

УДК 621.315.5

Моделирование процессов геттерирования генерационно-рекомбинационных центров в кремнии при диффузии фосфора и бора

Ю. А. Якимов, Е. А. Климанов

Используя сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов на основе модели процессов геттерирования, показано, что основным механизмом геттерирования генерационно-рекомбинационных центров (ГРЦ) при диффузии фосфора является формирование ионных пар P^+-Fe^{2-} . При диффузии бора основным геттером является слой боросиликатного стекла. Определены зависимости эффективности геттерирования от параметров процесса.

PACS: 85.60.Gz, 07.57.Kp

Ключевые слова: диффузия, фосфор, генерационно-рекомбинационные центры, геттерирование.

Введение

Геттерирование металлических примесей с помощью диффузионных слоев фосфора и бора и нарушенных слоев, созданных имплантацией ионов, уже долгое время и успешно используется в технологии различных приборов на основе кремния (фотодиодов, интегральных схем, солнечных элементов) для снижения концентрации генерационно-рекомбинационных центров (ГРЦ) [1—4]. В целом ряде работ рассмотрены механизмы процессов геттерирования, на основе которых проводится их моделирование и сравнение с экспериментальными результатами [4—15]. Однако в этих работах недостаточное внимание уделено влиянию параметров процесса на его эффективность.

В предыдущей работе нами приведены экспериментальные результаты, показывающие применимость модели образования ионных пар для процесса геттерирования ГРЦ при диффузии фосфора [16].

Целью настоящей работы является рассмотрение влияния технологических параметров процесса геттерирования ГРЦ (температура, длитель-

ность, концентрация примеси в геттерирующем слое) на его эффективность с помощью математической модели процесса.

Изготовление образцов

Для оценки зависимости эффективности геттерирования от параметров процессов изготавливались образцы n^+-p-p^+ -диодов на p -Si с концентрацией Na $\sim 10^{12}$ см⁻³ и p^+-n- , n^+-p -диодов на n -Si и p -Si с концентрацией легирующих примесей Na, Nd $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Технологический цикл изготовления включал одинаковую высокотемпературную обработку (1150 °C в среде кислорода) с последующими процессами диффузии фосфора и бора с различными концентрациями. На изготовленных образцах проводились измерения темновых токов и времени жизни носителей заряда методом спада послепеижекционной ЭДС, по которым определялись концентрации ГРЦ.

Для определения зависимости концентрации ГРЦ от длительности процесса геттерирования использовались измерения времени жизни бесконтактным методом спада фотопроводимости на кремниевых шайбах толщиной 2 мм.

Численное моделирование процессов геттерирования ГРЦ

Для количественного описания процесса геттерирования применялась математическая модель, основанная на подходе, использованном ранее в работе [15]. Модель описывается системой дифференциальных уравнений, позволяющих определить концентрацию геттерируемой примеси, в качестве которой принималось железо, в i -области образца ($M_i(i)$) с учетом процессов диффузии примеси в геттерирующий слой и ее преципитации в объеме образца.

Якимов Юрий Александрович, студент¹.

Климанов Евгений Алексеевич, гл. научный сотрудник², профессор³.

¹«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп. д. 4.

²АО «НПО «Орион».

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

Тел. 8 (499) 374-94-00.

E-mail: orion@orion-ir.ru

³Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (МИРЭА).

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

Статья поступила в редакцию 27 июля 2015 г.

© Якимов Ю. А., Климанов Е. А., 2015

Если концентрация межузельного железа превышает растворимость в кремнии, концентрация железа в преципитатах увеличивается. В противном случае преципитаты растворяются, и железо высвобождается в междоузлия.

Динамика преципитации железа описывается уравнением:

$$\frac{\partial C_{pre}}{\partial t} = 4\pi r_0 N_{pre} D_{Fe} (C_{Fe} - C^{eq}), \quad (1)$$

где C_{pre} — концентрация железа в преципитатах, см^{-3} ; r_0 — средний радиус преципитата, см ; N_{pre} — концентрация преципитатов, см^{-3} ; C_{Fe} — концентрация железа в междоузлиях, см^{-3} ; D — коэффициент диффузии Fe, $\text{см}^2/\text{с}$, (зависящий от температуры как $1,3 \cdot 10^{-3} \exp(-0,68/kT)$); C^{eq} — растворимость железа в кремнии, см^{-3} ((зависящая от температуры как $1,82 \cdot 10^{26} \exp(-2,94/kT)$).

При захвате примеси преципитатами радиус преципитата увеличивается и связан с радиусом атома примеси и ее концентрацией с помощью следующего уравнения:

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{4\pi}{3} r_{at}^3 \frac{D_{Fe}}{r_0} (C_{Fe} - C^{eq}), \quad (2)$$

где r_{at} — радиус атома примеси, например, железа, см , (принято значение $r_{at} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$).

Для расчета диффузии примеси в объеме (в i -области) необходимо использовать дифференциальные уравнения, содержащие производную по координате и времени:

$$\frac{\partial C_{Fe}}{\partial t} = D_{Fe} \frac{\partial^2 C_{Fe}}{\partial x^2} - 4\pi r_0 N_{pre} D_{Fe} (C_{Fe} - C^{eq}). \quad (3)$$

Граничное условие для модели со стороны геттерирующего слоя определяет процесс стока примеси. Принималось, что на границе раздела при $x = 0$ выполняется условие:

$$g \frac{\partial C_{Fe}}{\partial t} \Big|_{x=0} = D_{Fe} \frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

$$M_i(i) = N_0 / [(w_{n+} / h)k(T_0)(1 + k_p[P^+])(\gamma_e n / n_i)r_1 + (\gamma_e n_i / n)r_2] + [k(T_0) + 1](1 - (w_{n+} / h)) \quad (7)$$

где $M_i(i)$, $M_s(i)$ — концентрации примеси в междоузлиях и узле в i -слое, $[P^+]$ — концентрация ионов фосфора в n^+ -слое, γ_e — коэффициент активности электронов, r_1 и r_2 — зарядовые состояния примеси в узле и межузельном положении соответственно, k_p — константа образования ионных пар фосфора и железа в положении замещения, h , w_{n+} — толщина образца и n^+ -слоя соответственно,

где $g = k_s w$, см ; k_s — коэффициент сегрегации, w — толщина геттерирующего слоя.

На правой границе задавалось граничное условие второго рода

$$\frac{\partial C_{Fe}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad (5)$$

В качестве начальных условий принималось равномерное распределение концентрации междоузельных атомов железа и радиусов преципитатов в образце:

$$C_{Fe}(x, 0) = C_0, \quad r_0(x, 0) = \text{const}. \quad (6)$$

Для численного решения системы уравнений (2)—(4) использовалась неявная схема. Производные по времени аппроксимировались с первым порядком точности. Шаг по времени выбирался возрастающим, причем с возможностью выбора инкремента, например, 1,1. Шаг разностной сетки по пространственной координате выбирался постоянным. Вторая производная по координате аппроксимировалась со вторым порядком точности. Полученная система нелинейных уравнений решалась с помощью метода прогонки, предыдущее решение являлось начальным условием для следующей итерации.

Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными

Геттерирование ГРЦ n^+ -слоем

Используя сегрегационную модель, предложенную в [6] для объяснения результатов геттерирования Si и Au и основанную на увеличении растворимости акцепторной примеси в n^+ -слое за счет образования ионных пар примеси в положении замещения с фосфором, можно получить соотношения между концентрациями ГРЦ в n^+ -слое и собственном материале в стационарном случае [16]:

N_0 — концентрация примеси в образце до геттерирования, $k(T_0) = M_s(i) \setminus M_i(i)$.

Используя данное решение, можно получить выражение для коэффициента сегрегации примеси между n^+ -слоем и i -слоем, которое при условии $k(T_0) \ll 1$ принимает вид:

$$k_s \approx 1 + k(T_0) k_p [P^+] (n/n_i)^{r_1}. \quad (8)$$

Для определения константы образования ионных пар k_p использовалось выражение для кулоновского взаимодействия ионов [7]:

$$k_p = \frac{z}{N} \exp\left(\frac{na^2}{\varepsilon kTa}\right), \quad (9)$$

где $z = 4$ и $N = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\varepsilon = 12$, $a = r_{\text{Au}} + r_{\text{Fe}}$ — сумма атомных радиусов фосфора и железа.

Величина $k(T_0)$ определялась из сравнения расчетных и экспериментальных данных и являлась подгоночным параметром.

Разработанная программа для решения приведенной системы позволяла также учитывать влияние термообработок, следующих за процессом геттерирования.

Значение $C(x, 0)$ определялось из экспериментальной зависимости темновых токов p - i - n -фотодиодов от поверхностного сопротивления n^+ -слоя (рис. 1) при больших значениях $R_s > 20 \text{ Ом/кв.кв.}$, когда процесс геттерирования неэффективен, используя известные выражения для генерационного тока [17]:

$$I_d = q \frac{n_i}{\tau_{\text{эфф}}} WA, \quad (10)$$

$$\tau_{\text{эфф}} = \frac{\exp(E_t - E_i) / kT}{\sigma_p v_p N_t} + \frac{\exp(E_i - E_t) / kT}{\sigma_n v_n N_t},$$

где N_t , E_t — концентрация и энергетический уровень ГРЦ.

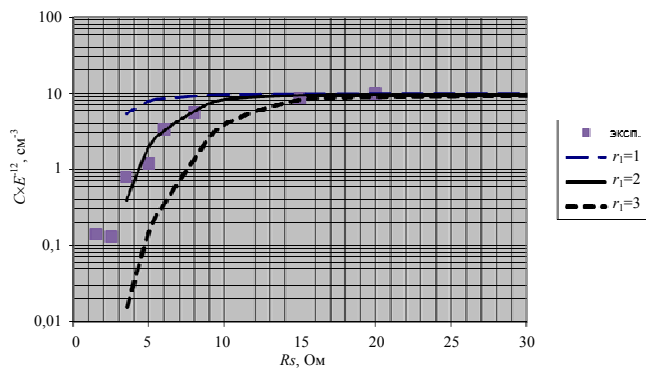


Рис. 1. Зависимости концентрации примеси в i -области от поверхностного сопротивления при трех значениях $r_2 = 1, 2, 3$

Используя значения $\sigma_p = 3,1 \times 10^{-15}$, $\sigma_n = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^{-2}$, $E_t = E_v + 0,4 \text{ эВ}$ для межузельных атомов Fe [18] и экспериментальное значение $I_d = 4 \times 10^{-7} \text{ А}$ при $A = 38,5 \text{ мм}^2$ и $W = 400 \text{ мкм}$, получаем $N_t = C(x, 0) \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Одним из основных параметров процесса геттерирования в соответствии с (8) являются концентрации ионов фосфора и электронов в диф-

фузионном слое, которые принимались равными и определялись из значений поверхностного сопротивления R_s при известной глубине слоя. Рассчитанные по уравнениям (2-3) зависимости концентрации ГРЦ от поверхностного сопротивления слоя фосфора R_s (рис. 1) при заданной температуре процесса $T = 1070 \text{ }^\circ\text{C}$ наилучшим образом согласуются с экспериментом при $r_1 = 2$, $k(T_0) \approx 3,5 \cdot 10^{-2}$ и полученном из (9) значении $k_p = 2,4 \times 10^{-19}$.

Другими параметрами процесса являются температура и длительность при заданном значении поверхностного сопротивления R_s . На рис. 2 приведены расчетные зависимости концентрации примеси в i -слое в зависимости от температуры процесса при различных длительностях процесса и двух значениях R_s .

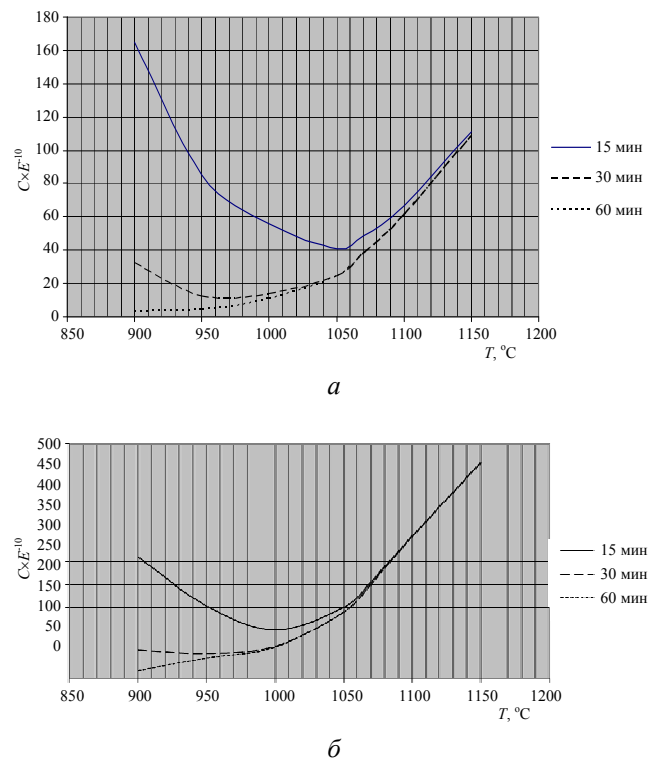


Рис. 2. Зависимость концентрации ГРЦ от температуры геттерирования при $R_s = 3,5 \text{ Ом/кв.кв.}$ (а) и $R_s = 5 \text{ Ом/кв.кв.}$ (б) и от длительности процесса, принимаемой в качестве параметра

Используя зависимость времени жизни носителей заряда в образцах от концентрации ГРЦ $\tau \sim N_t^{-1}$, проводилось сравнение экспериментальных зависимостей нормированного времени жизни от температуры процесса геттерирования $\tau_{\text{max}} / \tau (T)$ (рис. 3) с расчетными значениями нормированной концентрации ГРЦ (C_{min} / C) при различных температурах и временах процесса и заданном значении R_s . Приведенный результат показывает удовлетворительное согласие данных, полученных с использованием модели, и экспериментальных.

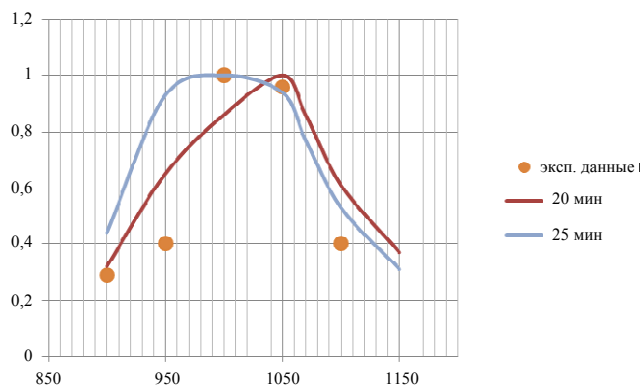


Рис. 3. Зависимость C_{\min}/C от температуры геттерирования при $R_s = 3,5$ Ом/кв.драт

Геттерирование ГРЦ p^+ -слоем

При геттерировании диффузионным слоем бора не было обнаружено заметной концентрационной зависимости. В то же время наблюдалось значительное увеличение эффективности геттерирования при увеличении толщины слоя боросиликатного стекла (б.с.с.), формируемого нанесением из раствора перед процессом отжига.

Расчетная температурная зависимость отношения минимальной остаточной концентрации примеси при оптимальной температуре к концентрациям при других температурах $C_{\min}/C(T)$ и экспериментальные данные по величине $\tau_{\max}/\tau(T)$ согласуются между собой при использовании температурной зависимости коэффициента сегрегации для геттерирования слоем алюминия $k_s = 0,056 \exp(1,59)$ [19] и толщине геттерирующего слоя 500Å (рис. 4).

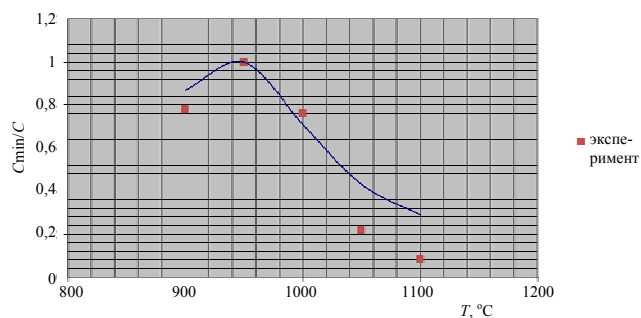


Рис. 4. Зависимость C_{\min}/C от температуры геттерирования при диффузии бора

Зависимость концентрации ГРЦ от длительности процесса $C(t)$ при температуре процесса 950 °C также согласуется с экспериментальными данными при этих условиях ($g \approx 1$ при 950 °C).

Обсуждение результатов

Удовлетворительное соответствие экспериментальных данных расчетной зависимости кон-

центрации ГРЦ от концентрации фосфора при $r_1 = 2$ позволяет сделать вывод о применимости для описания процесса геттерирования диффузионным слоем фосфора модели образования ионных пар P^+-Fe^{2-} и о двухзарядном состоянии ионов железа в положении замещения в n^+ -слое, что согласуется с результатами работы [11]. Следует отметить, что используемая в расчете величина $k(T_0)$ значительно больше значения 10^{-5} , принятого в этой работе. Но поскольку ее значение зависит от концентрации вакансий в соответствии с реакцией $M_i + V \leftrightarrow M_s + p$, то данное расхождение можно объяснить значительно большей температурой процесса и, следовательно, большей концентрацией вакансий в нашем случае.

Из соотношения (8) следует, что геттерирование p^+ -слоем примеси Fe по механизму электронно-дырочного равновесия должно быть менее эффективным, чем n^+ -слоем.

Действительно, предполагая образование в p^+ -слое ионных пар Fe-B, из выражения (9) получаем значение для коэффициента $k_p \approx 8 \times 10^{-21}$ при температуре процесса 950°C и, соответственно, для коэффициента сегрегации $k_s \approx 1 + 27,5 \times 10^{-25} [B^-](p/n_i)$. В этом случае при $[B^-] = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (предельная растворимость бора в кремнии в рассматриваемом диапазоне температур) получаем значения $k_s \approx 1,6$ и $g \ll 1$. В то же время расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными при $g \approx 1$ (рис. 4).

Увеличение эффективности процесса геттерирования с ростом толщины боросиликатного стекла при увеличении длительности и понижении температуры процесса (см. рис. 4) позволяет предположить, что в этом случае геттером является боросиликатное стекло (б.с.с.), либо преципитаты Si-B, образующиеся вблизи поверхности в p^+ -слое [20]. Меньшая эффективность геттерирования по сравнению с расчетной при высоких температурах может быть связана с уменьшением толщины геттерирующего слоя при испарении б.с.с.

Существование оптимальной температуры (T_{opt}) при геттерировании диффузионными слоями имеет общий характер и объясняется наличием двух конкурирующих механизмов, влияющих на эффективность геттерирования: увеличение коэффициента диффузии и уменьшение коэффициента сегрегации с ростом температуры. Указанный характер зависимости для различных методов геттерирования отмечен ещё в работе [4]. Причины уменьшения k_s для разных механизмов различны: при диффузии фосфора — снижение величин k_p и $(n \setminus n_i)$, при диффузии бора — возможное испарение б.с.с.

Результаты моделирования показывают, что T_{opt} определяется параметрами процесса, а именно:

длительностью и концентрацией геттерирующей примеси в модели образования ионных пар и длительностью и толщиной геттерирующего слоя в случае слоев б.с.с. и алюминия. Так, снижение R_s при заданной длительности процесса приводит к большому T_{opt} , увеличение длительности процесса ведет к снижению T_{opt} (рис. 2). Однако при низких T_{opt} следует учитывать преципитацию геттерируемой примеси, что может снижать эффективность процесса.

Заключение

В работе с помощью сравнения результатов математического моделирования с экспериментальными данными получены следующие основные результаты:

- механизм образования ионных пар фосфор—железо удовлетворительно описывает закономерности процесса геттерирования диффузионным слоем фосфора от технологических параметров (температура, длительность процесса, концентрация фосфора) при условии, что железо в паре является двухзарядным акцептором; эффективность геттерирования диффузионным слоем фосфора возрастает с увеличением его концентрации в соответствии с выражением для коэффициента сегрегации $k_s \approx 1 + k(T_0) k_p [P^+] (n/n_i)^2$;
- процесс геттерирования диффузионным слоем бора описывается моделью с коэффициентом сегрегации, имеющим температурную зависимость, близкую к известной для геттерирования слоем алюминия, причем эффективность геттерирования возрастает с увеличением толщины боросиликатного стекла;
- при заданных параметрах процесса (длительность, концентрация — при диффузии фосфора и длительность, толщина боросиликатного стекла —

при диффузии бора) существует оптимальная температура процесса.

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. Kang J. S. and Schroder D. K. // J. Applied Physics. 1989. V. 65. P. 2974.
4. Hugo S. A., Hiesmair H., Weber E. R. // Applied Physics. 1997. V. A 64. 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 A., Haarahiltunen M., 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. Phang S. P. and Macdonald. // J. Applied Physics. 2011. V. 109. P. 073521.
13. Schroter W. and Kuhnappfel. // Applied Physics Letters. 1990. V. 56. No. 28. P. 2207.
14. del Canizo C. and Luque A. // J. Electrochemical Society. 2000. V. 147, No. 7. P. 2685.
15. Климанов Е. А. // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 2. С. 121.
16. Зу С. М. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984.
17. Istratov A. A., Hiesmair H., Weber E. R. // Applied Physics A. 1999. V. 69. P. 13.
18. Abdelbarey, Kveder V., Schroter W., et al. // Applied Physics Letters. 2009. V. 94. P. 061912.
19. Vahanissi A., Haarahiltunen H., Talvitie, et al. // Physica Status Solidi RRL. 2010. V. 4. No. 5–6. P. 136.

Modeling of processes of gettering the generation-recombination centers in silicon at diffusion of phosphorus and boron

Yu. A. Yakimov¹ and E. A. Klimanov^{2,3}

¹National University of Science and Technology «MISiS»
4 Leninsky av., Moscow, 119049, Russia

²Orion R&P Association, Inc.
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

³Moscow Institute of Radio Electronics and Automatics (MIREA)
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

Received July 27, 2015

The model is applied to a several case, where phosphorus or boron layers gettering is performed. Agreement with experimental results is established if the P^+ - Fe^{2-} ion pairs are formed during phosphorus gettering. A borosilicate glass layer is the gettering site during boron gettering. The model predicts the effectivity for gettering according to the process parameters.

PACS: PACS: 85.60.Gz, 07.57.Kp

Keywords: diffusion, phosphorus, generation-recombination centers, gettering.

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. J. S. Kang and D. K. Schroder, J. Applied Physics **65**, 2974 (1989).
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** (7–8), 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, A. Vananissi, M. 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. C. del Canizo and A. Luque, J. Electrochemical Society **147**, 2685 (2000).
15. E. A. Klimanov, Uspekhi Prikladnoi Fiziki **3**, 121 (2015).
16. S. M. Sze and K. Ng Kwok, *Physics of Semiconductors Devices*. (Wiley, 2007).
17. A. A. Istratov, H. Hiesmair, and E. R. Weber, Applied Physics A **69**, 13 (1999).
18. Abdelbarey, V. Kveder, W. Schroter, et al., Applied Physics Letters **94**, 061912 (2009).
19. A. Vahanissi, H. Haarahiltunen, Talvitie, et al., Physica Status Solidi RRL **4** (5–6), 136 (2010).