

УДК 621.315.592

PACS: 73.40Qv, 73.21As

Влияние процессов отжига на время жизни носителей заряда и его однородность в пластинах кремния *n*-типа

М. Н. Вильдяева, Е. А. Климанов, А. В. Ляликов, Э. А. Макарова, П. С. Скрёбнева

Показано, что предварительная термическая обработка в кислороде и азоте при 1150 °С в течение нескольких часов значительно снижает неравномерность в распределении времени жизни неосновных носителей заряда в кремнии, выращенном методом Чохральского, при последующих диффузионных процессах. Полученный результат объясняется образованием при отжиге приповерхностной зоны с пониженной концентрацией кислорода, в которой подавляется рост кислородных преципитатов.

Ключевые слова: время жизни неосновных носителей заряда, кислородные преципитаты, диффузия бора и фосфора.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-43-48

Введение

Известно, что в кремнии с высоким содержанием кислорода, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si), в результате проведения термических процессов наряду со снижением среднего значения времени жизни неосновных носителей заряда (τ), наблюдается неоднородность в его распределении по площади пластин $\delta\tau/\tau$ наиболее часто имеющее вид кольцевых областей и связанное с образованием кислородных преципитатов [1–3].

Оба эффекта негативно влияют на параметры солнечных элементов [1, 2] и фотодиодов, особенно многоэлементных, приводя к

неравномерности значений токовой чувствительности между элементами [4].

Известны два метода подавления образования кислородных преципитатов:

– процесс предварительной гомогенизирующей термообработки (*tabula rasa*), приводящий к распаду зародышей кислородных преципитатов при высокой температуре (1000–1300 °С) за счет увеличения растворимости кислорода в решетке в атомарном состоянии, применяемый в технологии солнечных элементов (СЭ) [5–7];

– формирование области с низкой концентрацией кислорода (*dinute zone*) за счет его диффузии из объема к поверхности, используемый в технологии микроэлектроники [8].

Целью настоящей работы является определение возможности использования указанных процессов при изготовлении фотодиодов на Cz-Si *n*-типа для снижения пространственной неоднородности $\delta\tau/\tau$ при сохранении необходимых значений времени жизни τ .

Эксперимент

Пластины монокристаллического кремния (Cz-Si) *n*-типа диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 4–5 Ом·см, ориента-

Вильдяева Мария Николаевна¹, инженер 1 кат.

Климанов Евгений Алексеевич^{1,2}, гл.н.с., профессор, д.т.н.

E-mail: klimanov3@mail.ru

Ляликов Алексей Владимирович¹, вед. инженер.

Макарова Элина Алексеевна¹, инженер 2 кат.

Скрёбнева Полина Станиславовна¹, инженер 2 кат.

¹ АО «НПО «Орион».

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

² МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).

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

Статья поступила в редакцию 01 июня 2022 г.

© Вильдяева М. Н., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Макарова Э. А., Скрёбнева П. С., 2022

цией (100) химически обрабатывались последовательно в растворах $H_2SO_4-H_2O_2$, $H_2O_2-NH_4OH-H_2O$. Затем пластины одной группы разделялись на 4 части, каждая из которых подвергалась отжигу в азоте или кислороде при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут с последующем резким или медленным охлаждением (скорость охлаждения $\leq 3\text{ К/мин}$). Другая группа пластин проходила предварительный отжиг при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов (3 часа в кислороде и 3 часа в азоте) с медленным охлаждением. На обработанных таким образом образцах последовательно проводились процессы окисления в парах воды (O)

($950\text{ }^\circ\text{C}$), загонки бора в азоте (B1) ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), разгонки бора в парах воды ($950\text{ }^\circ\text{C}$) (B2), диффузии фосфора из жидкого источника $POCl_3$ ($1050\text{ }^\circ\text{C}$) (P1) с последующем медленным охлаждением. Изменением режимов диффузии варьировалось поверхностное сопротивление диффузионных слоев R_s . Режимы операций приведены в таблице 1.

На изготовленных образцах измерялось пространственное распределение времени жизни н.н.з. τ и $\delta\tau/\tau$ методом спада фотопроводимости μ -PCD на установке Semilab Model WT-2000 с использованием излучения с длиной волны $0,9\text{ мкм}$.

Таблица 1

№ образца	Среднее время жизни $\tau_{\text{ср}}$, мкс	Медианное значение вр. жизни, $\tau_{\text{мед}}$, мкс	$\frac{\Delta\tau}{\tau}$, %	Температура, $^\circ\text{C}$, время процесса, м	Газовая среда	Режим охл, К/мин
1-4	14,8	15,1	10,1	Исходный образец	–	–
1	10,06	9,23	52,33	отжиг 1100, 30	O_2	10^2
2	13,33	14,45	33,61	отжиг 1100, 30	O_2	3
3	11,67	11,75	52,37	отжиг 1100, 30	N_2	10^2
4	13,00	14,13	42,26	отжиг 1100, 30	N_2	3
1-4	10,1	10,2	35,4	окисление 950, 140	пар H_2O	3
1-4	11,2	10,3	53,9	1000, 60, B1, $R_s = 24\text{ Ом}$	N_2	3
1-4	7,2	6,7	52,3	950, 140, B11	пар H_2O	3
1	8,29	8,91	48,57	1050, 60, P1, защита SiO_2	$O_2 + N_2$	3
2	41,43	24,83	138,88	1050, 60, P1, $R_s = 3\text{ Ом}$	$O_2 + N_2$	3
5	5,9	5,96	16,9	Отжиг 1150, (6 ч, $O_2 + N_2$) + + Ок + B1 + B2 + P1	$O_2 + N_2$	3
6	4,5	4,62	15,3	Отжиг 1150, (6 ч, $O_2 + N_2$) + + Ок + B1 + B2 + P1	$O_2 + N_2$	3

Результаты

1. Наблюдавшееся в исходных образцах слабо выраженное кольцевое пространственное распределение времени жизни (рис. 1а) после отжига $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут превращается в более неоднородное (хаотиче-

ское) независимо от газовой среды при отжиге (кислород или азот) и скорости охлаждения (рис. 1б, где показан результат для одной четверти пластины). При этом медленное охлаждение приводит к большим средним значениям времени жизни.

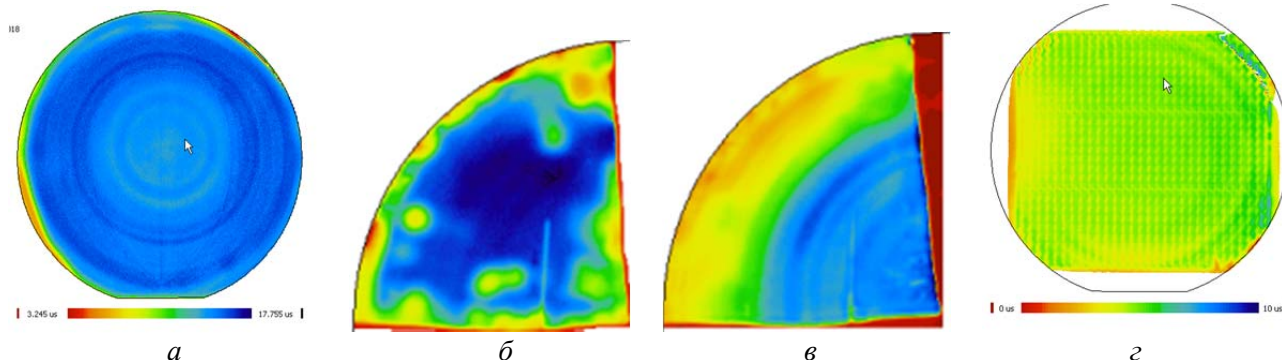


Рис. 1. Пространственное распределение времени жизни: а – исходный образец; б – отжиг $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин; в – отжиг $1100\text{ }^\circ\text{C}$ + окисление $950\text{ }^\circ\text{C}$ (O); г – отжиг $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 360 мин + O + B1 + B2 + P1

2. Последующие процессы окисления (O), загонки бора (B1), разгонки бора (B2), диффузии фосфора (P1) вновь приводили к появлению кольцевой неоднородности в распределения времени жизни ($\delta\tau/\tau$) независимо от газовой среды и скорости охлаждения при предварительном отжиге 1100 °С. В табл. 1 приведены результаты по 4 частям одной пластины (образцы 1, 2, 3, 4), на рис. 1в показано пространственное распределение τ после операции окисления. Следует отметить, что формируемые кольцевые области не меняют своего положения при всех последующих операциях и совпадают с их положением в исходном образце.

3. На рис. 2, 3 приведены гистограммы, показывающие изменения значений τ и $\delta\tau/\tau$ после операций, из которых следует увеличе-

ние относительной неоднородности величины $\delta\tau/\tau$ одновременно с образованием кольцевой пространственной неоднородности. Наибольшая неоднородность $\delta\tau/\tau$ при последовательном выполнении операций наблюдалась после диффузии фосфора (P1) с высокой концентрацией (режим геттерирования диффузионным слоем), что согласуется с ранее установленной зависимостью $\delta\tau/\tau$ от концентрации фосфора [9]. На образцах, защищенных при диффузии фосфора слоем SiO₂, наблюдалось значительно меньшее возрастание $\delta\tau/\tau$ (таблица 1, операция P1, сравнение образцов 1 и 2). Следовательно, неоднородность $\delta\tau/\tau$ при диффузии фосфора связана с процессом образования диффузионного слоя, а не с режимом обработки (температура, скорость охлаждения, газовая среда).

Среднее время жизни, мкс

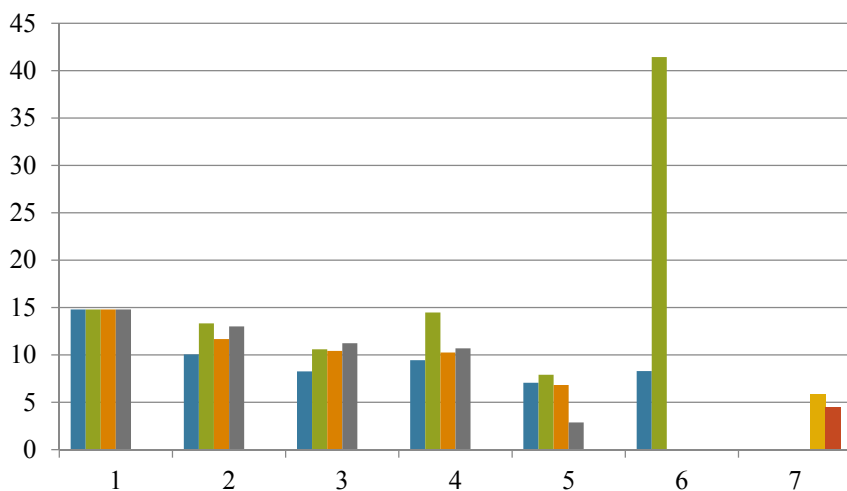


Рис. 2. Изменение времени жизни после операций: 1 – исходный образец; 2 – отжиг 1100 °С, 30 мин; 3 – O; 4 – B1; 5 – B2; 6 – P1; 7 – отжиг 1150 °С, 360 мин + O + B1 + B2 + P1. 1, 2, 3, 4 – номера частей пластины (рис. 1а); 5, 6 – номера пластин, прошедших предварительный отжиг 1150 °С (рис. 1г)

Разброс времени жизни, %

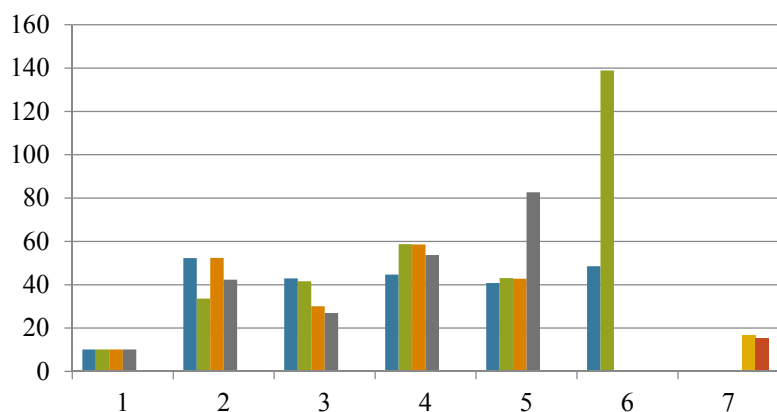


Рис. 3. Изменение разброса времени жизни после операций: 1 – исходный образец; 2 – отжиг 1100 °С, 30 мин; 3 – O; 4 – B1; 5 – B2; 6 – P1. 1, 2, 3, 4 – номера частей пластины (рис. 1а); 5, 6 – номера пластин, прошедших предварительный отжиг (рис. 1г)

4. В таблице 2 приведены результаты влияния отдельных термических операций на τ и $\delta\tau/\tau$ для образцов без предварительного отжига при 1100 °С, показывающие близость значений указанных параметров для образцов, прошедших цикл операций с предварительным отжигом и без него. Так после диффузии фосфора (P1) получены средние значения неравномерности $\delta\tau/\tau$ 138,9 % (табл. 1) и 117,7 % соответственно.

Таблица 2

№ образца	τ_{cp}	τ_m	τ_{min}	τ_{max}	$\Delta\tau/\tau$
10-1, O	5,2	5,4	0,96	7,5	20,7
10-2, B1	25,2	29,2	0,78	413,4	45,4
10-4, P1	14,7	17,2	1,3	21,6	36,3
10-2, B1 + P1	137,8	88,1	0,87	1490,6	117,7

5. Образцы, прошедшие технологический цикл после предварительного отжига при 1150 °С в течение 6 часов имеют значительно меньшую величину неоднородности $\delta\tau/\tau$ и незначительную пространственную неоднородность (табл. 1, гистограмма на рис. 3).

Обсуждение

Восстановление кольцевой неоднородности распределения времени жизни в образцах, отожженных при 1100 °С (п. 2, Результаты), на последующих операциях свидетельствует о том, что зародыши кислородных преципитатов не полностью диссоциируют во время отжига при 1100 °С в течение 30 минут, что может быть связано с недостаточно высокой растворимостью кислорода при температурах 1100–1150 °С: $C_0 = (2,5-2,9) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в соответствии с выражениями $C_0 = 1,53 \times 10^{21} \exp(-1,03/kT)$ и $C_0 = 9 \times 10^{22} \exp(-1,52/kT)$, приводимыми в работах [10, 11].

Следовательно, увеличение длительности отжига в интервале температур 1100–1150 °С также не должно приводить к распаду зародышей в объеме образцов. Поэтому последующие термические операции вызывают рост преципитатов в объеме и эффект внутреннего геттерирования на них из-за концентрационного пересыщения по металлическим примесям при более низких температурах. Это приводит к восстановлению кольцевой неоднородности в распределении времени жизни.

Наибольшее увеличение неоднородности $\delta\tau/\tau$ при диффузии фосфора с высокой концентрацией (п. 2, Результаты) может быть объяснено большей эффективностью геттерирования диффузионным слоем металлических примесей, растворенных в решетке, нежели связанных кислородными преципитатами [12]. Это увеличивает рекомбинационную активность преципитатов, что приводит к образованию кольцевых областей с низкими значениями τ .

Следовательно, наблюдаемый эффект значительного уменьшения пространственной неоднородности времени жизни н.н.з. на последующих операциях после предварительного длительного отжига (6 часов) при 1150 °С следует объяснить диффузией кислорода к поверхности образцов с образованием приповерхностной зоны с низким содержанием кислорода. Ширину этой зоны x_d можно оценить с использованием выражений для коэффициента диффузии кислорода $D_0 = 0,23 \exp(-2,56/kT)$ [11] и распределения примеси при диффузии из твердого тела во внешнюю среду при связывающей границе на поверхности $N(x=0) = 0$ [13]:

$$N_{eq} = N_0 \operatorname{erf} \frac{x_d}{2\sqrt{Dt}}, \quad (1)$$

где $N_{eq} = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ равновесная концентрация кислорода в объеме образцов при 1150 °С, установившаяся в объеме во время отжига, и $N_0 = (0,5-1) 10^{18} \text{ см}^{-3}$ – типичный диапазон исходных концентраций кислорода в образцах. Такая оценка дает ширину истощенной зоны, в которой рост преципитатов на последующих операциях подавляется из-за низкой концентрации кислорода, порядка 15 мкм.

В том случае, если глубина поглощения излучения близка к ширине истощенной зоны, преципитаты в глубине образца будут оказывать слабое влияние на величину $\delta\tau/\tau$ в этой зоне, что и наблюдается при длине волны излучения 0,9 мкм. Это приводит к улучшению равномерности чувствительности фотодиодов в соответствии с соотношением [4]:

$$\frac{\delta I_\phi}{I_\phi} = \frac{1}{2} \frac{1}{(1 + \alpha L_p)} \frac{\delta \tau_p}{\tau_p}, \quad (2)$$

где I_ϕ – величина фототока.

Поскольку используемое в кремниевой технологии термическое оборудование, как правило, не рассчитано на температуры выше 1200 °С, а применение быстрого фотонного отжига требует специального оборудования, метод создания истощенной по кислороду зоны является предпочтительным для улучшения равномерности чувствительности кремниевых фотодиодов, особенно рассчитанных на прием излучения с глубиной поглощения менее 30 мкм.

Выводы

1. Предварительный кратковременный отжиг кремниевых пластин Cz-Si *n*-типа при температурах 1100–1150 °С не позволяет обеспечить необходимую равномерность в пространственном распределении времени жизни неосновных носителей заряда при последующих термических процессах.

2. Предварительная термическая обработка в кислороде и азоте при 1150 °С в течение нескольких часов значительно снижает неравномерность в распределении времени жизни неосновных носителей заряда в пластинах при последующих диффузионных процессах при сохранении достаточно высоких значений τ .

3. Полученный результат объясняется образованием при отжиге приповерхностной зоны с пониженной концентрацией кислорода, в которой подавляется рост кислородных пре-

ципитатов. Данный метод создания истощенной по кислороду зоны является предпочтительным для улучшения равномерности чувствительности кремниевых фотодиодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou Chun-lan, Wang Wen-Jing, Li Hai-Ling, Zhao Lei, Diao Hong-Wei, Li-Xu-Dong // Chinese Physical Letters. 2008. Vol. 25. № 06. P. 3005.
2. Haunschild J., Reis I. T., Geilker J., Rein S. // Physica Status Solidi RRL. 2011. № 5-6. P. 199.
3. Le Donne A., Binetti S., Folegatti V., Coletti G. // Applied physics letters. 2016. Vol. 109. P. 033907.
4. Вильдяева М. Н., Демидов С. С., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Фокина А. С. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 3. С. 282.
5. Falster R. J., Cornara M., Gombaro D., Ohno M. // Solid State Phenom. 1997. Vol. 57-58. P. 123.
6. Basnet R., Rougieux F. E., Sun C., Phang S. P., Samundsett C., Einhaus R., Degoulange J., Macdonald D. // IEEE Journal of Photovoltaics. 2018. Vol. 8. № 4. P. 990.
7. LaSalvia V., Yossef A., Jensen M. A., Looney E. E., Nemeth W., Page M., Nam W., Buonassisi T., Stradins P. // Proc. Photovolt. Res. Appl. 2018. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/pip.3068>
8. Craven R. F., Korb H. W. // Solid-State Technology. 1981. № 7. P. 55.
9. Вильдяева М. Н., Климанов Е. А., Нури М. А., Скребнева П. С. // Прикладная физика. 2019. № 2. С. 46.
10. Tan T. Y., Taylor W. J. // Semiconductor and Semimetals. 1984. Vol. 42, p. 353–390.
11. Mikkelsen J. C. // Mater. Res. Symp. Proc. 1985. Vol. 59. P. 19.
12. Murphy J. D., McGuire R. E., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. J. // Journal of Applied Physics. 2014. Vol. 116. P. 053514.
13. Новиков В. В. Теоретические основы микроэлектроники. – М.: Из-во «Высшая школа», 1972.

Influence of heat treatment on lateral lifetime charge carrier and its homogeneity in *n*-type silicon wafers

*M. N. Vil'dyaeva*¹, *E. A. Klimanov*^{1,2}, *A. V. Lyalikov*¹, *E. A. Makarova*¹,
and *P. S. Skrebneva*¹

¹ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: klimanov3@mail.ru

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

Received June 01, 2022

It is shown, that heat treatment Czochralski silicon wafers (Cz-Si) in oxygen and nitrogen ambient at 1150 °C during initial part of device processing sequence increase in homogeneity of the lateral lifetime charge carrier distribution over wafer. The reason this results is forming denuded zone with low oxygen concentration at wafer surfaces during heat treatment, where oxygen precipitates growth is suppressed.

Keywords: carrier lifetime, oxygen precipitates, diffusion of boron and phosphorus.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-43-48

REFERENCES

1. Chun-lan Zhou, Wen-Jing Wang, Hai-Ling Li, Lei Zhao, Hong-Wei Diao, and Li-Xu-Dong, Chinese Physical Letters **25** (06), 3005 (2008).
2. J. Haunschild, I. T. Reis, J. Geilker, and S. Rein, Physica Status Solidi RRL, No. 5-6, 199 (2011).
3. A. Le Donne, S. Binetti, V. Folegatti, and G. Coletti, Applied physics letters **109**, 033907 (2016).
4. M. N. Vil'dyaeva, S. S. Demidov, E. A. Klimanov, A. V. Lyalikov, and A. S. Fokina, Usp. Prikl. Fiz. **5** (3), 282 (2017).
5. R. J. Falster, M. Cornara, D. Gombaro, and M. Ohno, Solid State Phenom. **57-58**, 123 (1997).
6. R. Basnet, F. E. Rougieux, C. Sun, S. P. Phang, C. Samundsett, R. Einhaus, J. Degoulange, and D. Macdonald, IEEE Journal of Photovoltaics **8** (4), 990 (2018).
7. V. LaSalvia, A. Yossef, M. A. Jensen, E. E. Looney, W. Nemeth, M. Page, W. Nam, T. Buonassisi, and P. Stradins, Proc. Photovolt. Res. Appl., p. 1–8 (2018). <https://doi.org/10.1002/pip.3068>
8. R. F. Craven and H. W. Korb, Solid-State Technology, No. 7, 55 (1981).
9. M. N. Vil'dyaeva, E. A. Klimanov, M. A. Nuri, and P. S. Skrebneva, Applied Physics, No. 2, 46 (2019) [in Russian].
10. T. Y. Tan and W. J. Taylor, Semiconductor and Semimetals **42**, 353–390 (1984).
11. J. C. Mikkelsen, Mater. Res. Symp. Proc. **59**, 19 (1985).
12. J. D. Murphy, R. E. McGuire, K. Bothe, V. V. Voronkov, and R. J. Falster, Journal of Applied Physics **116**, 053514 (2014).
13. V. V. Novikov, *Teoreticheskie osnovy mikroelektroniki* (Vyssh. Shkola, Moscow, 1972).