

## ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ С ГЛУБОКИМИ УРОВНЯМИ

Быжигин Ю. В., Соболев Н. А., Грессеров Б. Н., Шек Е. И.

Исследовано влияние различных факторов на спектр образующихся при термообработке кремния *n*-типа проводимости центров с глубокими уровнями. Установлено, что отжиг в потоке аргона или в вакууме приводит к образованию трех центров с глубокими уровнями с энергиями ионизации  $E_3 = E_c - 0.455$ ,  $E_5 = E_c - 0.266$ ,  $E_7 = E_c - 0.193$  эВ и сечениями захвата электронов  $\sigma_3 = 1.2 \cdot 10^{-14}$ ,  $\sigma_5 = 4.0 \cdot 10^{-16}$ ,  $\sigma_7 = 5.1 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Определяющую роль в формировании этих центров играют вакансии. При термообработке в окислительной среде (сухой кислород и хлорсодержащая атмосфера) доминируют два центра с глубокими уровнями с  $E_1 = E_c - 0.535$ ,  $E_4 = E_c - 0.277$  эВ,  $\sigma_1 = 1.6 \cdot 10^{-16}$ ,  $\sigma_4 = 1.9 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, образование которых определяется пересыщением кремния собственными межузельными атомами. Диффузия алюминия и бора в потоке аргона или в вакууме также приводит к образованию центра  $E_4$ , а в окислительной атмосфере может сопровождаться введением центров  $E_7$  и  $E_8$  ( $E_8 = E_c - 0.185$  эВ,  $\sigma_8 = 4.0 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>). Образование центра  $E_8$  связано с обогащением кремния кислородом. Обсуждаются причины, по которым приводимые разными авторами параметры центров с глубокими уровнями, образующихся при термообработке кремния, весьма отличаются друг от друга.

Собственные точечные дефекты (СТД) оказывают влияние практически на все технологические процессы формирования различных приборных структур. С пересыщением Si вакансиями или собственными межузельными атомами при термообработке (ТО) часто связывают процессы генерации—подавления окислительных дефектов упаковки, ускорения—замедления диффузии легирующих примесей, процессы диффузии Au, Co, Pt, преципитации кислорода и другие [1, 2]. Утверждение, что СТД играют существенную роль в процессе образования генерационно-рекомбинационных центров при ТО, высказывалось на всех этапах развития полупроводниковой электроники [3]. Однако до последнего времени доминировала точка зрения, что решающий вклад в образование в процессе ТО Si-центров с глубокими уровнями (ЦГУ) вносят быстродиффундирующие (так называемые неконтролируемые) примеси. Цель настоящей работы заключалась в исследовании роли СТД при образовании ЦГУ в процессе ТО.

При исследовании влияния среды ТО Si на процессы генерации—подавления окислительных дефектов упаковки и диффузии легирующих примесей III и V групп таблицы Менделеева однозначно установлено, что ТО при достаточно высоких температурах в окислительной атмосфере сопровождается пересыщением Si собственными межузельными атомами, а ТО в инертной среде и в вакууме — вакансиями, в случае хлорсодержащей атмосферы (ХСА) возможны обе ситуации [4–7]. Пересыщение собственными межузельными атомами при окислении вызывается различием молекулярных объемов Si и оксида кремния (среднее расстояние между атомами Si в оксиде примерно в 1.3 раза больше, чем в решетке Si) и образованием на границе раздела кремний—оксид кремния «свободного объема» (для релаксации возникающих напряжений) за счет диффузии лишних кремниевых атомов в объем пластины. Пересыщение вакансиями при отжиге в инертной атмосфере или в вакууме связано с химической реакцией на границе раздела кремния с оксидом кремния:



Образовавшаяся моноокись кремния диффундирует сквозь тонкую пленку оксида и испаряется в вакуум или уносится с потоком инертного газа [ $8-9$ ]. Уменьшение концентрации атомов Si сопровождается пересыщением приповерхностной области вакансиями. При ТО кремния в кислороде данный механизм малоэффективен, поскольку скорость уменьшения толщины оксида кремния за счет образования SiO на несколько порядков меньше скорости роста оксида кремния. Генерацию вакансий при ТО в ХСА обычно связывают с образованием летучих хлоридов кремния типа  $SiCl_x$ , где  $x=1.0-2.1$  [ $10$ ]. Легирование Si примесями с различными атомными (ковалентными) радиусами может приводить к возникновению в решетке напряжений сжатия или растяжения, что также сопровождается изменением концентраций вакансий и межузельных атомов Si [ $11$ ].

В настоящей работе исследовались DLTS-спектры и параметры ЦГУ, образующихся после ТО [отжига или диффузии Al и (или) B] Si в потоках аргона и сухого кислорода и в ХСА при температурах  $1000-1250$  °C в течение  $4-16$  ч. В качестве ХСА использовалась смесь кислорода и аргона, насыщенного парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией  $1$  %. Общий поток газов составлял  $0.5$  л/мин. Использовались пластины бездислокационного Si  $n$ -типа проводимости, выращенного методами Чохральского и бестигельной зонной плавки с удельным сопротивлением  $10-350$  Ом·см. Пластины диаметром  $20-40$  мм и толщиной  $0.8-1.2$  мм полировались в травителе CP-4 для отжига или шлифовались порошком SiC с размером зерна  $M20$  для диффузии. Спектры ЦГУ измерялись в отожженных пластинах после изготовления барьеров Шоттки диаметром  $15$  мм путем напыления при комнатной температуре палладия и золота в вакууме и в  $p-n$ -переходах после изготовления омических контактов путем нанесения никеля из химического раствора. Скорость эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрешенную зону измерялась в диапазоне  $e=10^{-2}-10^3$  с $^{-1}$  при  $T=77-300$  К. Чувствительность установки —  $5 \cdot 10^8$  см $^{-3}$ .

DLTS-спектры образцов после отжига и после диффузии алюминия из спиртового раствора, содержащего  $3$  %  $Al(NO_3)_3$ , в потоках аргона и кислорода приведены на рис. 1. Сопоставление данных для образцов, приготовленных в идентичных условиях, позволяет сделать заключение, что пересыщение Si вакансиями (при ТО в аргоне) приводит к образованию центров  $E3$ ,  $E5$  и  $E7$ . Доминирующим является центр  $E5$ , концентрация которого в зависимости от технологических условий составляет  $10^{12}-10^{13}$  см $^{-3}$ . Концентрации двух других центров составляют  $M7=(0.1-0.7)M5$ ,  $M3=(0.02-0.10)M5$ . Пересыщение Si собственными межузельными атомами (при ТО в сухом кислороде) сопровождается образованием центров  $E1$  и  $E4$ . В зависимости от технологических условий  $M4=10^{11}-10^{12}$  см $^{-3}$  и  $M1=(0.6-0.9)M4$ . Образование спектров ЦГУ может быть связано с сосуществованием STD, находящихся в различных зарядовых состояниях. Так, по оценке Ван Вехтена [ $12$ ] отношение равновесных концентраций вакансий при температуре  $1520$  К в различных зарядовых состояниях составляет  $V^{2-} : V^- : V^0 : V^+ : V^{2+} = 38 : 11 : 1 : 0.3 : 0.3$  при их суммарной концентрации  $5.6 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ . Кроме того, при этой температуре могут существовать дивакансии в четырех различных зарядовых состояниях ( $W^{2-}$ ,  $W^-$ ,  $W^0$ ,  $W^+$ ) с суммарной концентрацией, составляющей почти  $10$  % от концентраций вакансий. Собственные межузельные атомы при высокой температуре также могут существовать в различных конфигурациях с зарядовыми состояниями  $I^-$ ,  $I^0$ ,  $I^+$  [ $13$ ]. Генерация неравновесных STD и взаимодействия точечных дефектов под влиянием упругих и электрических сил могут приводить к изменению концентраций дефектов в различных зарядовых состояниях и образованию при охлаждении образцов нескольких ЦГУ. Образование нескольких ЦГУ может быть связано также с тем, что разные центры сформированы из разного количества STD.

При изготовлении барьеров Шоттки в исходном Si наблюдается образование центров  $E8$  и  $E1$ . Так как концентрация центра  $E8$  экспоненциально уменьшается при удалении от поверхности  $N(x)=N(0) \exp(-x/L)$ , где  $L$  — характеристическое расстояние порядка  $3-7$  мкм, которое соответствует диффузионной длине вакансий при комнатной температуре, возможно, что в его формировании участвуют и вакансии, которые генерируются при взаимодействии палладия

с кремнием и образовании сплннца палладия [14]. Также наблюдавшийся в структурах с барьерами Шоттки на Si, отожженном в потоке кислорода (рис. 1, а), центр  $E8$  характеризуется скоростью эмиссии, практически совпадающей со скоростью для  $A$ -центра (комплекс вакансии—кислород, образующийся после облучения кремния жесткими частицами [15]). В состав центра  $E8$ , по-видимому, входят атомы кислорода, так как на образцах, отожженных в аргоне, он не образуется (рис. 1, б).

При диффузии Al в кремний в потоке аргона также наблюдается уровень  $E4$  (рис. 1, б). Его образование можно связать с тем, что одновременно с пересыщением Si вакансиями за счет ТО в атмосфере аргона идет пересыщение кремния собственными межузельными атомами, образовавшимися за счет реакции



где индексы  $i$  и  $s$  означают, что атом находится в межузельном положении или в узле решетки соответственно. При диффузии в Si бора (при его поверхностной

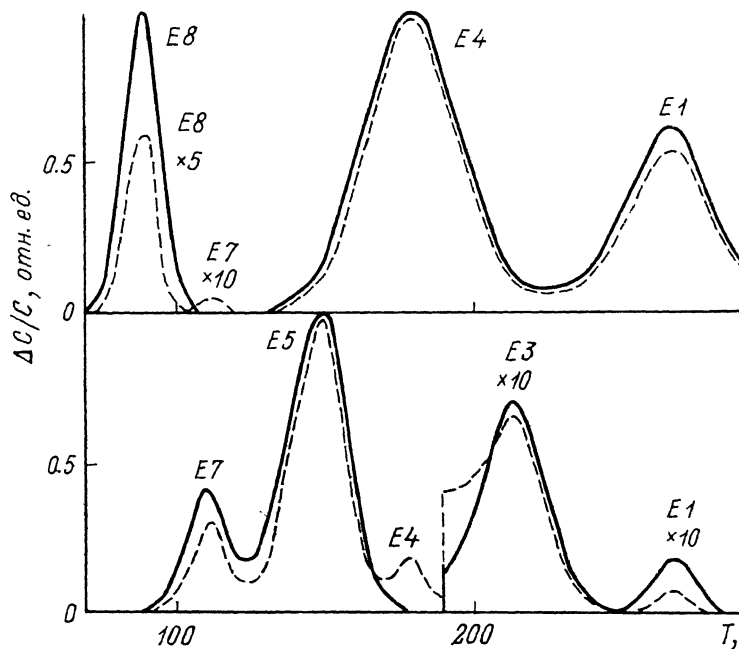


Рис. 1. DLTS-спектры образцов, термообработанных при  $T=1250$  °С в течение 16 ч: а — в атмосфере кислорода, б — в атмосфере аргона.

Сплошные линии — отжиг, штриховые — диффузия алюминия.

концентрации  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$ ) в потоке аргона наблюдается аналогичный спектр, однако концентрация центра  $E4$  увеличивается, что, по-видимому, связано с большей концентрацией атомов  $B_s$ , чем атомов  $Al_s$ . При диффузии Al в потоке кислорода иногда наблюдается появление центров  $E7$  и (или)  $E8$ . Диффузия Al в ХСА позволяет уменьшить концентрацию уровней  $E1$  и  $E4$  на 1–2 порядка и может сопровождаться образованием уровня  $E7$ , что связано с генерацией вакансий на границе раздела кремний—оксид кремния и уменьшением степени пересыщения кремния собственными межузельными атомами.

DLTS-спектры  $p$ – $n$ -структур, изготовленных с помощью диффузии алюминия в потоке аргона (а) и подвергнутых последующему отжигу в потоке сухого кислорода (б), приведены на рис. 2. На рис. 2, в–д показаны спектры  $p$ – $n$ -структур, изготовленных диффузией Al в потоке сухого кислорода (в) и затем отожженных в аргоне (г) или в вакууме (д). Диффузия и ТО проводились при температуре 1250 °С (в вакууме при 1230 °С) в течение 4 ч. Изменение типа доминирующих неравновесных СТД при ТО сопровождается уменьшением концентрации образовавшихся на первой стадии центров. При этом центры  $E3$ ,

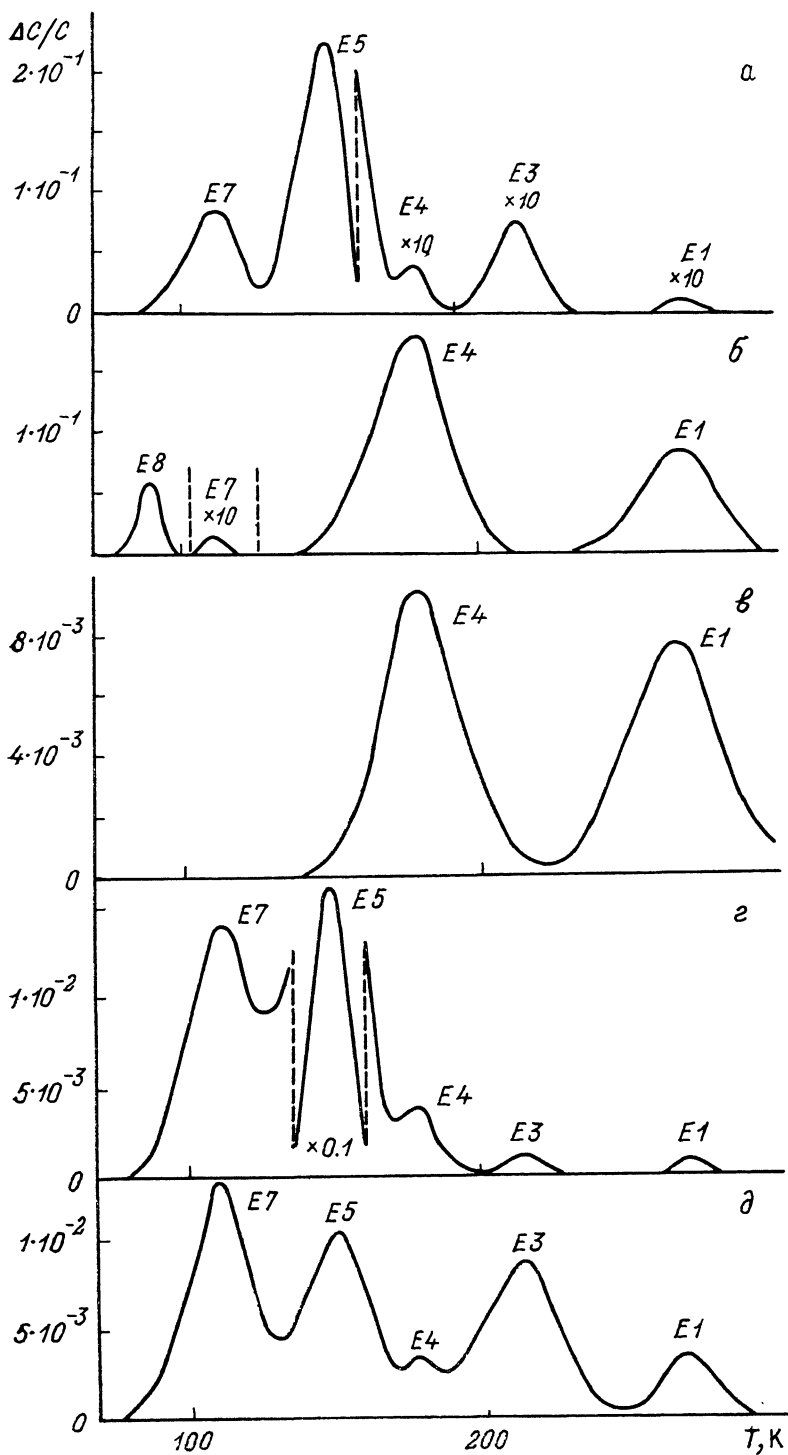


Рис. 2. DLTS-спектры образцов при изменении типа доминирующих СТД.

а, в — диффузия алюминия; б, г, д — отжиг; б, в — в атмосфере кислорода, а, г — в атмосфере аргона, д — в вакууме.

*E5* и *E7* значительно легче отжигаются, чем *E1* и *E4*, что также может свидетельствовать в пользу вакансионной природы дефектов первой группы. Изменение темпа генерации неравновесных СТД при повторном отжиге влияет на соотношение концентраций образующихся ЦГУ (рит. 2, з, д).

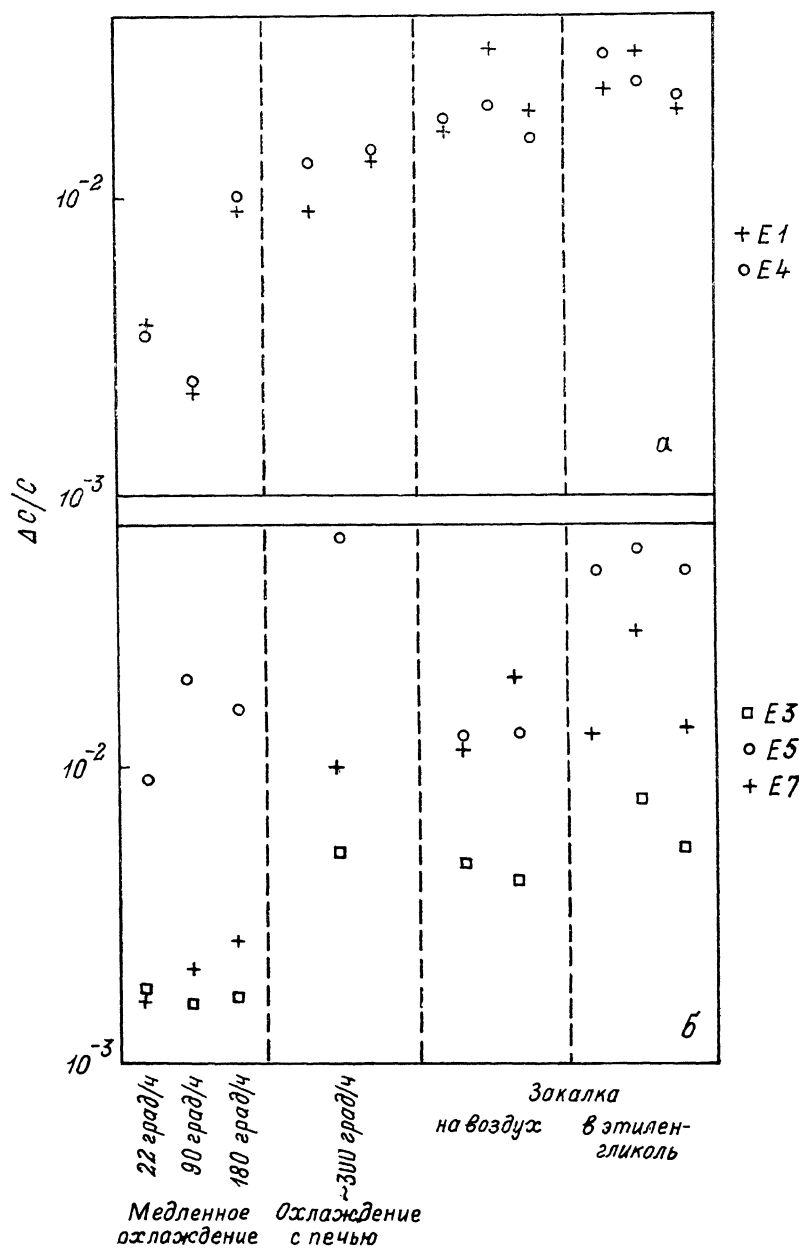


Рис. 3. Зависимость концентрации ЦГУ после диффузии алюминия при 1250 °С в течение 4 ч от скорости охлаждения структур в кислороде (а) и аргоне (б).

Зависимости концентраций ЦГУ, образующихся после диффузии при температуре 1250 °С в течение 4 ч в Si с удельным сопротивлением 45 Ом·см, от скорости охлаждения образцов представлены на рис. 3. Наблюдающиеся изменения в соотношениях концентраций доминирующих центров могут быть связаны не только с разными температурными зависимостями термодинамически равновесных концентраций СТД в разных зарядовых состояниях [12],

но и с изменением скорости взаимодействия неравновесных СТД при различных температурах. Значительное снижение концентрации при медленных скоростях охлаждения свидетельствует о том, что образование центров  $E1$ ,  $E3-E5$ ,  $E7$  связано с пересыщением Si СТД и наиболее интенсивно происходит при температуре 1000—1250 °С.

Температурная зависимость скорости эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрезную зону определяется соотношением

$$e = \sigma b T^2 \exp(-E_i/kT), \quad (3)$$

где  $\sigma$  — сечение захвата носителя на ЦГУ,  $b=6.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  (для  $n$ -Si),  $T$  — температура,  $E$  — энергия ионизации ЦГУ,  $k$  — постоянная Больцмана. Если температурная зависимость сечения захвата может быть представлена в виде  $\sigma = \sigma_0 T^n$ , то соотношение (3) в координатах  $\ln(e/T^{n+2})$  и  $1000/T$  представляет собой прямую линию, из наклона которой определяют  $E$ , а из пересечения ее с осью абсцисс —  $\sigma$ . Если предположить, что дисперсии определяемых величин  $\ln(e/T^{n+2})$  и  $1000/T$  равны соответственно  $\chi_1$  и  $\chi_2$  и одинаковы для всех измерений, а экспериментальные точки по оси абсцисс ( $1000/T$ ) эквидистантны, то для погрешности определения энергии ионизации ЦГУ можно получить

$$\frac{\Delta E_i}{E_i} = \frac{\sqrt{\chi_1^2 + E_i^2 \chi_2^2}}{1000 \text{ К } \Delta [\ln(e/T^{n+2})] \sqrt{(N^2 - 1)/12N}}, \quad (4)$$

где  $N$  — количество экспериментальных точек,  $E_i$  — энергия ионизации, определяемая по методу наименьших квадратов,  $\Delta [\ln(e/T^{n+2})]$  — интервал измерения по оси ординат. В наших измерениях относительные погрешности определения  $e$  и  $T$  составляли 0.1 %,  $N=20-40$ , что для  $E_i=0.5$  эВ дает  $\Delta E_i=0.002$  эВ.

Диапазон скорости термической эмиссии, с <sup>-1</sup>	Обозначение ЦГУ	Энергия ионизации, эВ	Сечение захвата электрона, см <sup>2</sup>	Данные работы	Условия обработки
10 <sup>-2</sup> —10 <sup>3</sup>	$E1$	0.535	1.6·10 <sup>-15</sup>	Эта работа	Окислительная атмосфера
	$E4$	0.277	1.9·10 <sup>-17</sup>		
	$E7$	0.192	1.1·10 <sup>-15</sup>		
10 <sup>-2</sup> —10 <sup>3</sup>	$M$	0.542	2.5·10 <sup>-15</sup>	[16]	То же
	$U$	0.264	9.3·10 <sup>-18</sup>		
10 <sup>-2</sup> —10 <sup>0</sup>	$M$	0.538	2.4·10 <sup>-15</sup>	[17]	» »
	$U$	0.276	2.6·10 <sup>-17</sup>		
	$X$	0.298	5.2·10 <sup>-15</sup>		
	$Y$	0.222	2.8·10 <sup>-15</sup>		
10 <sup>-2</sup> —10 <sup>3</sup>	$E1$	0.54	2.5·10 <sup>-15</sup>	[15]	» »
	$E2$	0.27	1.5·10 <sup>-17</sup>		
(2—10)·10 <sup>2</sup>	$M$	0.54	1.0·10 <sup>-15</sup>	[18]	» »
	$U$	0.28	4.0·10 <sup>-17</sup>		
	$L$	0.34	6.0·10 <sup>-14</sup>		
10 <sup>-2</sup> —10 <sup>3</sup>	$E3$	0.455	1.2·10 <sup>-14</sup>	Эта работа	Вакуум и инертная атмосфера
	$E4$	0.277	1.9·10 <sup>-17</sup>		
	$E5$	0.266	4.0·10 <sup>-16</sup>		
	$E7$	0.192	1.1·10 <sup>-15</sup>		
10 <sup>0</sup> —2·10 <sup>2</sup>	260	0.561	4.6·10 <sup>-15</sup>	[19]	То же
	204	0.460	2.3·10 <sup>-14</sup>		
	175	0.264	9.3·10 <sup>-18</sup>		
	145	0.356	5.9·10 <sup>-18</sup>		
	106	0.236	5.6·10 <sup>-14</sup>		
10 <sup>0</sup> —8·10 <sup>2</sup>	—	0.25	1.3·10 <sup>-16</sup>	[20]	» »
(1.5—3)·10 <sup>2</sup>	$A1$	0.54	1.5·10 <sup>-15</sup>	[21]	» »
	$A2$	0.48	8.3·10 <sup>-16</sup>		
	$C$	0.31	8.6·10 <sup>-17</sup>		
	$D$	0.31	2.7·10 <sup>-15</sup>		
	$E$	0.26	3.9·10 <sup>-14</sup>		

Из соотношения (4) видно, что при данных  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  для увеличения точности определения  $E_i$  и  $\sigma_i$  целесообразно увеличивать не столько  $N$ , сколько диапазон измерения скорости эмиссии. Поэтому в настоящей работе скорость термической эмиссии носителей измерялась в диапазоне 5 порядков. Экспериментальные зависимости показаны на рис. 4. В таблице приведены параметры ЦГУ, образующихся в Si при ТО в окислительной атмосфере и в вакууме или инертной атмосфере (предполагалось, что сечения захвата электронов на ЦГУ не зависят от температуры). В каждом столбце приведены параметры ЦГУ, характеризующихся совпадающими зависимостями  $e(T)$  и, следовательно, принадлежащих одинаковым центрам. Как правило, зависимость  $e(T)$  измеряется в узком интервале значений скоростей эмиссии, что снижает точность определения  $E$

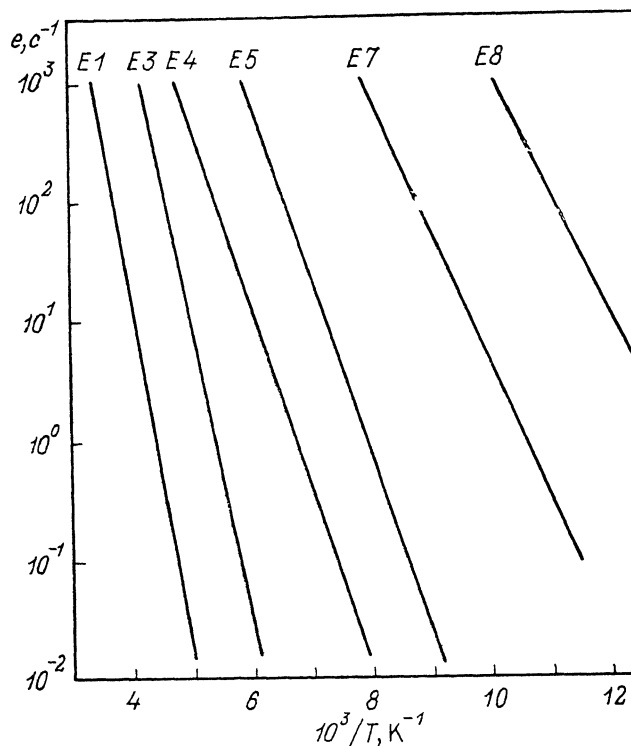


Рис. 4. Температурная зависимость скорости термической эмиссии электронов с ЦГУ в зону проводимости.

и  $\sigma$ . Этим и объясняется достаточно большой разброс экспериментальных значений, приводимых в литературе. Центр  $E8$  характеризуется энергией ионизации  $E_8 = E_c - 0.185$  эВ и сечением захвата  $\sigma_8 = 4 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>.

Необходимо упомянуть данные работы [22], в которой легирование кремния Ca, Cr, Mn, Fe и Cu сопровождалось образованием центра X1, а легирование Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ni — центра X2. Появление центров можно связать с возникновением в решетке механических напряжений, возникающих из-за различий атомных (ковалентных) радиусов решетки и примеси, которые и определяют тип и зарядовое состояние образующихся СТД. Центр X2, по-видимому, соответствует наблюдавшемуся нами центру E7.

Образование центров E1, E3—E5, E7 в  $p-n$ -структурах, изготавливаемых при различных условиях (марках Si и технологических режимах) в исследовательских лабораториях разных стран (см. таблицу), является дополнительным аргументом в пользу того, что они не принадлежат металлическим или другим примесным атомам, а определяющий вклад в их формирование вносят СТД. Конечно, примесные атомы существенно влияют на дефектообразование при ТО Si: они могут выступать в качестве зародыша дефекта, входить в состав или декорировать сформировавшиеся дефекты. Так, при диффузии Au, S, Co, Ag,

Mn, Sc, Ti, V и Cr в Si наблюдается центр, температурная зависимость скорости эмиссии электронов с которого в зону проводимости аналогична центру  $E1$  [15, 22-24]. Разные значения коэффициентов гидростатического давления для скорости термической эмиссии у центров семейства  $E1$  [25] свидетельствуют о том, что примесные атомы участвуют в формировании ЦГУ, но определяющую роль играют СТД. Этим обстоятельством и обусловлена важная роль методов подготовки поверхности пластины перед ТО Si.

Таким образом, исследование влияния условий ТО кремниевых пластин позволило выделить ЦГУ, в образовании которых определяющую роль играют СТД. Появилась новая возможность исследования процессов пересыщения кремния вакансиями и собственными межузельными атомами при технологических воздействиях с помощью методов емкостной спектроскопии, которые характеризуются наибольшей чувствительностью ( $10^8$ — $10^9$  см<sup>-3</sup>) среди других методов изучения электрически активных дефектов.

#### Список литературы

- [1] Fahey P. M., Griffin P. B., Plummer J. D. // *Rev. Mod. Phys.* 1989. V. 61. N 2. P. 289—384.
- [2] Taylor W., Mariot B. P. R., Tan T. Y., Gösele U. // *Rad. Eff. Def. Sol.* 1989. V. 111-112. N1-2. P. 131—150.
- [3] Sah C. T., Noyce R. N., Shockley W. // *Proc. IEEE*. 1957. V. 45. N 9. P. 1228—1237.
- [4] Queisser H. J., Van Loon P. G. G. // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. N 10. P. 3066—3067.
- [5] Sanders I. R., Dobson P. S. // *Phil. Mag.* 1969. V. 20. N 167. P. 881—893.
- [6] Hu S. M. // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. N 4. P. 1567—1573.
- [7] Shiraki H. // *Japan. J. Appl. Phys.* 1976. V. 15. N 1. P. 1—10.
- [8] Ann S. T., Kennel H. W., Plummer J. D., Tiller W. A. // *IEEE Trans. El. Dev.* 1990. V. ED-37. N 3. P. 806—807.
- [9] Sasse H.-E., König U. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. N 10. P. 6194—6196.
- [10] Грессеров Б. Н., Соболев Н. А. Термодинамика окисления кремния в хлорсодержащей атмосфере // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1990. Т. 26. В. 8. С. 1762—1763.
- [11] Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М., 1986. 144 с.
- [12] Van Vechten J. A. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 4. P. 2674—2689.
- [13] Seeger A., Föll H., Frank W. // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1977. N 31. P. 12—43.
- [14] Hu S. M. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 5. P. 308—310.
- [15] Берман Л., Лебедев А. А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. Л., 1981. 176 с.
- [16] Yau L. D., Sah C. T. // *Sol. St. Electron.* 1974. V. 17. N 2. P. 193—201.
- [17] Sah C. T., Wang C. T. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. N 4. P. 1767—1776.
- [18] Астрова Е. В., Воронков В. Б., Козлов В. А. и др. // *Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1987. № 1161.*
- [19] Paxman D. H., Whight K. R. // *Sol. St. Electron.* 1980. V. 23. N 2. P. 129—132.
- [20] Senes A. // *Proc. III Int. Conf. on NTDS / Ed. by Guldberg. N. Y.—London, 1980. P. 339—353.*
- [21] Crees D. E., Taylor P. D. // *Proc. IV Int. Conf. on NTDSM / Ed. by R. D. Larrabee. N. Y.—London, 1982. P. 181—191.*
- [22] Kimerling L. C., Benton J. L., Rubin J. J. // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1981. N 59. P. 217—222.
- [23] Yau L. D., Sah C. T. // *Appl. Phys. Lett.* 1972. V. 21. N 4. P. 157—158.
- [24] Lang D. V., Grimmeiss H. G., Meijer E., Jaros M. H. // *Phys. Rev. B.* 1980. V. 22. N 7. P. 3917—3931.
- [25] Выжигин Ю. В., Земан Я., Костылев В. А. и др. // *ФТП.* 1989. Т. 23. В. 4. С. 719—722.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 12.02.1991  
Принята к печати 1.04.1991