

УДК 621.315.592

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ,
ЛЕГИРОВАННОМ ЗОЛОТОМ**

*д-р физ.-мат. наук В.В. ПЕТРОВ, канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)*

Исследовано влияние диффузионного легирования золотом на электрофизические свойства термообработанного кремния, полученного методом Чохральского. Показано, что присутствие золота снижает концентрацию центров зарождения термодоноров, имеющих «ростовое» происхождение. Последнее обстоятельство обуславливало уменьшение их начальной скорости; с другой стороны, примесь золота снижала вероятность распада термодоноров, приводящего к их трансформации в электрически пассивное состояние, что приводило к увеличению концентрации термодоноров при длительном нагреве. Термообработка при температурах выше 600 °С вызывала потерю примеси золота своей электрической активности. Существенных различий в кинетиках накопления высокотемпературных термодоноров в контрольном материале и в Si:Au не наблюдалось, так как в данном случае атомы золота покидали узловое положение в решетке и уходили на стоки. Закалка кристаллов Si:Au от 1100...1300 °С возвращала атомы золота в электрически активное положение замещения.

Введение. Кремний является базовым материалом современной микроэлектроники. Кроме того, на его основе изготавливаются сенсоры, микро- и наноэлектромеханические системы, другие гибридные продукты нанотехнологий. Легирование кремния золотом широко используется для снижения времени жизни носителей заряда и, соответственно, для повышения быстродействия полупроводниковых приборов [1]. На основе кремния, легированного золотом, изготавливаются высокочувствительные фотоприемники ИК-диапазона [2]. Однако влияние термообработки на свойства указанных материалов практически не исследовалось. Актуальность таких исследований обусловлена тем, что на различных стадиях технологического процесса изготовления полупроводниковых приборов (окисление, диффузия, посадка в корпус и т.д.) пластины кремния подвергаются температурным воздействиям, приводящим к образованию различных структурных дефектов и примесных преципитатов. Указанные процессы приводят к снижению выхода годных приборов.

Методика эксперимента. В работе исследовалось влияние диффузионного легирования золотом на электрофизические свойства термообработанного кремния, полученного методом Чохральского. В экспериментах использовались пластины бездислокационного кремния марки КЭФ-20 с различной концентрацией кислорода. Концентрация кислорода в междоузельном положении измерялась методом ИК-поглощения по полосе 1106 см⁻¹ и варьировалась в пределах (6,0...10,5)·10¹⁷ см⁻³. Концентрация углерода в положении замещения, измеренная в соответствии с методикой [3], составляла 6·10¹⁶ см⁻³ во всех исследованных образцах. Плотность дислокаций, выявляемых селективным травлением, во всех исследованных образцах не превышала 10² см⁻².

Диффузия золота осуществлялась из пленки, нанесенной на поверхность пластин кремния (толщина 2 мм) химическим осаждением из раствора на основе дидианаурата калия в атмосфере водорода при 925 °С в течение 5 часов. После диффузии нарушенный поверхностный слой толщиной до 100 мкм удалялся шлифовкой с последующей полировкой поверхности пластин. Содержание золота в образцах контролировалось методом нейтронно-активационного анализа. Часть образцов (контрольные) подвергалась идентичной термообработке без диффузии золота. Концентрация примеси Au в этих образцах в процессе термообработки практически не изменялась и была близка к концентрации золота в исходных пластинах (менее 5·10¹² см⁻³). Концентрация золота в электрически активном состоянии контролировалась методом измерения эффекта Холла в температурном интервале 78...300 К по стандартной методике в режиме постоянного электрического и магнитного полей [4]. Генерация термодоноров (ТД) осуществлялась при температурах 450...650 °С на воздухе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Изучение электрофизических и оптических свойств диффузионно-легированных золотом монокристаллов кремния позволило установить следующие основные закономерности. Обнаружено, что при диффузии Au имеет место увеличение эффективности преципитации кислорода. С другой стороны, в образцах с высокой концентрацией кислорода компенсация проводимости после диффузии Au практически не наблюдалась, в то время как концентрация золота, определенная методом нейтронно-активационного анализа, была почти на порядок выше, чем в

образцах с низкой концентрацией кислорода. Это обусловлено тем, что в ходе диффузии атомы Au эффективно взаимодействуют с одиночными атомами кислорода и растущими мелкими кислородными комплексами, что приводит к снижению концентрации междоузельного кислорода и препятствует переходу золота в электрически активное состояние. Показано, что сформированные в процессе предварительной высокотемпературной обработки (1100...1200 °С, 50...7 ч) преципитаты кислорода ускоряют диффузию золота, при этом захвата атомов Au сформированными кислородными преципитатами не наблюдается. Это обусловлено тем, что преципитаты кислорода, сформированные при высоких температурах, являются стоками для собственных междоузельных атомов, что способствует переходу атомов золота в электрически активное положение замещения.

Как было ранее установлено [5], проведение обычных высокотемпературных обработок и диффузии Au стимулируют образование преципитатов кислорода в Cz-Si, которые могут оказать влияние на процессы генерации термодоноров.

Кинетические кривые накопления данных дефектов не приводятся, так как их вид был аналогичен описанным в литературе, например, в [6]. Отметим основные закономерности:

1) проведение предварительной термической обработки (ПТО) при температуре 925 °С подавляет генерацию термодоноров в Si с высоким содержанием кислорода. При малой концентрации данной примеси ($< 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) предварительная термообработка могла стимулировать образование ТД: их начальная скорость введения и максимально достижимая концентрация (МДК) могли превышать соответствующие параметры, измеренные для образцов, не подвергнутых предварительному отжигу;

2) в образцах, вырезанных из центральной части пластин исследованных слитков, наблюдалось ускорение преципитации кислорода, причем скорость его удаления из междоузельного положения возрастала с увеличением концентрации междоузельного кислорода (N_O). В образцах, вырезанных из периферийных частей слитков и имеющих пониженную вследствие испарения при выращивании кристаллов концентрацию кислорода, данный эффект не проявлялся.

Сравнение экспериментальных результатов для образцов с разной концентрацией преципитатов кислорода [7] показало, что присутствие преципитатов играет доминирующую роль в процессе подавления генерации ТД, однако однозначно связать этот эффект с конкретным процессом, протекающим в твердом растворе кислорода на основе кремния, не представляется возможным.

Не исключено, что центры зарождения и для термодоноров, и для преципитатов кислорода на первоначальных стадиях образования этих дефектов одни и те же. Не следует также исключать уменьшение эффективного радиуса захвата подвижных частиц при формировании ТД и влияние полей упругих напряжений, создаваемых кислородными преципитатами в решетке Si. Кроме того, подвижные частицы могут «перезахватываться» кислородными преципитатами, что также приведет к подавлению генерации ТД.

Примесь золота и генерация термодоноров. Экспериментальные результаты, полученные из исследований образования термодоноров в кремнии, диффузионно-легированном золотом, представлены на рисунках 1 – 3.

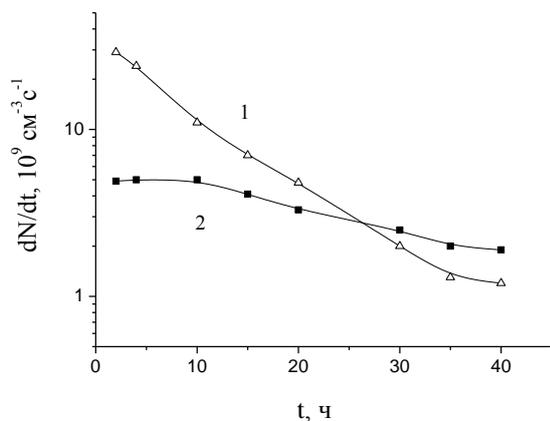


Рис. 1. Зависимость скорости введения термодоноров от длительности нагрева при 450 °С:
1 – контрольный; 2 – Si:Au

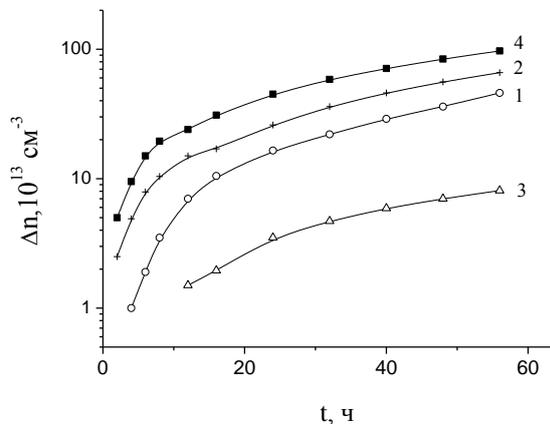


Рис. 2. Изменение концентрации электронов в образцах кремния при термообработке 450 °С.
Режимы предварительного отжига:
1 – 875 °С, 24 ч; 2 – 875 °С, 24 ч (диффузия Au); 3 – 1100 °С, 70 ч + 875 °С, 24 ч; 4 – 1100 °С, 70 ч + 875 °С, 24 ч (диффузия Au)

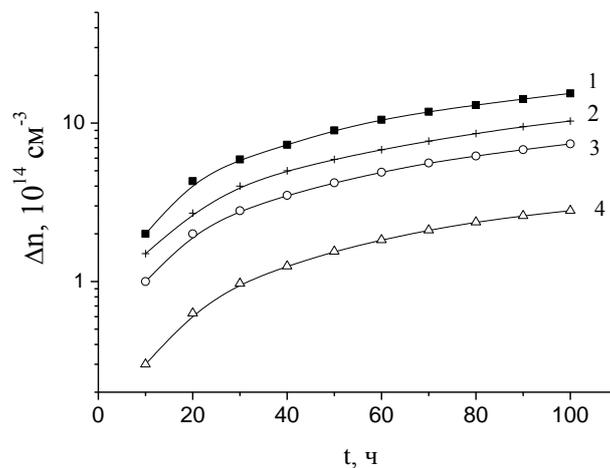


Рис. 3. Изменение концентрации электронов в процессе термообработки 450 °С в образцах кремния, прошедших геттерирующий отжиг с целью очистки от примеси золота. Предварительная термообработка проводилась при 1200 °С длительностью 70 ч с геттерирующими пленками W (4), Yb (3), Ta (2) либо без них (1)

Из анализа представленных рисунков можно сформулировать следующие **основные выводы**:

1) примесь золота оказывает влияние на кинетику образования ТД: на начальных этапах нагрева наблюдалось замедление процесса их формирования – начальная скорость введения (НСВ) термодоноров в Si:Au были меньше, чем в контрольном материале;

2) по мере увеличения длительности отжига НСВ термодоноров в контрольном материале и Si:Au сравнивались по величине; дальнейший нагрев приводил к ситуации, когда начальная скорость введения ТД в Si:Au превышала соответствующий параметр для контрольных образцов. В итоге реализовывалась ситуация, описанная в [8] и свидетельствующая об ускорении процесса образования термодоноров в кремнии, легированном золотом;

3) наибольшее ускорение генерации ТД проявлялось в кристаллах, содержащих золото в достаточно большой концентрации ($N_{Au} > 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), которые прошли перед диффузией золота предварительную термообработку при температурах 1100...1200 °С. В образцах, на поверхность которых до проведения нагрева была нанесена вольфрамовая пленка, обладающая геттерирующими свойствами (см. рис. 3), наблюдалось не только снижение концентрации фоновых примесей, но и подавление генерации термодоноров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что влияние золота на процессы генерации ТД проявляется только тогда, когда его концентрация превышает определенное пороговое значение, составляющее в данном случае $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для всех исследованных кристаллов. При уменьшении N_{Au} отмеченный эффект ослабевал, и для образцов, вырезанных из верхней части слитка, в которых содержание золота не превышало $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, не проявлялся.

Основная причина уменьшения начальной скорости введения ТД в Si:Au, по всей вероятности, обусловлена пониженной концентрацией в данном материале центров зарождения, имеющих «ростовую» предысторию. Нельзя исключать и изменение величины коэффициента диффузии атомов кислорода, которое отмечалось в кристаллах кремния при их легировании примесью меди [9]. Что касается увеличения при длительном отжиге эффективности введения термодоноров в Si:Au, то наиболее вероятным представляется механизм, связанный с уменьшением вероятности диссоциации ТД и (или) с трансформацией этих дефектов в ассоциаты, не проявляющие электрической активности.

Высокотемпературная термообработка. Термообработка кристаллов Si:Au при температурах свыше 600 °С приводила к потере примеси золота своей электрической активности: удельное сопротивление при нагреве образцов при 650 °С в течение 1...4 часов в зависимости от их расположения в слитке возвращалось к исходному значению, характерному для нелегированного материала до проведения диффузии Au.

Значительных различий в кинетиках накопления высокотемпературных термодоноров (ВТД), полученных для контрольных кристаллов и Si:Au, не наблюдалось. Максимум концентрации ВТД имел место при температуре ~ 650 °С. При температурах, превышающих ~ 900 °С, их генерация не происходила.

Присутствие золота проявлялось только в образцах, прошедших ПТО при 450 °С: в Si:Au НСВ и МДК высокотемпературных термодоноров были выше, чем в контрольном материале. Геттерирующая

очистка от быстродиффундирующих фоновых примесей (образцы с пленкой вольфрама) приводила к снижению эффективности генерации ВТД.

Известно, что проведение предварительной термообработки при 300...500 °С стимулирует генерацию ВТД [10], так как термодоноры являются для последних центрами зарождения. Концентрация ТД в Si:Au, подвергшихся длительному нагреву при 450 °С, была выше, чем в контрольном материале. Данное обстоятельство и определяет причину стимуляции генерации высокотемпературных термодоноров в кремнии, легированном золотом. При этом сама примесь золота может и не влиять на процесс генерации данных термодоноров, так как при температурах, превышающих ~ 600 °С, атомы Au покидают узлы кристаллической решетки на стоки, в качестве которых могут выступать различные микродефекты.

Последующий длительный (до 4 часов) нагрев кристаллов Si:Au при температурах 1100...1300 °С с последующей закалкой в воду или жидкий азот приводил к возвращению атомов золота в электрически активное положение замещения и восстановлению исходного значения удельного сопротивления.

Заключение. При диффузии Au имеет место увеличение эффективности преципитации кислорода. В образцах с высокой концентрацией кислорода компенсация проводимости после диффузии Au практически не наблюдалась, в то время как концентрация золота, определенная методом нейтронно-активационного анализа была почти на порядок выше, чем в образцах с низкой концентрацией кислорода. Это обусловлено тем, что в ходе диффузии атомы Au эффективно взаимодействуют с одиночными атомами кислорода и растущими мелкими кислородными комплексами, что приводит к снижению концентрации междюзельного кислорода и препятствует переходу золота в электрически активное состояние.

Показано, что присутствие золота снижает концентрацию центров зарождения термодоноров, имеющих «ростовое» происхождение. Последнее обстоятельство обуславливало уменьшение начальной скорости термодоноров. С другой стороны, примесь Au снижала вероятность распада ТД, приводящего к их трансформации в электрически пассивное состояние, что приводило к увеличению концентрации термодоноров при длительном нагреве.

Термообработка при температурах свыше 600 °С вызывала потерю примеси золота своей электрической активности. Существенных различий в кинетиках накопления высокотемпературных термодоноров в контрольном материале и в кремнии, диффузионно-легированном золотом, не наблюдалось, так как в данном случае атомы Au покидали узловое положение в решетке и уходили на стоки. Закалка кристаллов Si:Au от 1100...1300 °С возвращала атомы золота в электрически активное положение замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / К. Рейви. – М.: Мир, 1984. – 472 с. (Ravi K.V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon. – N.Y.e.a, 1981).
2. Мильвидский, М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М.Г. Мильвидский. – М.: Наука, 1986. – 144 с.
3. Ильин, М.А. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии / М.А. Ильин, В.Я. Коварский, А.Ф. Орлов // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50, № 1. – С. 24 – 32.
4. Кучис, Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования / Е.В. Кучис. – М.: Радио и связь, 1990. – 264 с.
5. Влияние кислорода на поведение примеси золота в кремнии / Д.И. Бринкевич [и др.] // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 12. – С. 1587 – 1589.
6. Kaiser, W. Mechanism of the formation of donor states in heat-treated silicon / W. Kaiser, H.L. Frisch, H. Reiss // Phys. Rev. – 1958. – V. 112, № 8. – P. 1546 – 1554.
7. Вабищевич, Н.В. Кислородные преципитаты и формирование термодоноров в кремнии / Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич, В.С. Просолович // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 6. – С. 712 – 713.
8. Tan, T.Y. Oxygen precipitation and the generation of dislocations in silicon / T.Y. Tan, W.K. Tice // Phyl. Mag. – 1976. – V. 34, № 4. – P. 615 – 631.
9. Enhanced oxygen diffusion in silicon at low temperatures / A.K. Tipping [et al.] // Mater. Sci. Forum. – 1986. – V. 10 – 12, № 3. – P. 887 – 892.
10. Cazcarra, V. Influence of oxygen on silicon resistivity / V. Cazcarra, P. Zunino // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51, № 8. – P. 4206 – 4211.

Поступила 24.06.2008