

# Общая физика

УДК 621.383.4/5:621.315.5

## О механизмах геттерирования генерационно-рекомбинационных центров в кремнии при диффузии фосфора и бора

Е. А. Климанов

*Механизм процесса геттерирования генерационно-рекомбинационных центров в кремнии  $n$ - и  $p$ -типа диффузионным слоем фосфора можно описать сегрегационной моделью, учитывающей образование ионных пар металлическая примесь-фосфор в  $n^+$ -слое. Расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные результаты при условии, что геттерируемая примесь (Fe) в  $n^+$ -слое является двухзарядным акцептором в положении замещения ( $Fe^{2-}$ ). При этом эффективность геттерирования возрастает с ростом концентрации фосфора пропорционально  $(n/n_i)^2 [P^+]$ . Закономерности процесса геттерирования при диффузии бора могут быть описаны сегрегационной моделью, в которой стоком для примесей служит слой боросиликатного стекла.*

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

*Ключевые слова:* механизм геттерирования, сегрегационная модель, ионные пары, железо.

### Введение

Геттерирование металлических примесей с помощью диффузионных слоев фосфора и бора долгое время успешно используется в технологии различных приборов на основе кремния (фотодиодов, интегральных схем, солнечных элементов) для снижения концентрации рекомбинационных центров (ГРЦ) [1—4]. Несмотря на это, механизмы процессов геттерирования не ясны до настоящего времени, что затрудняет подбор их оптимальных режимов для достижения низких концентраций ГРЦ ( $\leq 10^{11} \text{ см}^{-3}$ ). Поэтому исследованию этого вопроса посвящено значительное число работ, в которых предлагается несколько механизмов, включая следующие: увеличение растворимости металлической примеси (Me) в системах Si-Me-P [1, 5] в соответствии с механизмом электронно-дырочного равновесия [6], образование ионных пар Cu-P, Fe-P [5, 8—10], кластеров Fe-P<sub>4</sub>V [7],

преципитатов (силицидов) внутри диффузионного слоя [11, 13], растворение примеси в жидкой фазе (фосфорно- и боросиликатные стекла) [1].

Целью настоящей работы является уточнение моделей геттерирования металлических примесей диффузионными слоями фосфора и бора.

### Эксперимент

В качестве исходных образцов в работе использовались образцы кремния  $p$ -типа с концентрацией бора  $N_a \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и  $n$ -типа с концентрациями фосфора  $N_d \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Плотность линейных дислокаций в образцах менее  $10 \text{ см}^{-2}$ . Для определения факторов, влияющих на изменение концентрации электрически активных центров, в обратную сторону образцов с  $N_d$ ,  $N_a \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , предварительно окисленных при  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  (ВТО), проводилась диффузия фосфора или бора при различных температурах с последующим их охлаждением со скоростью  $\sim 3 \text{ град/мин}$  до температуры  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . После стравливания окисла с лицевой стороны определялась концентрация термодиффектов (термодоноров в  $p$ -Si ( $N_{md}$ ) и термоакцепторов в  $n$ -Si ( $N_{ma}$ ) по измерениям удельного сопротивления [14]. При этом были установлены следующие закономерности:

1. Концентрации термодиффектов и структурных дефектов, выявляемых селективным травлением ( $N_{md}$ ), меньше в областях воздействия  $n^+$ -слоя. [14]. Следует отметить, что в результате

**Климанов Евгений Алексеевич**, главный научный сотрудник<sup>1</sup>, доцент<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>АО «НПО «Орион»».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

Тел. 8 (499) 374-81-30. E-mail: orion@orion-ir.ru

<sup>2</sup>Московский институт радиоэлектроники и автоматики (МГУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, проспект Вернадского, 78.

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2015 г.

© Климанов Е. А., 2015

геттерирования  $n^+$ -слоем снижается концентрация не только ТД, но и ТА в  $n$ -Si, чего не удается достичь при помощи низкотемпературных отжига (НТО).

2. Эффект снижения концентраций ТД, ТА и структурных дефектов усиливается при увеличении дозы фосфора (снижении поверхностного сопротивления  $R_{sn}$ ). Для данной температуры существует максимальное значение  $R_{sn}$  (минимальная концентрация), выше которого процесс неэффективен.

3. При диффузии бора эффективность геттерирования с повышением температуры в интервале 950—1050 °С понижается и повышается с увеличением толщины боросиликатного стекла (б.с.с.).

4. Можно считать, что преципитация примесей в объеме образцов при охлаждении не влияет на результаты, так как в контрольных образцах (без диффузионных слоев) концентрация ГРЦ не снижалась.

Для количественной оценки зависимости эффективности геттерирования от параметров процессов изготавливались образцы  $n^+$ - $p^+$ -диодов на  $p$ -Si с  $N_a \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и  $p^+$ - $n$ ,  $n^+$ - $p^+$ -диодов на  $n$ -Si и  $p$ -Si с  $N_a, N_d \sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , прошедших одинаковую ВТО (1150 °С в среде кислорода), но с различными концентрациями легирующих примесей в диффузионных слоях фосфора и бора. На изготовленных образцах проводились измерения темновых токов и времени жизни носителей заряда методом спада послеприжонной ЭДС, по которым определялись концентрации ГРЦ.

#### Геттерирование ГРЦ $n^+$ -слоем

Зависимости относительных концентраций ГРЦ ( $N_i$ ) от величины поверхностного сопротивления при диффузии фосфора, полученные по измерениям темновых токов ( $I_d$ ) и времени жизни носителей заряда ( $\tau$ ) в  $n^+$ - $p^+$ - и  $p^+$ - $n$ -диодах приведены на рис. 1. Экспериментальные значения получены усреднением данных по  $\sim 100$  образцам.

Следует отметить, что зависимости концентраций ТД и ГРЦ от  $R_{sn}$ , определенные соответственно по изменениям  $\rho$  и обратных токов  $n^+$ - $p^+$ -диодов, изготовленных из кремния с  $N_a \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , удовлетворительно согласуются между собой.

Поскольку было установлено [14, 15], что основными ГРЦ (и ТД), определяющими время жизни носителей и темновой ток в изготовленных диодах, являются межузельные атомы железа ( $Fe_i$ ) с энергетическим уровнем  $E_i \approx E_v + 0,4 \text{ эВ}$ , полученную зависимость  $N_i$  от  $R_{sn}$  можно объяснить, используя следующую модель.

Предположим, что время процесса достаточно для установления в  $n^+$ -слое и остальной части образца равновесной концентрации ГРЦ и можно

пренебречь процессами испарения и ухода на внутренние стоки. Первое предположение должно выполняться при толщине образца 0,5 мм, температуре процесса 1070 °С и времени процесса 180 минут, что следует из данных по коэффициенту диффузии ТД. Второе подтверждается отсутствием значительного отжига ГРЦ в контрольных образцах без диффузионного слоя.

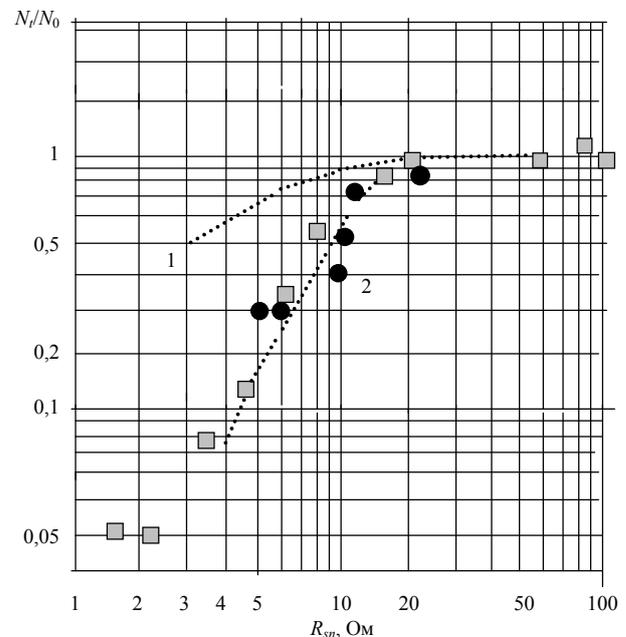


Рис. 1. Относительные изменения концентрации ГРЦ после геттерирования  $n^+$ -слоем с различным поверхностным сопротивлением (температура процесса 1070 °С), определяемые из измерений темновых токов и времени жизни в  $n^+$ - $p^+$  и  $p^+$ - $n$ -диодах; кривые 1 и 2 — расчет при  $r_1 = r_2 = 1$  и  $r_1 = 2, r_2 = 1$

Тогда используя сегрегационную модель, предложенную в [5] для объяснения результатов геттерирования Cu и Au в кремнии и основанную на увеличении растворимости акцепторной примеси в  $n^+$ -слое за счет образования ионных пар примесь в положении замещения-фосфор, можно получить соотношения между концентрациями ГРЦ в  $n^+$ -слое и собственном материале в стационарном случае:

$$M_s(n^+) = M_s(i) (\gamma_e n/n_i)^{r_1}, \quad (1a)$$

$$M_i(n^+) = M_i(i) (\gamma_e n_i/n)^{r_2}, \quad (1б)$$

$$M_c(n^+) = k_p M_s(i) [P^+], \quad (1в)$$

$$M_s(i)/M_i(i) = k(T_0), \quad (1г)$$

где  $M_s(n^+)$ ,  $M_i(n^+)$ ,  $M_c(n^+)$  — концентрация примеси в  $n^+$ -слое в узлах, межузлиях и в составе комплексов с фосфором,  $M_s(i)$  и  $M_i(i)$  — концентрации примеси в  $i$ -слое в узлах и межузлиях,  $[P^+]$  — концентрация ионов фосфора в  $n^+$ -слое,  $\gamma_e$  — коэффициент активности электронов,  $r_1$  и  $r_2$  — заря-

довые состояния примеси в узле и межузельном положении соответственно,  $k_p$ -константа реакции образования ионных пар.

Кроме этого, суммарное количество примеси в  $n^+$ -слое и собственном материале должно равняться общему количеству примеси в образце до геттерирования:

$$[M_s(n^+) + M_i(n^+) + M_c(n^+)]w_{n^+} + [M_i(i) + M_s(i)](h - w_{n^+}) = N_0h \quad (1д)$$

где  $h$ ,  $w_{n^+}$  — толщина образца и  $n^+$ -слоя соответственно,  $N_0$  — концентрация примеси в образце до геттерирования.

Решение системы уравнений относительно концентрации примеси в межузлиях в  $i$ -слое  $M_i(i)$  имеет вид:

$$M_i(i) = N_0 / [(w_{n^+}/h) k(T_0)(1 + k_p[P^+]) \times (\gamma_{en}/n_i)^{r_1} + (\gamma_{en}/n_i)^{r_2}] + [k(T_0) + 1](1 - (w_{n^+}/h)). \quad (2)$$

Расчет проводился для двух случаев:  $r_1 = 2$ ,  $r_2 = 1$ , и  $r_1 = r_2 = 1$ , используя значения  $k_p$ , приведенные в работе [5]. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными, приведенными на рис. 1, полагая, что ГРЦ являются атомы примеси в межузельном положении  $M_i(i)$ .

Предлагаемая модель удовлетворительно описывает экспериментальные результаты при  $r_1 = 2$ ,  $r_2 = 1$ . Следовательно можно полагать, что атомы железа в  $n^+$ -слое являются двухзарядными акцепторами в узлах решетки  $Fe^{2-}$ .

Отсутствие эффекта геттерирования при  $R_{sn} > 10$  Ом, объясняется тем, что при этих условиях  $[P^+]$ ,  $n < n_i$  и растворимости примеси в  $n^+$ -слое и собственном материале равны. Снижение эффективности процесса при увеличении температуры диффузии больше  $\sim 1070$  °C также связано с уменьшением отношения  $n/n_i$  с ростом температуры (рис. 2).

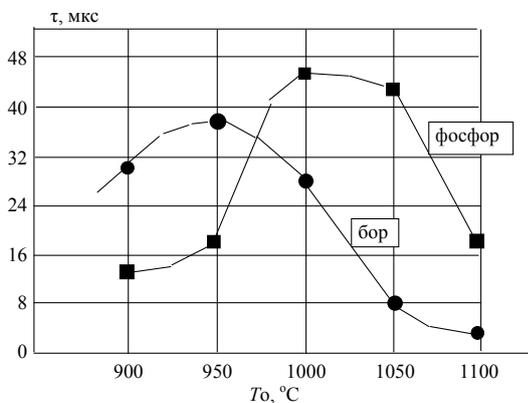


Рис. 2. Зависимость времени жизни неосновных носителей в  $p^+$ - $n$ - и  $n^+$ - $p$ -диодах, определяемой методом спада послепериодической э.д.с. от температуры процесса при геттерировании с помощью диффузии фосфора и бора

Следует отметить, что диффузия фосфора должна сопровождаться генерацией вакансий, что может приводить к дополнительному снижению концентрации ГРЦ (межузельных атомов Fe) в объеме образцов. Это согласуется с данными работы [16], где снижение концентрации ГРЦ связывается с образованием неравновесной концентрации вакансий при диффузии фосфора или отжиге в аргоне.

### Геттерирование ГРЦ $p^+$ -слоем

Из соотношения (2) следует, что геттерирование  $p^+$ -слоем примеси Fe по механизму электронно-дырочного равновесия должно быть менее эффективным, чем  $n^+$ -слоем. В то же время увеличение растворимости в слое за счет известного механизма образования ионных пар Fe-B также маловероятно, так как известно, что они нестабильны при  $T > 200$  °C [17], а при  $T \leq 200$  °C коэффициент диффузии  $Fe_i$  слишком мал ( $\sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с) для заметной диффузии из объема к  $p^+$ -слою.

Увеличение эффективности процесса геттерирования с ростом толщины боросиликатного стекла (б.с.с.), при увеличении длительности и понижении температуры процесса (см. рис. 3) позволяет предположить, что в этом случае геттером является боросиликатное стекло (б.с.с.) и лимитирующей стадией процесса — диффузия примеси к поверхности стекла.

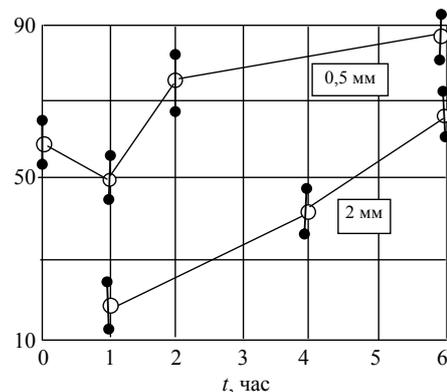


Рис. 3. Зависимость времени жизни от времени процесса при диффузии бора для образцов толщиной 0,5 и 2 мм. Температура 950 °C

Наличие минимума, наблюдавшегося при малых временах процесса  $\sim 30$  минут, может объясняться дополнительным загрязнением образцов за счет диффузии с поверхности до формирования слоя б.с.с. достаточной емкости. Это подтверждается отсутствием этого эффекта в случае нанесения б.с.с. до проведения процесса.

Временную зависимость процесса можно описать уравнением для диффузии из тела со свя-

зываются границами, которое упрощается в случае быстрого протекания реакций и отсутствия ухода ГРЦ на внутренние стоки. В этом случае решение для количества примесей в образце на единицу площади имеет вид [18]:

$$Q(t) = (8/\pi) N_0 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \exp\left[-\pi^2 (2k+1) Dt/h^2\right], \quad (3)$$

где  $N_0$  — начальная концентрация ГРЦ.

При толщине образца  $h = 2$  мм,  $t > 180$  мин и  $D > 2 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с членами ряда, кроме первого, можно пренебречь и, полагая  $\tau \sim 1/M_i = h/Q(t)$ , можно оценить коэффициент диффузии ГРЦ с помощью выражения:

$$D = [h^2 / \pi^2 (t_2 - t_1)] \ln(\tau_2 / \tau_1), \quad (4)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — время жизни носителей в образце после процесса длительностью  $t_1$  и  $t_2$ . Используя данные рис. 3, получаем  $D \sim 3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что близко к значениям  $D$  для Fe [19].

### Заключение

В результате анализа экспериментальных данных установлено следующее:

1. Закономерности процесса геттерирования генерационно-рекомбинационных центров (ГРЦ) в кремнии  $n$ - и  $p$ -типа диффузионным слоем фосфора можно описать сегрегационной моделью, учитывающей образование ионных пар металлическая примесь-фосфор в  $n^+$ -слое.

2. Расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные результаты при условии, что геттерируемая примесь в  $n^+$ -слое является двухзарядным акцептором в положении замещения Fe<sup>2+</sup>. При этом эффективность геттерирования возрастает с ростом концентрации фосфора пропорционально  $(n/n_i)^2 [P^+]$ .

3. Закономерности процесса геттерирования при диффузии бора могут быть описаны сегрегационной моделью, в которой стоком для примесей служит боросиликатное стекло.

Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации НШ-2787.2014.9

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lambert J. L. and Reese M. // Solid-State Electronics. 1968. V. 11. P. 1055.
2. Meek R. L., Seidel T. E., and Cullis A. G. // J. Electrochemical Society. 1975. V. 122. No. 5. P. 786.
3. Климанов Е. А., Кульманов А. В., Лисейкин В. П. // Военная техника и экономика. 1977. Сер. общетехническая. № 7.
4. Hugo S. A., Hiesmair H., Weber E. R. // Applied Physics. A 64. 1997. P. 127.
5. Meek R. L., Seidel T. E. // Journal of the Physics and Chemistry of Solids. V. 35. No. 7-8. P. 731.
6. Reiss H., Fuller C. S., and Morin F. J. // The Bell System Technical Journal. V. XXXV. No. 3. P. 956.
7. Chen R., Trzynadlowski B., and Dunham S. // J. Applied Physics. 2014. V. 115. P. 054906.
8. Schon J., Vahaniessi V., Haarahiltunen A., et al. // J. Applied Physics. 2014. V. 116. P. 244503.
9. Talvitie H., Vananissi, Haarahiltunen A., et al. // J. Applied Physics. 2011. V. 109. P. 093505.
10. Haarahiltunen A., Savin H., Yli-Koski M., et al. // J. Applied Physics. 2009. V. 105. P. 023510.
11. Haarahiltunen A., Talvitie H., Savin H., et al. // J. Applied Physics. 2009. V. 105. P. 023510.
12. S. P. Phang and Macdonald // J. Applied Physics. 2011. V. 109. P. 073521.
13. W. Schroter and Kuhnapfel // Applied Physics Letters. 1990. V. 56. No. 28. P. 2207.
14. Демидов С. С., Климанов Е. А., Колесникова Т. Г. и др. // Прикладная физика. 2014. № 1. С. 68.
15. Климанов Е. А. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 133.
16. Выжигин Ю. В., Соболев Н. А., Грессеров Б. Н. и др. // Физика и техника полупроводников. 1992. Т. 26. Вып. 11. С. 1938.
17. Zoth G. and Bergholz W. // J. Applied Physics. 1990. V. 6. No. 11. P. 6764.
18. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. — М.: ГИФМЛ, 1961.
19. Istratov A. A., Hiesmair H., Weber E. R. Iron and its complexes in silicon, Applied Physics A, 1999. V. 69. P. 13—44.

## Mechanism of gettering the generation-recombination centers in silicon at diffusion of phosphorus and boron

Е. А. Klimanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Orion R&P Association, Inc.  
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia

<sup>2</sup>Moscow Institute of Radio Electronics and Automatics (MIREA)  
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

Received February 25, 2015

***The impurity gettering mechanism by phosphorus diffused layers is explained using segregation model involving impurity- phosphorus ion pairing.***

***Agreement between experimental data is satisfactory when gettered impurity (Fe) is substitutional double acceptor ( $Fe^{2-}$ ). The gettering process effectivity is enhanced with phosphorus concentration as  $(n/n_i)^2 [P^+]$ .***

***The impurity gettering mechanism by boron diffused layers is explained using segregation model with borosilicate glass layer as sink for impurities.***

PACS: 42.79.Pw, 85.60.Gz, 07.57.Kp, 85.60.Dw

*Keywords:* gettering mechanism, segregation model, ion pairing, iron.

#### REFERENCES

1. J. L. Lambert and M. Reese, Solid-State Electronics **11**, 1055 (1968).
2. R. L. Meek, T. E. Seidel, and A. G. Cullis, J. Electrochemical Society **122**, 786 (1975).
3. E. A. Klimanov, A. V. Kulymanov, and V. P. Liseikin, Voenn. Tekhn. Ekonomka, No. 7 (1977).
4. S. A. Hugo, H. Hiesmair, and E. R. Weber, Applied Physics. A **64**, 127 (1997).
5. R. L. Meek and T. E. Seidel, Journal of the Physics and Chemistry of Solids **35**, 731.
6. H. Reiss, C. S. Fuller, and F. J. Morin, The Bell System Technical Journal **XXXV**, 956.
7. R. Chen, B. Trzynadlowski, and S. Dunham, J. Applied Physics **115**, 054906 (2014).
8. J. Schon, V. Vahaniessi, A. Haarahiltunen, et al., J. Applied Physics **116**, 244503 (2014).
9. H. Talvitie, V. Vananissi, A. Haarahiltunen, et al., J. Applied Physics **109**, 093505 (2011).
10. A. Haarahiltunen, H. Savin, M. Yli-Koski, et al., J. Applied Physics **105**, 023510 (2009).
11. A. Haarahiltunen, H. Talvitie, H. Savin, et al., J. Applied Physics. **105**, 023510 (2009).
12. S. P. Phang and Macdonald, J. Applied Physics **109**, 073521 (2011).
13. W. Schroter and Kuhnappel, Applied Physics Letters **56**, 2207 (1990).
14. S. S. Demidov, E. A. Klimanov, T. G. Kolesnikova, et al., Prikladnaya Fizika, No. 1, 68 (2014).
15. E. A. Klimanov, Prikladnaya Fizika, No. 6, 133 (2011).
16. Yu. V. Vyzhigin, N. A. Sobolev, B. N. Grsserov, et al., Semiconductors **26**, 1938 (1992).
17. G. Zoth and W. Bergholz, J. Applied Physics. **6**, 6764 (1990).
18. B. I. Boltaks, *Diffusion in Semiconductors* (GIFML, Moscow, 1961) [in Russian].
19. A. A. Istratov, H. Hieslmair, and E. R. Weber, Applied Physics A **69**, 13 (1999).