

УДК 621
EDN: GYTPJU

PACS: 81.05.-t

Образование дефектов диэлектрических слоев в процессах диффузии в кремнии

© К. О. Болтарь^{1,2}, М. Н. Вильдяева¹, Н. А. Иродов¹, Е. А. Климанов^{1,3,*}, А. В. Ляликов¹,
В. А. Малыгин¹, Д. С. Молчанов¹, Э. А. Макарова¹

¹ АО «НПО «Орион», Москва, 111538 Россия

* E-mail: klimanov3@mail.ru

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Московская обл., г. Долгопрудный, 141701 Россия

³ МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Москва, 119454 Россия

Статья поступила в редакцию 13.12.2024; после доработки 13.03.2025; принята к публикации 7.04.2025

Шифр научной специальности: 1.3.11

Рассмотрено влияние диффузии фосфора из жидкого источника (POCl_3) и твердого источника (метафосфат алюминия (МФА)) на образование локальных дефектов в слоях SiO_2 и на поверхности кремния. Установлено, что вероятной причиной образования дефектов является локальное проплавление слоя окисла жидким фосфорно-силикатным стеклом с образованием твердой фазы, обогащенной кремнием. Глубина дефекта пропорциональна его диаметру и уменьшается с понижением температуры процесса.

Ключевые слова: дефект, диффузия, кремний.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-2-39-45

1. Введение

Цикл изготовления кремниевых фото-диодов обычно включает в себя диффузию бора и фосфора с высокой концентрацией для формирования p - n -переходов и легированных областей. При этом процесс диффузии фосфора часто приводит к образованию локальных дефектов в диэлектрических слоях, служащих защитной маской [1–4]. Указанных дефекты могут приводить к образованию локальных n^+ -каналов в p^+ - n -переходах, вызывая в них токи утечки, а также дефекты в МОП-ИС и ПЗС структурах.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей при образовании указанных дефектов с целью определения условий, снижающих их влияние на токи утечки p^+ - n -переходов.

2. Эксперимент

Для определения параметров дефектов (морфологии, размеров и концентрации) изготавливались образцы с p^+ - n -переходами размером $1,4 \times 1,4$ мм². Для изготовления использовались пластины монокристаллического кремния (Cz-Si) n -типа диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 4–5 Ом·см и ориентацией (100).

Цикл изготовления включал операции окисления в парах $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$, фотолитографии, загонки (осаждения) бора из пластин нитрида бора BN при температуре 1000 °С, диффузии бора (разгонки), загонки (осаждения) фосфора из жидкого источника (POCl_3) и пластин твердого источника (метафосфат алюминия (МФА)) при температурах 900–1050 °С. Длительность загонки фосфора при различных температурах

выбиралась в диапазоне 10–40 минут с целью обеспечить одинаковую толщину фосфорно-силикатного стекла (ф.с.с.)

На изготовленных образцах определялась концентрация и распределение по пластине локальных дефектов с помощью оптического микроскопа. Для определения размеров и формы дефектов использовались РЭМ, атомно-силовой микроскоп и профилометр. Состав элементов в дефектах определялся рентгеновской спектроскопией.

3. Результаты

Основные результаты сводятся к следующему:

1. Большинство наблюдаемых дефектов окисла представляют собой ямки круглой формы диаметром от 2 до 40 мкм, глубина которых пропорциональна их диаметру (рис. 1). При достижении дефектом глубины, равной толщине диэлектрика, наблюдались сквозные отверстия (в окисле толщиной 0,4 мкм при диаметре ямок больше 10 мкм). Распределения дефектов по величине диаметра и глубине коррелируют между собой и приведены на рис. 2.

2. Профиль дефекта зависит от его глубины и, соответственно, диаметра. На профиле дефекта с глубиной, близкой к толщине ди-

электрика, наблюдаются гладкие стенки до глубины 0,15–0,2 мкм, а при дальнейшем увеличении глубины шероховатый профиль (рис. 3).

В центре дефекта часто имеет вид розетки (рис. 4). Атомная доля кремния в дефекте достигает 65–68 % (в SiO_2 -47 %), атомная доля кислорода 19–35 % (в SiO_2 -53 %), фосфора 0,7 %. Точность определения концентрации элементов составляла от 5 до 20 % от приведенных значений для разных элементов и образцов (табл. 1).

3. Распределение дефектов по площади пластины является случайным вне зависимости от применяемого источника диффузанта (POCl_3 или МФА) и расположения пластин в реакторе: вертикальное или горизонтальное относительно потока газов.

4. Плотность дефектов зависит от качества защитной диэлектрической пленки и ее толщины: на одном и том же образце она меньше на более толстом (полевом) окисле, образованном на n -области, чем на окисле, выращенном на p^+ -области, предварительно легированной в результате диффузии бора. Диффузия бора не приводила к образованию дефектов в полевом окисле. Снижение концентрации фосфора (увеличение поверхностного сопротивления R_s) приводит к снижению плотности дефектов (например, при снижении температуры процесса) (табл. 2).

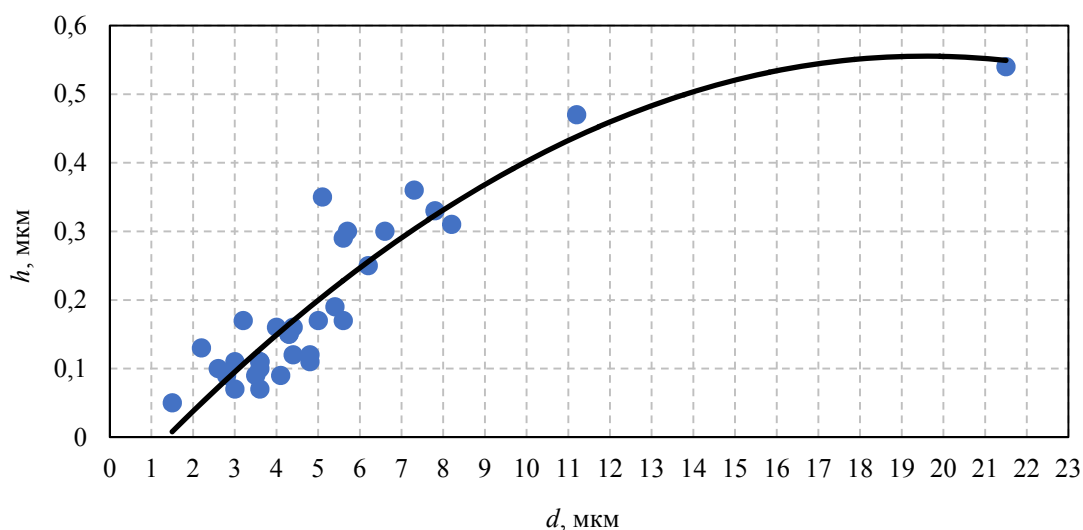


Рис. 1. Зависимость глубины дефекта от его диаметра

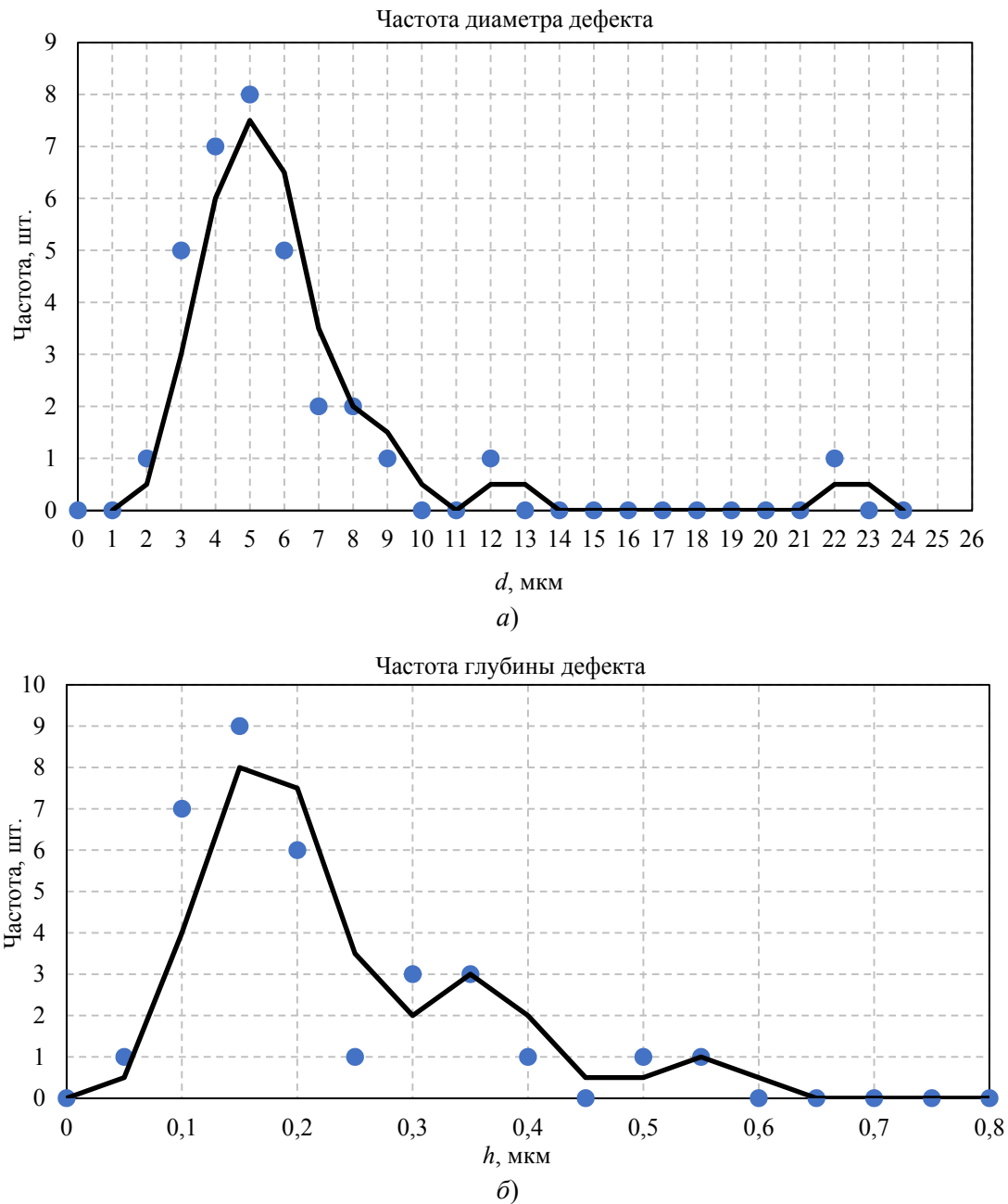


Рис. 2. Зависимость частоты образования дефекта от его диаметра и глубины

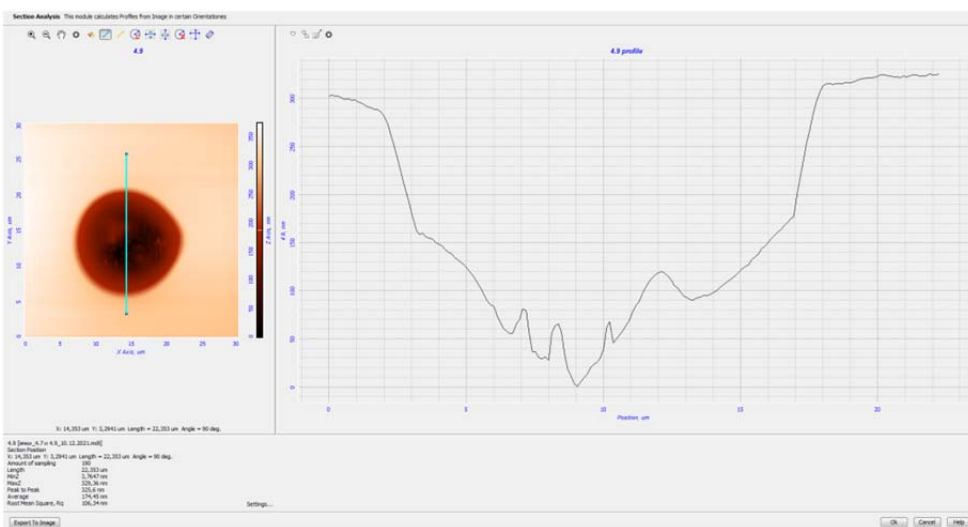


Рис. 3. Профиллограмма дефекта

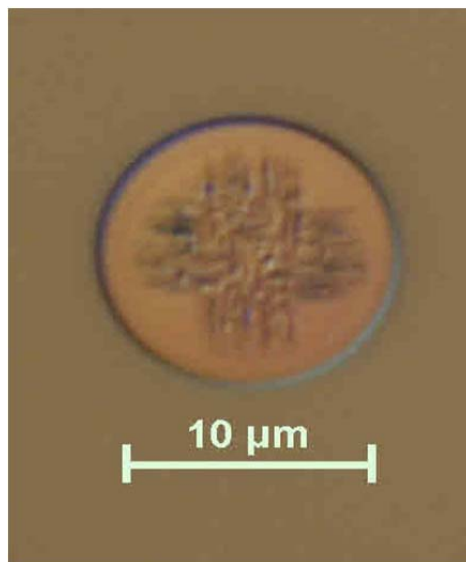


Рис. 4. Оптическое изображение дефекта «розеткой» в центральной части

Таблица 1

Содержание элементов в твердой фазе (Net Int. – Общая интенсивность пика, соответствующего элементу, за вычетом фона)

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	5,8	11,6	15,1	12,0
O K	13,1	19,5	197,2	10,5
Si K	80,2	68,2	15980,8	4,5
P K	0,9	0,7	39,4	11,3

Таблица 2

Зависимость плотности дефектов от поверхностного сопротивления (R_s) и температуры диффузии

Температура, °C	900	970	1000	1050
Плотность дефектов $D < 10$ мкм, мм ⁻²	8,1	13,8	13,0	46,6
Плотность дефектов $D = 10-40$ мкм, мм ⁻²	2,0	2,5	3,0	8,9
Плотность дефектов $D > 40$ мкм, мм ⁻²	0,4	0,5	0,7	0,7
Среднее значение поверхностного сопротивления, R_s , Ом/□	157,4	24,5	12,4	4,5
Источник диффузанта	POCl ₃	POCl ₃	МФА	POCl ₃

5. Термообработке в реакторе при отсутствии диффузанта не приводит к появлению дефектов. Следовательно, их образование не связано с попаданием на образцы частиц со стенок реактора или из потока газоносителей (N₂, O₂).

4. Обсуждение результатов

Анализ приведенных результатов показывает, что вероятным механизмом образова-

ния микродефектов [7] является локальное плавление слоя окисла жидким при температуре диффузии фосфорно-силикатным стеклом (ф.с.с.). При затвердевании слоя ф.с.с. во время охлаждения образцов возможно образование локальных областей с повышенной концентрацией фосфора (P₂O₅), температура затвердевания которых ниже, чем в остальном слое ф.с.с. Такая капля жидкости растворяет в себе при охлаждении фосфор и другие примеси, что дополнительно снижает ее температуру затвердевания. Образуются диффундирующие

в слой SiO_2 области жидкой фазы, приводящие к образованию ямок различной глубины, определяемой радиусом дефекта (количеством жидкой фазы) (см. рис. 1). При глубине ямки больше толщины окисла происходит взаимодействие жидкого стекла с кремнием с формированием на дне ямки кристаллической фазы, обогащенной кремнием и фосфором (см. рис. 3, 4 и табл. 1).

Образование кристаллической фазы при формировании сквозного дефекта может быть связано с расстекловыванием аморфного SiO_2 под воздействием жидкого фосфорно-силикатного стекла, служащего минерализатором, с образованием обогащенной кремнием фазы. Ускорять процесс локального плавления окисла могут образованные в нем при выращивании дефектные области [1].

Из графика на рис. 1 следует, что дефекты с диаметром больше 10 мкм имеют глубину больше 0,4 мкм, что приводит к образованию сквозного отверстия в окисле указанной толщины и взаимодействию с кремнием с образованием n^+ -каналов и твердой фазы в виде розетки. Дефекты меньшего размера не достигают поверхности кремния и не могут являться причиной ухудшения вольт-амперных характеристик (ВАХ). Из графика также следует, что при увеличении толщины окисла снижается влияние на ВАХ дефектов большего диаметра. Так при толщине окисла 0,6 мкм дефекты диаметром порядка 20 мкм не являются сквозными.

Наличие максимумов на распределениях диаметров и глубины ямок по размерам (см. рис. 2) может являться следствием зависимости плотности центров зарождения жидкой фазы от температуры подложки, имеющей максимум при определенной величине пересыщения пара жидкости [5, 6]. Поскольку процесс диффузии завершился медленным охлаждением образцов с печью, существует интервал температур, в котором число образующихся центров максимально. При этом радиус образующихся частиц новой фазы определяется величиной пересыщения [5]:

$$R = \frac{2\sigma\nu}{RT \ln \frac{p}{p_0}},$$

где σ – поверхностное натяжение на границе жидкость-пар, ν – мольный объем жидкости,

$\ln p/p_0$ – величина пересыщения, p , p_0 – давление пара над каплей и равновесное значение давления.

Поскольку снижение концентрации фосфора в ф.с.с. должно уменьшать вероятность образование локальных областей с повышенной концентрацией P_2O_5 , уменьшение величины поверхностного сопротивления с ростом температуры диффузии приводит к увеличению диаметра дефектов (см. табл. 2) и их глубины, что ухудшает вольт-амперные характеристики p - n -переходов. При этом следует учитывать, что для обеспечения низкого контактного сопротивления величина поверхностного сопротивления не должна превышать 150 Ом/□.

Выводы

1. Рассмотрено влияние диффузии фосфора из жидкого источника (POCl_3) и твердого источника (метафосфат алюминия (МФА)) на образование локальных дефектов в слоях SiO_2 и на поверхности кремния.

2. Установлено, что вероятной причиной образования дефектов является локальное проплавление слоя окисла жидким фосфорно-силикатным стеклом с образованием твердой фазы, обогащенной кремнием.

3. Глубина дефекта пропорциональна его диаметру и уменьшается с понижением температуры процесса и увеличением толщины окисла, что снижает вероятность образования n^+ -каналов в кремнии.

4. Плотность дефектов больше на окисле, выращенном на p^+ -областях, легированных бором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blackstone S., Henry W., Jastrzebski L., Fisher A. W. / Journal of Electrochemical Society. 1982. Vol. 3. P. 667–668.
2. Storch W., Mohr U., Elstner L., Leihkauf R. / Phys. Stat. sol.(a). 1992. Vol. 132. P. K109.
3. Miyashita M., Fukui H., Kubota A., Samata S., Hiratsuka H., Matsushita Y. / International Conference on Solid State Devices and Materials. – Yocohama, 1991. P. 568–570.
4. Pani S. K., Hogan R. H., Pandurangan M., Zhang J., Koesan P. / J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. Vol. 35 (6). P. 061206-1/5.

5. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. – М., «Высшая школа», 1983.

6. Физическая химия силикатов / Под ред. Пашенко А. А. – М., «Высшая школа», 1986.

7. Вильдяева М. Н., Макарова Э. А., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Мalygin В. А. / Прикладная физика. 2021. № 5. С. 53.

8. Bare G., Madar R., Bernard C. / Journal of Electrochemical Society. 1991. Vol. 138. № 9. P. 2830–2835.

PACS: 81.05.-t

Defects insulator layers formation during diffusion in silicon

K. O. Boltar^{1,2}, M. N. Vil'dyeva¹, N. A. Irodov¹, E. A. Klimanov^{1,3,*}, A. V. Lyalikov¹,
V. A. Malygin¹, D. S. Molchanov¹ and E. A. Makarova¹

¹ RD&P Center ORION, JSC, Moscow, 111538 Russia

* E-mail: klimanov3@mail.ru

² Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, 141701 Russia

³ MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA), Moscow, 119454 Russia

Received 13.12.2024; revised 13.03.2025; accepted 7.04.2025

It was found that probably origin defects formation is liquid phosphorosilicate glass alloying through oxide layers. Formation silicon-rich phase take place on silicon surface under defect. Defect depth are proportional there diameter. A decrease in temperature of phosphorus deposition process leads to decrease in the dimensions and density of oxide defects.

Keywords: defect, diffusion, silicon.

REFERENCES

1. Blackstone S., Henry W., Jastrzebski L. and Fisher A. W., Journal of Electrochemical Society **3**, 667–668 (1982).
2. Storch W., Mohr U., Elstner L. and Leihkauf R., Phys. Stat. sol.(a) **132**, K109 (1992).
3. Miyashita M., Fukui H., Kubota A., Samata S., Hiratsuka H. and Matsushita Y. International Conference on Solid State Devices and Materials. Yocohama, 1991, pp. 568–570.
4. Pani S. K., Hogan R. H., Pandurangan M., Zhang J. and Koesan P., J. Vac. Sci. Technol. B **35** (6), 061206-1/5 (2017).
5. Tairov Yu. M. and Tsvetkov V. F. Tekhnologiya poluprovodnikovyx i dielektricheskix materialov, Moscow, Vysshaya shkola, 1983.
6. Fizicheskaya khimiya silikatov / Ed. Pashhenko A. A., Moscow, Vysshaya shkola, 1986.
7. Vil'dyeva M. N., Makarova E. A., Klimanov E. A., Lyalikov A. V. and Malygin V. A., Applied Physics, № 5, 53 (2021).
8. Bare G., Madar R. and Bernard C., Journal of Electrochemical Society **138** (9), 2830–2835 (1991).

Об авторах

Болтарь Константин Олегович, начальник НТК, д.ф.-м.н., АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9). Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (141701, Россия, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., д. 9). E-mail: boltarko@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 9249-2720, Author ID 171355

Вильдяева Мария Николаевна, инженер 1 кат., АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9). E-mail: mari.vildyeva@mail.ru.

Иродов Никита Александрович, начальник участка, АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9). E-mail: irodov.mephi@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 8864-8834, Author ID 777457

Климанов Евгений Алексеевич, главный научный сотрудник, профессор, д.т.н., АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9). МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА) (119454, Россия, Москва, просп. Вернадского, д. 78). E-mail: klimanov3@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 7697-4688, Author ID 171375

Ляликов Алексей Владимирович, ведущий инженер, АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9).

Малыгин Владислав Анатольевич, инженер, АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9). E-mail: mva1431@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 9416-8272, Author ID 1240051

Молчанов Дмитрий Сергеевич, инженер, АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9).

Макарова Элина Алексеевна, инженер 2 кат., АО «НПО «Орион» (111538, Россия, Москва, ул. Косинская, д. 9).