

## Моделирование проникновения водорода в кремний $p$ -типа в процессе жидкостного химического травления

© О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов<sup>¶</sup>, Н.А. Ярыкин

Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

(Получена 26 марта 2001 г. Принята к печати 28 июня 2001 г.)

Проведено моделирование проникновения водорода в Si  $p$ -типа и формирования водородсодержащих дефектов в процессе жидкостного химического травления. Рассчитанные профили распределения водородсодержащих дефектов сравнивались с измеренными. Показано, что в кристаллах с низкой концентрацией ловушек необходимо учитывать релаксацию распределения водорода после окончания травления. Учет такой релаксации позволяет описать все экспериментальные профили без предположения об аномально высоком коэффициенте диффузии. С другой стороны, предположение о большом коэффициенте диффузии водорода также позволяет описать экспериментальные профили и существенно уменьшает влияние релаксации. Показано, что сравнительный анализ профилей распределения водородсодержащих центров позволяет определять количество содержащихся в них атомов водорода как в случае, когда эти профили в основном формируются в процессе травления, так и в условиях, когда они существенно модифицируются релаксационной диффузией водорода.

### Введение

Известно [1–4], что водород может проникать в Si на достаточно большую глубину при комнатной и даже более низкой температуре, при этом он эффективно взаимодействует с дефектами кристаллической решетки. Для исследования поведения водорода при комнатной температуре в большинстве случаев используется жидкостное химическое травление (ЖХТ) [1,3–7]. В работе [4] было показано, что после ЖХТ распределение концентрации водородсодержащих дефектов  $\text{AH}_i$  (где  $i$  — количество атомов водорода в дефекте) по глубине  $z$  от травленной поверхности в глубь кристалла описывается экспоненциальной зависимостью  $[\text{AH}_i] \propto \exp(-iz/L)$ , что может быть использовано для экспериментального определения  $L$  и  $i$  [4,6,7]. Величина  $L$ , которая играет роль диффузионной длины водорода, отсчитываемой от движущейся в процессе травления границы кристалла, одинакова для всех дефектов в исследуемом образце и равна

$$L = \left( \frac{V}{2D_{\text{H}}} + \sqrt{\frac{1}{L_0^2} + \frac{V^2}{4D_{\text{H}}^2}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $V$  — скорость травления,  $L_0$  — диффузионная длина водорода в исходном кристалле,  $D_{\text{H}}$  — коэффициент диффузии водорода. Как видно из соотношения (1), измерение  $L$  в принципе позволяет определить и коэффициент диффузии водорода, величина которого приводится в различных работах с разбросом в несколько порядков величины [8]. Однако при выводе формулы (1) в работе [4] был сделан ряд предположений, которые, будучи в некоторых условиях справедливыми в Si  $n$ -типа, где взаимодействие водорода с легирующей примесью сравнительно слабое, в Si  $p$ -типа выполняются только

на достаточно большом расстоянии от поверхности, где концентрация водорода мала. Прежде всего это предположение о том, что гидрогенизация не изменяет существенным образом концентрацию центров захвата водорода. В  $p$ -Si наиболее эффективными ловушками являются мелкие акцепторные примеси, радиус захвата водорода на которые столь велик ( $\sim 4$  нм [2]), что они образуют нейтральные пары водород–(мелкий акцептор). Формирующееся в результате неоднородное по глубине распределение легирующей примеси приводит не только к нарушению предположения об однородности  $L_0$  по глубине, но и к возникновению электрического поля, которое может влиять на транспорт водорода, поскольку в кристаллах  $p$ -типа водород заряжен положительно [9]. Кроме того, в работе [4] не учитывалось, что в момент окончания травления часть водорода может находиться в свободном состоянии. Если количество свободного водорода достаточно велико, то релаксационная диффузия этого водорода вплоть до захвата на ловушки может искажать профили распределения дефектов, сформированные в процессе ЖХТ.

В настоящей работе проведено численное моделирование проникновения водорода в  $p$ -Si в процессе ЖХТ, а также распределения центров, содержащих водород. При моделировании учитывались неоднородное распределение ловушек, влияние обусловленного им электрического поля на транспорт водорода, а также релаксация распределения водорода после окончания ЖХТ. Результаты вычислений сравнивались с экспериментально измеренными профилями распределения электрически активной акцепторной примеси, что позволило проверить адекватность использованной модели экспериментальным данным и оценить влияние релаксационной диффузии водорода на распределение примеси после окончания ЖХТ.

<sup>¶</sup> E-mail: yakimov@ipmt-hpm.ac.ru

## Моделирование проникновения водорода в процессе ЖХТ

Численно решалась следующая система уравнений, описывающая проникновение водорода в Si в процессе ЖХТ, с учетом отмеченных во введении факторов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [H]}{\partial t} &= D_H \frac{\partial^2 [H]}{\partial z^2} + \frac{eD_H}{kT} \frac{\partial}{\partial z} \left( [H] \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \\ &+ V \frac{\partial [H]}{\partial z} - \frac{[H]}{\tau} \frac{N_B}{N_{B0}} - \frac{[H]}{\tau_2}, \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} &= \frac{4\pi e}{\varepsilon} N_{B0} \left[ \frac{N_B}{N_{B0}} - \exp(-e\varphi/kT) \right], \\ \frac{\partial N_B}{\partial t} &= V \frac{\partial N_B}{\partial z} - \frac{[H]}{\tau} \frac{N_B}{N_{B0}}, \\ \frac{1}{\tau} &= 4\pi D_H r_B N_{B0}, \\ F_0 &= \left. \frac{\partial [H]}{\partial z} \right|_{z=0} = \text{const.} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $[H]$  — концентрация водорода,  $N_B$  — концентрация электрически активного бора,  $1/\tau$  — скорость захвата водорода на бор в исходном кристалле,  $N_{B0}$  — исходная концентрация бора,  $r_B$  — радиус захвата водорода бором,  $\varphi$  — электростатический потенциал,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость Si. Члены, содержащие скорость травления  $V$ , появляются в уравнениях потому, что глубина  $z$  отсчитывается от движущейся (вследствие травления) границы. Релаксация распределения водорода после окончания травления описывалась теми же уравнениями с  $V = 0$  и  $F_0 = 0$ .

Предполагалось, что диффузия или дрейф водорода сопровождаются его захватом на бор путем образования стабильных электрически неактивных пар, а также захватом (с постоянным временем захвата  $\tau_2$ ) на ловушки другого типа. Введение последних было обусловлено экспериментально выявленным различием в глубинах проникновения водорода в близкие по легированию кристаллы, выращенные методами Чохральского (Cz) и бестигельной зонной плавки (FZ). При этом глубина проникновения водорода в Cz-Si была всегда меньше, чем в FZ-Si, что указывает на наличие в Cz-Si дополнительных ловушек для водорода, возможно связанных с кислородом. Время захвата на эти ловушки  $\tau_2$ , определенное из сравнения нескольких близких по легированию пар Cz- и FZ-кристаллов, в предположении, что в FZ-Si такие ловушки отсутствуют, оказалось порядка 100 с.

Поскольку одной из целей работы являлся анализ распределения комплексов, содержащих один или несколько атомов водорода, рассматривался также захват водорода на ловушки А, формирующие стабильные комплексы с одним или двумя атомами водорода. Концентрация ловушек А предполагалась малой по сравнению с концентрацией легирующей примеси, что позволило рассчитывать распределение водорода без учета их влияния, а

затем распределение комплексов  $AH_i$  рассчитывалось с использованием подхода, предложенного в [6] и использующего расчет интегральной концентрации водорода  $\Phi$ :

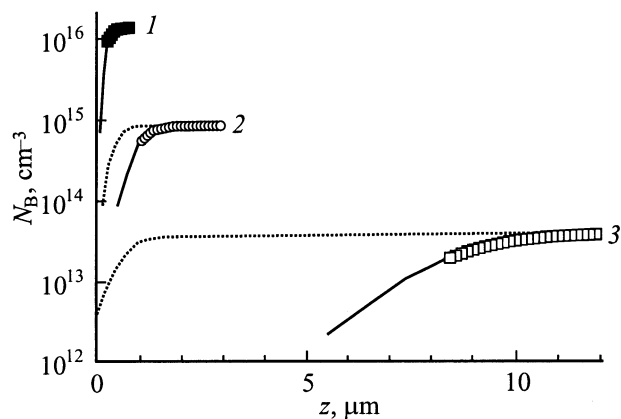
$$\begin{aligned} \frac{\partial [A]}{\partial \Phi} &= -r_0^A [A], \\ \frac{\partial [AH_i]}{\partial \Phi} &= r_{i-1}^A [AH_{i-1}] - r_i^A [AH_i], \\ \Phi &= 4\pi D_H \int_0^t [H] dt, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $r_i^A$  и  $[AH_i]$  — радиус захвата и концентрация комплексов, содержащих  $i$  атомов водорода, соответственно. Следует отметить, что предположение о низкой концентрации центров А практически не ограничивает применение результатов моделирования, поскольку экспериментальное исследование профилей распределения центров с глубокими уровнями обычно проводится методом релаксационной спектроскопии глубоких уровней, для корректного применения которого концентрация исследуемых центров должна быть существенно ниже концентрации легирующей примеси.

## Сравнение смоделированных профилей с экспериментально измеренными

Для сравнения с результатами моделирования были измерены профили распределения электрически активного бора в серии образцов Cz-Si и FZ-Si с исходной концентрацией бора  $N_{B0}$  в интервале  $3.5 \cdot 10^{13} - 1.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Водород в приповерхностную область кристаллов вводился в процессе ЖХТ в растворе фтористоводородной и азотной кислот ( $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:7$ ) при комнатной температуре (скорость травления  $2 \div 4 \text{ мкм/мин}$ ). Профили распределения носителей заряда определялись из вольт-фарадных характеристик барьеров Шоттки, сформированных путем термического напыления Al в вакууме.

Измеренные профили распределения электрически активного бора для трех образцов с существенно различающимися уровнями легирования представлены на рис. 1. Уменьшение концентрации бора вблизи поверхности происходит вследствие формирования нейтральных пар бор-водород, распределение которых может быть рассчитано как разность между исходной концентрацией бора (равной концентрации бора в глубине образцов) и профилем распределения электрически активного бора. Если аппроксимировать спад концентрации пар бор-водород в глубь образцов экспоненциальной зависимостью  $\exp[-(z - z_0)/L]$ , то из измеренных профилей распределения бора можно определить величину  $z_0$ , характеризующую глубину проникновения водорода (область практически полной пассивации бора), и значение  $L$ , определяемое скоростью спада концентрации водорода. В исследованных образцах при повышении



**Рис. 1.** Измеренные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) профили распределения концентрации электрически активного бора в образцах Cz-Si (1, 2) и FZ-Si (3) после химического травления. Пунктирными линиями показаны профили, рассчитанные на момент окончания травления. Концентрация бора  $N_B, \text{см}^{-3}$ : 1 —  $1.4 \cdot 10^{16}$ , 2 —  $8.2 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $3.5 \cdot 10^{13}$ .

концентрации бора обе величины уменьшались примерно как  $(N_{B0})^{-1/2}$ .

Если предположить, что перераспределение водорода по окончании травления несущественно, то все экспериментальные профили можно достаточно хорошо подогнать рассчитанными по формуле (2) при любом  $D_H > 2 \cdot 10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$  и при использовании для радиуса захвата  $r_B$  значений, которые для всех исследованных образцов варьировались в диапазоне 2.0–3.0 нм. Эти величины  $r_B$  хорошо согласуются со значениями 3.5–4 нм, полученными в [2,10] другими методами, особенно если учесть, что значение  $L$  во всех образцах было сравнимо с пространственным разрешением метода определения распределения примеси путем анализа вольт-фарядных характеристик.

Приведенная выше оценка для величины  $D_H$  хорошо коррелирует со значением  $D_H \geq 5 \cdot 10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$ , полученным в работе [6] при исследовании  $n$ -Si. Однако следует отметить, что такие значения  $D_H$  более чем на порядок превышают значение ( $8 \cdot 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$ ), полученное экстраполяцией результатов измерений  $D_H$  при высоких температурах [11]. Поэтому, естественно, возникает вопрос о возможности описания экспериментально измеренных профилей распределения бора и при  $D_H < 10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$ . Оказалось, что полученные нами экспериментальные профили в слабо легированных кристаллах не удастся описать, используя такие значения коэффициентов диффузии без учета релаксационной диффузии водорода, величина которой определяется концентрацией свободного водорода в момент окончания ЖХТ.

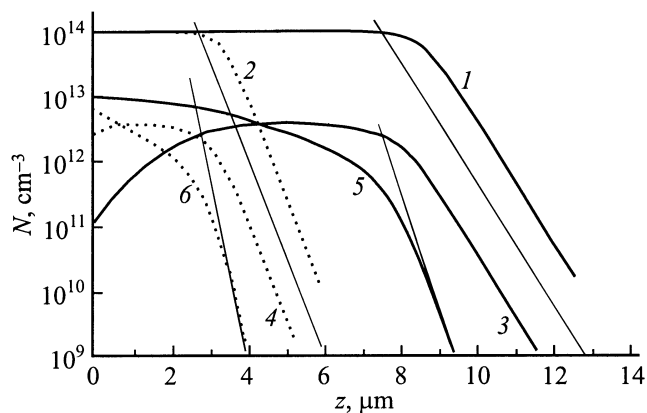
Расчеты по формулам (2) с учетом релаксационной диффузии показали, что экспериментальные глубины проникновения водорода  $z_0$  могут быть описаны при варьировании  $D_H$  в широких пределах и компенсирующем изменении потока водорода на поверхности ( $F_0$ ).

Изменение  $F_0$  приводит к изменению концентрации свободного водорода. При  $D_H > 7 \cdot 10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$  эта концентрация настолько мала, что релаксация водорода после окончания травления практически не влияет на профили распределения водородсодержащих дефектов при всех использованных в работе концентрациях бора. При уменьшении  $D_H$  влияние релаксационной диффузии возрастает. Тем не менее при  $D_H > 10^{-9} \text{см}^2/\text{с}$  влияние релаксационной диффузии водорода на профили распределения водородсодержащих дефектов может проявляться только в кристаллах с очень низкой концентрацией бора и для кристаллов с  $N_{B0} > 5 \cdot 10^{14} \text{см}^{-3}$  может не учитываться.

При дальнейшем уменьшении  $D_H$  релаксационная диффузия водорода начинает заметно модифицировать профили. Тем не менее экспериментально измеренные профили удается подогнать с тем же радиусом захвата  $r_B$ , что и для больших величин  $D_H$ , даже при достаточно низких значениях  $N_{B0}$ . Пример рассчитанных профилей при  $D_H = 8 \cdot 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$  приведен на рис. 1. Представлены как профили, рассчитанные на момент окончания травления (пунктирные линии), так и профили после окончания релаксационной диффузии водорода (сплошные линии). Скорость вхождения водорода в кремний  $F_0$ , полученная в результате подгонки расчетных и экспериментальных профилей при значении  $D_H = 8 \cdot 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$ , изменяется от  $1.5 \cdot 10^9$  до  $6.6 \cdot 10^{10} \text{см}^{-2}/\text{с}$  при повышении концентрации бора от  $3.5 \cdot 10^{13}$  до  $1.4 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ , т.е. примерно как  $(N_B)^{1/2}$ ; при этом концентрация водорода на поверхности не превышает  $4 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ .

Численные эксперименты показали, что при принятых скоростях травления квазистационарный профиль бора формируется в процессе ЖХТ за несколько минут. Если коэффициент диффузии водорода достаточно большой, то профиль распределения бора в основном формируется уже при ЖХТ и влияние релаксационной диффузии водорода экспериментально выявить практически невозможно. В противном случае, т.е. при малом значении  $D_H$ , релаксационная диффузия протекает достаточно долго и может существенно модифицировать профиль бора, особенно в слабо легированных кристаллах. Например, при  $D_H = 8 \cdot 10^{-11} \text{см}^2/\text{с}$  такая релаксация в Si с концентрацией бора порядка  $10^{16} \text{см}^{-3}$  проходит за несколько минут. При этом величина  $L$  изменяется меньше, чем на 10%. В образцах с концентрацией бора  $N_B = 3.5 \cdot 10^{13} \text{см}^{-3}$  в результате релаксации как глубина проникновения водорода  $z_0$ , так и  $L$  существенно (более чем в 3 раза) увеличиваются (рис. 1). При этом релаксация продолжается до 60 мин, что в принципе дает возможность экспериментально ее зарегистрировать.

Чтобы ответить на вопрос о правомочности использованного в работе [4] подхода к определению количества атомов водорода в водородсодержащем комплексе на основе анализа профилей распределения дефектов в условиях существенной релаксационной диффузии водорода, такие профили были рассчитаны для центров, способных захватить один и два атома водорода. Предпола-



**Рис. 2.** Рассчитанные профили распределения концентраций пар бор–водород (1, 2) и центров, содержащих один (3, 4) и два атома водорода (5, 6), непосредственно после химического травления (пунктирные линии 2, 4, 6) и после релаксации (сплошные кривые 1, 3, 5). Тонкие сплошные прямые аппроксимируют спады концентрации экспоненциальным законом.

галось, что концентрация ловушек бора [A] в 10 раз ниже концентрации бора и  $r_i^A = 0.5$  нм как для центров A, так и для их комплексов с водородом. Результаты моделирования для пар бор–водород и водородсодержащих комплексов с одним и двумя атомами водорода приведены на рис. 2. Видно, что значения  $L$  для пар бор–водород (один атом водорода) и комплексов ловушек A с одним атомом водорода как до, так и после релаксации совпадают, а значения  $L$  для комплекса с двумя атомами водорода в обоих случаях в 2 раза меньше. Таким образом, хотя релаксационная диффузия водорода может существенно изменить профили распределения водородсодержащих центров, соотношение между величинами  $L$  для центров, содержащих разное число атомов водорода, при этом не изменяется. Следовательно, подход, предложенный в [4], применим и в случаях, когда профили существенно модифицируются вследствие релаксации распределения водорода.

## Заключение

Таким образом, в работе проведено моделирование проникновения водорода в кремний при ЖХТ. Показано, что только из анализа профилей распределения водородсодержащих центров невозможно определить коэффициент диффузии водорода, и экспериментально измеренные профили могут быть описаны как в предположении anomalously высокого коэффициента диффузии, так и с использованием коэффициента диффузии, равного значению, экстраполированному из высокотемпературных измерений, если принять во внимание влияние релаксационной диффузии водорода после окончания ЖХТ. Показано, что метод определения количества атомов водорода в центрах, основанный на сравнительном анализе профилей их распределения, может применяться не

только когда профили формируются уже в процессе травления, но и в условиях, когда эти профили существенно модифицируются релаксационной диффузией водорода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант РФФИ-ННИО 00-02-04002) и Deutsche Forschungsgemeinschaft (грант 432 RUS 113/166/0).

## Список литературы

- [1] A.J. Tavendale, A.A. Williams, S. Alexiev, S.J. Pearton. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **104**, 285 (1988).
- [2] C.H. Seager, R.A. Anderson, D.K. Brice. J. Appl. Phys., **68**, 3268 (1990).
- [3] А.Л. Парахонский, О.В. Феклисова, С.С. Карелин, Н.А. Ярыкин. ФТП, **30**, 670 (1996).
- [4] O.V. Feklisova, N. Yarykin. Semicond. Sci. Technol., **12**, 742 (1997).
- [5] E.Ö. Sveinbjörnsson, G.I. Andersson, O. Engström. Phys. Rev. B, **47**, 7801 (1994).
- [6] N. Yarykin, J.-U. Sachse, H. Lemke, J. Weber. Phys. Rev. B, **59**, 5551 (1999).
- [7] J.-U. Sachse, J. Weber, E.Ö. Sveinbjörnsson. Phys. Rev. B, **60**, 1474 (1999).
- [8] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer Verlag, Heidelberg, 1992) p. 200.
- [9] A.J. Tavendale, D. Alexiev, A.A. Williams. Appl. Phys. Lett., **47**, 317 (1985).
- [10] T. Zundel, J. Weber. Phys. Rev. B, **39**, 2071 (1992).
- [11] A. Van Wieringen, N. Warmoltz. Physica, **22**, 849 (1956).

Редактор Т.А. Полянская

## Simulation of hydrogen penetration into *p*-type silicon under wet chemical etching

O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, N.A. Yarykin

Institute of Microelectronics Technology,  
Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Russia

**Abstract** The penetration of hydrogen into *p*-type Si under wet chemical etching and the formation of hydrogen-related complexes are simulated. The simulated depth profiles of hydrogen-containing defects are compared with the experimental ones. It is shown that the relaxation of the hydrogen distribution after termination of etching, is important in crystals with low trap concentrations. Taking this into account, all the experimental profiles can be described without the assumption of an anomalously high hydrogen diffusivity. However, the profiles can also be described assuming a high hydrogen diffusivity, the effect of relaxation being less important in this case. Although the relaxation may essentially modify the distributions of hydrogen-containing defects, the number of hydrogen atoms in the complexes can still be determined from the analysis of their depth profiles.