

Т.В. Критская <sup>(1)</sup>, профессор, д.т.н.

Л.Я. Шварцман <sup>(2)</sup>, зам. нач. отдела, к.т.н.

## ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ АЗОТА НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ЧИСТОТЫ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия,

<sup>(2)</sup> ГП Запорожский титано-магниевого комбинат

Вивчено поведінку домішки азоту в монокристаллах кремнію, що вирощені в атмосфері захисного газу, який містить азот. Встановлено джерела азоту в полікристалічному кремнії, що одержано за методом водневого відновлення трихлорсилану. Показано, азот, як донорна домішка в кремнії, може впливати на характер розподілу питомого електричного опору в контрольних монокристалах кремнію, що вирощені за методом бестигельної зонної плавки з метою оцінки залишкових фосфору та бору в полікристалічному кремнії.

Изучено поведение примеси азота в монокристаллах кремния, выращенных в атмосфере защитного газа, содержащего азот. Определены источники азота в поликристаллическом кремнии, полученном методом водородного восстановления трихлорсилана. Показано, что азот, являясь донорной примесью в кремнии, может влиять на характер распределения удельного электрического сопротивления в контрольных монокристаллах кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки для оценки содержания остаточных фосфора и бора в поликристаллическом кремнии.

*Введение.* Контроль концентраций донорных и акцепторных примесей в поликристаллическом кремнии, предусмотренный SEMI MF 1723-1104, включает вырезку кернов из стержней, их кислотное травление, сушку и выращивание из кернов монокристаллов методом бестигельной зонной плавки (БЗП). Анализ удельного электрического сопротивления (УЭС) монокристалла после одного или нескольких проходов, согласно SEMI MF 1389 и SEMI MF1630, позволяет оценить соответственно концентрации доноров и акцептов в поликремнии. Количество проходов расплавленной зоны для контроля содержания акцепторов зависит от величины УЭС после одного прохода, а также от характера распределения УЭС по длине контрольного монокристалла после нескольких проходов (наличия *p-n*-переходов). Процесс БЗП проводится в глубоком вакууме либо в атмосфере сверхчистого аргона, что исключает поступление в контрольный монокристалл электрически активных примесей, а также способствует удалению из зоны расплава летучего фосфора.

*Постановка задачи.* В некоторых случаях при контроле качества поликристаллического кремния приходится производить существенно большее количество проходов (до 12...15), чтобы получить требуемую протяженность участка дырочного типа электропроводности, что не характерно для традиционного распределения остаточных доноров (фосфора) и акцепторов (бора), обусловливаемых их эффективными коэффициентами распределения.

Проведение анализа условий подготовки технологического оборудования и оснастки процесса БЗП показало, что фонового загрязнения электрически активными (прежде всего, донорными) примесями кристаллизуемого расплава кремния из атмосферы выращивания не происходит. Использование химических реактивов категории ОСЧ с контролируемым содержанием примесей для травления исходных кернов так-

же не может повлечь за собой дополнительное легирование электрически активными примесями.

Детальный анализ пробоотбора, стандартных методик проведения анализа исходных продуктов процесса водородного восстановления (трихлорсилан, водород) также подтвердил гарантируемое отсутствие загрязнения электрически активными примесями.

В то же время было установлено, что используемый в процессе водородного восстановления водород содержит азот, и его содержание может превышать нормируемую концентрацию (5 ppm) в 5...10 раз. В табл. 1 представлены данные по содержанию примесей в водороде, полученном электролизом воды. Использование обогащенного азотом водорода в реакторе водородного восстановления может привести к попаданию азота в поликристаллический кремний.

Помимо этого, растворенный азот может присутствовать в трихлорсилане на уровне 0,1...0,01 % мол, поступаая в него вследствие использования атмосферы азота для передавливания продукта при заполнении емкостей.

**Таблица 1** – Результаты анализа проб электролизного водорода

Типичные значения	Содержание определяемых соединений, ppm			
	Аргон	Кислород	Азот	$\sum C_n H_m$
Допустимая концентрация	< 1	< 1	< 5	< 0,1
Средние	0,0	0,0	19,0	5,0
Минимальные	0,0	0,0	3,3	3,3
Максимальные	0,0	1,0	47,2	9,9

*Целью настоящей работы* является установление возможного влияния азота на характер распределения УЭС по длине контрольного монокристалла кремния в результате процесса БЗП.

*Основные результаты исследований.* Были исследованы монокристаллы кремния, выращенные по методу Чохральского в потоке аргона, азота и их смеси (категорий ОСЧ) при давлении в камере выращивания 1,33 кПа. Некоторые из исследованных образцов были подвергнуты отжигу (650 °С, 30 мин). Как было установлено, содержание азота в монокристаллах кремния находится ниже предела чувствительности метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), составляющего  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (при распылении кремния ионами цезия) и  $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (распыление ионами кислорода). В случае использования метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было установлено, что в отожженных образцах монокристаллов, выращенных в атмосфере аргона, содержание азота находится на уровне  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , в смеси аргона и азота  $\sim 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и в монокристаллах, выращенных в атмосфере азота  $\sim 4,6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . При этом, учитывая, что методом ЭПР регистрируются только парамагнитные частицы (имеющие на одной из орбиталей неспаренный электрон), осуществляли перевод азота в парамагнитное состояние за счет облучения рентгеновскими лучами (поглощенная доза  $\sim 10$  рад). Невозможность определить с помощью метода ЭПР содержание азота в неотожженных образцах монокристаллов, по-видимому, обусловлена тем, что в таком материале азот образует дефекты в виде сложных комплексов с насыщенными химическими связями. Отжиг приводит к распаду комплексов и образованию точечных дефектов замещения (одиночных атомов азота, замещающих в узлах решетки атомы кремния). В таком положении химические связи атомов азота являются ненасыщенными.

Количественная оценка азота, присутствующего в поликристаллическом кремнии, может быть следующей. Через один аппарат за один цикл водородного восстановления проходит водорода, в среднем,  $54000 \text{ нм}^3/\text{процесс}$ . При концентрации азота в водороде  $\sim 0,5 \%$  ( $5000 \text{ ppm}$ ) количество поступившего за цикл азота составит  $270 \text{ нм}^3$  ( $334 \text{ кг}$ ). С трихлорсиланом может поступить  $90 \text{ кг}$  азота. При средней величине массы партии поликремния  $2000 \text{ кг}$  количество поступившего азота может достигать  $16,7 \%$  (при условии его полного перехода в кремний). Если кремнием будет усваиваться  $0,01$  или  $0,001$  часть азота из парогазовой смеси, прошедшей через аппарат, то количество азота в поликремнии может составить  $0,167 \%$  или  $0,0167 \%$ , что соизмеримо с возможными количествами в нем бора или фосфора.

*Обсуждение результатов исследования.* В настоящее время количество переходящего в поликристаллический кремний азота в условиях протекания процесса водородного восстановления требует уточнения, поскольку все известные исследования выполняли на монокристаллическом кремнии при наличии фазового перехода «расплав-кристалл» при давлениях, не превышающих атмосферное, либо подвергали исследованию профили распределения азота вследствие процессов ионной имплантации.

Необходима оценка растворимости азота в хлорсиланах, а также степень его перехода в кристаллический кремний в зависимости от давления, используемого в процессе водородного восстановления.

Остается невыясненным также вопрос о характере примесно-дефектного взаимодействия в кристаллическом кремнии, содержащем азот. Ранее проводившимися, в том числе нашими исследованиями, было установлено, что азот может взаимодействовать (или образовывать комплексы, влияющие на структурные и электрофизические параметры монокристаллов кремния) с рядом примесей: углеродом (содержание в поликремнии до  $1 \dots 3 \text{ ppm}$ ), бором ( $0,03 \dots 0,2 \text{ ppb}$ ), фосфором ( $0,30 \dots 2,6 \text{ ppb}$ ) и водородом ( $\sim 21 \dots 23 \text{ ppm}$ ) [1-11]. При протекании процесса кристаллизации кремния в атмосфере азота он взаимодействует с расплавом, образуя на его поверхности пленку оксинитрида кремния, и обогащает расплав, с повышением давления, до концентраций  $0,012 \dots 0,018 \%$  ат. и выделением в расплаве твердой фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Равновесный коэффициент распределения азота в кремнии оценивается величиной  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ , растворимость в жидком кремнии  $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в кристаллическом –  $(4,5 \pm 1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , в неионизированном состоянии в монокристаллах может содержаться не более  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  азота [3]. В дальнейшем [4] были получены данные, что при выращивании монокристаллов методом Чохральского (CZ-Si) или вертикальной бесстигельной зонной плавкой, вследствие особенностей примесно-дефектного взаимодействия, концентрация азота в кремнии может превышать предел растворимости и достигать величины  $(1 \dots 1,2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Коэффициент диффузии азота при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  оценивается на уровне  $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  [12].

В монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, азот оказывает влияние на процессы распада пересыщенного твердого раствора кислорода и комплексообразование в кремнии. Основной формой азота в CZ-Si считаются межзельные димеры  $\text{N}_2$  и их комплексы с кислородом  $\text{N}_2\text{O}$ . Энергетические уровни мелких термодоноров, соответствующие димерным центрам  $\text{N}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , согласно ИК-спектрам, находятся вблизи  $E_{C-26}$  и  $E_{C-32}$  мэВ соответственно. Использовали коэффициенты пропорциональности: для кислорода –  $2,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , углерода –  $1,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и азота –  $1,82 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Было установлено, что данные димерные центры электронейтральны при комнатной температуре, а при низких температурах, захватывая электрон, они становятся отрицательно заряженными [13]. Концентрация мелких термо-

доноров может быть значительной, но обычно она меньше полной концентрации азота (в условиях эксперимента [14] содержание азота изменялось в пределах от  $8 \cdot 10^{13}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Поглощение ИК-излучения на длинах волн 963 и  $767 \text{ см}^{-1}$  также связывают с присутствием молекулы  $N_2$ . При помощи релаксационной спектроскопии глубоких уровней [15] установлены два уровня  $E_{C-0,19}$  и  $E_{C-0,28}$  эВ, обусловленные введением молекулы  $N_2$ , с сечениями захвата  $8 \cdot 10^{-17}$  и  $5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$  соответственно. Концентрации этих уровней составляют 0,1 и 0,01 % от общего содержания азота ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), что, по-видимому, также свидетельствует о существовании в кремнии комплексов азота. Специальная термообработка монокристаллов CZ-Si, выращенных в азоте в диапазонах температур 450, 650, 710 и 900 °С, показала, что в них образуются мелкие доноры, обусловленные наличием азота [15-17]. Мелкие термодоноры включают в свой состав один атом азота, а их концентрация зависит от содержания азота примерно как  $N_N^{1/2}$ . При отжиге в интервале температур 590...690 °С на один мелкий донор приходится в среднем три атома кислорода, то есть семейство мелких доноров, вероятнее всего, состоит из  $NO_2$ -,  $NO_3$ - и  $NO_4$ - комплексов межузельных атомов азота и кислорода. Энергия ионизации мелких доноров составляет 0,035... 0,037 эВ, а их концентрация уменьшается от начала к концу кристалла от  $3 \cdot 10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  несмотря на увеличение концентрации азота от  $8 \cdot 10^{14}$  до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, концентрация мелких доноров, помимо концентрации азота, зависит и от термической предыстории кристалла [16-18].

В монокристаллах кремния, выращенных бестигельной зонной плавкой и легированных азотом до  $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , нагрев при температуре 680 °С (90 мин) приводит к возрастанию удельного электрического сопротивления, особенно резкому в случае легирования бором (до УЭС 150 и 1500 Ом·см), а также и при легировании фосфором до уровня  $\sim 1000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . В присутствии бора наблюдается конверсия типа электропроводности, температурная зависимость концентрации электронов контролируется глубоким уровнем  $E_{C-360}$  мэВ. В монокристаллах с фосфором наблюдается глубокий уровень  $E_{C-330}$  мэВ. После термообработки монокристаллы становятся резко неоднородными, о чем свидетельствует резкое уменьшение холловской подвижности (для образцов с бором подвижность электронов была в 16 раз меньше номинального значения). Предполагается, что наряду с глубоким акцепторным уровнем, термообработка вводит также относительно мелкие доноры, которые ответственны за  $p$ - $n$ -конверсию. Концентрация, как глубокого акцептора, так и мелкого донора оценена  $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Наиболее вероятным глубоким центром является азот замещения ( $N_2$ ). Известно, что термообработка бестигельного кремния  $p$ - и  $n$ -типа, содержащего азот, при 900 или 1000 °С приводит к резкому возрастанию УЭС без смены типа электропроводности, что означает появление глубокого уровня (соответственно донорного или акцепторного) [19]. Очевидный механизм этого эффекта – реактивация центра  $N_S$ , который в выращенном кристалле мог быть декорирован межузельными атомами азота. При термообработке происходит диссоциация и восстановление глубокого центра  $N_S$ . Аномально низкая холловская подвижность может быть объяснена примесными «облаками», в которых присутствуют высокоподвижные межузельные азотные дефекты. В результате в монокристаллах с бором возникает высокоомный  $n$ -канал проводимости через перекрывающиеся донорные облака и параллельный высокоомный  $p$ -канал в обход облаков (где бор компенсирован глубоким донорным уровнем центра  $N_S$ ).

Интенсификация встраивания азота в решетку кремния в присутствии бора подтверждается также в процессе ионной имплантации. Бор, введенный в кремний при помощи ионной имплантации, и последующая имплантация азота приводят к аномально высокой концентрации электронов, которая может превышать концентрацию бора. Эффект может быть связан с вытеснением бора из узлов решетки собственными межузельными атомами кремния и последующим их замещением атомами азота (донорными центрами). При ионной имплантации азота в легированный бором кремний можно создавать *p-n*-переходы даже при концентрации бора  $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, что связывается с возрастанием растворимости азота в присутствии бора. Возможен также прямой обмен местами между атомами азота в межузлиях и атомами бора в узлах (аналог реакции Уоткинса – выход атомов бора из узла и замещение образовавшейся вакансии собственными межузельными атомами кремния) [20-22].

Поскольку в присутствии высокой концентрации бора часть собственных межузельных атомов кремния расходуется на реакцию Уоткинса, происходит возрастание  $N_V$ . Межузельные атомы азота входят в узлы решетки кремния, вставая на место вакансий. Чем выше мгновенная концентрация вакансий ( $N_V$ ), тем больше вероятность замещения азотом узлов. Увеличение концентрации азота в узлах позволяет сделать азот столь же эффективным донором (если не более), как и фосфор [17,23,24].

#### Выводы

1. Являясь донорной смесью, азот может существенно изменить характер распределения удельного электрического сопротивления в контрольных монокристаллах, выращиваемых для оценки содержания остаточных бора и фосфора в поликристаллическом кремнии.

2. Вероятными источниками азота в поликристаллическом кремнии могут быть исходные трихлорсилан и водород. Причинами попадания азота в водород могут быть натекание из воздуха, недостаточная эффективность процесса сорбции, а его попадания в трихлорсилан – атмосфера при перекачке в емкости с хлорсиланами.

3. Устранение загрязнения азотом исходных продуктов процесса водородного восстановления возможно за счет перехода на среду аргона при передавливании емкостей, повышения культуры производства и обслуживания оборудования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park Bong Mo*. Nitrogen-dopign effect in a fast-pulled Cz-Si single crustal [Text] / Bong Mo Park // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 222, N 1-2. – Pp. 74-81.
2. Method for production low defect silicon single crystal doped with nitrogen [Text] : Пат. 6197109 США МПК7 С 30В 15/04 / *Makoto I., Masaro T., Wataru K. et all.* Shin-Etsu Handotai Co. (Япония). – № 09/329615 ; заявл. 10.06.99 ; опубл.06.03.01.
3. Concentration, solubiliti and equilibrium distribution faktor nitogen and oxygen in semiconductor silicon [Text] / *Y. Yatsuguri, N. Akijama, Y. Endo, T. Nosaki* // J. Electrochem. Soc. – 1973. – Vol. 120, N 7. – Pp. 975-979.
4. *Simura, F.* Nitrogen effect and oxygen precipitation in CZ-Si [Text] / F. Simura, R. S. Hokett // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48, N 3. – Pp. 224-226.
5. *Voronkov, V. V.* Nitrogen diffusion and interaction with oxygen in Si [Text] / V. V.Voronkov, R. Falster // Sol. St. Phenomena. – 2004. – Vol. 95-96. – Pp. 83-92.
6. Микротвердость кремния, выращенного методом Чохральского в атмосфере азота [Текст] / Д. И. Бринкевич, С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, В. В. Петров // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 3, № 12. – С. 1413-1414.
7. *Критская, Т. В.* Влияние азота на образование дефектов при облучении и термообработке кремния [Текст] / Т. В. Критская, Т. А. Лукашевич // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1989. – Вып. 6. – С. 69-72.

8. Исследование свойств монокристаллического кремния, выращенного по Чохральскому в атмосфере азота [Текст] / Т. В. Критская, В. И. Думбров, В. И. Бидуха, В. М. Левченко // Весці академії наук БССР. сер. Фізика-матэматычных навук. – 1991. – № 3. – С. 7-10.
9. Особенности получения и свойства монокристаллов кремния, выращенных в атмосфере азота [Текст] / Т. В. Критская, Г. А. Колобов, Е. Я. Швец, И. Ф. Червоный // Нові технології. – 2004. – № 1-2 (4-5). – С. 117-121.
10. Богомаз, А. В. Особенности свойств кристаллического кремния, содержащего водород [Текст] / А. В. Богомаз, Т. В. Критская, А. Н. Рябец // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2009. – № 3. – С. 14-17.
11. Shallow thermal donors in silicon: the role of Al, H, N, and point defects [Text] / R. C. Newman, M. J. Ashwin, R. E. Pritchard, J. H. Tucker // Phys. stat. sol.(b). – 1998. – Vol. 210 (2). – Pp. 519-525.
12. Itoh, T. Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in float-zone silicon [Text] / T. Itoh, T. Abe // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 53 (1) – Pp. 39-41.
13. Ewels, C. P. Oxygen-carbon, oxygen-nitrogen and oxygen-dimer defect in silicon [Text] / C. P. Ewels, R. Jones, R. Oberg // NATO ASI Ser. – 1996. – Ser.3. – Pp. 141-146.
14. Deep levels associated with nitrogen in silicon [Text] / Y. Tokumaru, O. Hideyo, M. Tsumoru, T. Abe // Jap. J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21. – N 7, Part 2. – Pp. 443-444.
15. Generation and dissociation of the nitrogen-related donor in nitrogen-doped CZ-Si during heat treatments [Text] / X. W. Zhang, J. S. Yang, L. Li, D. L. Que // Phys. Status solidi. – 1996. – Vol. 155, N 1. – Pp. 189-194.
16. Электрическая активность азота в кремнии [Текст] / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, А. В. Батурина и др. // Тезисы лекций и докладов II Всероссийской школы ученых и молодых специалистов по материаловедению и технологиям получения легированных монокристаллов кремния. 2-7 июля 2001 г. М. : МГИСиС. – 2001. – С. 26-27.
17. Nitrogen out-diffusion from CZ-Si monitoring by depth profiles of shallow thermal donors [Text] / V. V. Voronkov, A. V. Baturina, G. I. Voronkova, R. Falster // Solid St. Phenomena. – 2004. – Vol. 95-96. – Pp. 117-122.
18. Арапкина, Л. В. Взаимодействие примесных атомов и собственных точечных дефектов при формировании кислородсодержащих термодоноров в бездислокационных монокристаллах кремния [Текст] : дисс ... канд. техн. наук / Л. В. Арапкина – М., – 2004. – 172 с.
19. Donor formation in nitrogen doped silicon [Text] / D. Yang, R. Fan, L. Li, D. Que, K. Sumino // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80 (3). – Pp. 1493-1498.
20. Взаимодействие заряженных частиц с твёрдым телом [Текст] / под ред. А. А. Павлова, В. В. Плетнева, В. Е. Юрасова. – М. : Высшая школа. – 1994. – 752 с. – Библиогр. : с. 746-752.
21. Тетельбаум, Д. И. Аномальная растворимость имплантированного азота в кремнии, сильно легированном бором [Текст] / Д. И. Тетельбаум, Е. И. Зорин, Н. В. Лисенкова // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, Вып. 7. – С. 808-810
22. Ефимов, В. П. Кластерные образования проводящих квантовых структур в монокристаллическом кремнии для гелиоэнергетики [Текст] / В. П. Ефимов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 7. – С. 401-407.
23. Генерация мелких азотно-кислородных доноров как метод исследования диффузии азота в кремнии [Текст] / В. В. Воронков, А. В. Батурина, Г. И. Воронкова, М. Г. Мильвидский [Текст] // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, Вып. 7. – С. 1174-1179.
24. Shallow thermal donors in silicon: the role of Al, H, N, and point defects [Text] / R. C. Newman, M. J. Ashwin, R. E. Pritchard, J. H. Tucker // Phys. stat. sol. (b) – 1998. – Vol. 210 (2). – Pp. 519-525.