

## ГЕНЕРАЦИЯ И ОТЖИГ ДЕФЕКТОВ ПРИ СОВМЕЩЕННОМ ГЕТТЕРИРОВАНИИ В КРЕМНИИ *n*-ТИПА

### I. ГЕТТЕРИРУЮЩИЕ МИКРОДЕФЕКТЫ

Баграев Н. Т., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М.,  
Половцев И. С., Суханов В. Л.

Методом оптической поляризации ядерных моментов (ОПЯ) исследовались процессы совмещенного геттерирования в условиях варьирования параметрами окисления, термообработки и диффузии легирующих примесей в кремнии *n*-типа. Были определены размеры и концентрация геттеризирующих микродефектов, ответственных за возникновение неоднородно распределенных мелких и глубоких точечных центров. Показано, что, управляя потоками первичных дефектов, генерируемых поверхностью окисленного кремния, можно значительно изменять характеристики геттеризирующих микродефектов и тем самым существенно повысить эффективность процессов совмещенного геттерирования.

Изучение процессов генерации и отжига дефектов при геттерировании в монокристаллическом кремнии является одним из основных направлений полупроводникового материаловедения [1-4]. Основное внимание уделяется исследованиям влияния свойств поверхности на генерацию и миграцию вакансий и междоузельных атомов кремния [4-6]. Управляя потоками первичных дефектов, можно получать в объеме кристалла комплексы междоузельных атомов кремния с требуемыми характеристиками, которые определяют процессы precipitation кислорода и последующее геттерирование электрически активных примесей с поверхности [3-7]. Эти идеи нашли отражение в настоящей работе, которая заключалась в исследовании влияния состояния поверхности на механизмы диффузии легирующих примесей с целью создания мелких совершенных диффузионных профилей, что в совокупности с эффективным геттерированием дефектов и остаточных примесей с поверхности позволило получить *p-n*-переходы с малыми темновыми токами утечки.

Основные результаты работы связаны с изучением характеристик точечных дефектов, возникающих в объеме и вблизи поверхности монокристаллического кремния в процессе термообработки, окисления и диффузии легирующих примесей. Одна из задач данной работы состояла в совмещении режимов геттерирования и диффузии легирующей примеси. При этом изучались возможности дезактивации электрических и рекомбинационных свойств геттеризирующих областей в объеме монокристаллического кремния и управления скоростью диффузии легирующей примеси за счет генерации окисленной поверхностью потоков вакансий и собственных междоузельных атомов.

В качестве объекта исследования использовались образцы монокристаллического кремния с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 20 Ом·см [ $N(p) \approx 2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ]. Образцы подвергались сухому окислению при температуре 1150 °С. Затем с помощью фотолитографии в окисле вскрывались окна, в которых формировался *p-n*-переход как путем диффузии бора из газовой фазы, так и методом газофазного осаждения слоя сильно легированного поликристаллического кремния (СПК) *p*<sup>+</sup>-типа проводимости [8]. В процессе данных исследований использовались окислы разной толщины, а также варьировались

температуры диффузии и последовательных отжигов на различных стадиях совмещенного геттерирования.

На каждой стадии получения  $p$ - $n$ -перехода проводилось изучение микродефектов и индуцированных ими мелких и глубоких точечных центров, которые возникают в совмещенных процессах геттерирования и диффузии легирующей примеси. Для этих целей была использована методика оптической поляризации ядерных моментов (ОПЯ), которая достаточно подробно описана в работах [9-12]. Поэтому здесь мы кратко остановимся только на основных стадиях эксперимента. Исследуемые образцы облучались при  $T=77$  К циркулярно поляризованным светом лампы накаливания в продольном внешнем магнитном поле ( $H_0$ ), величина которого варьировалась от 0.1 Э до 500 кЭ.

В процессе оптической накачки циркулярно поляризованным светом в зоне проводимости создается поляризованная система фотовозбужденных электронов, которые при захвате на примесные центры или дефекты решетки путем сверхтонкого взаимодействия намагничивают окружающие ядра решетки [9, 10] (в кремнии процентное содержание магнитного изотопа  $^{29}\text{Si}$ , участвующего в процессах ОПЯ, порядка 4.7 %). Результирующая степень ОПЯ ( $P_{nm}$ ), возникающая в кристалле после оптической накачки, описывается следующим выражением:

$$P_{nm} = \xi f P_e, \quad (1)$$

где  $P_e$  — степень поляризации электронов, захваченных на дефекты решетки, участвующие в ОПЯ,  $\xi$  — коэффициент, который определяет относительный вклад в ОПЯ контактной ( $\xi < 0$ ) и диполь-дипольной ( $\xi > 0$ ) составляющих сверхтонкого взаимодействия. Следует отметить, что контактное взаимодействие доминирует в кристаллах, содержащих мелкие водородоподобные донорные центры [9, 11], тогда как диполь-дипольное взаимодействие является определяющим в поляризации ядер решетки за счет глубоких дефектов [10, 11];  $f = T_1/T_1'$  представляет собой фактор утечки ядерной поляризации, где  $T_{1e}$  — время ядерной спин-решеточной релаксации, обусловленное ОПЯ,  $T_1$  — полное время спин-решеточной релаксации:  $(T_1)^{-1} = (T_{1e})^{-1} + (T_1'')^{-1}$ ,  $T_1'$  — время ядерной спин-решеточной релаксации, обусловленное парамагнитными примесями, не участвующими в ОПЯ.

Между примесными центрами ОПЯ распространяется путем ядерной, спиновой диффузии [9-13]. В случае, когда точечные дефекты, ответственные за ОПЯ, однородно распределены в объеме кристалла, процесс ядерной, спиновой диффузии описывается экспоненциальной зависимостью

$$P_n = P_{nm} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right), \quad (2)$$

где  $t$  — время оптической накачки. В случае неоднородного распределения дефектов, ответственных за ОПЯ, в объеме кристалла или при их неоднородной компенсации возникает несколько областей ядерной, спиновой диффузии. Как следствие, кинетика роста ОПЯ в объеме кристалла является более сложной:

$$P_n = P_{nm} \left( 1 - \exp\left(\frac{t}{T_1}\right) \right) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1'}\right) \right), \quad (3)$$

где  $T_1$  — время ядерной релаксации внутри областей с высокой концентрацией или повышенной степенью компенсации дефектов, ответственных за ОПЯ,  $T_1'$  — время ядерной спин-решеточной релаксации вне этих областей.

Измерения степени поляризации ядер  $^{29}\text{Si}$  проводились с помощью ЯМР радиоспектрометра со скрещенными катушками, в магнит которого исследуемые образцы переносились после оптической накачки. Из экспериментальных кривых  $P_n = f(t)$ , зарегистрированных при различных значениях  $H_0$  и интенсивностях света накачки ( $I$ ), определялись соответствующие зависимости  $P_{nm} = f(H_0, I)$ ,  $T_1 = f(H_0, I)$  и  $T_1' = f(H_0, I)$  [14], анализ которых дает информацию о характеристиках точечных дефектов в исследуемых кристаллах [9-12].

На рис. 1 представлены кинетические зависимости степени ОПЯ для окисленных образцов кремния, на поверхности которых сформированы мелкие

$p-n$ -переходы как при диффузии бора из газовой фазы (рис. 1, *а*), так и при газофазном осаждении слоев СПК  $p^+$ -типа проводимости (рис. 1, *а*) [8]. Кроме того, на этом рисунке представлены результаты исследований ОПЯ в окисленных образцах, подвергнутых последовательному термическому отжигу (рис. 1, *б*). Экспериментальные зависимости показывают неэкспоненциальный характер роста степени ОПЯ от времени накачки в образцах с малой толщиной окисла и слоев поликристаллического кремния, а также при высоких температурах диффузии легирующей примеси. Это свидетельствует о неоднородном распределении точечных термодфектов, ответственных за ОПЯ, в объеме кристалла. Указанная неоднородность в распределении точечных термодфектов может быть обусловлена несколькими причинами: 1) неоднородным распределением мелких высокотемпературных термодоноров, которые наряду с центрами фосфора могут индуцировать ОПЯ [согласно данным эксперимента, фаза сигнала ЯМР в исследуе-

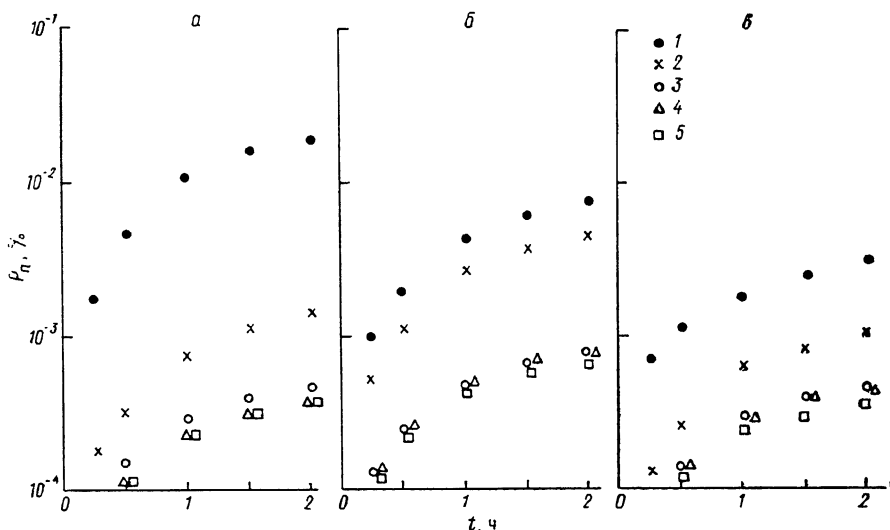


Рис. 1. Зависимость степени ОПЯ от времени накачки в кремнии  $n$ -типа ( $H_0=1$  Э).

*а*) после окисления и осаждения слоя СПК толщиной ( $d_{ПК}$ ) 1 мкм; *б*) после окисления и последовательного отжига при  $T=800^\circ\text{C}$ ; *в*) после окисления и диффузии бора при  $T=850^\circ\text{C}$ ;  $d_{\text{SiO}_2}/d_0$ : 1 — 0.17, 2 — 0.31, 3 — 0.62, 4 — 1, 5 — 1.28 ( $d_0$  — критическая толщина окисла, при которой происходит смена типа собственных дефектов, генерируемых окисленной поверхностью; при  $d_{\text{SiO}_2} < d_0$  окисленная поверхность генерирует избыточный поток междоузельных атомов, при  $d_{\text{SiO}_2} > d_0$  — избыточный поток вакансий). Значение  $d_0$  определяется совокупностью условий состояния поверхности (составом атмосферы, предварительной обработкой).

мых образцах, подвергнутых оптической накачке, соответствует  $\xi < 0$  [см. (1)], что свидетельствует о доминировании в процессах ОПЯ контактного взаимодействия мелких доноров с окружающими ядрами решетки]; 2) неоднородным распределением глубоких точечных термодфектов, ответственных за снижение времени жизни фотовозбужденных электронов. Обе эти причины, а также их комбинация могли привести к существованию нескольких областей ядерной, спиновой диффузии и соответственно к неэкспоненциальным зависимостям  $P_n = f(t)$ . Далее [14], воспользовавшись зависимостями  $P_{nm} = f(H_0)$ ,  $T_1 = f(H_0)$ , полученными при разных интенсивностях света накачки, мы определим характеристики мелких и глубоких точечных термодфектов, формирующихся в кристалле в совмещенных процессах диффузии легирующей примеси и геттерирования остаточных примесей.

Из экспериментальных зависимостей, показанных на рис. 1, можно определить характеристики микродефектов, которые индуцируют мелкие и глубокие точечные дефекты и своими размерами и концентрацией задают параметры их неоднородного распределения.<sup>1</sup> Время ядерной спин-решеточной релаксации,

<sup>1</sup> Зависимости, аналогичные представленным на рис. 1, регистрировались также при различных толщинах СПК ( $d_{ПК}=0.05, 0.4, 0.6, 1$  мкм), значениях температур последовательного отжига  $T=1100, 800, 650^\circ\text{C}$  и диффузии  $T=1150, 950, 850^\circ\text{C}$ .

обусловленные ядерной спиновой диффузией между микродефектами (неоднородностями в распределении точечных дефектов), описывается следующим выражением [11-13]:

$$(T_1)^{-1} = 2\pi N D d, \quad (4)$$

где  $N$  и  $d=2R$  представляют собой концентрацию микродефектов и линейные размеры, а  $D=2.4 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с — коэффициент ядерной спиновой диффузии для ядер <sup>29</sup>Si в кремнии.<sup>2</sup> Воспользовавшись соотношением (4), находим из данных рис. 1 концентрацию и размеры микродефектов в зависимости от толщины окисла, слоев поликристаллического кремния, температуры диффузии, а также их изменение при последовательных термических отжигах (рис. 2).

Уменьшение толщины окисла приводит к росту концентрации микродефектов и уменьшению их размеров (рис. 2). Это связано с тем обстоятельством, что при большой толщине окисла происходит смена механизма геттерирования. При малых толщинах окисла и высоких температурах термообработки граница раздела кремний—окисел является источником междуузельных атомов, преципитации которых в объеме кристалла стимулирует кластеризацию кислорода с последующим геттерированием остаточных примесей с поверхности [1-7]. Геттерирующие преципитаты проявляются в экспериментах по ОПЯ в качестве микродефектов, индуцирующих неоднородно распределенные мелкие и глубокие точечные дефекты (рис. 2). В случае генерации поверхностью избыточного потока междуузельных атомов очень трудно добиться их полной аннигиляции с вакансиями в приповерхностной области, которая, как правило, является рабочей зоной полупроводниковых приборов. Поэтому при малой толщине окисла на различных стадиях совмещенного процесса геттерирования возникает большая концентрация мелких геттерирующих микродефектов (рис. 2). Для стимулирования процесса аннигиляции междуузельных атомов кремния и вакансий в области рабочей зоны полупроводниковых приборов используются различные сложные виды обработки поверхности, а также прецизионное варьирование составом хлорсодержащей атмосферы [1-6]. Кроме того, приповерхностная аннигиляция междуузельных атомов кремния и вакансий может быть индуцирована при использовании окисла большой толщины и низких температур диффузии легирующей примеси и последовательных отжигов на различных стадиях совмещенного трехступенчатого цикла геттерирования. В этих условиях граница раздела кремний—окисел является источником избыточного потока вакансий, благодаря чему вблизи поверхности происходит их активная аннигиляция с собственными междуузельными атомами. Равновесные междуузельные атомы кремния устремляются в глубь кристалла, где за счет преципитации формируют геттерирующие микродефекты. Использование окисла большой толщины и низких температур диффузии и термообработок сопровождается увеличением размеров и уменьшением концентрации геттерирующих микродефектов (рис. 2), что приводит к росту глубины геттерируемой области кристалла, т. е. практически к полному геттерированию на обратную поверхность кристалла. Следует отметить, что совмещенное с процессами диффузии геттерирование при использовании окисла большой толщины достаточно просто реализуемо и практически исключает образование геттерирующих микродефектов вблизи рабочей поверхности, чего трудно избежать, применяя окислы малой толщины.

Аналогичный эффект — уменьшение концентрации микродефектов, которое сопровождалось увеличением их размеров, — был обнаружен при использовании слоев СПК большой толщины. В этом случае, как и при увеличении толщины окисла, возникает избыточный поток вакансий, генерируемых поверхностью в объем кристалла. Тем самым стимулируется аннигиляция собственных и чужеродных междуузельных атомов и вакансий вблизи поверхности, что приводит к уменьшению концентрации геттерирующих микродефектов (рис. 2, а, а'), в особенности в области рабочей зоны полупроводниковых приборов.

<sup>2</sup> Кроме того, вклад в  $T_1$  вносят мелкие донорные центры фосфора, расположенные между микродефектами (соответствующий расчет времени ядерной спин-решеточной релаксации показан в [14]). Их влияние учитывалось при определении значений  $N$  и  $R$  на основании данных рис. 1.

Термообработка монокристаллов с окисленной поверхностью, которая моделирует вторую стадию трехступенчатого цикла геттерирования (рис. 1, б, 2, б, б'), также стимулирует процессы геттерирования в объеме. При этом использование окислов малой толщины и высоких температур термообработки приводит к большей концентрации мелких геттерирующих областей, в то время

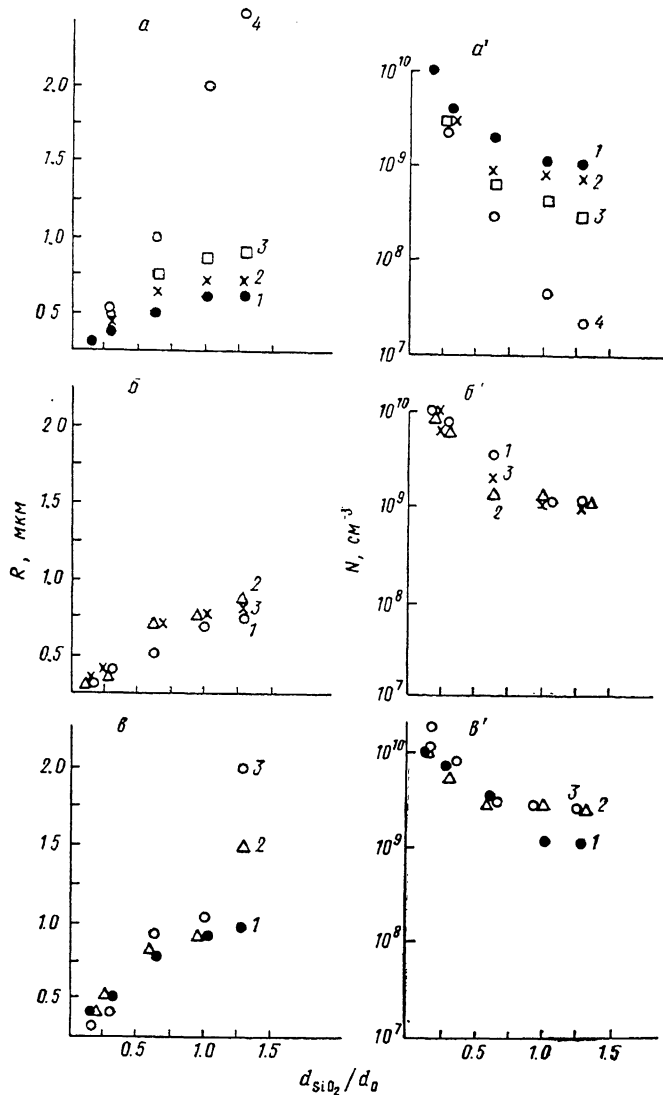


Рис. 2. Зависимость размеров ( $a$ — $c$ ) и концентраций ( $a'$ — $c'$ ) геттерирующих микродефектов от толщины слоя окисла на поверхности кремния  $n$ -типа.

$a, a'$ ) после окисления и осаждения слоя СПК;  $d_{\text{ПК}}$ , мкм: 1 — 0.05, 2 — 0.4, 3 — 0.6, 4 — 1; б, б') после окисления и последовательного отжига при  $T$ , °C: 1 — 1100, 2 — 800, 3 — 650; в, в') после окисления и диффузии при  $T$ , °C: 1 — 1150, 2 — 950, 3 — 850.

как использование окислов большой толщины и снижение температуры термообработки индуцируют вышеописанную смену механизма геттерирования, что отражается в уменьшении концентрации и увеличении размеров геттерирующих микродефектов.

Комбинация обсуждавшихся выше элементов геттерирования была использована в сочетании с диффузией легирующей примеси бора для получения мелких малопумящих  $p$ — $n$ -переходов (рис. 2, а, а', в, в'). Следует отметить, что при варьировании относительных концентраций вакансий и собственных междоузельных атомов, генерируемых поверхностью, можно управлять диффузией

легирующих примесей [15, 16]. Например, при использовании высоких температур диффузии и окислов малой толщины примесь бора диффундирует в решетке кремния за счет обмена с собственным междоузельным атомом (kick-out mechanism) [15], что приводит к дополнительному увеличению потока собственных междоузельных атомов в объем и соответствующему возрастанию глубины залегания  $p-n$ -перехода [15, 16]. При этом эффективность процесса совмещенного геттерирования остается достаточно высокой, хотя и приводит к значительной концентрации мелких геттерирующих микродефектов (рис. 2, в, в'). Противоположная ситуация наблюдается при использовании низких температур диффузии и окислов большой толщины, поскольку в этих условиях бор диффундирует в кремнии преимущественно по вакансионному механизму [15, 16]. Это приводит к резкому уменьшению глубины залегания  $p-n$ -перехода [15, 16], которое сопровождается увеличением эффективности процесса геттерирования за счет возрастания размеров геттерирующих микродефектов и снижения их концентрации вблизи поверхности (рис. 2, в, в').

Геттерирующие микродефекты, кроме положительных функций в качестве центров преципитации остаточных примесей из рабочей зоны  $p-n$ -перехода, могут, как было показано выше, индуцировать неоднородно распределенные мелкие и глубокие точечные дефекты и тем самым стимулировать снижение времени жизни неравновесных носителей [14]. Это является крайне неблагоприятным фактором, особенно если геттерирующий микродефект находится вблизи рабочей поверхности полупроводникового прибора. Поэтому одним из путей повышения эффективности совмещенного процесса геттерирования при получении мелких малошумящих  $p-n$ -переходов является использование окислов большой толщины в сочетании со слоями поликристаллического кремния и низкими температурами диффузии.

#### Список литературы

- [1] Gordon B. J. // Sol. St. Techn. 1978. V. 21. N 7. P. 43—47.
- [2] Tice W. K., Tan T. Y. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 28. N 9. P. 564—565.
- [3] Richter H., Mai M., Kirscht F.-G., Gaworzewski P. // Physica. 1983. V. 116B. N 1. P. 162—168.
- [4] Nauka K., Lagowski J., Gatos H. C., Li C.-J. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. N 7. P. 673—675.
- [5] Nauka K., Lagowski J., Gatos H. C., Ueda O. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 2. P. 615—621.
- [6] Ueda O., Nauka K., Lagowski J., Gatos H. C. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. N 2. P. 622—628.
- [7] Schmalz K., Kirscht F.-G., Klose H., Richter H., Tettelbach-Helmrich K. // Phys. St. Sol. 1987. V. 100A. N 2. P. 567—582.
- [8] Иванов Е. И., Лопатина Л. Б., Суханов В. Л., Тучкевич В. В., Шмидт Н. М., Дроздова М. В. // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 14. С. 874—877.
- [9] Баграев Н. Т., Власенко Л. С. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 1. С. 120—133.
- [10] Баграев Н. Т., Власенко Л. С. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 5 (11). С. 1743—1754.
- [11] Bagraev N. T. // Physica. 1983. V. 116B. N 1. P. 236—242.
- [12] Vlasenko L. S. // Physica. 1983. V. 116B. N 1. P. 281—286.
- [13] Хуцишвили Г. Р. // УФН. 1965. Т. 87. В. 2. С. 211—254.
- [14] Баграев Н. Т., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Половцов И. С., Суханов В. Л. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 9. С. 1563—1573.
- [15] Frank W., Gosele U., Mehrer H., Seeger A. // Diffusion in Crystalline Solids. N. Y., 1984. P. 63—142.
- [16] Fair R. B. // Dif. Def. Data. 1984. V. 37. N 1. P. 1—24.

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

Получена 22.11.1989  
Принята к печати 27.04.1990