

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛУЧЕНИЯ НЕЙТРОНАМИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ В КРЕМНИИ, ВЫРАЩЕННОМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Карумидзе Г. С.

Рассмотрены вопросы, связанные с формированием радиационных дефектов в кремнии, выращенном методом Чохральского и облученном нейтронами реактора (флюенс $\leq 5 \cdot 10^{18}$ см⁻²).

Установлено, что проведение облучения кремния нейтронами при низких температурах (100, 120 К) позволяет снизить концентрацию кислородсодержащих дефектов в результате подавления участка кислорода в их образовании.

Сделано заключение о возможности получения методом НТЛ высококачественных монокристаллов кремния *n*-типа большого диаметра (≥ 100 мм) на основе кремния, выращенного методом Чохральского, с высоким исходным содержанием кислорода.

В последнее время наряду с ростом производства кремния (ежегодно ~ 15 %) повышаются требования к его качеству, в частности появляется необходимость получения совершенных монокристаллов большого диаметра (≥ 100 мм) с однородно распределенной легирующей примесью (фосфором) по объему. Эта необходимость обусловлена созданием полупроводниковых приборов нового класса, таких как приборы с зарядовой связью, большие и сверхбольшие интегральные схемы (БИС, СБИС), сверхмощные высоковольтные тиристоры и др.

На сегодняшний день наиболее перспективным методом получения кремния с однородно распределенной легирующей примесью является нейтронно-трансмутационное легирование (НТЛ) [1]. Этот метод позволяет в условиях массового производства монокристаллов кремния *n*-типа достичь разброса удельного электрического сопротивления ρ в слитках диаметром 80 и длиной 600 мм ~ 6 % от заданной величины [1, 2].

В качестве исходного материала для достижения необходимых результатов при проведении НТЛ обычно используют кремний, полученный методом бестигельной зонной плавки [3], что связано с необходимостью иметь совершенную структуру, а также ограниченное содержание в исходном монокристалле ряда примесей, в первую очередь углерода и кислорода [до $(2 \div 5) \cdot 10^{17}$ см⁻³] [4]. Последнее ограничение связано с участием этих примесей в образовании дефектов как в процессе облучения, так и в процессе отжига.

В работе [5] было показано, что при использовании в качестве исходного материала для НТЛ кремния, полученного методом БЗП, концентрация трансмутационного фосфора, рассчитанная согласно соотношению $N_D = N_T \sigma_c \Phi$, где N_T — число ядер мишени, приходящееся на единицу объема, σ_c — сечение захвата, Φ — флюенс нейтронов, и концентрация, определенная экспериментально, совпадают на расчетной кривой (рис. 1). В том случае, если в качестве исходного материала используются монокристаллы кремния, выращенные методом Чохральского, совпадение между экспериментальными точками и расчетной кривой наблюдается только при достижении флюенса нейтронов $\geq 5 \times 10^{18}$ см⁻², что соответствует концентрации носителей заряда фосфора $N_D > 10^{16}$ см⁻³ (рис. 1).

Этот экспериментальный факт авторами объясняется присутствием в структуре кристалла кислородных доноров или комплексов дефект—кислород,

сформированных при температуре 450 °С. Отжиг при 1000 °С оказывает весьма незначительное влияние на концентрацию доноров в любых образцах с содержанием ^{31}P не менее 10^{16} см^{-3} . Между тем высокая потребность существует именно в материалах *n*-типа с концентрацией носителей заряда $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Однако получение монокристаллов кремния большого диаметра ($\geq 100 \text{ мм}$) методом БЗП является недостижимой задачей. Проблематичным является и получение кристаллов кремния с содержанием кислорода менее 10^{18} см^{-3} методом Чохральского.

В связи с отсутствием хорошего исходного материала для получения низкоомного кремния ($\sim 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) методом НТЛ используются монокристаллы, выращенные методом Чохральского [6].

В работах [7-9] было показано влияние сопряженного воздействия низких температур и нейтронов реактора на электрофизические и оптические параметры, а также на спектры ЭПР кристаллов кремния, выращенных методом БЗП. Показано, что по сравнению с кристаллами, облучение которых проводилось при температурах 470—540 К, в кристаллах, облученных при низких температурах (100, 120 К), формируются менее термостабильные дефектные структуры. Кроме того, было получено, что интенсивность близкраевого погло-

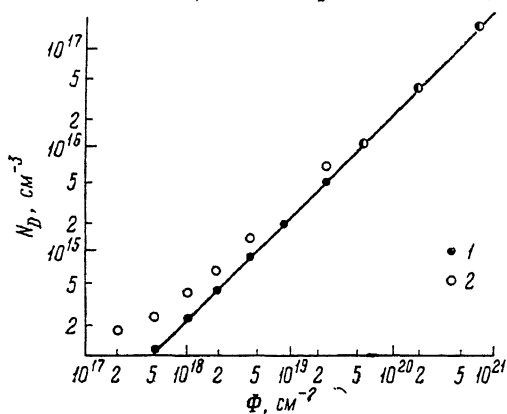


Рис. 1. Зависимость концентрации трансмутационного фосфора в НТЛ кремнии от флюенса тепловых нейтронов после облучения и отжига образцов.

Сплошная прямая — расчет, точки — эксперимент. Слитки выращены методом: 1 — зонной плавки, 2 — Чохральского [6].

щения и скорость пострадиационного отжига РО значительно выше у кристаллов, облученных при 100 К, по сравнению с кристаллами, облученными без охлаждения, что свидетельствует о различиях в структуре РО. Высокая интенсивность близкраевого поглощения монокристаллов кремния, облученных при 100 К, связана с большей концентрацией дивакансий в ядре РО. Большая скорость отжига РО обусловлена тем, что структура примесно-дефектной оболочки также зависит от температуры облучения.

В данной работе приведены экспериментальные результаты, полученные при низкотемпературном (100, 120 К) и высокотемпературном (460, 540, $\geq 720 \text{ К}$) облучении монокристаллов кремния, выращенных методами как БЗП (концентрация кислорода $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), так и Чохральского (концентрация кислорода $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Кристаллы облучались в низкотемпературном канале реактора ИРТ, в котором низкая температура достигалась с помощью обдува образцов гелием, охлажденным в азотном теплообменнике [10]; в высокотемпературном режиме облучения образцы обдувались неохлажденным гелием; флюенс нейтронов составлял $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; соотношение быстрых ($E_n \geq 0.5 \text{ МэВ}$) и тепловых ($E_n \sim 0.025 \text{ эВ}$) нейтронов равнялось 1 : 2.

Исследовались электрофизические параметры, близкраевое поглощение, возникающее после облучения и обусловленное дивакансиями в ядре РО [11, 12], и поведение междоузельного кислорода. Концентрация междоузельного кислорода регистрировалась по полосе поглощения при 9.1 мкм с использованием калибровочного коэффициента, предложенного в работе [13]. В спектрах облученных при 100 К кристаллов кремния, выращенных методом Чохральского с высокой концентрацией кислорода, и кристаллов, полученных методом БЗП, интенсивности близкраевого поглощения в пределах ошибки измерения равны (рис. 2, кривые 2, 3). Следовательно, при низкотемпературном облучении примесь кислорода ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) не влияет на структуру ядра РО. Аналогичный вывод, по-видимому, следует сделать и относительно содержания углерода, учитывая идентичные дифференциальные оптические спектры поглощения кри-

сталлов, полученных методами БЗП и Чохральского (рис. 2). Сравнение кристаллов кремния, выращенных методом Чохральского и облученных при 100, 460, 540 К, а также при $T \geq 720$ К, показало, что с ростом температуры облучения происходит уменьшение концентрации междуузельного кислорода. Концентрация А-центров, регистрируемых по полосе 12 мкм, максимальна после облучения при 460 К. В кристаллах, облученных при $T \geq 720$ К, А-центры отсутствуют, что позволяет сделать вывод об образовании с повышением температуры облучения более сложных комплексов, содержащих кислород. Это связано с тем, что с ростом температуры облучения возрастает скорость миграции подвижных радиационных дефектов и соответственно повышается вероятность образования сложных комплексов. Этот процесс протекает параллельно с отжигом первичных и менее термостабильных вторичных дефектов.

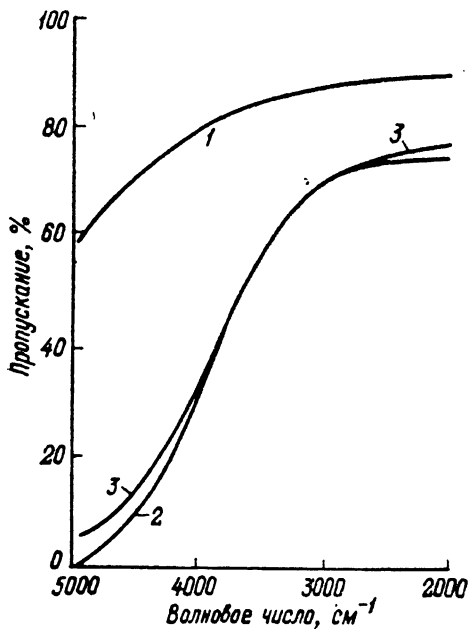


Рис. 2. Спектры пропускания кристаллов кремния, облученных флюенсом тепловых нейтронов $\sim 2 \cdot 10^{18}$ см⁻².

1, 3 — кристаллы, выращенные методом зонной плавки (облучены при 460 и 100 К соответственно), 2 — кристалл, выращенный методом Чохральского (облучен при 100 К).

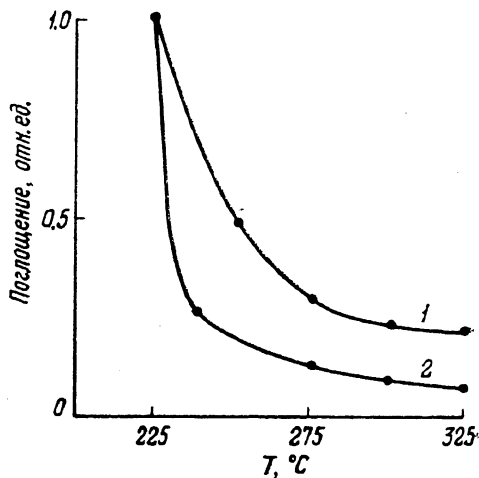


Рис. 3. Изменение близкраевого поглощения (в отн. ед.) в кремнии при изохронном отжиге.

$\lambda = 2.2$ мкм; образец облучен при T , К: 1 — 460, 2 — 100.

В образцах (концентрация кислорода $\sim 10^{18}$ см⁻³), облученных при 100 К, отжиг ядра РО в интервале температур 200—250 °С сопровождается значительным уменьшением концентрации кислорода и увеличением количества А-центров. Надо полагать, что дообразование А-центров происходит на периферии РО. Кривые изохронного отжига близкраевого поглощения (в отн. ед.) в образцах, облученных при разных температурах, а также отжига А-центров и концентрации междуузельного кислорода в тех же образцах представлены на рис. 3 и 4. Наиболее интенсивный отжиг А-центров в интервале температур 275—350 °С в кристаллах, облученных при 100 К, сопровождается восстановлением междуузельного кислорода. В образцах же, облученных при 460 К, этого не наблюдается, исчезновение А-центров сопровождается появлением в спектре полосы поглощения при 11.2 мкм. Согласно работе [13], появление этой полосы обусловлено образованием комплексов, состоящих из двух атомов кислорода и вакансии. Концентрация этих дефектов в кристалле, облученном без охлаждения, на 100 % превышает концентрацию тех же дефектов, возникающих при низкотемпературном облучении. Далее, по мере повышения температуры отжига в оптических спектрах поглощения кристаллов, облученных при высокой температуре, появляется полоса при 920 см⁻¹. В работе [14] установлено, что появление этой полосы поглощения обусловлено образованием комплексов из кислорода и междуузельного кремния.

На рис. 5 представлены результаты определения концентрации носителей заряда методом измерения постоянной Холла в образцах, облученных при низких (100 К) и высоких (540 К) температурах. В этих образцах концентрации кислорода и углерода составляли $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, флюенс тепловых нейтронов достигал $2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, быстрых ($E_n \geq 0.5 \text{ мэВ}$) — $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Показано, что при низкотемпературном облучении (100 К) концентрация термодоноров, генерируемых при 450 °С, снижается на порядок по сравнению с их концентрацией в образцах, облученных при высокой температуре, что согласуется с исследованиями интенсивности генерации кислородных комплексов в ИК спектрах (рис. 4).

Из анализа результатов, представленных в данной работе, следует вывод

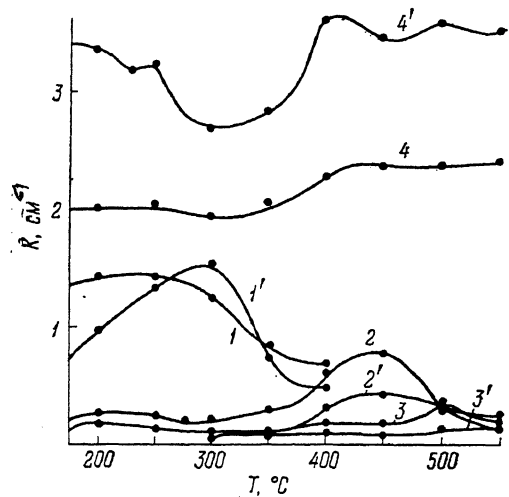


Рис. 4. Изменение коэффициентов поглощения в максимумах полос $\lambda=12$ (1, 1'), 11.2 (2, 2'), 10.8 (3, 3'), 9.1 мкм (4, 4').

Образец облучен при T, К: 1—4 — 460, 1'—4' — 100.

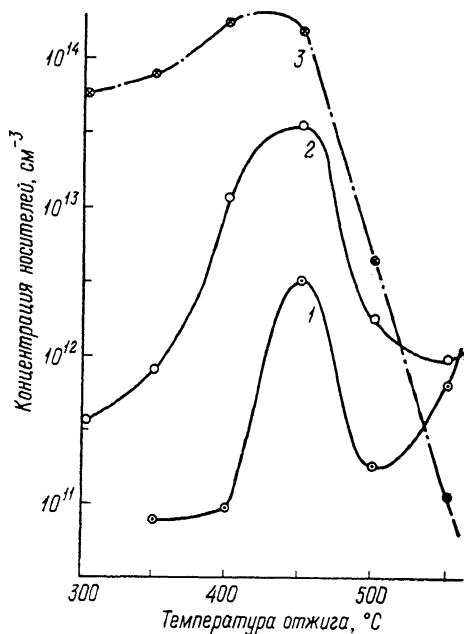


Рис. 5. Изохронный отжиг образцов кремния, выращенных методом Чохральского.

Температура облучения T, К: 1 — 100, 2 — 540; 3 — необлученный образец, подвергнутый предварительной термической обработке при 300 °С в течение 7 ч.

о решающей роли температурного фактора процесса облучения в генерации термодоноров и о подавлении при низких температурах облучения участия кислорода в образовании электрически активных кислородсодержащих дефектов. Таким образом, открывается реальная возможность использования монокристаллов, выращенных методом Чохральского, большого диаметра ($\geq 100 \text{ мм}$) для получения качественного кремния *n*-типа методом НТЛ и существенного повышения процента выхода кремния с заданным уровнем легирования.

В заключение нужно отметить, что свойства кристаллов кремния, облученных нейтронами реактора, и процесс отжига радиационных дефектов определяются не только примесно-дефектным составом кристалла перед облучением, но и условиями эксперимента, в частности температурой облучения. Состояние кристалла после облучения нейтронами при некоторой температуре не эквивалентно состоянию после отжига при этой температуре, если до отжига облучение кристалла проводилось при более низкой температуре, что связано с различным участием примесного фона в образовании вторичных комплексов дефектов.

Список литературы

- [1] Миз Дж. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1982. С. 10—20.
- [2] Herrman H., Herzer H. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 11. P. 1568—1569.
- [3] Смит Т. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1982. С. 65—72.

- [4] Ядзурги Тацуя // Син Кинзоку Когё. 1978. Т. 23. № 12. С. 163—165.
- [5] Клиленд Дж. и др. // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М., 1982. С. 145—147.
- [6] Shyderman N. // Electron. News. 1976. V. 21. N 1081. P. 38—42.
- [7] Карумидзе Г. С., Трахброт Б. М., Воронов И. Н., Гринштейн П. М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 9. С. 1560—1561.
- [8] Карумидзе Г. С., Андреевский К. Н. и др. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 862—865.
- [9] Карумидзе Г. С., Трахброт Б. М. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 10. С. 1848—1850.
- [10] Андроникашвили Э. Л., Буда Б. Г., Девнозашвили Д. С. и др. // Сообщ. АН ГССР. 1964. Т. 34. В. 1. С. 45—51.
- [11] Коваль Ю. П., Мордкович В. Н., Темпер Э. М., Харченко В. А. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 7. С. 1317—1322.
- [12] Ухин Н. А. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 5. С. 931—933.
- [13] Александрова Т. К., Ильин М. А., Каверина В. А., Федотова Н. П., Холодный Л. П. // Метрология. 1982. № 7. С. 53—59.
- [14] Whah R. E. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 9. P. 3376—3382.

Получена 7.06.1990
Принята к печати 6.07.1990