

УДК 621

PACS: 81.05.-t

Влияние режимов диффузии фосфора на формирование дефектов в окисле

М. Н. Вильдяева, Э. А. Макарова, Е. А. Климанов, А. В. Ляликов, В. А. Малыгин

С использованием оптической микроскопии, РЭМ, атомно-силового микроскопа и профилометра определены форма, размеры и примесный состав локальных дефектов, возникающих в слое двуокиси кремния при диффузии фосфора. Причиной образования дефектов в пассивирующем окисле при диффузии фосфора является локальное плавление SiO_2 при взаимодействии с жидкими каплями фосфорно-силикатного стекла. Снижение температуры процесса осаждения (загонки) фосфора и концентрации POCl_3 в газовом потоке приводит к уменьшению плотности дефектов окисла.

Ключевые слова: диффузия, дефекты, окисел, режим, фосфор, двуокись кремния

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-53-57

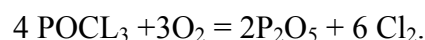
Введение

Газофазная диффузия фосфора в кремний в горизонтальном реакторе широко используется в технологии различных кремниевых приборов на протяжении десятков лет [1]. В большинстве случаев в качестве жидкого источника диффузанта используется оксихлорид фосфора (POCl_3) или треххлористый фосфор (PCl_3).

Несмотря на широкую распространенность этого метода, для создания легированных областей и геттерирования примесей тяжелых металлов в последнее время появилось большое количество исследований влияния режимов диффузии на снижение рекомбинации внутри диффузионных слоев, что связано,

прежде всего, с развитием технологии солнечных элементов [2–4].

Однако практически отсутствуют известные работы по влиянию режимов диффузии с использованием жидких источников на образование локальных дефектов пассивирующего окисла, хотя известны реакции взаимодействия фосфоросиликатного стекла (ф.с.с.) с SiO_2 [5, 6] и травления поверхности кремния хлором, образующимся по реакции:



Целью настоящей работы является определение влияния основных параметров процесса диффузии (температуры и длительности процесса, концентраций POCl_3 , кислорода) на образование локальных дефектов в окисле, служащим защитным слоем при диффузии фосфора.

Эксперимент

На пластинах монокристаллического кремния (Cz-Si) *n*-типа диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 4–5 Ом см и ориентацией (100) изготавливались фоточувствительные элементы (ФЧЭ) с размером площадок 1,4×1,4 мм. Технологический цикл изготовления включал операции окисления в парах $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, фотолитографии, загонки (осаждения) бора из BN, диффузии бора и

Вильдяева Мария Николаевна¹, инженер 1 кат.
Макарова Элина Алексеевна¹, инженер 2 кат.
Климанов Евгений Алексеевич^{1,2}, гл.н.с., профессор,
 д.т.н.

Ляликов Алексей Владимирович¹, вед. инженер.

Малыгин Владислав Анатольевич¹, инженер.

¹ АО «НПО «Орион».

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

E-mail: orion@orion-ir.ru

² МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

Статья поступила в редакцию 05 октября 2021 г.

© Вильдяева М. Н., Макарова Э. А., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Малыгин В. А., 2021

диффузии фосфора в различных режимах. На части образцов операция диффузии бора не проводилась.

Процесс диффузии фосфора состоял из следующих стадий: окисление в смеси $O_2 + N_2$, осаждение источника диффузанта из

смеси $POCl_3 + N_2$ с разбавлением потоком $O_2 + N_2$ и диффузия примеси в потоке $O_2 + N_2$ (см. табл. 1). Термические операции выполнялись с последующим медленным охлаждением с печью до температуры около $400^\circ C$ (скорость охлаждения ≤ 3 К/мин).

Таблица 1

Стадии диффузионных процессов

Температура, $^\circ C$	Потоки газов (% от общего объема) и длительность t , мин.								Rs Ом/□
	осаждение				диффузия				
	N_2	N_2-POCl_3	O_2	t	N_2	N_2-POCl_3	O_2	t	
970	79,0	2,0	19,0	40	83,3	0	16,7	30	20–30
970	75,0	7,5	18,0	35	83,3	0	16,7	30	12–14
1050	81,7	2,0	16,3	40	83,3	0	16,7	30	5–7
1050	70,2	1,8	28	35	71,4	0	28,6	30	17–20

На изготовленных образцах определялась концентрация и распределение по пластине локальных дефектов с помощью оптического микроскопа в темном и светлом поле путем подсчета внутри выделенных площадок. Для определения размеров и формы дефектов использовались растровый электронный микроскоп (РЭМ), поляризационный микроскоп, атомно-силовой микроскоп и профилометр. Состав элементов в дефектах определялся рентгеновской спектроскопией. Поверхностное сопротивление диффузионного слоя (R_s , Ом/□) измерялось четырехзондовым методом.

Результаты

Основные результаты сводятся к следующим позициям.

1. Наблюдаемые дефекты окисла представляют собой ямки в среднем глубиной 0,2–0,3 мкм, (в некоторых случаях сквозные отверстия в окисле толщиной 0,5 мкм, рис. 2, б) круглой формы диаметром от 2 до 40 мкм (рис. 1–4).

2. Методом рентгеновской спектроскопии на периферии дефекта обнаружена повышенная концентрация фосфора.

3. Дефекты наблюдаются при использовании в качестве источника диффузанта как жидких источников $POCl_3$ и PCL_3 , так и твердого источника, а именно, пластин метафосфата алюминия ($Al_2O_3 \cdot 3P_2O_5$).

4. Средний размер дефектов зависит от температуры проведения процесса диффузии: при увеличении температуры от $970^\circ C$ до $1050^\circ C$ наблюдается некоторое снижение плотности мелких дефектов (< 10 мкм) и увеличение плотности крупных (20–40 мкм) (табл. 2).

5. Снижение концентрации фосфора (увеличение R_s) приводит к снижению плотности дефектов.

6. Снижение температуры процесса осаждения (загонки) примеси при сохранении остальных параметров процесса (расходы газов, длительность процесса) приводит к снижению плотности дефектов.

7. Образование дефектов происходит во время диффузии и не связано с процессом удаления ф.с.с. после этого процесса.

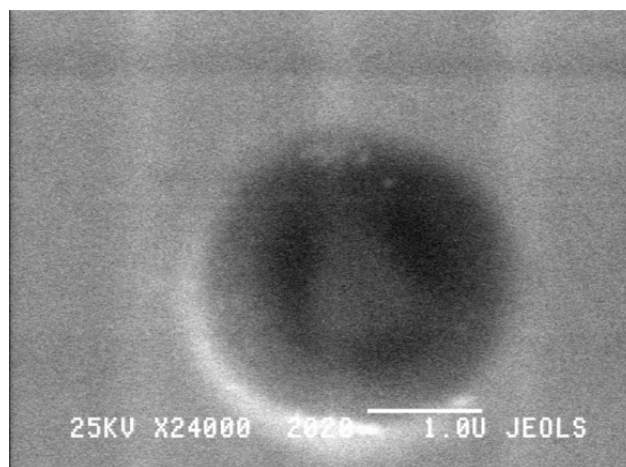


Рис. 1. Изображение дефекта в окисле в растровом микроскопе.

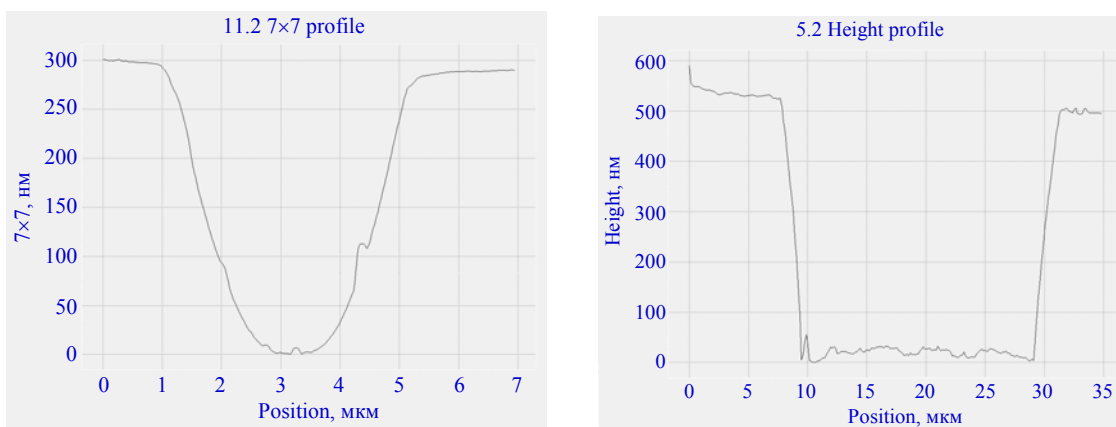


Рис. 2. Профили дефектов.

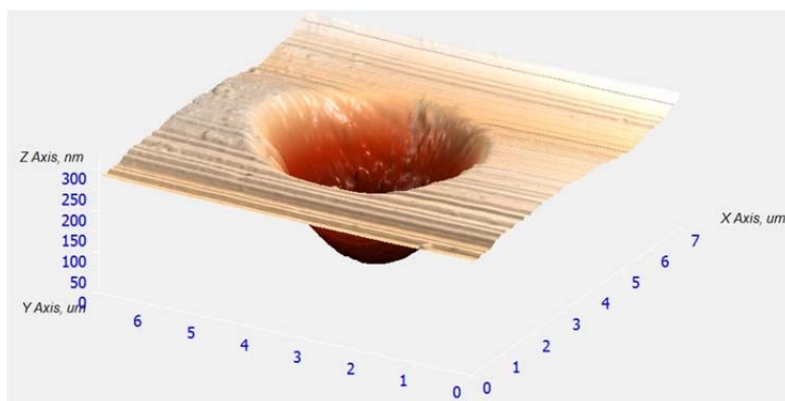


Рис. 3. Изображение дефекта в атомно-силовом микроскопе.

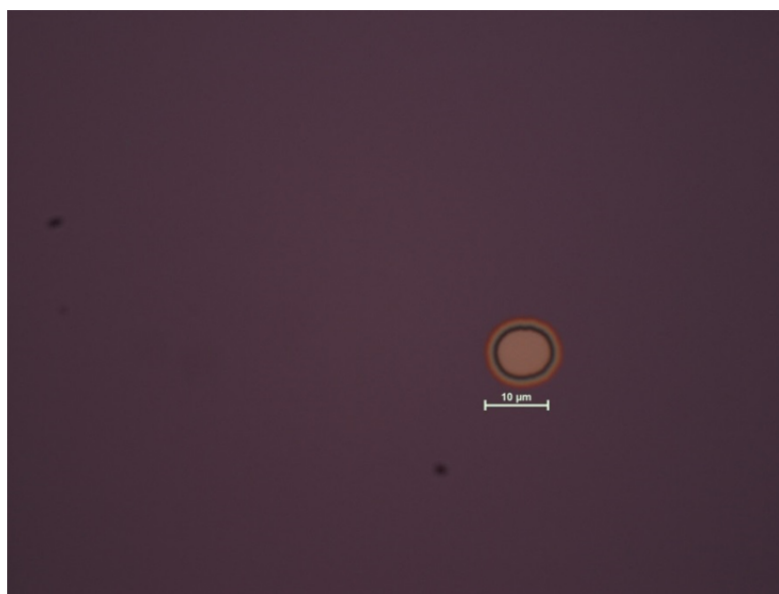


Рис. 4. Изображение дефекта в оптическом микроскопе.

Таблица 2

Параметры дефектов

Температура, °С	Rs, Ом/□	Плотность дефектов (< 10 мкм), см ⁻²	Плотность дефектов (20–40 мкм), см ⁻²
925	125–130	<1	<1
950	50–60	<1	<1
970	10–14	6	5,5
1050	12–15	15,3	10

Обсуждение результатов

Поскольку наблюдаемые дефекты образуются при диффузии не только из жидкого, но и твердого источника, их причиной не может быть травление хлором. Наличие повышенной концентрации фосфора в области дефектов указывает на возможный механизм их образования.

Одной из причин появления дефектов могут быть скрытые дефекты окисла, которые при дальнейшем воздействии фосфорносиликатного стекла превращаются в поры. Другая возможная причина – локальное взаимодействие ф.с.с. с окислом.

В ряде работ предлагается двухслойная модель фосфорносиликатного стекла (ф.с.с.), состоящая из верхнего слоя собственно ф.с.с. и нижнего – SiO_2 [6, 7]. Следует отметить, что при диффузии в пассивирующий окисел толщиной порядка 0,5 мкм из-за очень низкого коэффициента диффузии фосфора в слое SiO_2 ($\sim 5 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1100 °С [6]) на его поверхности формируется тонкий слой ф.с.с. с высокой концентрацией фосфора. При толщине ф.с.с. 400 Å и $R_s = 5 \text{ Ом}/\square$ на контрольном образце оценка дает содержание фосфора в стекле $(5-7,5) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

При концентрации P_2O_5 в несколько мольных процентов и температуре выше эвтектической (1250 К) на фазовой диаграмме $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ существует область, содержащая жидкую фазу [8]. В рассматриваемом диапазоне температур процессов 970–1050 °С состав жидкой фазы меняется в пределах от $0,7\text{SiO}_2\text{-}0,3\text{P}_2\text{O}_5$ до $0,85\text{SiO}_2\text{-}0,15\text{P}_2\text{O}_5$ и ее количество возрастает с увеличением температуры. При температурах вблизи эвтектической (977 °С) приведенная доза фосфора дает содержание P_2O_5 в стекле 2–3 % (мол.) и количество жидкой фазы около 10 %. При более низкой температуре образуется эвтектика приблизительно в том же количестве.

Часть жидкой фазы может образовывать капли, диаметр которых зависит от степени пересыщения парами POCl_3 : при одинаковых концентрациях POCl_3 в газовом потоке с ростом температуры пересыщение уменьшается, что приводит к образованию более крупных капель, но меньшей плотности. Образующиеся капли приводят к локальному плавлению слоя SiO_2 , образуя ямки круглой формы.

Снижение температуры процесса существенно ниже температуры эвтектики (925–

950 °С) приводит к уменьшению доли жидкой фазы и уменьшению плотности дефектов.

Снижение концентрации P_2O_5 в ф.с.с. (увеличение R_s) приводит к уменьшению плотности и увеличению диаметра дефектов при заданной температуре процесса.

Следует отметить, что уменьшение концентрации фосфора в ф.с.с. и, соответственно, диффузионном слое приводит к снижению эффективности геттерирования этим слоем примесей металлов, что требует применения дополнительных процессов отжига пластин для компенсации этого недостатка.

Заключение

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

1. С использованием оптической микроскопии, РЭМ, атомно-силового микроскопа и профилометра определены форма, размеры и примесный состав локальных дефектов, возникающих в пассивирующем окисле при диффузии фосфора.

2. Причиной образования дефектов в пассивирующем окисле при диффузии фосфора является локальное плавление SiO_2 при взаимодействии с жидкими каплями фосфорно-силикатного стекла.

3. Снижение температуры процесса осаждения (загонки) фосфора и концентрации POCl_3 в газовом потоке приводит к уменьшению плотности дефектов окисла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Masetti C., Solmi S., Sogini G. // Solid-State Electronics. 1973. Vol. 16. P. 1419.
2. Wagner-Mohnsen H., Dastgheib-Shirazi A., Min B., Morishige A., Steyer M., Hahn G., del Canizo C., Buonassisi T., Altermatt P. P. // Journal of Applied Physics. 2016. Vol. 119. P. 185704.
3. Li H., Kim K., Hallam B., Hoex B., Wenham S., Abbot M. // Frontiers in Energy. 2017. Vol. 11. № 1. P. 42.
4. Dong P., Jiang T., Yang D., Yu X. // Journal of Material Science: Materials in Electronics. 2019. Vol. 30. P. 13820.
5. Nassau K., Levy R. A., Chadwick D. L. // Journal of Electrochemical Society. 1985. Vol. 132. № 2. P. 409.
6. Ghoshtagore R. N. // Solid-State Electronics. 1975. Vol. 18. P. 399.
7. Werner S., Mourad S., Hasan W., Wolf A. // Energy Procedia. 2017. Vol. 124. P. 455.
8. Bare G., Madar R., Bernard C. // Journal of Electrochemical Society. 1991. Vol. 138. № 9. P. 2830.

Influence of phosphorus diffusion modes on the formation of defects in an oxide

*M. N. Vil'dyaeva¹, E. A. Makarova¹, E. A. Klimanov^{1,2}, A. V. Lyalikov¹,
and V. A. Malygin¹*

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

² MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)
78 Vernadsky Ave., Moscow, 119454, Russia

Received October 05, 2021

Using optical microscopy, SEM, atomic force microscope and profilometer, the shape, size and impurity composition of local defects occurring in the silicon dioxide layer during phosphorus diffusion were determined. The reason for the formation of defects in the passivating oxide during phosphorus diffusion is the local melting of SiO₂ in interaction with liquid drops of phosphoric-silicate glass. A decrease in the temperature of the phosphorus deposition process and the concentration of POCL₃ in the gas stream leads to a decrease in the density of oxide defects.

Keywords: diffusion, defects, oxide, mode, phosphorus, silicon dioxide.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-53-57

REFERENCES

1. C. Masetti, S. Solmi, and G. Sogini, *Solid-State Electronics* **16**, 1419 (1973).
2. H. Wagner-Mohnsen, A. Dastgheib-Shirazi, B. Min, A. Morishige, M. Steyer, G. Hahn, C. del Canizo, T. Buonas-sisi, and P. P. Altermatt, *Journal of Applied Physics* **119**, 185704 (2016).
3. H. Li, K. Kim, B. Hallam, B. Hoex, S. Wenham, and M. Abbot, *Frontiers in Energy* **11** (1), 42 (2017).
4. P. Dong, T. Jiang, D. Yang, and X. Yu, *Journal of Material Science: Materials in Electronics* **30**, 13820 (2019).
5. K. Nassau, R. A. Levy, and D. L. Chadwick, *Journal of Electrochemical Society* **132** (2), 409 (1985).
6. R. N. Ghoshtagore, *Solid-State Electronics* **18**, 399 (1975).
7. S. Werner, S. Mourad, W. Hasan, and A. Wolf, *Energy Procedia* **124**, 455 (2017).
8. G. Bare, R. Madar, and C. Bernard, *Journal of Electrochemical Society* **138** (9), 2830 (1991).