



005001848

Тимошина Маргарита Игоревна

**Влияние термообработки и легирования на свойства
монокристаллического кремния**

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники»

24 НОЯ 2011

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре «Технологии материалов электроники»
в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС»

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук, доцент
Осипов Юрий Васильевич

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор
Бублик Владимир Тимофеевич

Кандидат технических наук, старший научный
сотрудник Сорокин Юрий Геннадиевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии РАН
имени Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится «15» 12 2011 г. в 16 час. 00 мин. на
заседании диссертационного совета Д 212.132.06 при Национальном
Исследовательском Технологическом Университете «МИСиС»
по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К – 421
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « » _____ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.06

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Уровень развития современной полупроводниковой электроники тесно связан с достижениями в технологии полупроводниковых материалов. История технологии полупроводникового кремния характеризуется непрерывным стремлением к совершенству. Это вызвано тем, что совершенство кристаллов, однородность свойств по объему не только влияет на рабочие характеристики приборов и микросхем, но и определяет эффективность их производства. С увеличением степени интеграции свойства отдельного элемента все более определяются локальными свойствами кристаллической подложки. Кремний является основным материалом для изготовления интегральных схем высокой эффективности. Возможность совершенствования полупроводниковых приборов заложена в повышении качества подложек, характеристики которых находятся в прямой зависимости от свойств монокристаллов и изготавливаемых из них пластин. Задача получения монокристаллов с равномерным распределением электрических свойств, пониженным содержанием остаточных фоновых примесей и структурных дефектов весьма актуальна. Таким образом, один из главных путей улучшения качества изделия полупроводниковой микроэлектроники - это улучшение качества исходных кристаллов кремния.

Термостабильность свойств кристаллов кремния относится к основным параметрам качества полупроводникового материала. Именно термостабильность свойств кристаллов кремния определяет устойчивость к деградации параметров микроэлектронных приборов при повышенных температурах и расширяет области их применения. Термостабильность кристаллов кремния имеет также существенное значение при изготовлении микроэлектронных приборов, поскольку в технологических процессах кристалл подвергается воздействию высоких температур, которые часто необратимо ухудшают свойства исходных кристаллов.

Актуальность проблемы обусловлена с одной стороны необходимостью выяснения закономерностей в процессах деградации электрофизических свойств кремния и управления ими, с другой - необходимостью создания полупроводниковых приборов на основе кремния со стабильными параметрами.

Известно, что процессы изготовления и эксплуатации полупроводниковых приборов сопровождаются различными термическими и радиационными воздействиями, что приводит к изменениям электрофизических свойств полупроводниковых материалов и приборов на их основе. Тем не менее, к полученным полупроводниковым приборам предъявляются жесткие требования по стабильности их параметров в различных радиационных и термических условиях работы.

Перспективными путями управления процессами деградации электрофизических параметров кремния являются его термообработка и легирование редкоземельными элементами (РЗЭ) и переходными металлами. Следует подчеркнуть, что РЗЭ после введения в монокристалл не проявляют электрической активности, то есть не образуют электрически активных комплексов.

Основная цель работы заключалась в комплексном исследовании электрофизических характеристик и особенностей структуры, выборе легирующих добавок и разработке способов термообработки промышленного кремния для повышения термостабильности полупроводниковых приборов на его основе.

Конкретные задачи заключались в следующем:

- проведение комплексного исследования электрофизических и физико-химических свойств монокристаллического кремния, различных промышленных марок, в широком интервале температур (от азотной до 1600К), в том числе, исследование параметров электронного переноса в кремнии с целью оценки степени однородности высокоомного кремния;
- исследование влияния термической обработки на структуру и свойства монокристаллического кремния;
- разработка режимов и способов термообработок подложек кремния;
- изучение кинетики распада пересыщенных твердых растворов на основе кремния, определение механизмов распада;
- расчет энергии связи и зарядовой плотности кремния при легировании двумя примесями, основанный на применении системы неполяризованных ионных радиусов (СНИР).
- получение на основе термостабильного и радиационностойкого Si ультрапрецизионных стабилитронов и транзисторов.

Научная новизна работы:

1. Выполнены экспериментальные исследования гальваномагнитных эффектов в монокристаллическом высокоомном кремнии n-типа проводимости в области температур 140-540К. Разработаны критерии, позволяющие оценить степень неоднородностей кремния.

2. Проведены экспериментальные высокотемпературные исследования (от комнатной до 1600К) электрофизических параметров кремния различных промышленных марок. На кривых температурной зависимости постоянной Холла в области температур 1000К зафиксирован переход от n-типа проводимости к р-типу для кремния, полученного различными методами: Чохральского (Cz), бестигельной зонной плавкой БЗП (Fz) и нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ).

3. Определено, что высокоомный монокристаллический кремний n-типа проводимости весьма чувствителен к условиям и режимам термообработки. Установлено, что диффузионное легирование БЗП кремния диспрозием позволяет повысить термостабильность кремния.

4. Показано влияние легирующих добавок на радиационную и термическую стойкость кремния. Проведен расчет энергии связи и зарядовой плотности кремния при легировании двумя примесями. Установлено, что натрий во взаимодействии с редкоземельными и переходными металлами способствует увеличению энергии связи в кремнии.

5. Проведено исследование кинетики распада пересыщенных твердых растворов на основе кремния. Показано, что полученные кинетические кривые относятся к классическим кинетическим кривым распада. Установлено, что атомы гадолиния стабилизируют состояние атомов золота в кремнии, атомы вольфрама -

атомов натрия, атомы германия - атомов марганца, что в итоге замедляло распад твердых растворов.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны критерии, позволяющие оценить степень однородности высокоомного кремния путем анализа холловской и магниторезистивной подвижностей, измерения магниточувствительности напряжения проводимости и напряжения асимметрии.

2. Разработаны режимы и способы циклических термообработок подложек кремния промышленных марок, повышающие его термостабильность. При этом сохраняются значения удельного сопротивления кремния с одновременным увеличением времени жизни неосновных носителей зарядов.

3. Применение предложенной в п.2 методики для изготовления транзисторов КТ – 8127, приводит к увеличению выхода годных на 20%.

4. Предложены методики термической обработки монокристаллов кремния, легированных редкоземельными элементами и переходными металлами, повышающие их термостабильность и однородность.

5. Показана возможность получения ультрапрецизионных стабилитронов на пластинах кремния, легированных редкоземельными и переходными элементами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- критерии для оценки степени однородности кремния;
- результаты высокотемпературных исследований электрофизических параметров, в том числе инверсию знака проводимости при 1000К в кристаллах кремния вне зависимости от способа их получения;
- методики термообработки кремния, позволяющие термостабилизировать его электрофизические параметры;
- результаты расчета энергии связи кремния с некоторыми примесями, использование полученных данных дает возможность выбрать легирующие добавки для получения радиационного и термического стойкого кремния;
- результаты исследования кинетики распада пересыщенных твердых растворов на основе кремния. Si - Al, Si — Gd — Au, Si - W - Na, Si – Ge – Mn.

Личный вклад М.И. Тимошиной состоял в проведении термических обработок монокристаллов кремния, измерении параметров электронного переноса монокристаллов высокоомного кремния, проведении выходного контроля качества транзисторов, проведении расчета энергии связи примесей в кремнии методом физико-химического моделирования, анализе полученных результатов, подготовке научных публикаций.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийская научная конференция «Физика полупроводниковых соединений и полуметаллов» (г. Санкт-Петербург, 2002 г.); Международная конференция «Кремний -2002» (г. Новосибирск, 2002 г.); Международный семинар

«Полупроводниковые материалы для термоэлектрических устройств и солнечной энергии» ИМЕТ РАН (г. Москва, 2002г.); Третья Российская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремния - 2003» (г. Москва, 2003г.); Третья Российская школа ученых и молодых специалистов, «Кремний-2005» (г. Москва, 2005г.); The tenth Scientific and Business Conference, «Кремний-2006» (г. Прага, 2006 г.); Третья Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллография 21-го века» (г. Москва, 2006г.); Четвертая Российская конференция с Международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе (г. Москва, 2007г.); Пятый Российско-Японский семинар «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и нанoeлектроники» (г. Саратов, 2007г.).

Диссертационная работа выполнена при поддержке программы Минобразования РФ «Научные исследования высшей школы в области производственных технологий», регистрационный номер НИР 09.01.020., 2002г.

Публикации:

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 научных работ, в т.ч. 4 в изданиях, рекомендованных ВАК, 15 тезисов докладов на Российских и международных конференциях и семинарах.

Структура и объем работы:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 171 наименований, содержит 94 рисунка, 40 таблиц и 1 приложения. Общий объем работы составляет 210 страниц.

Основное содержание работы

Во *введении* дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы задачи работы, ее научная новизна и выдвигаемые на защиту положения.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором анализируются пути направленного изменения свойств кремния при термической обработке. Приводятся данные различных авторов по возможности управления деградацией электрофизических и физико-химических свойств кремния. Рассматриваются полиморфные превращения в кремнии и результаты исследования свойств кремния, легированного РЗЭ, натрием, золотом.

Глава 2. Методики эксперимента и расчета

Во *второй главе* приводится методика исследования электропроводности и эффекта Холла полупроводников при температурах от комнатной до 1600 К. Рассматриваются методические аспекты измерения гальваномагнитных эффектов в высокоомном кремнии и методика обнаружения неоднородности кристаллов.

Приведены характеристики исследуемых образцов, табл.1, методика определения параметров дефектов и примесей, создающих в запрещенной зоне кремния глубокие уровни (DLTS). Концентрацию кислорода определяли методом ИК – поглощения, для контроля оптических параметров применялся спектрометр типа SV-50 фирмы Hitachi, концентрация металлических примесей оценивалась методом нейтронно-активационного анализа (НАА), состав фаз на поверхности кремневых пластин после термообработки определяли методом рентгенофазного анализа (РФА), элементный состав монокристаллического кремния был определен методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Таблица 1. Параметры монокристаллов Si, полученных методом НТЛ, БЗП

№ Образцов	Метод выращивания	Тип проводимости	Среда выращивания	Ориентация слитка	Удельное электр. сопротивление по торцу, кОм·см		Время жизни н.н.з., мкс	Длина / диаметр, мм
					верх	низ		
					центр край	центр край		
1	НТЛ	n	аргон	[111]	18,7 23,4	5,1 8,9	150	48 61
2	НТЛ	n	аргон	[111]	20,5 15,2	4,4 5,98	200	82 62
3	БЗП	n	аргон	[111]	7,63 17,4	7,3 16,0	164	63 62
4	БЗП	n	аргон	[111]	6,8 5,8	13,7 8,6	480	47 62
5	БЗП	n	аргон	[100]	7,9 8,3	8,4 72,1	218	53 62
6	БЗП	n	аргон	[100]	5,0 5,6	6,1 7,2	1000	160 60
7	БЗП	p	аргон	[100]	21,5 32,6	3,2 6,2	96	93 62

Глава 3. Влияние термообработки на электрофизические свойства кремния

3.1 Исследования параметров электронного переноса

В разделе 3.1 приведены результаты исследований эффекта Холла, физического поперечного магниторезистивного эффекта, электропроводности высокоомных образцов кремния n -типа проводимости, полученных методами БЗП и НТЛ, при нагреве от 120 до 540К. На рис. 1(а) приведены температурные зависимости электропроводности образцов (1-5), табл.1, из которого следует, что при нагреве и охлаждении имеется характерный минимум вблизи комнатной температуры. Холловская концентрация электронов (рисунок 1 (б)) в области температур ниже комнатной практически постоянная. Наиболее ярко отражает качество полупроводникового материала подвижность носителей заряда (рисунок 1 (в)). Она является функцией не только разного рода рассеивателей, но и неоднородностей, связанных с флуктуацией потенциала. На рис. 1(в) показаны Холловская (μ_H) и магниторезистивная (μ_d) подвижности. Значения μ_H несколько превышают предельные значения μ_d дрейфовой подвижности, а именно магниторезистивная подвижность в области температур $T < 330\text{K}$ ниже значения холловской на $\sim 20\text{-}30\%$ это различие, в частности, можно объяснить вкладом Холл-фактора r_H .

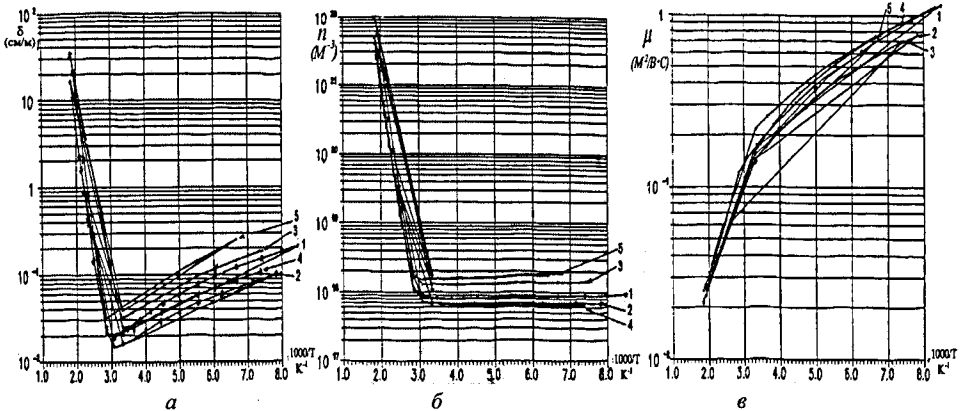


Рис.1 Зависимости электрофизических параметров от обратной температуры: а – электропроводность, б – концентрация носителей заряда, в – подвижность.

В работе были определены напряжения асимметрии U_{AS} и магниточувствительность напряжения проводимости $\frac{U_{\sigma(B)} - U_{\sigma(0)}}{U_{\sigma(0)}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Исходная величина напряжения асимметрии в значительной степени определяется асимметрией расположения зондов Холла. Максимальное значение U_{AS} составляет порядка 0,1В, что при питании образца напряжением 10В соответствует сдвигу зондов друг против друга на 0,1 мкм. Всем образцам характерны «горбообразные»

(ретроградные) увеличения напряжений асимметрии при температурах больше комнатной, то есть в области температур, где начинается собственная проводимость. После прогрева образцов при повышенной температуре (400 – 540К) величина «горба», как правило, уменьшается, что свидетельствует о процессе отжига неоднородностей. В таблице 2 приведены значения U_{AS} при температуре $T = 300K$ для различных образцов, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 2. Напряжение асимметрии для образцов n-Si при температуре $T = 300K$

Образец, №	1	2	3	4	5	6
U_{AS} , мВ	1	15	1	51	92	34

Измерения магниточувствительности напряжения проводимости показали, что во всех образцах присутствуют крупномасштабные неоднородности проводимости [1]. Наблюдаемую температурную зависимость магниточувствительности можно объяснить следующим образом. Неоднородности концентраций сопровождаются флуктуациями потенциала. При температурах выше комнатной появляющиеся электроны собственной проводимости «смывают» потенциальный рельеф. Величина магниточувствительности напряжения проводимости ориентировочно пропорциональна величине неоднородности концентрации электронов. В табл.3 приведены оцененные значения неоднородностей концентрации электронов в области температур от $T = 220K$ до $T = 300K$.

Из приведенной таблицы следует, что неоднородность концентрации электронов в исследуемых образцах, оцененная из величины магниточувствительности напряжения, составляет от 1 до 36%.

Таблица 3. Неоднородность концентрации электронов (%) в образцах n-Si, оцененная из величины магниточувствительности напряжения проводимости

Образец, №	1	2	3	4	5	6
Неоднородность, %	2 – 6	2 – 13	1 – 6	1 – 36	2 – 16	1 – 9

Таким образом, по измерениям напряжения асимметрии, магниточувствительности напряжения проводимости в монокристаллическом Si n-типа можно адекватно оценить степень неоднородности монокристаллического кремния.

3.2 Электрофизические свойства монокристаллов кремния промышленных марок в широком интервале температур

3.2.1 Эффект Холла

Исследования электрофизических параметров проводили на монокристаллах кремния, полученных методами Cz (КЭФ-0,7, КЭФ-4,5, КЭФ-7), Fz, n- и p-типа проводимости, а также нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) в интервале температур 300 – 1200К как при нагреве, так и при охлаждении со скоростью ~5 К/мин. Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности, холловской концентрации и подвижности носителей заряда показали следующее. У монокристаллов марки КЭФ (рисунок 2(а)) в области температуры ~1000К происходит смена знака постоянной Холла. В образцах с наибольшей концентрацией фосфора обнаружен гистерезис проводимости и подвижности носителей заряда (рисунок 2(в)).

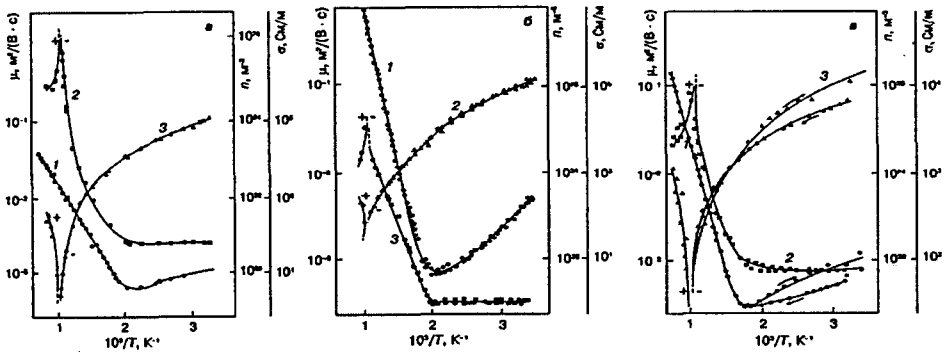


Рис.2 Температурные зависимости электропроводности σ (1), холловской концентрации носителей заряда n (2), подвижности μ (3) кремния, выращенного методом Чохральского: а-КЭФ-7,5; б-КЭФ-4,5; в-КЭФ-0,7

Монокристаллы, выращенные методом Fz, отличаются высокой степенью химической чистоты, имеют максимальное удельное сопротивление (более 30 КОм·см), что определяется присутствием бора в концентрации не более $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Содержание же компенсирующих донорных примесей не превышает 10^{11} см^{-3} для кремния n-типа проводимости. На рисунке 3(а) и (б) приведены зависимости электрофизических параметров от обратной температуры на образцах Fz кремния n-типа проводимости. На полученных зависимостях также наблюдается смена знака проводимости эффекта Холла.

На образцах кремния Fz p-типа проводимости (рисунок 3(в)) в процессе нагрева дважды наблюдается смена знака эффекта Холла: при температурах вблизи 373К и при 973К. Образцы отличаются не термостабильностью всех исследуемых параметров.

На рисунке 3(в) приведены результаты исследования образцов кремния, полученного методом НТЛ. Также видна смена знака эффекта Холла при той же температуре, как и у остальных образцов. Нагрев образца приводит к сильной искаженности кривых концентрации носителей заряда и подвижности при

температурах, близких к комнатной. Охлаждение образца приводит к плавному увеличению указанных параметров. На кривых электропроводности (нагрев – охлаждение) наблюдается гистерезис при температурах ниже 423 К.

Проведение для всех образцов последующих циклов (нагрев – охлаждение) приводит к стабилизации исследуемых параметров.

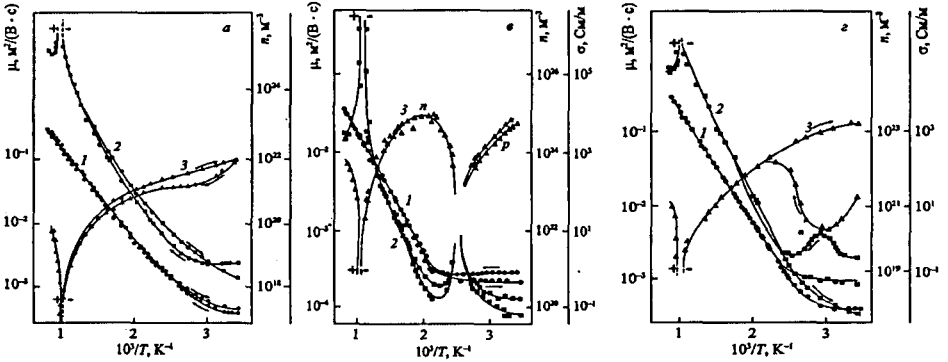


Рис.3 Температурные зависимости электропроводности (1), холловской концентрации носителей заряда (2), подвижности (3) высокоомного кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки: а – кремний n-типа проводимости, в – p-типа проводимости, г – НТЛ

Установлено, что изменение знака проводимости наблюдается для всех исследуемых образцов кремния независимо от методов выращивания, поэтому обнаруженный эффект - инверсия знака проводимости при температурах $\sim 1000\text{K}$, - можно отнести к фундаментальным особенностям поведения кремния при высоких температурах.

По-видимому, изменение знака проводимости, наблюдаемое в монокристаллах кремния, связано со структурными превращениями, которые приводят к появлению полей упругих напряжений, которые, в свою очередь, перераспределяют концентрации точечных дефектов. Например, приводят к уменьшению концентрации вакансий и соответственно к изменению типа проводимости [2].

Термообработка кремния

Были проведены работы по исследованию влияния термообработки на концентрацию глубоких уровней и время жизни неосновных носителей заряда в высокоомном кремнии n-типа проводимости с удельным сопротивлением более $2\text{ КОМ}\cdot\text{см}$, полученным методом Fz.

Термообработка (ТО) шлифованных, а затем химически полированных образцов, проводилась на воздухе при температурах 823K, 1073K и 1473K в течение 5 часов, таблица 4. из которой следует, что исходный кремний имеет невысокое время жизни $\tau = 15\text{мкс}$. Глубокие центры, обнаруженные в верхней половине запрещенной зоны (ловушки электронов E) имеют весьма низкую концентрацию $< 5 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-3}$ и с учетом их сечения захвата не могут быть причиной низкого τ .

Таблица 4. Влияние термообработки на концентрацию глубоких центров

Режим ТО Т, К $v_{\text{охл}}, \text{К/мин}$	Эффективная концентрация центров, при $T \approx 300\text{К}, \text{см}^{-3}$	Глубокие уровни		Концентрация глубоких центров, см^{-3}	Время жизни дырок $\tau_p, \text{мкс}$
		$E, \text{эВ}$	$\sigma, \text{см}^2$		
Исходный	$8,4 \cdot 10^{11}$	E-0,15 E-0,55	$2,3 \cdot 10^{-16}$	$3,2 \cdot 10^{10}$ $3,0 \cdot 10^9$	15
ТО1 823 охлаждение с печью	$1,3 \cdot 10^{12}$	E-0,20 E-0,29 E-0,5	$5 \cdot 10^{-16}$ $1,4 \cdot 10^{-17}$ $3,2 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{10}$ $1,8 \cdot 10^{10}$ $1,5 \cdot 10^{10}$	25
ТО2 1073 тоже	$1,9 \cdot 10^{12}$	E-0,32 E-0,53		$1,6 \cdot 10^{10}$ $1,3 \cdot 10^{10}$	16
ТО3 1473 <0,5	$8,4 \cdot 10^{11}$	E-0,26 E-0,32 E-0,53	10^{-15} 10^{-15}	$5 \cdot 10^{10}$ $8 \cdot 10^9$ $5,7 \cdot 10^9$	12
ТО4 1473 5-20	$5,2 \cdot 10^{12}$	E-0,26 E-0,29 E-0,5 E-0,53		$2 \cdot 10^{12}$ $1,5 \cdot 10^{12}$ $7,7 \cdot 10^{11}$ $9,3 \cdot 10^{11}$	1
ТО5 1473 5-20	$1 \cdot 10^{13}$	E-0,23 E-0,53		$1,6 \cdot 10^{12}$ $4,2 \cdot 10^{12}$	-
эпитаксиальный p-i-n переход	$2,4 \cdot 10^{12}$	E-0,2 E-0,23 E-0,43	10^{-15} $2 \cdot 10^{-17}$ $2,2 \cdot 10^{-15}$	$2,4 \cdot 10^{11}$ $1 \cdot 10^{12}$ $9 \cdot 10^{10}$	-
диффузионный p-i-n переход	$1,2 \cdot 10^{12}$	E-0,55 E-0,38 H-0,25 H-0,5		$1,6 \cdot 10^{12}$ $1,4 \cdot 10^{10}$ $8,7 \cdot 10^{10}$ 10^{11}	-

Проведенные термообработки с медленным программируемым охлаждением со скоростью $v_{\text{охл.}} \leq 0,5$ К/мин приводят к образованию дополнительных глубоких уровней с концентрацией не превышающей $5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, при этом время жизни дырок τ_p почти не меняется. Увеличение скорости охлаждения (до 5-20 К в мин.) после высокотемпературной обработки при 1473К приводит к резкому падению τ_p до 1мкс и возрастанию концентрации глубоких центров вплоть до 10^{13} см^{-3} .

Pin-структуры двух видов: изготовленные по эпитаксиальной технологии и диффузионные, дали сходные результаты по времени жизни и эффективной концентрации ионизированных центров в i-области. Доминирующей ловушкой в эпитаксиальных pin-структурах является электронная ловушка $E=0,23$ эВ, в диффузионных $E=0,55$ эВ и несколько дырочных ловушек.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать заключение, что кремний Fz содержит, по всей видимости, примеси, которые при высокотемпературной обработке могут переходить в электрически активное состояние. Об этом свидетельствует сильная зависимость τ_p и концентрации глубоких уровней от скорости охлаждения.

Глава 4. Радиационная и термическая стойкость кремния

В четвертой главе проанализирован выбор легирующих добавок, повышающих термическую и радиационную стойкость кремния, показано влияние термической обработки на структуру и свойства легированного монокристаллического кремния.

Для обоснования выбора легирующих добавок использовали принцип металлохимии комплексного легирования, основой которого является система неполяризованных ионных радиусов [3], что позволило провести расчет энергии межатомного взаимодействия кремния при растворении в нем как различных простых веществ [4], так и одновременно нескольких примесей.

Представляет интерес комплексное легирование одновременно несколькими примесями. На рис.4 приведены зависимости энергии связи (D) от межатомных расстояний (d) в кремнии, рассчитанные по уравнениям:

$$\rho_{t_A} [e/\text{Å}] = \frac{0,434}{R_A [Å] z_A \text{tg} \alpha_A} \quad (1)$$

$$D = 85 \rho_{t_A} - 310 \quad (2)$$

где: ρ_{t_A} – зарядовая плотность; z_A – эффективный заряд атома, легирующий добавки; R_A – радиусы атомов; α_A – угол наклона зависимости $\lg R_A = f(n)$, n – число отделяемых электронов.

На рис. 5 показана взаимосвязь между энергией связи и зарядовой плотностью для межатомного расстояния $d=0,14$ нм.

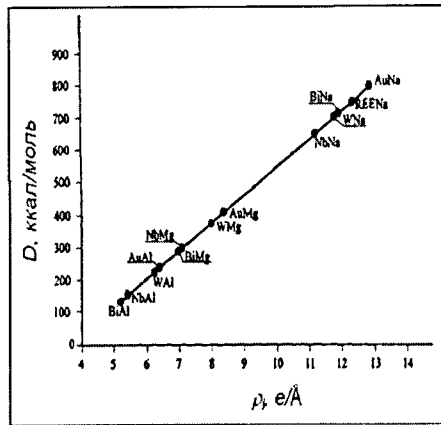
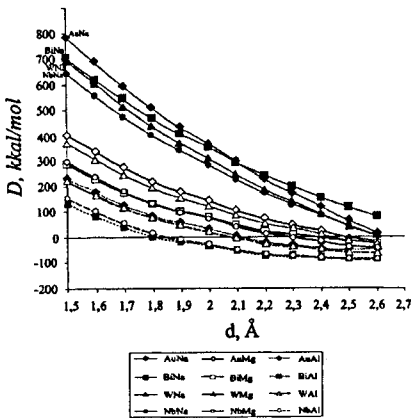


Рис.4 Зависимость энергии связи D от межплоскостного расстояния d при двойном легировании кремния

Рис.5 Зависимость энергии связи D от зарядовой плотности ρ_{t_A} при двойном легировании кремния

Показано, что наиболее высокими значениями энергии связи отличаются группы веществ Au-Na, PЗЭ-Na, W-Na и Nb-Na, причем по сравнению с простыми веществами, например с Au, энергия связи увеличивается в 1,5 раза, причем значительное увеличение энергии связи наблюдается при двойном легировании с Na.

Влияние термической обработки на структуру и свойства легированного монокристаллического кремния.

Проведены исследования микроструктуры, микротвердости, параметров решетки, коэффициента термического расширения Cz – Si, легированного примесями B, Sn, B+Sn, B+Mo, Ge, Er, Ho, Na, W, Na +W; Na вводился методом ионной имплантации, остальные примеси в процессе выращивания.

На дилатограммах Cz – Si, легированного примесями B, Sn, B +Sn , B+Mo, Ge, Er, Ho с концентрациями до 10^{16} см^{-3} , наблюдаются температурные интервалы отклонения коэффициента термического расширения (α) от монотонной зависимости. Показано, что полученные кривые качественно не отличаются. При этом с ростом энергии связи атомов кремния, наблюдается сдвиг этих отклонений в область более высоких температур, таблица 5.

Таблица 5. Температуры максимального отклонения от монотонной зависимости коэффициента термического расширения и соответствующие им его значения

Si Чохральского/ легирующий элемент	Температура/коэффициент термического расширения $\text{K}/\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$		
Si Чохральского	623/4,3	973/4,4	1173/5,3
Si+B	673/3,9	1023/4,4	1173/4,1
Si+Sn	673/4,2	973/3,7	1173/4,1
Si+Ge	773/4,0	-	1123/4,3
Si+B+Sn	723/4,5	973/4,3	-
S+B+Mo	823/4,2	973/4,0	1123/4,0
Si+Er	773/3,9	1023/4,1	-
Si+Ho	653/4,3	-	1123/4,2

Полученные данные температурных исследований микроструктуры, микротвердости (H_{μ}), рентгеноструктурного анализа указанных образцов подтверждают результаты дилатометрических измерений.

Проведены исследования влияния легирования Dy (с концентрацией $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и нейтронного легирования на структуру и свойства Fz – Si, n – типа проводимости, $\rho = 3 \text{ КОМ} \cdot \text{см}$;

Микроструктурный анализ показал, что дефекты в исходном кремнии БЗП имеют типичный характер типа впадин, по классификации поверхностных дефектов пластин кремния, приведенной в стандарте ASTM F154. На образцах Si<Dy> те же дефекты, но большие по размерам и их концентрация меньше, рис. 6 (а). Наблюдаемые дефекты относятся к вакансионным ямкам. После термообработки при $T=1423\text{K}$ в течении 45 мин. они «растворились» и возникли дислокации рис.6(б). На Si НТЛ, рис. 6(в) наблюдается очень большое скопление дефектов, по

всей видимости, мелкие комплексы точечных дефектов. После отжига точечные дефекты и комплексы (растворяются) и возникают дислокации б(г).

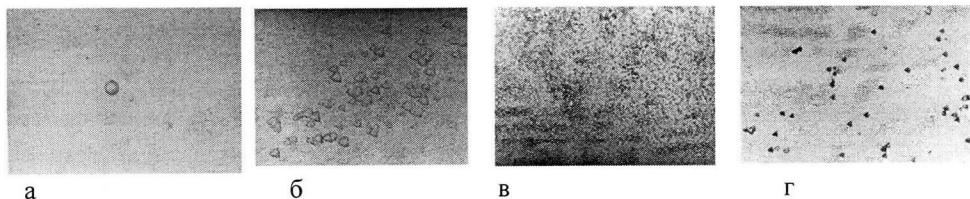


Рис.6 Микрофотографии поверхности кремния, увеличения $\times 200$: а – легированный диспрозием; б – легированный диспрозием после термообработки; в – кремний НТЛ; г – кремний НТЛ после термообработки

Кинетика распада твердых растворов на основе кремния.

Приведены результаты экспериментальных исследований кинетики распада твердых растворов на основе кремния: Si-Al, Si-Na, Si-W-Na, Si-Cd-Au, Si-Ge-Mn. Все легированные монокристаллы выращены методом Чохральского. Исследования изменения концентрации носителей заряда в зависимости от времени отжига проводили методом измерения эффекта Холла.

Система кремний-алюминий.

Температуры для отжига выбирались в соответствии с диаграммой фазовых равновесий Si-Al [5], а именно 773, 823, 973, 873К (выше и ниже температуры инвариантного превращения, $T_{н.п.} = 850\text{К}$). Образцы помещались в вакуумированные до 10^{-4} мм.рт.ст. и запаянные кварцевые ампулы. Отжиг проводился в течении различного времени с последующей закалкой в воде. Для исследования микроструктуры образцы травили в 30% водном растворе NaOH. Было выявлено, что в исходном образце (плотность дислокаций $N_d = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$) в процессе отжига в местах скоплений дислокаций происходит зарождение и рост новой фазы, рис.7.

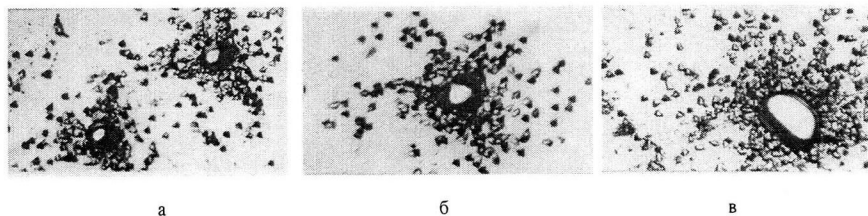


Рис.7 Микрофотографии образцов Si-Al. $T_{отж} = 873\text{К}$, увеличение 200
а – отжиг 2,5ч., б – отжиг 5ч., в – отжиг 8ч.

Проведенный локальный рентгеноспектральный анализ показал, что размер выделившейся фазы составляет от 50 до 150 мкм, а состав фазы соответствует 82% Al. Полученные методом эффекта Холла концентрации носителей заряда в процессе отжига непрерывно уменьшаются до определенного значения. Продолжение отжига не приводит к ее существенному изменению, рис.8.

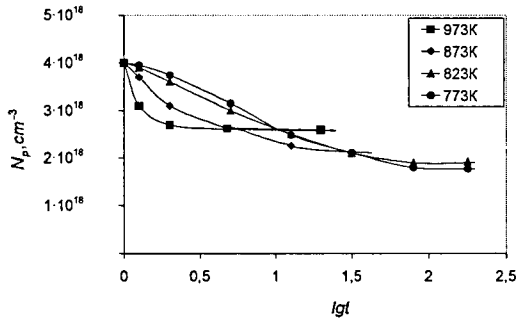


Рис.8 Кинетические кривые отжига системы Si-Al

Временная зависимость скорости распада запишется в виде:

$$N(t) = N_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)\right], \quad (3)$$

где N_0 – начальная концентрация Al в образцах, $N(t)$ – текущее значение концентрации Al в образцах с течением времени, τ – постоянная распада.

Проведенные исследования показали, что при температурах выше температуры невариантного превращения происходит выделение жидкой фазы ($n = 3/2$), где n – форма выделившегося зародыша, в основном в местах скопления дислокаций. Энергия активации процесса распада при этом значительно ниже ($\Delta E = 0,6 \text{ эВ}$) энергии активации процесса распада при температурах ниже $T_{н.п.}$ ($\Delta E \geq 1,8 \text{ эВ}$), табл.6.

Исследование кинетики распада остальных твердых растворов проводили аналогично исследованию кинетики распада твердого раствора кремний – алюминий. Все полученные концентрационные зависимости соответствовали уравнению (3).

Система кремний-натрий-вольфрам

Полученные кинетические данные по распаду Na в кремнии позволяют предположить ретроградный характер солидуса в Si-Na и как следствие этого, выделения второй фазы при указанных температурах отжига имеют жидкое состояние, при $n=3/2$ (что говорит о сферической форме выделившегося зародыша), и небольшую энергию активации процесса распада ($0,75 \text{ эВ}$). Кинетические кривые распада твердого раствора Si-Na-W, аналогичны кривым распада системы Si-Na.

Процесс распада одностадийный, энергия активации процесса распада равна 0,86 эВ, эти значения выше, чем у системы Si-Na, поэтому можно сказать, что легирование W приводит к замедлению процесса распада.

Система кремний- гадолиний- золото

Кинетические кривые распада твердого раствора Si – Gd - Au показывают, что распад протекает равномерно и одностадийно. Гадолиний замедляет процесс распада Au в Si, т.к. энергия активации распада Au в Si равна 0.3 эВ, а с Gd – 0,57 эВ таблица 6.

Система кремний-германий-марганец

Для исследования твердого раствора был использован Cz-Si. Легирование германием проводилось в процессе выращивания. Концентрация Ge в образце р-типа составила $1-2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Диффузия марганца проводилась из газовой фазы в интервале температур 1273-1323К в течение 6 часов. После диффузии со всех сторон шлифовывался слой толщиной 50-100 мкм. В результате были получены компенсированные образцы с концентрацией носителей заряда $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Полученные нами данные по энергии активации 0,95 эВ значительно выше, чем при распаде марганца в кремнии (0,75эв). Это подтверждает тот факт, что коэффициент диффузии марганца в присутствии германия существенно изменяется и атомы германия, замедляют распад твердого раствора Si-Ge-Mn, т.е. стабилизирует состояние атомов марганца в кремнии. В таблице 6 приведены результаты исследования кинетики распада изученных твердых растворов на основе кремния, где ΔE_a – энергия активации распада, n – форма выделившегося зародыша.

Таблица 6. Результаты исследования кинетики распада твердых растворов на основе кремния

Система	Температура отжига, К	ΔE_a , эВ	n
Si-Al	773	1.8	1
	823		
	873		
	973		
Si-Na	623	0.75	3/2
	673		
	723		
Si-Na-W	623	0.86	2
	673		
	723		
Si-Au-Gd	973	0.57	1
	1073		
	1173		
Si-Ge-Mn	373	0.95	2
	423		
	473		

Глава 5. Получение приборов на основе кремния

В пятой главе на основе выполненных исследований были проведены работы по разработке режимов термической обработки подложек кремния для изготовления транзисторов марки КТ-847, КТ-8127.

В результате исследований были выбраны схемы термообработок для кремния, полученного методом Fz, которые позволили сохранить исходное значение удельного сопротивления пластин и увеличить время жизни неосновных носителей заряда. Показано, что термообработанные пластины, могут повысить процент выхода годных транзисторов на 20%.

Приводятся характеристики прецизионных стабилитронов, на основе кремния, легированного редкоземельными и переходными элементами. Данные стабилитроны обладают увеличенным технологическим запасом по основным параметрам и увеличенной спецстойкостью.

Основные выводы:

1. В результате анализа холловской и магниторезистивной подвижности, данных по измерению магниточувствительности и напряжению асимметрии установлены критерии, позволяющие адекватно оценить степень неоднородности высокоомного кремния для силовой электроники.
2. Обнаружен в области температур 1000К переход от n-типа проводимости к p-типу в монокристаллах кремния, полученного разными методами: Чохральского, БЗП, и НТЛ.
3. Показано, что циклическая термообработка кремния приводит к термостабилизации его электрофизических параметров, при этом диффузионное легирование БЗП кремния диспрозием приводит к дополнительному повышению термостабильности.
4. Проведен расчет энергии связи и зарядовой плотности кремния при легировании двумя примесями. Установлено, что натрий во взаимодействии с редкоземельными и переходными металлами способствует увеличению энергии связи в кремнии.
5. Показано влияние термообработки на микроструктуру и микротвердость кремния, легированного В, Sn, Ge, Hf, Zr, В + Мо, Na, W, Na + W. Установлено, что нагрев до 1273К и последующее охлаждение до комнатной температуры кремния, полученного методом Чохральского, легированного В, Hf, Zr, В + Мо, Na, приводит к уменьшению количества двойников и концентрации дислокаций.
6. Исследована температурная зависимость коэффициента термического расширения монокристаллического кремния, легированного разными элементами (В, Sn, Ge, В + Мо, В + Sn). Установлен немонотонный характер температурной зависимости коэффициента термического расширения, что свидетельствует о структурных превращениях при высоких температурах.
7. Используя полученные экспериментальные данные, провели расчет энергий активации процессов распада и постоянных времени распада в системах на основе кремния (Si - Al, Si -Na, Si - Au - Gd, Si - Mn - Ge, Si - W - Na). Установлено, что атомы гадолиния стабилизируют состояние атомов золота в кремнии; атомы вольфрама - атомов натрия; атомы германия - атомов марганца, что в конечном итоге приводит к замедлению распада твердых растворов на основе кремния в

указанных выше системах.

8. Для изготовления транзисторов разработаны способы термической обработки подложек кремния, что позволило повысить выход годной продукции.

9. Показана возможность получения ультрапрецизионных стабилитронов на подложках кремния, легированного редкоземельными и переходными элементами.

Список цитируемой литературы:

1. Кучис Е.Б. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. // М., Радио и связь, 1990, с.263
2. Таран Ю.Н., Глазов В.М., Регель А.Р., Куцова В.З., Кольцов В.Б., Тимошина Г.Г., Узлов К.И., Фалькевич Э.С.. Структурные превращения при нагреве монокристаллов кремния. // ФТП, 1991, т.25, в.4. с.588-595.
3. Приходько Э.В. Металлохимия комплексного легирования. // М., Metallurgia, 1983, с.184.
4. Глазов В.М., Тимошина Г.Г., Михайлова М.С. Принципы легирования кремния для повышения его термостабильности. // ДАН, 1996, № 3, т. 347, с, 352-355.
5. Глазов В.М., Земсков В.С. «Физико-химические основы легирования полупроводников» М., Наука, 1967, с. 372.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кожитов Л.В., Пильдон В.И., Батавин В.В., Тимошина М.И. «О возможности повышения радиационной стойкости кремния путем его легирования». // Тезисы докладов Всероссийская научная конференция «Физика полупроводников и полуметаллов» г. Санкт-Петербург, 2002г.
2. Кольцов В.Б., Зубков А.М., Тимошина М.И. «Методика исследований электрофизических свойств монокристаллов кремния в широком интервале температур». // Тезисы докладов Всероссийская научная конференция «Физика полупроводников и полуметаллов» г. Санкт-Петербург, 2002г.
3. Кожитов Л.В., Дегтярев В.Ф., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. «Влияние неоднородностей на параметры электронного переноса в кремнии». // Тезисы докладов. Международный семинар «Полупроводниковые материалы для термоэлектрических устройств и солнечной энергии» ИМЕТ РАН, Москва, 2002г., с.33
4. Кожитов Л.В., Дегтярев В.Ф., Тимошина М.И. «Влияние кремния на процесс радиационного дефектообразования твердых растворах германий кремний n-типа проводимости» // М., Известия ВУЗов, Материалы электронной техники № 3, 2003.
5. Кожитов Л.В., Батавин В.В., Шепель П.Н., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. «Исследование кинетики распада кремния, легированного переходными и редкоземельными элементами». // Тезисы докладов. Международная конференция «Кремний-2002», Новосибирск, с.129.
6. Кожитов Л.В., Дегтярев В.Ф., Тимошина М.И., Тимошина Г.Г. «Влияние неоднородностей на параметры электронного переноса в кремнии» // Вопросы атомной науки и техники, серия вакуум, чистые материалы, сверх проводник, г. Киев, №5(13), 2003г., с.128-135.

7. Кожитов Л.В., Дегтярев В.Ф., Тимошина М.И., «Влияние кремния на процесс радиационного дефектообразования твердых растворах германий кремний n-типа проводимости». // Тезисы докладов. Третья Российская конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе, «Кремния - 2003», МИСиС, стр.192.
8. Кожитов Л.В., Дегтярев В.Ф., Тимошина М.И., Пильдон В.И., Тимошина Г.Г. «Диагностика неоднородности монокристаллического кремния метом эффекта Холла». // Тезисы докладов. Третья Российская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе, «Кремния -2003», МИСиС, стр.442.
9. Кожитов Л.В., Шепель П.П., Тимошина М.И., Пильдон В.И., Тимошина Г.Г. «Влияние примесей на радиационную стойкость кремния» //Тезисы докладов. Третья Российская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе, «Кремния -2003», МИСиС, стр.443.
10. Осипов Ю.В., Тимошина М.И., Лазарев М.В. « Ионное легирование кремния в широком интервале температур»// Тезисы докладов. Третья Российская школа ученых и молодых специалистов, «Кремний-2005», МИСиС.
11. Осипов Ю.В., Тимошина М.И. «Влияние примесей на радиационную стойкость кремния». // Тезисы докладов. Третья Российская школа ученых и молодых специалистов, «Кремний-2005», МИСиС.
12. Глазов В.М., Осипов Ю.В., Тимошина М.И., Зубков А.М. Электрофизические свойства монокристаллов кремния в широком интервале температур. // М., Приборы, №11 (65), 2005, стр. 11-16.
13. Осипов Ю.В., Глазов В.М., Тимошина М.И., Зубков А.М. Исследование электрофизических свойств Si в широком интервале температур. // Известия ВУЗов, Материалы электронной техники, №3, Москва, 2005, с.77-81.
14. Kutsova V.Z., Nosko O.A., Timoshina M.J. Alloying effect on structure and properties of semiconductor silicon // Silicon 2006, vol. 11, p.450-459. The Tenth Scientific and Business Conference
15. Kutsova V.Z., Osipov U.V., Timoshina M.J., Lazarev M.V. Decomposition kinetics of solid solutions on the silicon basis.//Silicon 2006, vol. 11, p.383-401. The Tenth Scientific and Business Conference.
16. Глазов В.М., Кучис Е.В., Осипов Ю.В., Тимошина М.И., Лазарев М.В. Влияние нагрева на параметры электронного переноса в кремнии.// Тезисы докладов. Третья международная конференция по физике кристаллов «Кристаллография 21-го века», Москва, МИСиС, стр.317
17. Осипов Ю.Н., Тимошина М.И., Лазарев М.В. Ионное легирование кремния примесями, определенными на основе системы неполяризованных ионных радиусов.// Тезисы докладов. Третья международная конференция по физике кристаллов «Кристаллография 21-го века», Москва, МИСиС, стр.363
18. Кожитов Л.В., Осипов Ю.Н., Куцова В.З., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. Влияние термообработки на электрофизические и оптические свойства монокристаллического кремния, полученного методами БЗП и НТЛ.//Тезисы

докладов. Четвертая российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2007», Москва, ГТУ «Московский институт стали и сплавов», стр.100-101

19. Кожитов Л.В., Осипов Ю.Н., Лазарев М.В., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. Диаграммы состояния и распад твердых растворов на основе кремния.//Тезисы докладов. Четвертая российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2007», Москва, ГТУ «Московский институт стали и сплавов», стр.102-103

20. Куцова В.З., Носко О.А., Тимошина М.И. Влияние легирующих элементов на структуру и свойства полупроводникового кремния.//Тезисы докладов. Четвертая российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2007», Москва, ГТУ «Московский институт стали и сплавов», стр.109

21. Кожитов Л.В., Осипов Ю.Н., Куцова В.З., Лазарев М.В., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. Разработка способов термической обработки подложек кремния для изготовления транзисторов. //Тезисы докладов. Четвертая российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2007», Москва, ГТУ «Московский институт стали и сплавов», стр.228-229

22. Кожитов Л.В., Осипов Ю.Н., Пильдон В.И., Лазарев М.В., Тимошина Г.Г., Тимошина М.И. Получение ультрапрецизионных стабилитронов на основе кремния, легированного диспрозием. //Тезисы докладов. Четвертая российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний – 2007», Москва, ГТУ «Московский институт стали и сплавов», стр.230-231

Формат 60x90/16. Заказ 1477. Тираж 100 экз. Усл.-печ. л. 1,2.
Печать офсетная. Бумага для множительных аппаратов.
Отпечатано в ООО "ФЭД+", Москва, Ленинский пр. 42, тел. 774-26-96