні експерименти за спостереженням дефектів у кремнії методом рентгенівської топографії показали, що в деяких пластинках кремнію присутні макродефекти у вигляді скупчення макросмуг, що складаються зі скупчення міжвузельного кисню [10]. Природа утворення макросмуг кисню не була з'ясована. Висловлене припущення, що атоми кисню перебувають у насиченому стані й сильно взаємодіє між собою. Аналіз, проведений за допомогою ОЖЕ- електронної спектроскопії дозволив установити, що максимуми розподілу концентрації легуючої домішки по поверхні пластин збігаються з максимумами розподілу концентрації кисню, що порозумівається взаємодією кисню з легуючою домішкою. Для з'ясування причин спостережуваного розподілу кисню по поверхні пластин зробили відкол пластин кремнію з подальшому виготовленням шліфа під кутом 10° (рис.3). Картина, отримана на електронному мікроскопі, після обробки шліфа у виборчому травнику Секко, представлено на рисунку 4. Добре проглядається шарувата структура пластини в напрямку перпендикулярному поверхні шліфа. Можна припустити, що спостережуваний шаруватий розподіл кисню зв'язаний із шаруватою структурою пластини кремнію, тому що кисень має тенденцію накопичуватись в областях зі змінним деформаційним потенціалом (області розрідження), тобто в меж шарових областях.



Рис. 3. Зображення шліфа відколу кремнієвої пластини КДБ -10(111).

За допомогою методу виміру зворотних вольт - фарадних характеристик виявлене, що розподіл концентрації легуючої домішки (як бору, так і фосфору) по глибині пластини має плавний характер із двома максимумами: на поверхні пластини й на деякій відстані від поверхні (рис.5). Виникнення максимуму концентрації на поверхні пластини пов'язане з тим, що після температурного розгону залишаються на поверхні пластини іони бору й/або



Рис. 4. Електронне зображення шаруватої структури пластини (після обробки у виборчому травнику Секко протягом 2 хвилин).

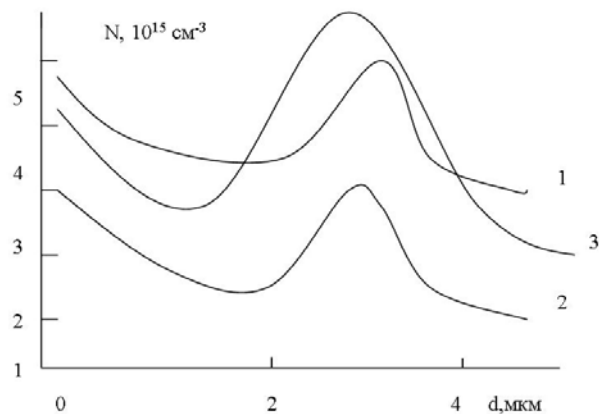


Рис. 5. Розподіл легуючої домішки (бору) по глибині пластини кремнію КДБ -10(111)(метод зворотних вольт - фарадних характеристик).

фосфору з концентрацією, що перевищує середню концентрацію. Виникнення другого максимуму концентрації можна пояснити в рамках теорії каналирування, відповідно до якої іони легуючої домішки, внаслідок процесів взаємодії з фононами ґратки, втрачають свою енергію, що й приводить до скупчення іонів на деякій відстані від поверхні пластини. Проведений пошаровий аналіз за допомогою методу виборчого травлення дозволив установити наявність сильно розупорядкованого кремнію в місцях розташування першого максимуму розподілу концентрації легуючої домішки.. Коли концентрація легуючої домішки в районі знаходження другого максимуму концентрації перевищувала на порядок середню концентрацію спостерігалася поява області сильно розупорядкованого кремнію й дислокаційних сіток

(рис.6), преципітованих киснем (рис.7) і, що складаються із крайових і 60° дислокацій. При цьому,

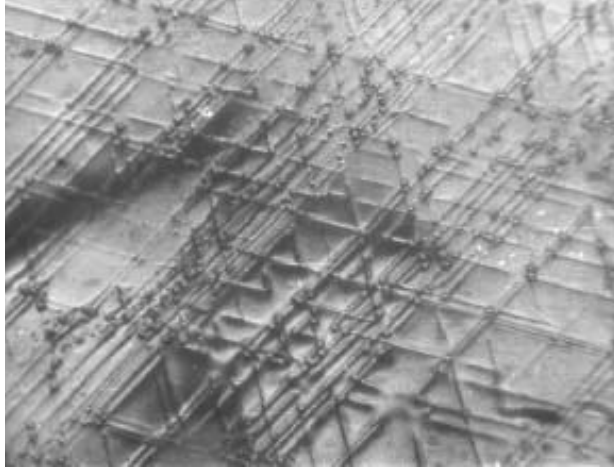


Рис. 6. Електронне зображення дислокаційних сіток, що лежать під разупорядкованим кремнієм (час травлення травником Секко 4 хвилини).

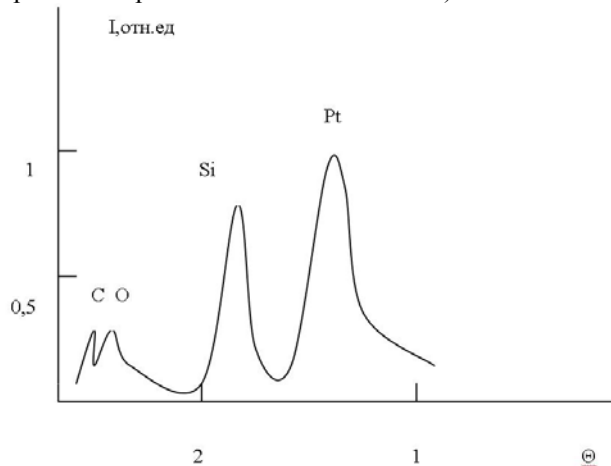


Рис. 7. Рентгенівський аналіз домішок у районі дислокаційних сіток.

в області дислокаційних сіток не спостерігалася присутність легуючої домішки з концентрацією що перевищує середню. Установлене, що структурні дефекти у вихідному кремнії впливають на процеси дефектоутворення при легуванні за рахунок наявності в області ядер дефектів залишкових напруг і наявності преципітованих домішок. Звичайно, структурні дефекти у вихідному кремнії преципітовані киснем, що перебуває в електрично неактивному стані, у межах вузлах кристалічних ґратки. Концентрація преципітованого дислокаціями кисню доходить до 6 атомних відсотка, що викликає відносні деформації до десятих відсотків. Ці напруги при щільності дислокацій порядку 10^8 м^{-2} адитивне

складаються з напругами при легуванні, що й приводить до виникнення пластичних напруг. Таким чином, механізм виникнення структурних дефектів після легування пов'язаний із процесами нагромадження механічних напруг при дифузії домішок відповідно до закону Вегарда ($\varepsilon = \omega C$, ε - відносні деформації, ω - коефіцієнт Вегарда, C - концентрація домішок в атомних відсотках [11]), с механічними напругами в районі ядер дислокацій і наявністю преципітованої домішки(кисню) , що й приводить до пластичної течії кремнію.

Таким чином, процеси легування кремнію з наступною дифузією домішок приводять до виникнення структурних дефектів в обсязі пластини, а джерелом виникнення цих дефектів, відповідно до моделі Александера - Хаазена можуть служити вихідні структурні дефекти [12], або добре відомі джерела Франка - Ріда [13].

Висновки

За допомогою сучасних методів досліджень установлене, що розподіл концентрації легуючої домішки по поверхні пластини пов'язане з розподілом концентрації кисню, яке, у свою чергу, зв'язане зі структурою пластини кремнію. Процеси легування й структурні преципітовані дефекти у вихідному кремнії можуть приводити до виникнення нових структурних дефектів в об'ємі пластин кремнію. Структурні дефекти у вигляді дислокаційних сіток преципітовані киснем. Не спостерігалася скупчення легуючої домішки біля дислокаційних сіток з концентрацією перевищуючою середню.

Сминтина В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік, ректор ОНУ ім. І.І. Мечникова;
Кулініч О.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Навчально-науково-виробничого центру при ОНУ України;
Глауберман М.А. – кандидат фізико-математичних наук, директор ННВЦ при ОНУ;
Чемересюк Г.Г. – професор, кандидат фізико-математичних наук;
Роговська Е.Т. к.ф.-м.н., н.с. кафедра теоретичної фізики ОНУ;
Яцунський І.Р. – аспірант фізичного факультету ОНУ;
Свіридова О.В. – аспірантка фізичного факультету ОНУ.

- [1] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*. Мир, М. 471 с. (1984).
- [2] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников*. Металлургия, М. 256 с. (1984).
- [3] Г.В. Гадиак. Диффузия Бора и фосфора в кремнии при высокотемпературной ионной имплантации // *ФТП*. 31(4), сс. 385-389 (1997).

- [4] О.А. Кулинич, А.А.Лисовская, Н.Н. Садова. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // *УФЖ*, **35**(11), сс. 1691-1695 (1990).
- [5] О.А. Кулинич, М.А. Глауберман, Н.Н. Садова. Исследование приповерхностных слоёв кремния в структурах SiO₂–Si // *Изв. Вузов. Физика*. 10, сс. 63-66 (2003).
- [6] Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф.Морис., Л.Мени. Металлургия, М. 498 с. (1985).
- [7] Т. Карлсон. *Фото-электронная и ОЖЭ - спектроскопия*. Машиностроение, Л. 431 с. (1981).
- [8] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках*. Мир, М. 464 с. (1974).
- [9] J.E. Lawrence. Correlation of silicon material characteristics and device performance in semiconductor silicon. N. J.; Electrochemical Soc. pp.17-43 (1973).
- [10] М.Г. Мильвидский, Ю.А. Осипьян, И.А. Смирнова, Э.В. Суворов. Наблюдение макродефектов в Si методами рентгеновской топографии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. **6**(7). сс. 5-10 (2001).
- [11] Л.И. Александров. *Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых плёнок*. Наука, Новосибирск. 272 с. (1978).
- [12] Б.В. Петухов. Влияние динамического старения дислокаций на деформационное поведение примесных полупроводников // *ФТП*, **36**(2), сс. 129-133 (2002).
- [13] W.T. Read. Scattering of electron by charged Dislocation in Semiconductors // *Phil.Mag.* **46**(186), pp. 111-131 (1955).

V.A. Smyntyna, O.A. Kulinich, M.A. Glauberman, G.G. Chemeresuk,
I.R. Yatsunskiy, O.V. Svyridova

The Influence of Defects on Distribution of a Dopant Concentration and Defect Formation at Silicon Doping

*I.I. Mechnikov National University, Marshala Govorova Str, 4, Odessa, 65063, Ukraine,
E-mail: eltech@elaninet.com*

In this paper the influence of defects on distribution of a dopant concentration on a surface and on depth of monocrystal silicon wafers are given. It set, that this distribution of impurity on a surface is connected to the distribution of oxygen concentration which, in turn, is connected to structure of silicon wafers.

The silicon doping result in occurrence of structural defects as dislocation nets in silicon wafers which precipitated oxygen and, it was not observed aggregations of a dopant about dislocation nets with concentration exceeding medial.

Key words: silicon, doping, defects, dislocation.