

**OŚRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA**

PRACE ONPMP

**Wpływ wybranych zanieczyszczeń metalicznych
na niektóre parametry elektryczne
i perfekcję strukturalną
krzemowych warstw epitaksjalnych**

1975

Nr 5

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy działów:

Jan Bekisz

Bohdan Ciszewski

Zenon Horubała

Andrzej Hruban

Czesław Jaworski

Edward Szabelski

Andrzej Taczanowski

Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Ewa Brojan

Adres Redakcji:

Warszawa, ul. Konstruktorska 6, tel. 43-74-61

Do użytku służbowego

OSRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Zakład Epitaksji

Marek WIRASZKA
Krzysztof SCHAB - AGH Kraków

WPŁYW WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ METALICZNYCH
NA NIEKTÓRE PARAMETRY ELEKTRYCZNE
I PERFEKCJĘ STRUKTURALNĄ KRZEMOWYCH
WARSTW EPITAKSJALNYCH

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego "WEMA"

1. WSTĘP

W produkcji przyrządów półprzewodnikowych opartych na technice epitaksjalnej jednym z podstawowych czynników gwarantujących spełnienie zadanych parametrów elektrycznych przyrządu jest dobra jakość strukturalna oraz czystość krzemowej warstwy epitaksjalnej.

W Zakładzie Epitaksji Krzemu ONPMP wykonano warstwy epitaksjalne, do których wprowadzono w trakcie ich wzrostu zanieczyszczenia metaliczne. Następnie przeprowadzono obserwację defektów indukowanych przez te zanieczyszczenia w sieci krystalicznej i dokonano statystycznej oceny wybranych parametrów elektrycznych złącz p-n otrzymanych z tego materiału. Najwięcej uwagi poświęcono wpływowi złota i miedzi zarówno ze względu na możliwość występowania tych metali w materiałach wyjściowych, stosowanych w technice epitaksjalnej, jak i ze względu na ich szczególnie silny wpływ na docelowe parametry elektryczne uzyskanych warstw. Jednocześnie ze względu na występowanie żelaza w częściach składowych aparatury technologicznej podjęto próby przeprowadzenia badań nad warstwami zanieczyszczonymi tym pierwiastkiem.

W niniejszej pracy omówiono między innymi wyniki badań perfekcji strukturalnej uzyskanych warstw przeprowadzone metodami topografii rentgenowskiej, transmisyjnej mikroskopii elektronowej i mikroskopii optycznej oraz wyniki pomiarów wybranych parametrów elektrycznych dyfuzyjnych złącz p-n wykonanych na zanieczyszczonych warstwach epitaksjalnych.

2. ZANIECZYSZCZENIA METALICZNE W KRZEMIE

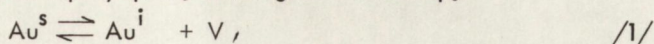
2.1. Dyfuzja zanieczyszczeń w krzemie

Złoto

Rozpuszczalność złota w krzemie bardzo silnie zależy od temperatury i w zakresie 1000 - 1250°C zmienia się od 10^{16} do 10^{17} /cm⁻³ [1, 2]. Rozkład koncentracji złota wdyfundowanego do krzemu wyraźnie odbiega od typowych rozkładów opisywanych funkcjami "Gaussa" lub "erfc". W obszarach przypowierzchniowych warstw koncentracja bardzo szybko spada zmieniając się od dwu do czterech rzędów [3] i praktycznie nie zależy od temperatury ani czasu dyfuzji [3, 4]. W obszarach bardziej odległych od powierzchni koncentracja jest w przybliżeniu stała, a jej wartość zależy zarówno od temperatury, jak i czasu trwania procesu dyfuzji.

Ten anomalny charakter rozkładu koncentracji złota w krzemie można wyjaśnić na podstawie teorii dyfuzji międzywęzłowo - podstawieniowej [5, 6, 7, 8].

Podstawowy strumień dyfuzji tworzą atomy złota w pozycjach międzywęzłowych. Strumień ten charakteryzuje się dużym współczynnikiem dyfuzji. Ponieważ złoto charakteryzuje się małą rozpuszczalnością międzywęzłową w krzemie, więc dalsza dyfuzja ograniczona jest szybkością przejść atomów złota w pozycje węzłowe zgodnie z reakcją:



gdzie:

Au^s - atom złota w pozycji węzłowej

Au^i - atom złota w pozycji międzywęzłowej

V - luka.

Dyfuzję złota w krzemie opisują równania [8]:

$$\tau_1 \frac{\partial C_s}{\partial t} = K_1 \cdot C_i^1 \cdot C_v - C_s \quad /2/$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad /3/$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} + \frac{\partial C_v}{\partial t} \quad \text{gen} \quad /4/$$

gdzie:

τ_1 - stała określająca szybkość procesu opisanego równaniem /1/

$K_1 = \frac{C_s^1}{C_i^1 C_v^1}$ - stała równowagi

C_s, C_i - koncentracja atomów złota odpowiednio w położeniach węzłowych i międzywęzłowych

C_s^1, C_i^1 - odpowiednie koncentracje równowagowe

C_v - koncentracja luk

C_v^1 - koncentracja równowagowa luk

D_i, D_v - współczynniki dyfuzji atomów złota w położeniach międzywęzłowych i luk.

Ostatni człon w równaniu /4/ opisuje szybkość generacji luk wewnątrz kryształu krzemu. Można wykazać, że szybkość generacji luk na "pełzających" dyslokacjach krawędziowych wynosi [8, 9]:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} \text{ gen} = D_{sd} \cdot L_i \cdot \rho \cdot b^{-2} \left(\frac{C_v^1}{C_v} - \frac{C_v}{C_v^1} \right) \quad /5/$$

gdzie:

D_{sd} - współczynnik samodyfuzji krzemu

L_i - liniowa koncentracja progów dyslokacji

ρ - objętościowa gęstość dyslokacji krawędziowych

b - wektor Burgersa.

Ponieważ o szybkości dyfuzji decyduje proces generacji luk, a nie szybkość podstawiania atomów złota w węzły krzemowe, w równaniu /2/ przyjmuje się: $\tau_1 = 0$.

Ostatecznie otrzymujemy:

$$\frac{C_s}{C_i} \cdot \frac{C_v}{C_v} = K_1 = \frac{C_s^1}{C_i^1} \frac{C_v^1}{C_v^1} \quad /6/$$

$$C_v = \frac{C_s}{C_s^1} C_v^1 \quad /7/$$

Z zależności /4/, /5/ i /7/ wynika:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} + D_{sd} L_i \cdot \vartheta \cdot b^{-2} \cdot \frac{C_s^1}{C_i^1 + C_v^1} \left(\frac{C_v^1}{C_v} - \frac{C_v}{C_v^1} \right) \quad /8/$$

gdzie:

$$D_o = \frac{D_v}{1 + C_i^1 K_1} = D_v \frac{C_v^1}{C_i^1 + C_s^1}$$

Z danych przedstawionych w pracy [6] wynika, że w normalnych warunkach dyfuzji /1000 - 1200°C/ po upływie kilkuset sekund, koncentracja złota w pozycjach międzywęzłowych osiąga wartość maksymalną. Toteż z dobrym przybliżeniem można przyjąć następujące założenie:

$$C_{i/x,t} = C_i^1$$

Przyjęcie stałej koncentracji międzywęzłowej eliminuje równanie /3/. W celu uproszczenia dalszych rozważań przyjęto normalizację:

$$\text{czasu } T = \frac{D_o t}{L_i^2}$$

$$\text{odległości } y = \frac{x}{L_i}$$

$$\text{koncentracji } C_s^N /y, T/ = \frac{C_s /x, t/}{C_s^1}$$

Powyższa normalizacja powoduje, że równanie /8/ przechodzi w postać:

$$\frac{\partial C_s^N}{\partial T} = \frac{\partial^2 C_s^N}{\partial y^2} + R \left(\frac{1}{C_s^N} - C_s^N \right), \quad /9/$$

gdzie:

$$R = D_{sd} \cdot L_i \cdot \vartheta \cdot b^{-2} \cdot \frac{L^2}{D_o \cdot (C_i^1 + C_v^1)}$$

Jako warunek brzegowy przyjęto, że powierzchnia płytki jest nieskończonym źródłem luk.

Numeryczne rozwiązanie równania /9/ daje rozkłady koncentracji złota bardzo zbliżone do rozkładów uzyskiwanych doświadczalnie. Fakt ten potwierdza trafność przyjęcia powyższego modelu dyfuzji złota w krzemie. Typowy rozkład złota, otrzymany w warunkach

termodynamicznych analogicznych do przyjętych dla wzrostu warstw epitaksjalnych, uzyskany w płytce podłożowej przedstawia rysunek nr 1. Rysunki nr 2 i 3 przedstawiają rozkład koncentracji w warstwie epitaksjalnej złota wprowadzonego w trakcie wzrostu warstwy. Wydaje się, że uzyskane w tym przypadku większe "rozmycie" można wyznaczyć teoretycznie wprowadzając opis zjawiska dyfuzji w narastającej warstwie zaproponowany przez Rice'a w pracy [10]. Rice wprowadza do równań opisujących dyfuzję atomów w kryształach nową zmienną $x_1 = vt + x$, gdzie v jest szybkością wzrostu warstwy. Powyższy warunek oznacza w praktyce związanie układu współrzędnych z powierzchnią narastającej warstwy. Tak ustalony formalizm umożliwi opisanie zachodzącego procesu za pomocą prostego układu dodatkowych warunków brzegowych:

$$\begin{aligned} C_s/0, t/ &= C_{so}^* \\ C_i/x, 0/ &= C_s/x, 0/ = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C_i/x, t/ &= \lim_{x \rightarrow \infty} C_s/x, t/ = 0 \end{aligned} \quad /10/$$

Pierwszy warunek oznacza stałość koncentracji złota w gazie reakcyjnym. Drugi - oznacza brak złota w podłożu w chwili rozpoczęcia procesu wzrostu warstwy.

Ostatni warunek jest równoznaczny z półnieskończonym podłożem. Praca [10] rozpatruje węzłową dyfuzję domieszek w narastającej warstwie epitaksjalnej. Jednakże wydaje się, że zaproponowany schemat postępowania rokuje szanse na uzyskanie pozytywnych wyników teoretycznych również dla przypadku dyfuzji międzywęzłowo - podstawieniowej.

Pomiary rozkładów przedstawionych na rysunkach /1/, /2/ i /3/, wykonano metodą analizy aktywacyjnej. Przeprowadzenie tej analizy wymagało wprowadzenia pewnych zmian w zastosowanym procesie technologicznym. Zmiany te podyktowane były koniecznością wyeliminowania z badanego materiału domieszki antymonowej i fosforowej ze względu na zbliżone ich widma emisyjne z widmami badanych metali. Uzyskane próbki naświetlano w reaktorze strumieniem neutronów o gęstości $8,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ przez okres 45 godzin. Następnie metodą trawienia zdjęto kolejne frakcje badanej warstwy epitaksjalnej. W uzyskanych preparatach pomierzono aktywność wprowadzonych zanieczyszczeń za pomocą spektrometru typu NaJ/TL/. Ilość krzemu w badanym preparacie, a tym samym grubość strawionej warstwy, określono metodą błękitu molibdenowego dającą błąd względny $\Delta \text{ m/m} \leq 5\%$. Tak przeprowadzone analizy dały wyniki pozytywne jedynie dla próbek zanieczyszczonych złotem. /Określono pik 0,41 keV dla izotopu ^{198}Au /. Próg czułości metody wynosi 10^{13} atomów/ cm^3 .

Miedź

Rozpuszczalność miedzi w krzemie, podobnie jak i złota, bardzo silnie zależy od temperatury. Rośnie ona od $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ w temperaturze 600°C do $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w temperaturze 1300°C . Przy dalszym wzroście temperatury rozpuszczalność spada [11].

Wydaje się, że dyfuzja miedzi nie da opisać się na gruncie teorii opracowanej dla złota. W przeciwieństwie do złota rozpuszczalność miedzi w temperaturze 700°C [12], w położeniach międzywęzłowych, jest zdecydowanie większa $C_s/C_i = 10^{-4}$. Przemawiałoby to za klasycznym międzywęzłowym modelem dyfuzji. Jednakże niektórzy autorzy [13] opowiadają się, podobnie jak dla złota, za modelem międzywęzłowo - podstawieniowym.

2.2. Rozpad i własności elektryczne roztworu stałego krzem - metal

Złoto i miedź jako domieszki metaliczne wprowadzane były do warstwy epitaksjalnej w temperaturze 1200°C . W temperaturze pokojowej koncentracja równowagowa atomów metali w położeniach międzywęzłowych jest znacznie niższa od koncentracji równowagowej w temperaturze wysokiej i dlatego po ostudzeniu próbka staje się przesyconym roztworem

stałym metalu w krzemie. Stan taki jest stanem niestabilnym. Toteż atomy domieszki opuszczają dotychczasowe pozycje międzywęzłowe grupując się w tzw. "centrach rozpadu". Najczęściej centrami tymi są defekty sieci krystalicznej. Kinetyka rozpadu zależy od własności dyfuzyjnych domieszki i od stopnia doskonałości kryształu.

Atomy domieszki tworzącej roztwór stały są zwykle elektrycznie czynne wprowadzając dodatkowe, lokalne poziomy energetyczne w obszarze przerwy zabronionej. W miarę rozpadu roztworu stałego zmieniają się własności elektryczne kryształu.

Złoto wprowadza dwa lokalne poziomy: donorowy 0,35 eV i akceptorowy 0,54 eV [14]. Jeżeli krzem domieszkowany jest płytkim donorem to w temperaturze pokojowej nastąpi podwyższenie poziomu Fermiego.

Po wprowadzeniu złota do tak domieszkowanego krzemu, część elektronów z pasma przewodnictwa obsadzi "górną" poziom energetyczny złota a więc ze wzrostem jego koncentracji, zmaleje koncentracja swobodnych nośników w paśmie przewodnictwa. Poziom Fermiego będzie się więc obniżał/zjawisko kompensacji/.

Dodanie złota do krzemu typu "n" powinno więc spowodować wzrost oporności właściwej. Rozpad roztworu stałego złoto - krzem, powoduje zmniejszenie się ilości atomów elektrycznych czynnych, zmniejszając tym samym oporność właściwą materiału. Na rysunku 4 przedstawiono zmianę rozkładu oporności właściwej warstwy, spowodowaną wygrzewaniem próbki domieszkowanej złotem. Kolejne wygrzewania powodują spadek oporności właściwej warstwy epitaksjalnej. Rozpad omawianego roztworu stałego ograniczony jest szybkością dyfuzji złota w kierunku centrów rozpadu. Podgrzewając próbkę, przyspieszamy ten proces, a tym samym zwiększamy szybkość wytrącania elektrycznie czynnych atomów złota z sieci krystalicznej krzemu. W wyniku tego zjawiska obserwujemy spadek oporności właściwej badanego materiału /rysunek 4/.

Miedź w krzemie wprowadza trzy akceptorowe poziomy energetyczne w obszarze przerwy zabronionej [14]: 0,24 eV; 0,37 eV i 0,52 eV. Jednakże jej rozpuszczalność międzywęzłowa jest znacznie większa niż w wypadku złota. Tym samym, wyżej omówione zjawisko rozpadu roztworu stałego powinno wystąpić w znacznie mniejszym stopniu. Fakt ten potwierdzają wyniki doświadczalne /rysunek 5/.

3. METODY WPROWADZANIA ZANIECZYSZCZEŃ METALICZNYCH DO NARASTAJĄCEJ WARSTWY EPITAKSJALNEJ

W przeprowadzonych badaniach założono, że podstawowym źródłem zanieczyszczeń w krzemowej warstwie epitaksjalnej może być:

- czterochlorek krzemu
- metalowe części aparatury dozującej i grzejnik grafitowy.

Narzuciło to dwojaki sposób wprowadzania do reagentów wybranych metali:

a/ W postaci odpowiednich chlorków rozpuszczonych w czterochlorku krzemu. Ze względu na mały współczynnik rozpuszczalności stężenie tych chlorków w czterochlorku krzemu było nie większe niż 50 ppm.

b/ W postaci czystego metalu. W tym celu naniesiono na płytki podłożowe chlorki badanych metali rozpuszczone w alkoholu izopropylowym. Po odparowaniu izopropylenu zredukowano uzyskaną warstewkę chlorków w strumieniu wodoru w piecu indukcyjnym. Typową postacią tak przygotowanych preparatów przedstawia rysunek 6. Źródła metali uzyskane tą drogą umieszczono na grzejniku grafitowym w reaktorze. W czasie właściwego procesu następowało domieszkowanie parami metalu narastającej warstwy epitaksjalnej. Prężność par w temperaturze 1200°C wynosi: dla czystego złota 10^{-3} Tr, dla czystej miedzi 10^{-3} Tr, zaś dla

żelaza 5×10^{-4} Tr. [15]. Zastosowanie powyższej metody wprowadzania zanieczyszczeń metalicznych rokowało uzyskanie ich większych stężeń w fazie gazowej. Stężenie chlorków metali w czterochlorku krzemu oznaczono metodą analizy spektrochemicznej dającej błąd nie przekraczający 5×10^{-2} ppm [16].

Wszystkie procesy wzrostu warstwy epitaksjalnej zostały przeprowadzone na zaadoptowanym do celów doświadczalnych urządzeniu produkcyjnym firmy Radyne. Temperatura procesu wynosiła około 1200°C . Szybkość wzrostu warstwy utrzymywano w granicach $0,8 - 1,0$ $\mu\text{m}/\text{min}$. Używany w procesach wodór był oczyszczany w dyfuzyjnych oczyszczalnikach palladowych, co gwarantowało utrzymanie poziomu zanieczyszczeń poniżej 2 ppm. Próba technologiczna partii czterochlorku krzemu używanej w procesach wykazała, że czystość jego zapewnia otrzymanie warstw o oporności właściwej powyżej $100 \Omega\text{cm}$ w typie "n". Analiza spektrochemiczna [16] ujawniła zawartość miedzi poniżej $5 \times 10^{-7}\%$ zaś złota nie wykryto.

4. BADANIA STRUKTURALNE UZYSKANYCH WARSTW EPITAKSJALNYCH

4.1. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Próbki przeznaczone do badań strukturalnych przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej przygotowano metodą chemicznego polerowania w roztworze $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Ponieważ przedmiotem badań były same warstwy epitaksjalne, polerowanie prowadzono jednostronnie od strony podłoża ścieniając kryształ do grubości około $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$.

Przeprowadzone badania ujawniły obecność wydzielen w warstwach zanieczyszczonych zarówno złotem jak i miedzią. Jednakże zbyt małe wymiary tych wytrąceń uniemożliwiły ich identyfikację. W próbach tych stwierdzono występowanie wydzielen w kształcie igiełek o przypadkowej orientacji względem sieci krystalicznej krzemu. Na rys. 7 i 8 przedstawiono takie wydzielenia w warstwach domieszkowanych miedzią. Ten sam typ wytrąceń ujawnia się również na zdjęciach wykonanych techniką replik węglowych /rys. 9/.

Wykonano próby identyfikacji wydzielen w formie igiełek, jednak analiza odpowiednich dyfraktogramów nie doprowadziła do ich jednoznacznego określenia. Wykazała ona jedynie, że nie są to wytrącenia Au , Cu , SiO_2 , SiC , a prawdopodobnie jakiegoś bardziej złożonego związku. Rys. 10 i 11 przedstawiają te same grupy wydzielen "igiełkowych" obserwowanych pod różnymi kątami nachylenia badanej próbki. Widzimy, że niektóre z nich znikają, co świadczy o ich różnorodnym rozmieszczeniu względem sieci krystalicznej krzemu. Rys. 11 pokazuje również, że z niektórymi z "igiełek" związane są pola naprężeń. Rys. 12 ukazuje transmisyjny obraz błędu ułożenia udekorowanego prawdopodobnie silnie metalicznym zanieczyszczeniem.

Innym obserwowanym rodzajem defektów są "rysy". Są to liniowe defekty silnie udekorowane zanieczyszczeniami, dające charakterystyczne obrazy pól naprężeń. Gęstość powierzchniowa tych defektów rośnie wraz ze wzrostem koncentracji zanieczyszczenia metalicznego /rys. 13 i 14/.

Oprócz tych defektów występują też wydzielenia punktowe np.: dla warstw zanieczyszczonych miedzią rys. 15 i złotem rys. 13 i 16. Na rys. 17 pokazano typowy obraz defektu liniowego i wydzielenia w postaci igiełek /domieszka złota/. Bardzo ciekawe defekty przedstawiają rys. 18 i 19. Widoczne trójkątne wydzielenia są prawdopodobnie skupiskami defektów punktowych udekorowanych zanieczyszczeniami metalicznymi. Defekty tego typu obserwowano w warstwach zanieczyszczonych zarówno atomami miedzi jak i złota.

4.2. Topografia rentgenowska

Badania rentgenowskie wykazały w większości próbek dużą gęstość dyslokacji ułożonych zarówno wzdłuż płaszczyzn poślizgu, jak i przypadkowo w całym badanym obszarze.

Złoto

Wprowadzając złoto do krzemowej warstwy epitaksjalnej obiema podanymi w punkcie 3 metodami, uzyskano obszary o zwiększonej gęstości dyslokacji. Rys. 20 i 21 przedstawiają topogramy warstw zanieczyszczonych złotem wprowadzonym w postaci chlorków, zaś rys. 22 i 23 – warstwy ze złotem wprowadzonym pod postacią par. Rys. 21 zasługuje na szczególną uwagę. Widzimy na nim liczne, równomiernie rozłożone ciemne plamki o dużej gęstości powierzchniowej /strzałki na zdjęciu/. Należy przypuszczać, że są to wytrącenia, a raczej pola naprężeń wywołane przez te wytrącenia w sieci krystalicznej krzemu. Przypuszczenie to potwierdza fakt ujawnienia wytrąceń w tych próbach za pomocą elektronicznej mikroskopii transmisyjnej.

Wprowadzenie złota w postaci par metalu nie powoduje występowania powyższych wytrąceń z tak dużą gęstością /rys. 22/. Jednocześnie uzyskano w tym przypadku większą gęstość dyslokacji. Należy podkreślić, że koncentracja wprowadzonego do warstwy złota była w obu porównywalnych próbkach w przybliżeniu równa.

Miedź

Ciekawe efekty obserwujemy w warstwach zanieczyszczonych miedzią. Topogramy nr 24, 25 i 26 przedstawiają warstwy domieszkowane ze źródła w postaci chlorków. Widzimy, że uzyskane tą drogą kryształy mają silnie zdefektowaną strukturę z obszarami o charakterze mozaiki. Efektom tym towarzyszy duży spadek oporności właściwej warstwy epitaksjalnej. Zjawisko to będzie dokładniej omówione w dalszej części pracy. Przy domieszkowaniu ze źródła w postaci par metalu obraz ulega pewnym zmianom /rys. 27 i 28/. Widzimy, że stopień zdefektowania warstwy jest znacznie mniejszy niż poprzednio. Występują tu dyslokacje krawędziowe lokujące się wzdłuż płaszczyzn poślizgu i na licznych rysach pochodzących z uszkodzeń mechanicznych płytki podłożowej. Rysunek 29 przedstawia obraz rentgenowski krzemowego podłoża, na którym naniesiono warstwę epitaksjalną zanieczyszczoną miedzią. Warstwa ta wraz z podłożem przedstawiona jest na rys. 27 i 28. Cechą charakterystyczną jest tu brak obszarów zmozaikowanych.

4.3. Mikroskopia optyczna

Badania perfekcji strukturalnej zanieczyszczonych warstw epitaksjalnych wykonano za pomocą mikroskopu metalograficznego, po uprzednim selektywnym wytrawieniu badanych próbek w mieszaninie $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Obserwacje warstw dały następujące wyniki:

- stwierdzono obecność licznych dyslokacji ułożonych zarówno równomiernie w obszarze całej płytki, jak i na płaszczyznach poślizgu /rys. 30 i 31/,
- zliczona statystycznie gęstość dyslokacji jest funkcją stężenia wprowadzonych zanieczyszczeń. Zależność tę przedstawia rys. 32,
- nie stwierdzono zmian gęstości występowania błędów ułożenia w funkcji koncentracji zanieczyszczenia metalicznego w badanej warstwie epitaksjalnej.

5. OKREŚLENIE WPŁYWU ZANIECZYSZCZENI METALICZNYCH NA PARAMETRY WARSTW EPITAKSYJALNYCH METODĄ BADANIA ZŁĄCZ P-N

5.1. Pomiary elektryczne

Przy wyborze geometrii i charakteru złącza p-n kierowano się maksymalnym przystosowaniem go do wymogów stawianych przez elektronową mikroskopię skaningową. Ponadto starano się minimalnie uszkodzić badany kryształ w trakcie wytwarzania w nim złącza p-n.

Założono więc:

- możliwie dużą powierzchnię złącza,
- małą grubość złącza,
- maksymalną koncentrację klasycznych, akceptorowych i donorowych /głębokich/ domieszek w obszarze przyzłączowym.

Przy tak obranych kryteriach wykonano fotodiodę o rozwiązaniu konstrukcyjnym przedstawionym na rysunku 33. Do wytworzenia powyższego przyrządu zastosowano technologię epiplarną, której najistotniejsze parametry technologiczne podaje schemat na rys. 34.

Uzyskane złącza miały średnią głębokość około 3,3 μm . Koncentracja wdyfundowanego boru nie przekraczała $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Otrzymane struktury p-n pomierzono techniką ostrzową określając każdorazowo trzy parametry:

- napięcie przebicia złącza przy polaryzacji zaporowej,
- nachylenie charakterystyki zaporowej w obszarze przebicia,
- względną zmianę prądu wstecznego płynącego przez diodę w funkcji względnej zmiany strumienia światła padającego na złącze p-n.

Pomiar i analiza trzeciego z wymienionych parametrów miały na celu uzyskanie przybliżonego obrazu zmian koncentracji centrów rekombinacji w zanieczyszczonej warstwie epitaksjalnej. Typowa metoda określenia koncentracji centrów rekombinacji w materiale półprzewodnikowym, polegająca na pomiarze czasu życia nośników mniejszościowych, nie mogła być tu zastosowana. Nie dysponowano bowiem jednoznaczną metodą pomiaru tego parametru w cienkich krzemowych warstwach typu "n" uzyskanych na krzemowym podłożu typu "n⁺".

Dla oświetlonego złącza p-n mamy:

$$I = -I_f - I_s + I_s \exp\left(\frac{qU}{kT}\right), \quad /11/$$

gdzie:

- I - prąd płynący przez złącze
- I_f - prąd fotoelektryczny
- I_s - prąd nasycenia złącza
- q - ładunek elektronu
- V - napięcie polaryzacji złącza
- k - stała Boltzmana
- T - temperatura bezwzględna.

Wobec warunku słusznego dla polaryzacji wstecznej

$$\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) \ll 1$$

mamy:

$$|I| = -I_f - I_s \quad /12/$$

Prąd nasycenia w krzemie jest bardzo mały, więc ostatecznie dla stosunkowo dużych gęstości strumienia światła padającego na złącze można przyjąć:

$$|I| = |I_f| = q \cdot \Phi \cdot \frac{\tau_p}{\tau_p} \quad /13/$$

gdzie:

- Φ - strumień światła
- τ_p - czas życia dziur
- t_p - czas przelotu dziur przez obszar złącza.

Zależność /13/ słuszna jest dla złącza p⁺-n, a więc dla złącza badanego w niniejszej pracy. Mamy następnie:

$$\tau_p = \tau = \tau \frac{n_t}{p_o p_o} \quad /14/$$

$$i \quad \tau_{p_o} = \frac{1}{\gamma_p N_t} \quad /15/$$

gdzie:

- n_t - równowagowa koncentracja elektronów, gdy poziom Fermiego pokrywa się z poziomem centrów rekombinacji
- p_o - koncentracja dziur, gdy temperatura wynosi 0 K.
- γ_p - prawdopodobieństwo przechwycenia dziury przez puste centrum rekombinacji
- N_t - koncentracja centrów rekombinacji.

Z zależności /13/, /14/ i /15/ mamy:

$$I_f = q \Phi \cdot \frac{n_t}{p_o t_p} \frac{1}{\gamma_p N_t} \quad /16/$$

W przeprowadzonym eksperymencie mierzono bezwzględną zmianę prądu fotoelektrycznego w funkcji stałej zmiany strumienia oświetlającego złącze. W związku z tym zdecydowano się na wprowadzenie do analizy przyrostowej zależności o finalnej postaci:

$$\frac{\Delta I_f}{\Delta \Phi} = q \frac{n_t}{p_o t_p \gamma_p N_t} = B \cdot \frac{1}{N_t} \quad /17/$$

gdzie B - stała.

Widzimy więc, że zmiany parametru $\Delta I_f / \Delta \Phi$ są odwrotnie proporcjonalne do zmian koncentracji centrów rekombinacji w badanym materiale.

Wyniki pomiarów parametrów elektrycznych badanych złącz p-n przedstawiają rysunki 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42 i 43. Widzimy, że wprowadzenie złota i żelaza nie powoduje istotnych zmian w ilości charakterystyk "miękkich" /duże dU/dI / w badanej serii złącz. Jedynie w przypadku warstw zanieczyszczonych miedzią obserwowano zwiększenie się ilości charakterystyk "miękkich" ze wzrostem stężenia metalu w warstwie epitaksjalnej. Zakładając, że głównym powodem występowania tego typu charakterystyk jest zjawisko mikroprzebieg złącza, spowodowane obecnością licznych defektów krystalicznych, uzyskuje się dobrą zgodność z wynikami badań przeprowadzonych metodą topografii rentgenowskiej.

Zaobserwowany spadek oporności właściwej warstw w funkcji ilości wprowadzanej miedzi /rysunek 44/ wydaje się potwierdzać powyższe wnioski. Pomiar oporności właściwej przedstawiony na rysunku 44 wykonano metodą czterostrzową. Przy stałej grubości mierzonej warstwy uzyskany wynik jest równoznaczny z wartością całkowitej oporności pomiędzy odpowiednimi elektrodami sondy pomiarowej. Obecność lokalnych obszarów o zwiększonej koncentracji defektów strukturalnych udekorowanych miedzią /rys. 24, 25 i 26/ powodują częściowe "zwieranie" elektrod pomiarowych. W wyniku - uzyskuje się pozorny spadek oporności właściwej badanej warstwy.

Napięcia przebić złącz w przypadku warstw domieszkowanych złotem i żelazem maleją ze wzrostem koncentracji tych zanieczyszczeń w krzemie. Można to również tłumaczyć pogorszeniem się perfekcji strukturalnej zanieczyszczonego materiału, a tym samym wzrostem ilości lokalnych mikroprzebić w obszarze badanego złącza p-n.

Zmiany wartości funkcji $\Delta I_f / \Delta \Phi$ w złączach domieszkowanych złotem świadczą o wzroście koncentracji centrów rekombinacji w badanym materiale. Należy podkreślić, że za obserwowane zmiany odpowiedzialny jest nie tylko wzrost ilości wbudowanych w krystaliczną sieć krzemu atomów złota, tworzących energetycznie poziomy rekombinacyjne, ale również zwiększanie się ilości defektów krystalicznych dających podobne efekty elektryczne. Źródłem tych defektów są prawdopodobnie wprowadzone zanieczyszczenia metaliczne. Obserwowany spadek wartości funkcji $\Delta I_f / \Delta \Phi$ przy wzroście koncentracji złota może być również spowodowany wzrostem efektu powielania lawinowego nośników w obszarze złącza.

W warstwach zanieczyszczonych miedzią i żelazem stwierdzono wzrost parametru $I_f / \Delta \Phi$ w funkcji zwiększania ilości wprowadzonego metalu. Niestety nie udało się znaleźć w dostępnej literaturze potwierdzenia ani interpretacji tego faktu.

5.2. Elektronowa mikroskopia skaningowa

Kolejnym przyczynkiem do analizy wpływu zanieczyszczeń metalicznych na elektryczne i strukturalne własności warstw epitaksjalnych są wyniki badań złącz p-n wykonane techniką elektronowej mikroskopii skaningowej.

Oświetlenie badanego złącza p-n wiązką elektronów powoduje w nim objętościową generację par elektron-dziura. Przyłożenie polaryzacji zaporowej do tak naświetlonego złącza wytwarza w nim przepływ prądu elektrycznego, którego wartość zależy od gęstości energii strumienia bombardujących elektronów. Istnienie w obszarze warstwy zaporowej lokalnych miejsc o zwiększonej rekombinacji nośników powoduje lokalne zmniejszenie gęstości prądu płynącego przez złącze. Obserwacja powyższego zjawiska za pomocą techniki skaningowej umożliwia uzyskanie "mapy" rozkładu tych obszarów w badanym materiale. Celem tej części pracy była próba przyporządkowania tym elektrycznie czynnym obszarom klasycznym defektów strukturalnych występujących w krzemowych warstwach epitaksjalnych. Jednocześnie obserwacja badanej próbki techniką "elektronów wtórnych" umożliwiła wyeliminowanie z dalszej analizy makrozanieczyszczeń zaadsorbowanych przez powierzchnię warstwy w trakcie przeprowadzania pomiarów.

Typowy obraz obszaru o zwiększonej rekombinacji obserwowany powyższą metodą przedstawiają rys. 45, 46, 47 i 48 /krzem zanieczyszczony żelazem/. Strzałki na zdjęciach wskazują makrozanieczyszczenia na powierzchni próbki. Niewidoczny na powierzchni defekt /rys. 45/ po spolaryzowaniu złącza w kierunku zaporowym ujawnia się w postaci wyraźnego zaciemnienia. Jest ono obrazem lokalnego spadku gęstości prądu przepływającego przez złącze, spowodowanego zjawiskiem rekombinacji nośników.

Ilość generowanych par elektron - dziura, a tym samym lokalna gęstość przepływającego przez złącze prądu wynosi:

$$N = \xi \cdot S \cdot [d(U) + 2L_D] , \quad /18/$$

gdzie:

- ξ - koncentracja generowanych przez bombardującą wiązkę elektronową par elektron - dziura
- d/U - szerokość warstwy zaporowej
- L_D - średnia droga dyfuzyjna nośników w badanym materiale
- S - selektywny przekrój wiązki bombardującej.

Wzrost bezwzględnej wartości napięcia wstecznego polaryzującego złącze powoduje zwiększenie szerokości przerwy zabronionej, a tym samym wzrost ilości nośników biorących udział w przepływie prądu. Jednocześnie zakładając, że obszary o zwiększonej rekombinacji mają wymiary porównywalne z objętością walca $\frac{S/d + 2L_D}{\text{wzór 18}}$ należy oczekiwać zmian ilości rekombinujących par elektron-dziura w funkcji zmian napięcia polaryzującego złącze. Obserwowalnym efektem tych procesów powinien być wzrost kontrastu obrazów optycznych, w miarę wzrostu bezwzględnej wartości napięcia polaryzującego. Zjawisko to widoczne jest na rys. 46, 47 i 48. Stosując powyższy model interpretacyjny można wnioskować, że rys. 49, 50, 51 i 52 przedstawiają obraz obszaru zwiększonej rekombinacji przechodzącego pod dość ostrym kątem przez badane złącze. Omawiane defekty "punktowe" zarejestrowano na wszystkich przebadanych próbkach. W większości obszarów rozkład tego typu defektów był równomierny. Typowy ich obraz przedstawia rys. 53. Wyodrębniono również obszary, na których widoczne jest pewne uporządkowanie omawianych defektów /rys. 54/. Charakter uporządkowania nasuwa przypuszczenie, że omawiane defekty układają się wzdłuż płaszczyzn poślizgu.

Przeprowadzono próbę identyfikacji tych defektów z błędami krzemowej struktury krystalicznej. Polegała ona na selektywnym strawianiu próbki z jednoznacznie zlokalizowanymi obszarami o zwiększonej rekombinacji. Rysunki 55 i 56 przedstawiają wybrany do trawienia obszar złącza. Uzyskane po trawieniu obrazy przedstawiają rys. 57, 58 i 59. Trójkątne jamki widoczne na zdjęciach mają kształt i wymiary typowych jamek związanych z występowaniem w badanym obszarze dyslokacji krawędziowych. Jednakże należy podkreślić, że nie wszystkim jamkom dyslokacyjnym towarzyszą defekty elektrycznie czynne. Widoczny na rys. 57 i 58 duży defekt liniowy jest mechanicznym uszkodzeniem powierzchni próbki, powstałym w trakcie procesu selektywnego trawienia.

Zaobserwowano inne rodzaje defektów wnoszących silne zaburzenie elektryczne w złączu p-n. Były to defekty typu trójpiramid występujące w warstwach zanieczyszczonych złotem /rys. 60, 61 i 62/, czy też nieregularnych obszarów przyspieszonego wzrostu warstwy. Tego typu obszary przedstawiają rys. 63, 64 i 65.

W warstwach zanieczyszczonych miedzią zaobserwowano duże defekty liniowe. Przedstawiają je rys. 66, 67 i 68. Tego typu defekt widoczny na rys. 69 i 70 poddano selektywnemu trawieniu. Trawienie ujawniło w jego obszarze liczne, drobne rysy przedstawione na rys. 71, 72 i 73.

Uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że za obserwowane efekty rekombinacyjne odpowiedzialne są defekty strukturalne, których gęstość w kryształach krzemu związana jest z ilością wprowadzonych zanieczyszczeń metalicznych. Jednocześnie "dekoracja" tych defektów przez zanieczyszczające metale, wprowadzające do modelu pasmowego krzemu typowo rekombinacyjne poziomy energetyczne, zwielokrotnia obserwowane zjawisko. Powyższa interpretacja zgodna jest z sugestiami zawartymi w pracy [17]. Autorzy jej łączą pojawienie się w krzemowych warstwach epitaksjalnych defektów elektrycznie czynnych z udekorowanymi zanieczyszczeniami defektami struktury krystalicznej.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

W przeprowadzonej pracy wykonano badania strukturalne warstw epitaksjalnych zawierających wprowadzone zanieczyszczenia.

Stwierdzono że:

- Wprowadzenie złota, żelaza lub miedzi do poziomu około 10^{17} cm^{-3} do narastającej warstwy nie wpływa na zwiększenie gęstości błędów ułożenia.
- Wszystkie badane zanieczyszczenia powodują wzrost gęstości występowania dyslokacji. Przy dużych koncentracjach zanieczyszczeń występują "pasma dyslokacyjne" wzdłuż płaszczyzn poślizgu.
- Badania złącz p-n wykonanych na zanieczyszczonym materiale wykazało, że dyslokacjom odpowiadają defekty elektrycznie czynne.
- Topografia rentgenowska i elektronowa mikroskopia transmisyjna ujawniły występowanie wydzielen w zanieczyszczonych warstwach epitaksjalnych. Dyfraktogramy wykonane dla największych skupisk wydzielen nie odpowiadały danym tabelarycznym dla znanych związków krzemu z wprowadzonymi metalami. Prawdopodobnie wydzielenia te są układami wielokładnikowymi.

Przedstawiono zmianę profilu oporności właściwej w głąb zanieczyszczony warstwy epitaksjalnej, spowodowaną wygrzewaniem jej w temperaturach powyżej 500°C . Znajomość występujących tu zjawisk ma istotne znaczenie przy projektowaniu kolejnych procesów technologicznych niezbędnych przy wytwarzaniu przyrządu półprzewodnikowego.

Tabela

Metoda pomiarowa Rodzaj defektów	Mikroskopia optyczna	Topografia rentgenowska	Transmisyjna mikroskopia elektronowa	Skaningowa mikroskopia elektronowa
Defekty powierzchniowe	Ujawnia	Ujawnia /rysy/	Nie ujawnia	Ujawnia /Obrazy uzyskiwane techniką elektronów wtórnych/
Błędy ułożenia	Ujawnia z możliwością zliczenia /trawienie chemiczne lub kontrast Nomarskiego/.	Nie stwierdzono	Ujawnia /bardzo trudne ze względu na małe pole obserwacji/.	Ujawnia
Dyslokacje	Ujawnia z możliwością zliczenia /trawienie chemiczne/	Ujawnia z możliwością określenia rozkładu	Nie ujawnia	Ujawnia pośrednio
Wydzielenia	Nie ujawnia	Ujawnia przy dużych koncentracjach zanieczyszczeń	Ujawnia. Umożliwia określenie wielkości i kształtu	Ujawnia pośrednio i w sposób niejednoznaczny
Defekty elektrycznie czynne	Nie ujawnia	Nie ujawnia	Nie ujawnia	Ujawnia. /Badanie złącz p-n/
Defekty typu trójpiramid	Ujawnia	Nie stwierdzono	Nie ujawnia	Ujawnia /technika elektronów wtórnych/

Przedstawiono wpływ poszczególnych zanieczyszczeń i ich koncentracji na charakterystyki elektryczne złącz p-n.

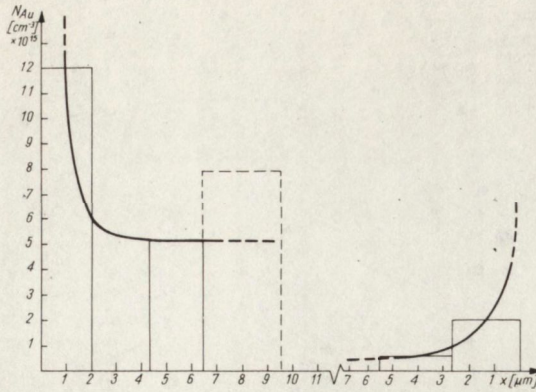
- Procentowy udział "miękkich" charakterystyk I/U w funkcji koncentracji zanieczyszczeń.
- Zależność napięcia przebicia złącza przy polaryzacji zaporowej od ilości wprowadzonych metali.
- Szacunkowy wpływ koncentracji zanieczyszczeń na czas życia nośników mniejszościowych w badanym materiale.

Sprawdzono efektywność poszczególnych dostępnych w ONPMP metod badań strukturalnych. Zestawienie porównawcze podaje tabela.

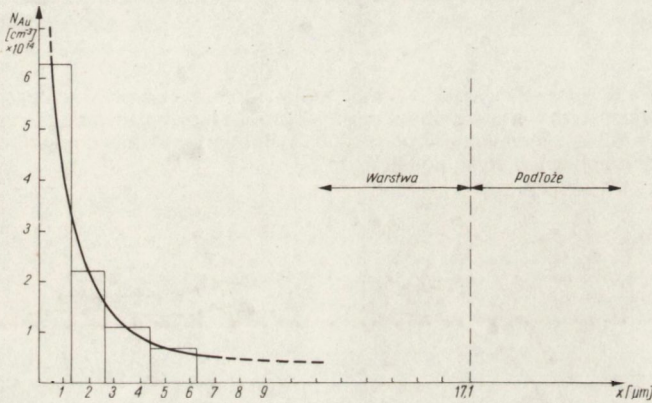
Autorzy pragną gorąco podziękować dr inż. Elżbiecie Nossarzewskiej i prof. dr inż. Bohdanowi Ciszewskiemu za szereg cennych uwag, które przyczyniły się do usunięcia nieścisłości oraz wprowadzenia uzupełnień, mgr Marcie Pawłowskiej, mgr Jerzemu Sass i mgr Jędrzejowi Toruniowi za wykonanie badań strukturalnych zanieczyszczonych warstw epitaksjalnych, mgr Barbarze Surmie i dr Karolowi Nowyszowi za pomoc w analizie rozkładów oporności właściwej w badanych warstwach, mgr Annie Opoczyńskiej za pomoc w wykonaniu i przebadaniu złącz p-n oraz wszystkim współpracownikom z Zakładu Epitaksji ONPMP za wskazówki udzielane w trakcie powstawania niniejszej pracy.

Spis literatury

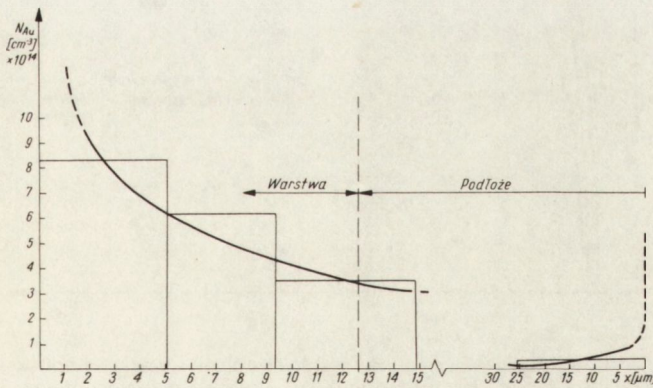
1. Struthers J.: J. Appl. Phys. 27, 1560, 1956.
2. Collins C.B.: Phys. Rev. 105, 1168, 1957.
3. Boltaks B.I.: Φ TT /FTT/2, 2395, 1960.
4. Sprokel G.J.: J. Electrochem. Soc. 112, 200, 1965.
5. Frank F.C.: Phys. Rev. 104, 617, 1956.
6. Wilcox W.R.: J. Appl. Phys. 35, 240, 1964.
7. Sprokel G.J.: J. Electrochem Soc. 112, 807, 1965.
8. Huntley F.A.: Solid - St. Elektron. 13, 1231, 1970.
9. Friedel J.: Dislocations, Pergamon Press, 1964.
10. Rice W.: Proc. IEEE. 52, 284, 1964.
11. Collins C.B.: Phys. Rev. 108, 1409, 1957.
12. Hall W.: J. Appl. Phys. 35, 379, 1964.
13. Riegler G.: Phys. Stat. Sol. 7, 685, 1964.
14. Irvin J.C.: Solid - St. Electron. 11, 599, 1968.
15. Honig R.: RCA Rev. - Techn. J. 18, 195, 1957.
16. Wierzchowska W.: Opracowanie i adaptacja metod analizy czterochlorku krzemu do celów półprzewodnikowych. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, Warszawa 1972.
17. Ravi K.V.: Phil. Mag. 8, 1063, 1963.



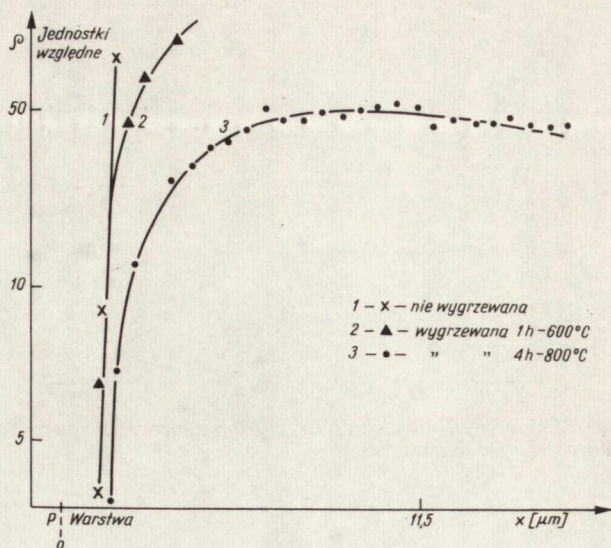
Rys. 1. Rozkład złota wdyfundowanego do krzemowej płytki podłożowej. Czas dyfuzji $t=45$ min. Temperatura $T=1200^{\circ}\text{C}$, podłoże domieszkowane borem.



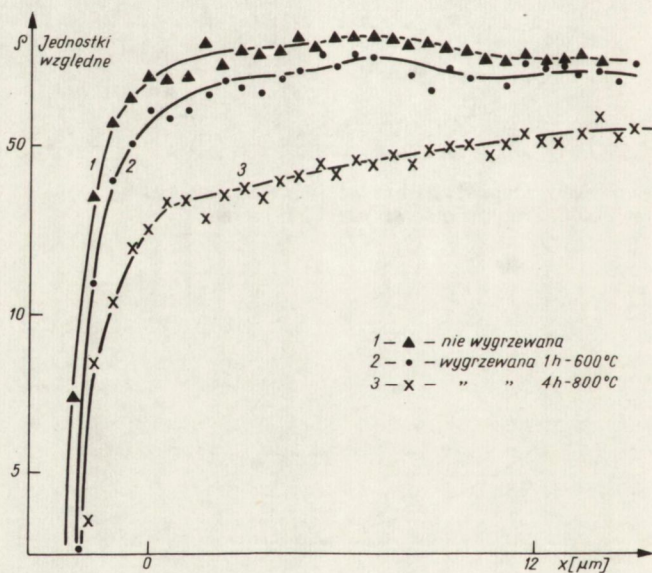
Rys. 2. Rozkład złota wprowadzonego do narastającej warstwy epitaksjalnej typu „p”. Czas procesu $t=15$ min. Temperatura $T=1200^{\circ}\text{C}$. Źródło złota w postaci par metalu.



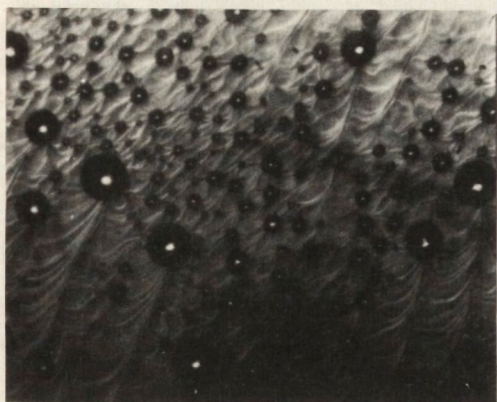
Rys. 3. Rozkład złota wprowadzonego do narastającej warstwy epitaksjalnej typu „p”. Czas procesu $t=15$ min. Temperatura $T=1200^{\circ}\text{C}$. Źródło złota w postaci chlorków rozpuszczonych w czterochlorku krzemu.



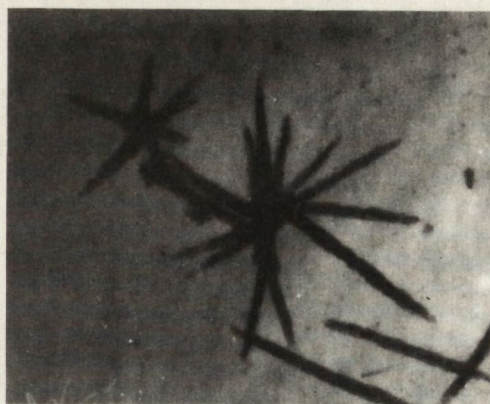
Rys. 4. Zmiany rozkładu oporności właściwej na granicy podłoże – warstwa epitaksjalna w funkcji wygrzewania próbki. Warstwa zanieczyszczona złotem. 1 – próbka niewygrzewana. 2 – próbka wygrzewana (1 godz., 600°C). 3 – próbka wygrzewana (4 godz., 800°C). Pomiary wykonano na szlifie skośnym metodą badania „rezystancji rozptyłu w styku punktowym”.



Rys. 5. Zmiany rozkładu oporności właściwej na granicy podłoże – warstwa epitaksjalna w funkcji wygrzewania próbki. Warstwa zanieczyszczona miedzią. 1 – próbka niewygrzewana. 2 – próbka wygrzewana (1 godz., 600°C). 3 – próbka wygrzewana (4 godz., 800°C). Pomiary wykonano na szlifie skośnym metodą badania „rezystancji rozptyłu w styku punktowym”.



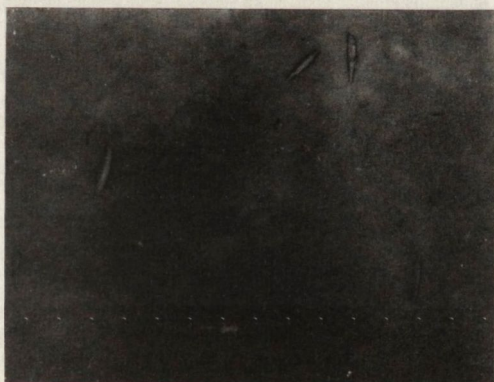
Rys. 6. Powierzchnia płytki podłożowej pokrytej zredukowanymi chlorkami metalu (powiększenie 400x).



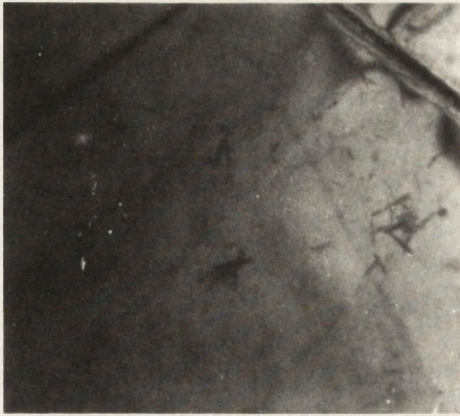
Rys. 7. Wydzielenia w formie igiełek. Warstwa zanieczyszczona miedzią (powiększenie 13700x).



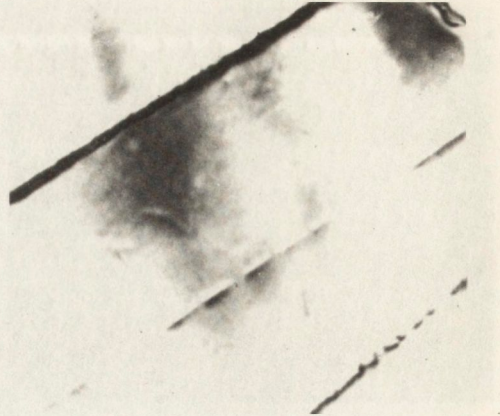
Rys. 8. Wydzielenie w formie igiełek. Warstwa zanieczyszczona miedzią (powiększenie 9600x).



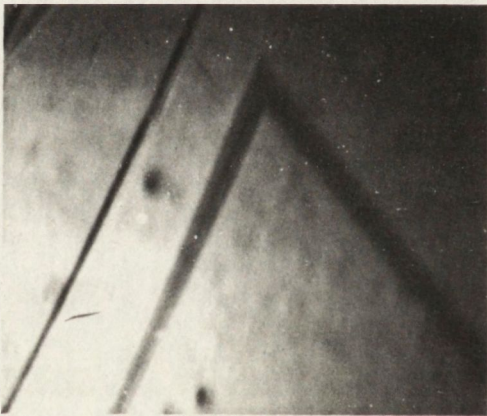
Rys. 9. Wydzielenie w formie igiełek. Warstwa zanieczyszczona miedzią (powiększenie 39000x – replika węglowa).



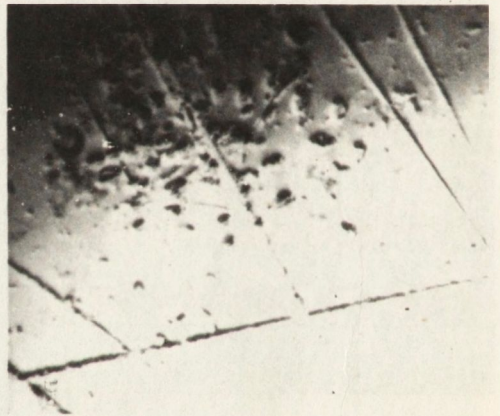
Rys. 10. Wydzielenia w formie igiełek. Warstwa zanieczyszczona złotem (powiększenie 9600 x).



Rys. 11. Wydzielenie w formie igiełek. Warstwa zanieczyszczona złotem (powiększenie 13 700x).



Rys. 12. Obraz transmisyjny trójkątnego błędu ułożenia. Warstwa zanieczyszczona miedzią (powiększenie 6850x).



Rys. 13. Defekty typu „rysa”. Warstwa zanieczyszczona złotem ze źródła w postaci chlorków rozpuszczonych w czterochlorku krzemu. Stężenie zanieczyszczenia w SiCl_4 wynosiło 5,3 ppm (powiększenie 9600x).