

УДК 621.315.592.3

## О времени жизни неосновных носителей заряда в нейтронно-легированном кремнии

Р. И. ГУЧЕТЛЬ<sup>1</sup>, А. А. КРАВЦОВ<sup>1</sup>, А. А. СТУК<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Корпорация КЕПП»,  
Московская обл., Лыткарино, пос. Тураево 140080 (Россия)

E-mail: kepp@online.ru

<sup>2</sup>Филиал НИФХИ имени Л. Я. Карпова,  
Калужская обл., Обнинск 249033 (Россия)

### Аннотация

Представлены результаты работ по совершенствованию технологии получения НТЛ-кремния, в том числе по оптимизации режима отжига, с целью увеличения минимального времени жизни неосновных носителей заряда от фактически имевших место значений в диапазоне 100–200 мкс до 200–400 мкс при удельном сопротивлении около 50 Ом·см. Разработанные в результате проведенных исследований режимы позволили существенно сократить длительность термообработки, необходимой для отжига радиационных дефектов, и, как следствие, повысить время жизни неосновных носителей заряда. Проведен анализ результатов получения НТЛ-кремния, выращенного из исходного поликристаллического кремния разных фирм-производителей, позволяющий сделать вывод о том, что дальнейшие пути повышения времени жизни неосновных носителей заряда в НТЛ-кремнии связаны главным образом с совершенствованием технологии получения исходного материала.

Одним из параметров, характеризующих качество монокристаллического кремния, является время жизни неосновных носителей заряда (далее – время жизни). Оно, как известно, тем больше, чем ниже содержание в кристалле рекомбинационно-активных примесей и иных несовершенств кристаллической структуры. В промышленной технологии получения бестигельного кремния для силовой электротехники широко используется метод нейтронно-трансмутационного легирования (НТЛ), включающий в себя облучение реакторными нейтронами и последующий отжиг радиационных дефектов, необходимый для восстановления заданного удельного сопротивления и времени жизни. При этом одной из технологических задач традиционно остается выбор оптимальных условий термообработки, воспроизводимо обеспечивающих восстановление времени жизни до значений, соизмеримых по порядку величины с исходными. В настоящее время такие признанные лидеры в получении высококачественного кремния, в том числе НТЛ-кремния, как фирмы Topsil и Wacker, предлагают материал,

характеризующийся значениями времени жизни, представленными в табл. 1. Там же приведены регламентированные отечественными техническими условиями значения времени жизни, а также радиальные неоднородности удельного сопротивления на торцах слитков (пересчет – в соответствии с ASTM F81).

Как видно из табл. 1, ведущие фирмы-производители НТЛ кремния обеспечивают время жизни на уровне значений, характерных для нелегированного материала (>200 ... >1000 мкс) с аналогичным удельным сопротивлением, либо соизмеримых с ними, используя для облучения исходный кремний с временем жизни более 1000 мкс, в то время как в имеющихся и действующих в настоящее время отечественных технических условиях до сих пор минимально допустимое время жизни НТЛ-кремния регламентировано на уровне 30–100 мкс [1]. Следует также отметить высокий уровень радиальной однородности распределения удельного сопротивления в кремнии зарубежных фирм-производителей. Это обусловлено не только высоким фактором легирования (отношение удель-

ТАБЛИЦА 1

Некоторые характеристики качества монокристаллического кремния

Производитель кремния	Исходно-выращенный кремний (электронный тип проводимости)		НТЛ-кремний		
	$\rho$ , Ом·см	$\tau$ , мкс	$\rho$ , Ом·см	$\tau$ , мкс	$\delta\rho_{\text{рад}}$ , %
Wacker	20–50	> 200	20–50	> 200	< 3
	50–150	> 500	50–150	> 500	< 3
	> 150	> 1000	> 150	> 1000	< 4 (200–600 Ом·см) < 5 (600–1000 Ом·см)
Topsil	20–100	> 500	20–100	> 500	< 3
	100–500	> 1000	100–600	> 600	< 5
	500–1000	> 1000	600–1000	> 750	< 7
Отечественный (ТУ 48-443-83)			40–60	$\geq 30$	< 10
			70–200	$\geq \rho/2$	< 10
			210–350	$\geq 100$	< 14

ного сопротивления в исходном монокристалле к сопротивлению в легированном составляет 10–20), но и высокой радиальной однородностью удельного сопротивления исходного материала (менее 15–18 % при сопротивлении 500 Ом·см). Очевидно, столь высокий уровень параметров является результатом совершенной технологии выращивания исходного материала, а значения времени жизни после НТЛ определяются еще и высокой степенью стерильности термообработки материала после НТЛ.

В настоящем сообщении представлены результаты работ по совершенствованию технологии получения НТЛ-кремния в ОАО "Корпорация КЕПП" совместно с НИФХИ имени Карпова. Задача заключалась в оптимизации условий термообработки материала после НТЛ и исследовании влияния качества исходного поликремния от различных поставщиков на время жизни.

С этой целью были выращены опытно-промышленные партии кремния диаметром 3 дюйма с удельным сопротивлением более 800 Ом·см  $n$ -типа и более 3 кОм·см  $p$ -типа методом однопроходной очистки в вакууме с последующим выращиванием бездислокационных монокристаллов в атмосфере аргона. Для экспериментов использовали поликристаллический кремний, произведенный фирмами Hemlock, Wacker, ASiMi и ЗТМК, с мало отличающимися электрофизическими свойствами. Полученные монокристаллы облучали в реакторе

НИФХИ при кадмиевом отношении около 20 (фактор легирования составлял более 10) дозами реакторных нейтронов около  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и затем проводили термообработку на воздухе в диффузионной печи. Условия термообработки выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, безусловно удалить радиационные дефекты, вызванные воздействием в первую очередь быстрых нейтронов, с другой – в максимальной степени исключить влияние неконтролируемых поверхностных загрязнений за счет уменьшения длительности термообработки при используемой температуре. Термообработка в хлорсодержащей атмосфере при температуре 820 °С в течение 2 ч обеспечивала время жизни 100–200 мкс для 90 % слитков. Мы стремились при термообработке восстановить время жизни до значения в исходном кремнии до облучения или, как минимум, увеличить минимальное время жизни в монокристаллах с удельным электрическим сопротивлением 50 Ом·см до 200–400 мкс. Измерения времени жизни на торцах слитков до облучения производили методом спада фотопроводимости, после облучения и термообработки – методом модуляции проводимости в точечном контакте. Для определения зависимости минимальной длительности термообработки, обеспечивающей удаление радиационных дефектов, от температуры термообработку проводили в диапазоне температур 600–900 °С с длительностью 0.25–4 ч. Образцы НТЛ-кремния с удельным

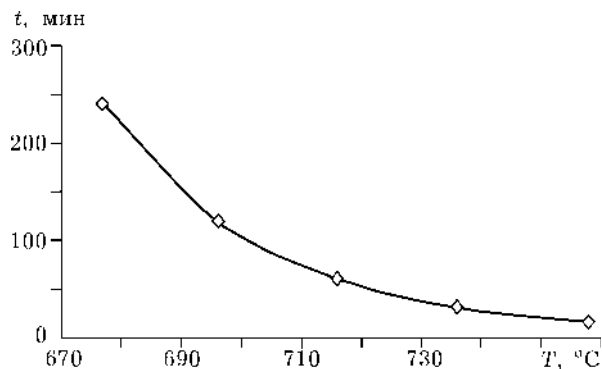


Рис. 1. Зависимость длительности процесса полного удаления радиационных дефектов в НТЛ-кремнии от температуры.

сопротивлением  $25 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  повторно облучали быстрыми нейтронами дозой  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , что по порядку величины соответствует дозе быстрых нейтронов в интегральном потоке реакторных нейтронов, использовавшемся для легирования слитков. Полнота отжига радиационных дефектов оценивалась по степени восстановления удельного сопротивления до исходных значений. Зависимость длительности термообработки до полного отжига радиационных дефектов от температуры обработки представлена на рис. 1. Длительность полного отжига экспоненциально зависит от обратной температуры термообработки и в соответствующих координатах имеет линейный характер (рис. 2). Длительность термообработки при данной температуре, достаточную для полного отжига дефектов, можно оценить из полученного на основании представленной зависимости соотношения

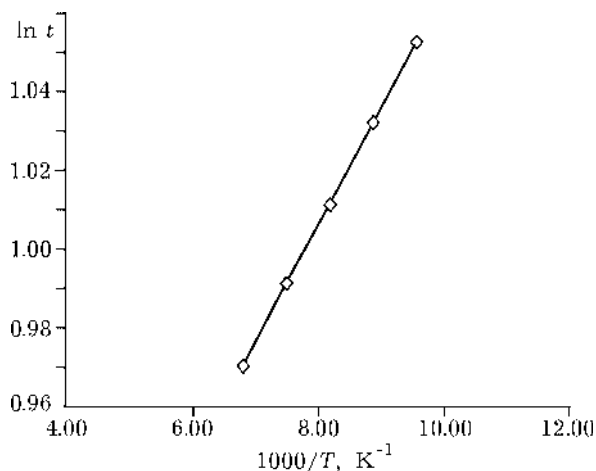


Рис. 2. Зависимость логарифма длительности полного отжига от обратной температуры.

$$T = 3.36 \cdot 10^4 / (\ln t + 25.8) \quad (1)$$

где  $T$  – температура термообработки, К;  $t$  – длительность термообработки, с.

Известно, что для полного отжига дефектов в НТЛ-кремнии при наличии в потоке значительной доли быстрых нейтронов необходимы температуры не ниже  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  [2]. В связи с этим в качестве базовой температуры термообработки НТЛ-кремния была принята температура  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Минимальное время термообработки, необходимое для полного отжига радиационных дефектов при этой температуре и определенное из зависимости (1), составляет 4.1 мин. Термообработка химически отполированных слитков, помещенных в контейнере в диффузионную печь, в течение 5 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  позволила получить в монокристаллах минимальное время жизни не менее 200 мкс (рис. 3). При этом изучение характера изменения времени жизни в НТЛ-кремнии по отношению к исходному не выявило закономерностей.

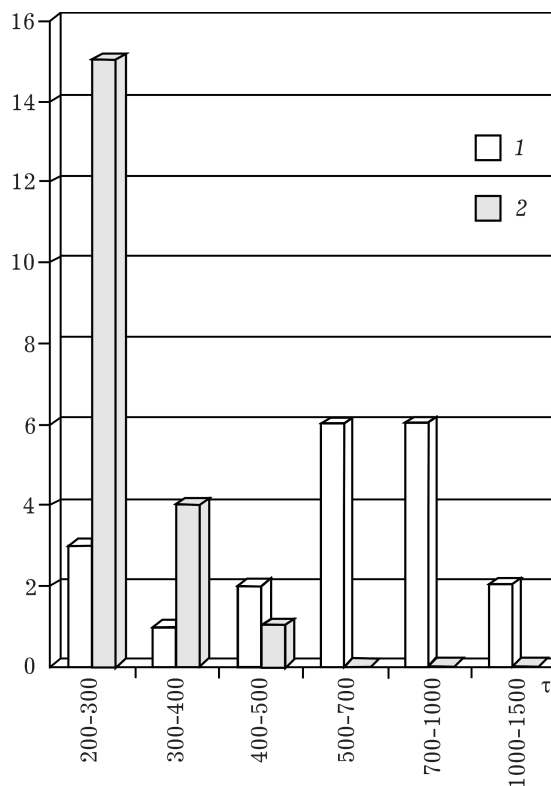


Рис. 3. Гистограмма распределения  $\tau$  (мкс) в новых условиях термообработки: 1 – исходный кремний, 2 – НТЛ-кремний (доля указана в процентах).

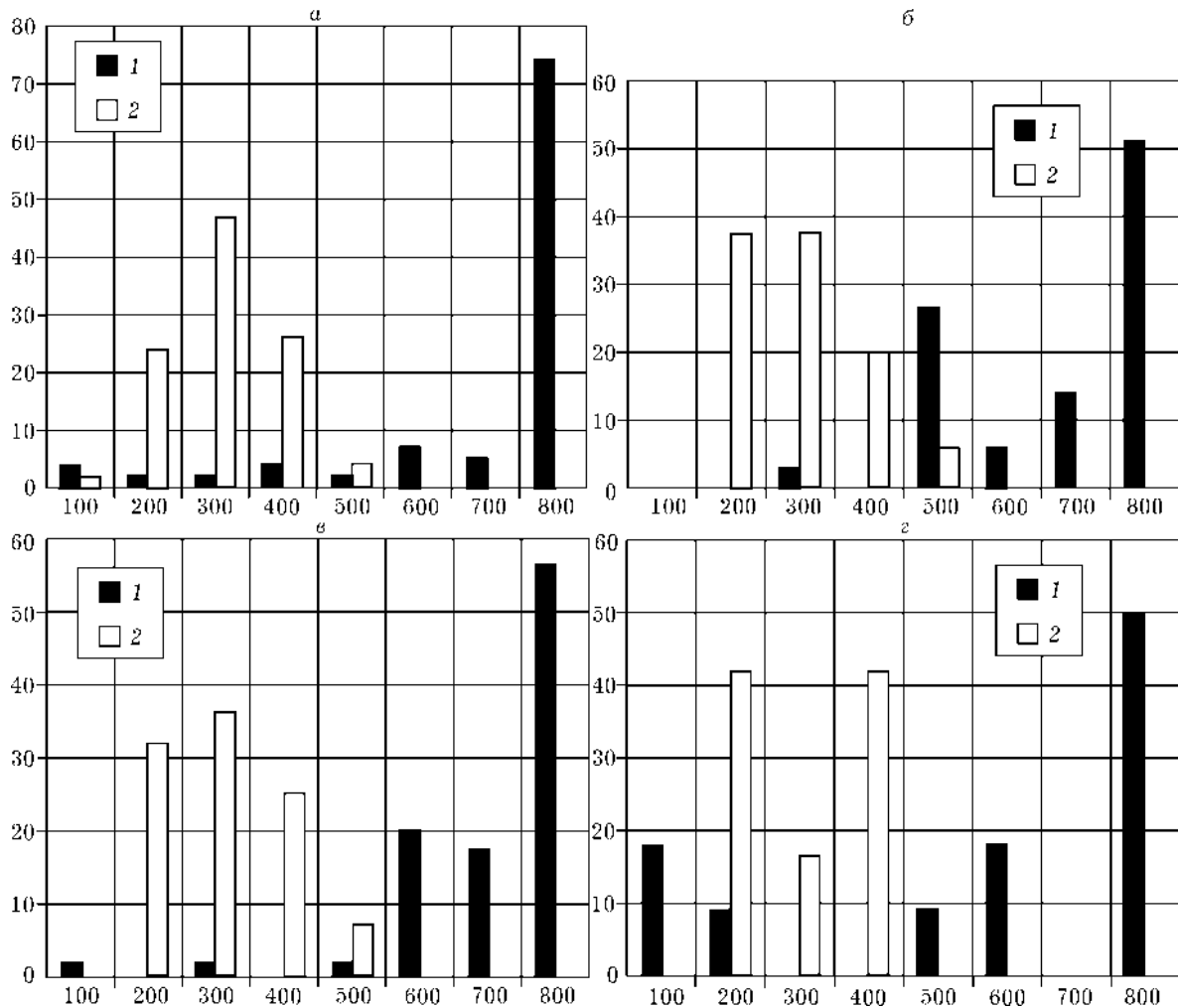


Рис. 4. Гистограмма распределения  $\tau$  (мкс) до (1) и после (2) легирования монокристаллов кремния, выращенных из поликремния разных производителей: а – ASiMi, б – Hemlock, в – Wacker, г – ЗТМК (на рис. а-в доля указана в процентах, на г – в штуках).

Однако задача восстановления времени жизни до значений в исходных монокристаллах не была решена. Поэтому мы исследовали влияние исходного поликристаллического кремния на получаемый результат, а также попытались установить наличие корреляции между значениями времени жизни в исходном и НТЛ-кремнии.

На рис. 4 представлены гистограммы распределения по времени жизни неосновных носителей заряда до и после облучения монокристаллов, выращенных из поликремния разных производителей. Для оценки качества исходных кристаллов по величине  $\tau$  были выбраны минимальные значения 500 и 800\* мкс,

\*Значения  $\tau$  более 1000 мкс исследовать не представлялось возможным из-за незначительного количества материала с такими характеристиками.

характеризующие соответственно средний и высокий уровни качества кристаллов по времени жизни.

Как видно из представленных данных, доля исходно-выращенных монокристаллов с временем жизни более 500 и более 800 мкс составила: 90 и 73 % (ASiMi), 97 и 51 % (Hemlock), 95 и 56 % (Wacker), 77 и 50 % (ЗТМК).

Таким образом, в порядке уменьшения доли исходно-выращенных слитков с временем жизни более 800 мкс производители поликремния распределились следующим образом: ASiMi – Wacker – Hemlock – ЗТМК.

Если предположить, что при прочих равных условиях обработки слитков после выращивания конечное значение  $\tau$  должно коррелировать с исходным, то следует ожидать аналогичного распределения фирм-произво-

дителей поликремния по результатам измерения времени жизни после облучения и термообработки. Кроме того, в этом случае следует ожидать, что характер гистограмм распределения исходных и облученных слитков по времени жизни будет аналогичным по форме. Минимальными значениями, характеризующими уровень НТЛ-кремния по времени жизни как средний и высокий, были выбраны соответственно 200 и 400 мкс (значение, близкое к 500 мкс для удельного сопротивления 50 Ом·см по спецификациям Wacker и Topsil).

Доля монокристаллов с временем жизни более 200 и более 400 мкс составила: 98 и 30 % (ASiMi), 100 и 25 % (Hemlock), 100 и 32 % (Wacker), 100 и 42 % (ЗТМК).

Видно, что в результате радиационно-термической обработки произошла нивелировка различий в распределении кристаллов с высоким временем жизни, выращенных из поликремния разных производителей. Более того, доля слитков, полученных из поликремния ЗТМК и имевших время жизни более 400 мкс, оказалась выше по сравнению с остальными кристаллами. Такой результат можно объяснить влиянием двух основных факторов: повышением концентрации легирующей примеси до одинакового уровня в результате процесса НТЛ и загрязнением кристаллов быстро диффундирующими примесями в процессе отжига радиационных дефектов.

Для оценки вклада собственно процесса термообработки в формирование конечных значений времени жизни был проведен цикл термообработок монокристаллов *p*-типа с исходным удельным сопротивлением 5–8 кОм·см и временем жизни в диапазоне 500–800 мкс, компенсированных с использованием НТЛ и предназначенных для изготовления приемников ИК-излучения. Практика получения компенсированного кремния *p*-типа или перекомпенсированного кремния *n*-типа [3] хорошо известна и часто используется для получения высокоомного материала с удельным сопротивлением от 10 до 100 кОм·см, в том числе нами. В результате облучения небольшими дозами реакторных нейтронов и последующего отжига были получены кристаллы с удельным сопротивлением более 10 кОм·см и временем жизни на уровне исходных зна-

чений. Этот результат, полученный без повышения концентрации легирующей примеси, позволяет сделать вывод о том, что процесс отжига не вносит существенных дополнительных загрязнений, радикально влияющих на время жизни.

Очевидно, наблюдаемое отсутствие корреляции распределения слитков по исходным и конечным значениям времени жизни обусловлено тем, что время жизни неосновных носителей заряда в НТЛ-кремнии при заданном уровне исходных значений  $\tau$  определяется уровнем легирования. Отсутствие слитков со временем жизни менее 200 мкс и значительная доля (около 30 %) слитков с высоким по нашей классификации временем жизни более 400 мкс свидетельствуют о том, что уровень загрязнений быстро диффундирующими металлическими примесями в целом низок и воспроизводится от процесса к процессу.

Таким образом, установлена зависимость для определения минимальной длительности термообработки при данной температуре для полного удаления радиационных дефектов. Достигнута практическая цель – воспроизводимое получение монокристаллического кремния с удельным сопротивлением до 50 Ом·см и временем жизни не менее 200 мкс. Показано, что разработанный процесс термообработки не приводит к снижению времени жизни по сравнению с исходным монокремнием при небольших дозах облучения, что свидетельствует о его достаточной стерильности. Не установлена корреляция между качеством исходного поликристаллического кремния от разных производителей и временем жизни в исходном кремнии с временем жизни в НТЛ-кремнии. По мнению авторов, дальнейшее увеличение времени жизни в НТЛ-кремнии возможно за счет совершенствования процессов выращивания и облучения монокристаллов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кремний монокристаллический в слитках однородно легированный фосфором для силовой полупроводниковой техники: Технические условия ТУ 48–4–443–83.
- 2 R. T. Young, J. W. Cleland, R. F. Wood, H. H. Abraham, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 4752.
- 3 A. Yusa, D. Itoh, C. Kim *et al.*, Neutron Transmutation Doping of Silicon, Plenum Press, New York, 1981, p. 473.