

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИЕВЫХ p - n -СТРУКТУРАХ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Ю. В. Выжигин, Н. А. Соболев, Б. Н. Грессер, Е. И. Шек

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 7.05.1992. Принята к печати 27.05.1992)

Показано, что образующиеся в процессе термообработки неравновесные собственные точечные решеточные дефекты участвуют в формировании электрически активных центров, ответственных за ударную ионизацию и генерацию-рекомбинацию носителей заряда в p - n -структурах. Демонстрируются возможности метода емкостной спектроскопии для исследования влияния различных физических факторов на пересыщение Si собственными дефектами. Центры с глубокими уровнями с энергиями ионизации $E_c - 0.277$ эВ ($E4$), $E_c - 0.535$ эВ ($E1$), связанные с пересыщением Si собственными межузельными атомами, и $E_c - 0.266$ эВ ($E5$), связанный с вакансионным пересыщением, могут приводить к образованию микроплазм. Центр $E1$ также является эффективным генерационно-рекомбинационным центром, увеличивающим обратный ток p - n -структур. Изменение условий термообработки позволяет управлять типом и концентрацией генерируемых неравновесных собственных дефектов и концентрацией электрически активных центров, контролирующей время жизни неосновных носителей заряда. Различные представления используются для оптимизации условий изготовления структур сильноточных высоковольтных лавинных диодов.

Долгое время в полупроводниковой электронике образование электрически активных центров, определяющих быстродействие, ток утечки и прямое падение напряжения приборов, контролировалось быстродиффундирующими металлическими примесями (Au, Cu, Fe и т. п.), попадающими в p - n -структуру при ее изготовлении. Развитие технологии полупроводникового приборостроения позволило, однако, значительно уменьшить концентрацию неконтролируемых атомов в изготавливаемых структурах. При этом определяющую роль в образовании-подавлении структурных дефектов, геттерировании примесных атомов и диффузии легирующих примесей стали играть неравновесные собственные точечные дефекты (НСТД) $[1-3]$. Поскольку неравновесные вакансии и собственные межузельные атомы генерируются поверхностью, образование электрически активных центров вблизи поверхности стали связывать с НСТД. Например, окисление Si сопровождается пересыщением его собственными межузельными атомами и образованием окислительных дефектов упаковки, с которыми связывают увеличение обратного тока p - n -переходов и уменьшение генерационного времени жизни носителей заряда в МОП структурах $[1]$. Авторы работы $[4]$ связывали образование двух центров с глубокими уровнями (ЦГУ) с генерацией неравновесных вакансий, происходящей при отжиге кремниевых пластин с сильно нарушенной поверхностью или при диффузии бора и фосфора в больших концентрациях. В работах $[5, 6]$ сообщалось об участии НСТД в образовании генерационно-рекомбинационных центров в мелкозалегающих p - n -переходах.

Несколько позже начали складываться представления о роли неравновесных вакансий и межузельных атомов в процессах изготовления приборов с рабочей областью, находящейся в объеме толстых кремниевых пластин (на глубинах в де-

сятки и сотни микрон). Но до сих пор продолжает существовать точка зрения, согласно которой определяющий вклад в образование электрически активных центров в глубоких $p-n$ -переходах вносят быстродиффундирующие металлические примеси [7, 8]. Пренебрежение ролью НСТД при этом объясняют тем, что поверхность является для них достаточно мощным стоком. Опубликованные экспериментальные данные, однако, свидетельствуют о том, что многие высокотемпературные технологические операции сопровождаются образованием значительного количества НСТД на достаточно больших глубинах от поверхности. Идея управления потоками генерируемых вакансий и собственных межузельных атомов для контроля характера и степени пересыщения кремния НСТД в объеме толстых пластин нашла отражение в настоящей работе, которая заключалась в исследовании влияния НСТД на образование электрически активных центров, контролирующего время жизни неосновных носителей заряда, объемный компонент обратного тока и образование низковольтных микроплазм в глубоких $p-n$ -структурах.

Влияние НСТД на формирование электрически активных центров исследовалось в $p-n$ -структурах, изготовленных на Si, выращенном методом бестигельной зонной плавки, n -типа проводимости с удельным сопротивлением 45—300 Ом·см. $p-n$ -Переходы получались с помощью диффузии Al (с поверхностной концентрацией $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$), В (10^{17} — 10^{20} см $^{-3}$) и Р ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$) в пластины диаметром 20—84 мм толщиной 400—1000 мкм с поверхностью, шлифованной микропорошком карбида кремния M14. Глубина $p-n$ -переходов составляла 20—140 мкм. Диффузия и отжиг проводились при $T = 1000$ — 1250 °C в течение $t = 4$ мин—40 ч в потоках сухого кислорода или аргона, вакууме или хлорсодержащей атмосфере. Последняя представляла собой поток кислорода, насыщенного парами, или четыреххлористого углерода, или трихлорэтилена, молярная концентрация которых не превышала 2%.

Параметры ЦГУ исследовались методами емкостной спектроскопии (DLTS) [8] и микроплазменной спектроскопии [9]. Время жизни неосновных носителей заряда измерялось по длительности фазы высокой обратной проводимости при переключении $p-n$ -структуры из проводящего состояния в закрытое (метод Лэкса) [10]. Изменялись зависимости времени жизни неосновных носителей заряда (τ) от температуры и уровня инжекции. Для исследования объемного компонента обратного тока применялся метод охранного кольца [11].

Поскольку генерация НСТД, а также их взаимодействие между собой и с примесными атомами определяются широким спектром конструктивных и технологических факторов, постольку оптимизировать условия изготовления приборов весьма сложно, что не в последнюю очередь связано с отсутствием достаточно чувствительных методов контроля процессов генерации НСТД и формирования электрически активных центров на разных стадиях изготовления приборов.

В выполненном нами цикле работ [12—15] установлено, что при высокотемпературной обработке пересыщение Si n -типа проводимости собственными межузельными атомами сопровождается образованием двух ЦГУ в верхней половине запрещенной зоны, характеризующихся следующими температурными зависимостями скоростей термической эмиссии электронов с них в зону проводимости (в обозначениях работы [14]):

$$e_1 = 1.6 \cdot 10^{-15} b T^2 \exp(-0.535/kT),$$

$$e_2 = 1.9 \cdot 10^{-17} b T^2 \exp(-0.277/kT),$$

где $b = 6.6 \cdot 10^{21}$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ ·К $^{-2}$, T — температура в Кельвинах, k — постоянная Больцмана в эВ/К, e измеряется в диапазоне $2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^3$ с $^{-1}$. Пересыщение же Si вакансиями приводит к возникновению трех ЦГУ со скоростями эмиссии

$$e_3 = 1.2 \cdot 10^{-14} b T^2 \exp(-0.455/kT),$$

$$e_5 = 4.0 \cdot 10^{-16} b T^2 \exp(-0.266/kT),$$

$$e_7 = 1.1 \cdot 10^{-15} b T^2 \exp(-0.192/kT).$$

Поскольку наибольшей чувствительностью среди методов исследования электрически активных центров отличается емкостная спектроскопия, контроль за спектрами ЦГУ открывает широкие возможности для исследования генерации НСТД и выбора оптимальных условий изготовления кремниевых приборов.

Зависимости τ от температуры и от концентрации ЦГУ при различных уровнях инжекции исследовались в $p-n$ -структурах с концентрацией центров $E1, E3-E5, E7$ $10^{10}-10^{12}$ см^{-3} и $\tau = 10-400$ мкс. Рекомбинацию неравновесных носителей заряда не удается описать в рамках одноуровневой модели генерации-рекомбинации Шокли-Рида, хотя тенденция увеличения τ при уменьшении концентрации ЦГУ и наблюдается в эксперименте.

Для исследования влияния НСТД на образование рекомбинационных центров был проведен следующий эксперимент. Изготавливались $p-n$ -структуры диффузией Al при 1250°C в потоке газов: первые 4 ч в аргоне, а затем в течение 4—32 ч в потоке кислорода; атмосфера изменялась без выключения печи при температуре диффузии. На первом этапе (диффузия в аргоне) генерируются неравновесные вакансии [15], которые — если в данный момент охладить образец до комнатной температуры — приводят к образованию рекомбинационных центров вакансионного типа. На втором этапе (диффузия в кислороде) начинаются генерация собственных межзельных атомов Si [15] и их бимолекулярная рекомбинация с возникшими на первом этапе неравновесными вакансиями. При увеличении длительности второго этапа уменьшается концентрация неравновесных вакансий и растет концентрация собственных межзельных атомов, что в конце концов приводит к изменению типа доминирующих НСТД, которые и играют определяющую роль в образовании рекомбинационных центров при охлаждении изготовленных структур.

В каждом опыте образцы после диффузии охлаждались вместе с печью до температуры 600°C (средняя скорость охлаждения 4 К/мин), а затем извлекались из рабочей зоны на воздух; после этого для всех полученных структур измерялись DLTS-спектры и τ . DLTS-спектры позволяли контролировать характер и степень пересыщения кремния НСТД. Оказалось, что после диффузии в аргоне доминируют вакансионные ЦГУ $E3, E5, E7$. При увеличении времени подачи кислорода их суммарная концентрация уменьшается, а суммарная концентрация межзельных центров ($E1$ и $E4$) растет (рис. 1). Появление максимума на

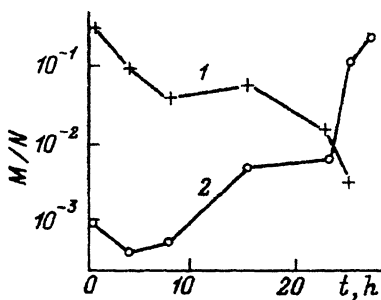


Рис. 1. Зависимость суммарной концентрации ЦГУ вакансионного (1) и межзельного (2) типов от длительности отжига в потоке кислорода.

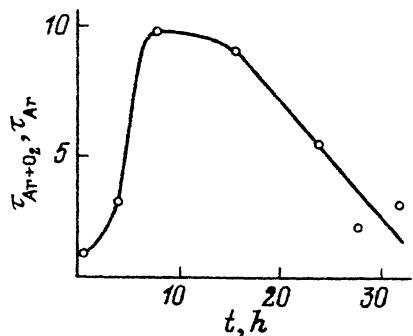


Рис. 2. Зависимость изменения времени жизни неосновных носителей заряда от длительности отжига в потоке кислорода. τ_{Ar+O_2} и τ_{Ar} — времена жизни, измеренные после диффузии алюминия в аргоне и кислороде и в аргоне соответственно.

зависимости приведенного времени жизни неосновных носителей заряда от длительности диффузии в кислороде (рис. 2) может быть объяснено следующим образом. Время жизни после диффузии в аргоне определяется рекомбинационными центрами вакансионного типа, образующимися, как уже отмечалось, из неравновесных вакансий при охлаждении структуры. Термообработка в сухом кислороде сопровождается генерацией собственных межузельных атомов, которые взаимодействуют с вакансионными дефектами и, уменьшая их концентрацию, увеличивают время жизни. Однако генерация собственных межузельных атомов не только уменьшает концентрацию вакансионных дефектов, но и приводит также к образованию при охлаждении структуры рекомбинационных центров межузельного типа. Когда же последних становится настолько много, что уже именно они начинают определять процесс рекомбинации, тогда, пройдя через максимум, время жизни неосновных носителей заряда начинает уменьшаться с увеличением времени отжига. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что положения минимума суммарной концентрации ЦГУ и максимума времени жизни не совпадают. Это связано, скорее всего, с тем, что время жизни неосновных носителей заряда определяется рекомбинацией через несколько центров. Разумеется, нельзя исключать и того, что в исследуемых структурах присутствуют рекомбинационные центры, в состав которых входят и примесные атомы.

Влияние НСТД на образование центров, контролирующих генерацию носителей заряда в области пространственного заряда, исследовалось в $p-n$ -структурах, содержащих ЦГУ межузельного типа. Оказалось, что объемный компонент обратного тока в структурах с концентрацией центров $E1$ и $E4$ $(0.5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне температур $270-370 \text{ К}$ экспоненциально зависит от обратной температуры и пропорционален объему области пространственного заряда (рис. 3, кривая 1). Энергия ионизации генерационного центра, вычисленная из этой зависимости, составляет $E_v + 0.58 \text{ эВ}$ и соответствует определенной из емкостных измерений энергии ионизации центра $E_1 = E_c - 0.535 \text{ эВ}$. Таким образом, обратный ток контролируется генерацией-рекомбинацией носителей заряда через уровень $E1$ в области пространственного заряда и является генерационно-рекомбинационным током Са—Нойса—Шокли [16].

Для исследования влияния НСТД на возникновение центров, приводящих к образованию микроплазм, изготавливались $p-n$ -структуры диффузией Al на воздухе при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 40$) или в вакууме при $1230 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 35 \text{ ч}$). В структурах первого типа доминировали межузельные дефекты $E1$ и $E4$ с концентрацией $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а второго — вакансионные дефекты $E3$, $E5$, $E7$ (концентрация центров $E5$ была наибольшей и достигла $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$). На температурных зависимостях напряжения появления первого микроплазменного импульса (при фиксированном времени его появления после приложения обратного напряжения) наблюдалось образование скачков (рис. 4, кривые a и c), что связано с перезарядкой донорных ЦГУ в области пространственного заряда канала микроплазмы. Перезарядка ЦГУ связана с термической ионизацией электронов и приводит к локальному увеличению концентрации электрически активных центров и, следовательно, к локальному увеличению напряженности электрического поля, приводящему к лавинному пробую. В работе [9] было показано, что скорость эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрешенную зону при фиксированной температуре можно определить из зависимости времени появления первого микроплазменного импульса от приложенного напряжения. Полученные таким образом температурные зависимости скорости эмиссии носителей заряда в зону проводимости с центров, вызвавших появление микроплазменного импульса, совпали с аналогичными зависимостями, измеренными для центров $E1$, $E4$, $E5$ методом DLTS. Следовательно, образующиеся при термообработках НСТД участвуют в формировании донорных ЦГУ $E1$, $E4$ и $E5$, которые могут приводить к появлению микроплазм.

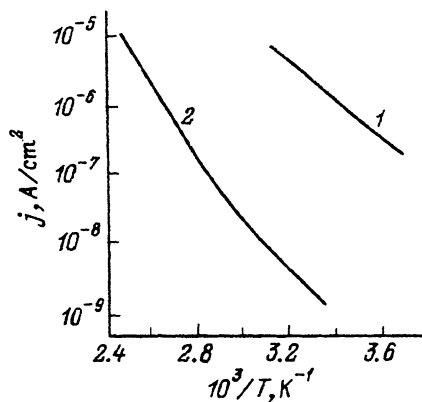


Рис. 3. Температурная зависимость объемного компонента обратного тока, измеренная при напряжении 10 В.

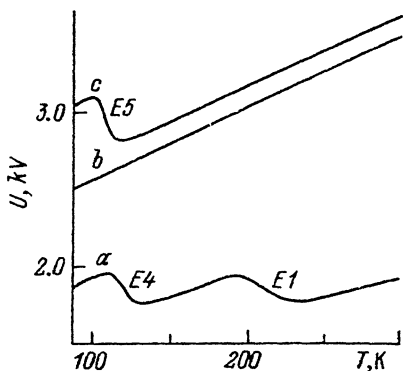
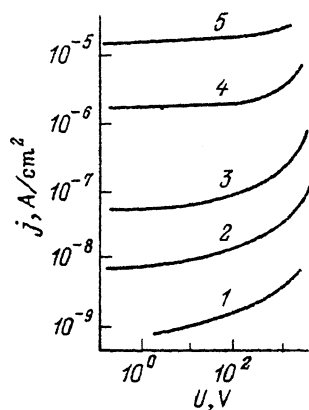


Рис. 4. Температурная зависимость напряжения появления первого микроплазменного импульса при времени измерения 10 с.

Приведенные результаты, таким образом, подтвердили, что НСТД могут играть определяющую роль в формировании электрически активных центров в $p-n$ -структурах. Для того чтобы исключить образование электрически активных центров или по крайней мере уменьшить их концентрацию, необходимо при изготовлении прибора либо предотвратить генерацию НСТД, либо обеспечить аннигиляцию образующихся НСТД одного типа введением НСТД другого типа. Эти представления мы использовали, в частности, при разработке сильноточных высоковольтных лавинных диодов. В приборах такого типа генерация НСТД в значительной мере определяется концентрацией и ковалентным (атомным) радиусом легирующей примеси, механическими напряжениями, возникающими из-за температурных градиентов и боро- и фосфоросиликатных стекол. Проведенные исследования показали, что хлорсодержащая атмосфера при высокотемпературных обработках позволяет достаточно эффективно управлять генерацией НСТД. Термообработка в хлорсодержащей атмосфере сопровождается одновременной генерацией неравновесных вакансий и межузельных атомов кремния из-за химических реакций, протекающих вблизи границы раздела $\text{Si}-\text{SiO}_2$ при взаимодействии кремния с кислородом (генерация межузлий) и кремния с хлором (генерация вакансий) [3, 14]. Изменяя технологические условия (газовый состав, температура и время термообработки), мы можем управлять указанными химическими реакциями. Важно отметить также и то, что хлорсодержащая атмосфера является эффективным геттером для быстродиффундирующих неконтролируемых примесей.

На основе развитых представлений о роли НСТД в формировании электрически активных центров были найдены оптимальные условия изготовления сильноточных высоковольтных лавинных диодов на напряжение 4—6 кВ и ток 1250 А. Концентрация ЦГУ в p^+-n-n^+ -структурах площадью 23 см², толщиной 500—800 мкм составляла 10^9-10^{10} см⁻³; τ достигало 400 мкс, что обеспечивало эффективную модуляцию n -базы при протекании тока в открытом состоянии. Существенно уменьшен обратный ток: при напряжении порядка 100 В объемный компонент обратного тока при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-9}$ А/см², а при $T > 60^\circ\text{C}$ он уже не зависит от приложенного напряжения (рис. 5) и определяется генерацией-рекомбинацией носителей заряда в электронной области n -базы, т. е. представляет собой диффузионный ток Шокли с энергией активации, равной ширине запрещенной зоны Si [17] (рис. 3, кривая 2). Экспериментальные значения диффузионного тока хорошо совпадают с рассчитанными, если при расчете использовать τ , определенные методом Лэкса. Ранее [5]

Рис. 5. Зависимость объемного компонента обратного тока от напряжения, измеренная при T , К: 1 — 295, 2 — 322, 3 — 344, 4 — 378, 5 — 408.



появление диффузионного тока наблюдалось в низковольтных (10—15 В) кремниевых структурах малой площади (1—10 мм²), объем области пространственного заряда которых был на 4 порядка меньше, чем у изготовленных нами структур.

В исследуемых сильноточных высоковольтных лавинных диодах напряжение пробоя первых микроплазм на несколько процентов меньше напряжения, при котором пробой происходит по всей площади $p-n$ -перехода. На температурной зависимости напряжения появления микроплазменных импульсов отсутствуют скачки, связанные с перезарядкой ЦГУ в канале микроплазмы (рис. 4, кривая b). По-видимому, появление в наших структурах микроплазменного пробоя связано уже не с ЦГУ, а с неоднородностью распределения удельного сопротивления в исходном Si, хотя для изготовления диодов мы использовали нейтронно-легированный кремний с разбросом удельного сопротивления не более 5%. Достигнутое уменьшение концентрации электрически активных центров привело к уменьшению почти на порядок плотности обратного тока (до 1 А/см²), при которой лавинный пробой достигается практически по всей площади диодных структур.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Формирующиеся при термообработке НСТД существенно влияют на образование электрически активных центров, ответственных за процессы ударной ионизации и генерации-рекомбинации носителей заряда в структурах с глубокими $p-n$ -переходами.

2. Показана возможность использования емкостной спектроскопии для контроля генерации НСТД на разных стадиях изготовления $p-n$ -структур.

3. Найдены оптимальные условия проведения технологических операций, позволяющие уменьшить концентрацию электрически активных центров и изготовить сильноточные высоковольтные диоды высокого качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] К. Рейви. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии (под ред. С. Н. Горина), 475, М. (1984).
- [2] W. Taylor, B. P. R. Mariot, T. Y. Tan, U. Gosele. Rad. Effect, Def. in Sol., 111-112, 131 (1989).
- [3] P. M. Fahey, P. B. Griffin, J. D. Plummer. Rev. Modern Phys., 61, 289 (1989).
- [4] C. T. Sah, C. T. Wang, J. Appl. Phys., 46, 1767 (1975).
- [5] Е. И. Иванов, Л. Б. Лопатина, В. Л. Суханов, В. В. Тучкевич, Н. М. Шмидт. ФТП, 16, 207 (1982).
- [6] Н. Т. Багреев, Л. Е. Клячкин, А. М. Маларенко, И. С. Половцев, В. Л. Суханов. ФТП, 21, 1563 (1990).
- [7] П. Тейлор. Расчет и проектирование тиристоров (под ред. Ю. А. Евсеева), 208, М. (1990).
- [8] Л. С. Берман, А. А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках. 176, Л. (1981).
- [9] Ю. В. Выжигин, Б. Н. Грессеров, Н. А. Соболев. ФТП, 22, 536 (1988).
- [10] V. Lax, S. T. Neustadter. J. Appl. Phys., 25, 1148 (1954).
- [11] В. М. Волле, И. В. Грехов, Л. А. Делимова, М. Е. Левинштейн. ФТП, 9, 650 (1975).
- [12] Б. Н. Грессеров, Н. А. Соболев, Ю. В. Выжигин, В. В. Елисеев, В. М. Ликунова. ФТП, 25, 807 (1991).
- [13] Ю. В. Выжигин, Н. А. Соболев, Б. Н. Грессеров, Е. И. Шек. ФТП, 25, 1324 (1991).

- [14] N. A. Sobolev, Yu. V. Vyzhigin, V. V. Eliseev, V. A. Kostylev, V. M. Likunova, E. I. Sheck. *Sol. St. Phenom.*, **6**, 181 (1989).
- [15] N. A. Sobolev, Yu. V. Vyzhigin, B. N. Gresserov, E. I. Sheck, A. I. Kurbakov, E. E. Rubinova, V. A. Trunov. *Sol. St. Phenom.*, **19-20**, 169 (1991).
- [16] C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley. *Proc. IEEE*, **45**, 1228 (1957).
- [17] W. Shockley. *Electrons and Holes in Semiconductors*, D. Van Nostrand, Princeton, N. J. (1950).

Редактор В. В. Чалдышев
