

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИФФУЗИИ НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

С. А. ШАБОЯН, П. А. БЕЗИРГАНЯН, А. А. ДУРГАРЯН

Исследовано влияние диффузии  $Al+B$  на дефектную структуру дислокационных кристаллов  $Si$  методами рентгеновской топографии и травления. Диффузия проводилась при температуре  $1320^{\circ}C$  в течение 5,5 часов, глубина диффузии—70 мкм. Диффузия проводилась без предварительного отжига образцов для соблюдения технологии изготовления полупроводниковых приборов. Топограммы образцов снимались до и после диффузии. Получено, что после диффузии плотность дислокаций в кристаллах уменьшается. Распределение диффузанта и выделение второй фазы сильно зависят от первоначальной (до диффузии) дислокационной структуры.

Надежность полупроводниковых приборов, в основном, зависит от физических параметров полупроводникового материала (кристалла) и технологии их изготовления. Физические параметры кристаллов, особенно полупроводниковых (например, кремния), в значительной степени зависят от дислокационной структуры, количества примесей и диффузанта, а также их распределения в кристалле.

Известно, что образование дефектов при диффузии бора или других диффузантов, в основном, зависит от температуры диффузии. Исследование кристаллов рентгенотопографическим методом показывает, что диффузирование бора при  $T=900^{\circ}C$  в бездислокационный кремний [1] не приводит к существенным структурным изменениям даже при поверхностной концентрации бора  $C=5 \cdot 10^{20}$  атом/см<sup>3</sup>. Диффузия при  $T=1200^{\circ}C$  приводит к структурному изменению диффузионного слоя.

Если проводить диффузию при  $T=1300^{\circ}C$  с газовой фазы от конечного источника, то наблюдается существенное ухудшение структуры приповерхностного слоя и неравномерное распределение диффузанта при  $C=2 \cdot 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>. Наблюдается также выделение второй фазы, которая распадается при закалке даже при  $C=10^{21}$  атом/см<sup>3</sup>. Таким образом, генерация дефектов в кристалле зависит как от самого акта диффузии, так и от условий диффузии.

Установлено, что при диффузии бора в бездислокационный кремний в приповерхностном слое кристалла образуются дислокации; по предположению авторов [2—6] это происходит вследствие сжатия кристаллической решетки со стороны диффузанта. Существует также предположение [7], что образование дислокаций происходит из-за выделения электронейтрально-го диффузанта в приповерхностном слое.

Исследование рентгенотопографическим методом показывает, что если в бездислокационный кремний диффундировать фосфор до концентраций  $C=10^{18}$ — $10^{19}$  атом/см<sup>3</sup> при  $T=900 \div 1000^{\circ}C$ , то никакие структурные изменения не наблюдаются, тогда как при диффузии при температурах выше  $1000^{\circ}C$  приповерхностный деформационный слой значительно увеличивает-ся и образуются дислокации с плотностью порядка  $7 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>, а глубина

проникновения дислокаций достигает 200 мкм. Этого можно избежать [3], если проводить диффузию фосфором или бором, легированным порошком кремния. При таких условиях диффузии, даже когда концентрация диффузанта достигает  $10^{21}$  атом/см<sup>3</sup>, не происходит деформации и, следовательно, образования дислокаций.

Известно [8—9], что в сильно легированных полупроводниковых кристаллах концентрация электроактивных примесей меньше, чем электроактивных примесей, вводимых при росте кристалла. Оказывается [10], что при отжиге при  $T=900^{\circ}\text{C}$  в кристаллах с концентрацией диффузионных примесей порядка  $10^{19}$  атом/см<sup>3</sup> выделяется вторая фаза и концентрация электроносителей уменьшается на 45%, а при отжиге при  $T=1300\div 1350^{\circ}\text{C}$  происходит распад второй фазы и число носителей увеличивается на 20÷25%, но не достигает первоначальной концентрации. Необходимо отметить [11], что дислокации в гомеоплярных кристаллах (например, кремний) действуют не только как акцепторные центры, но и являются центрами рассеяния носителей. Таким образом, образование второй фазы и структурных дефектов при диффузии значительно влияет на электрические свойства кристаллов [12].

Как видно из этого краткого обзора, исследование влияния диффузии на структурные изменения в полупроводниковых кристаллах, в основном, проводилось на совершенных полупроводниковых кристаллах. Однако, даже в этом случае, насколько нам известно, в литературе нет систематического исследования физических параметров образцов в течение всего технологического процесса изготовления полупроводниковых приборов. Следовательно, систематическое исследование кремниевых образцов при изготовлении полупроводниковых приборов в течение всего технологического процесса, а также после эксплуатации и выхода приборов из строя приобретает важное значение.

В излагаемой работе исследовано влияние диффузии на структурные изменения кристаллов кремния. Исследование проводилось методами рентгеновской топографии и травления. Образцы вырезались из слитка в виде шайб диаметром 45 мм, толщиной 500 мкм перпендикулярно направлению роста по плоскостям (111). Плотность дислокаций в образцах, рассчитанная по ямкам травления, составляла  $10^3$ — $10^4$  см<sup>-2</sup>.

Были изготовлены десять образцов, которые после механической шлифовки и полировки подвергались химической полировке в растворе 1 часть HF+5 частей HNO<sub>3</sub>. После получения рентгеновской топографической картины от отраженных плоскостей (110) проводилась диффузия Al+B в образцы кремния при  $T=1320^{\circ}\text{C}$  в течение 5,5 часов. Затем образцы медленно охлаждались в течение 12 часов. Глубина диффузии составляла 70 мкм. Для снятия диффузионного слоя (10 мкм) образцы подвергались химической полировке, а затем вновь проводилось снятие рентгеновской топограммы.

Учитывая, что до исследования образцы не отжигались (для соблюдения технологии изготовления полупроводниковых приборов), топограммы, полученные до диффузии, как и следовало ожидать, не имели хорошего контраста (см. рис. 1а). На рисунке видны дислокационные линии и во-

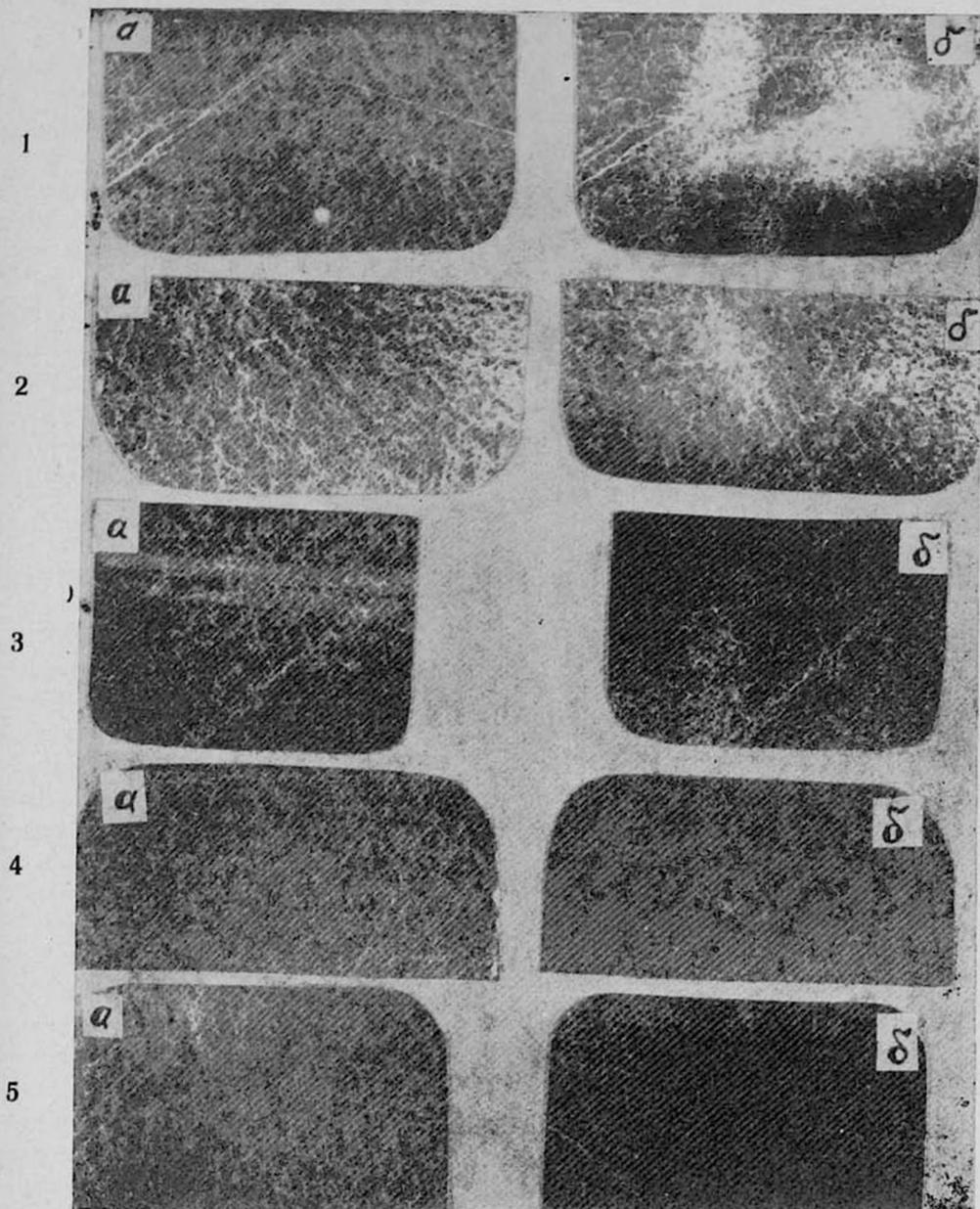


Рис. 1. Рентгенопограммы кристалла, образец 1 ( $\times 8$ ): а) до диффузии, б) после диффузии.

Рис. 2. Рентгенопограммы кристалла, образец 10 ( $\times 8$ ): а) до диффузии, б) после диффузии.

Рис. 3. Рентгенопограммы кристалла, образец 2 ( $\times 8$ ): а) до диффузии, б) после диффузии.

Рис. 4. Рентгенопограммы кристалла, образец 4 ( $\times 8$ ): а) до диффузии, б) после диффузии.

Рис. 5. Рентгенопограммы кристалла, образец 3 ( $\times 8$ ): а) до диффузии, б) после диффузии.

круг них поля напряжений дислокаций. После диффузии контраст улучшается, так как при этом помимо диффузии происходит отжиг и снимаются напряжения (рис. 16). Второе, что наблюдается на всех топограммах, полученных после диффузии исследуемых образцов, это уменьшение плотности дислокаций из-за отжига, которое не всегда происходит равномерно по объему, вследствие чего и диффузия происходит неравномерно, что хорошо видно при сравнении топограмм, приведенных на рис. 1.

Из этих рисунков видно, что после диффузии в центральной части кристалла имеется большое скопление дислокаций (часть из которых могла образоваться вследствие диффузии) и диффузанта, тогда как на краях кристалла наблюдается уменьшение плотности дислокаций и сравнительно равномерное распределение диффузанта.

У всех образцов после диффузии дислокации дробились на мелкие дислокационные петли, на концах и в точках пересечения которых наблюдается сильное скопление примесей и диффузанта, а также выделение второй фазы (рис. 16). В кристалле вокруг малоугловых границ возникают значительные нарушения кристаллической решетки, на фоне которых исчезает часть малоугловых границ.

После диффузии на отдельных участках образцов 5 и 10 вследствие неоднородного распределения дислокаций по объему кристалла до диффузии наблюдается скопление дислокаций и выделение второй фазы (рис. 2) после диффузии.

Как видно из рис. 3 (образец 2), на малоугловой границе наблюдается незначительное выделение второй фазы, тогда как на остальных участках диффузия протекала сравнительно равномерно, уменьшалась плотность дислокаций и происходило их раздробление.

В образцах 4, 6, 7, 8 и 9 диффузия протекала равномерно, плотность дислокаций уменьшалась равномерно по объему, происходило раздробление дислокаций, но в отдельных образцах наблюдалось незначительное выделение второй фазы (рис. 4). Как видно из рис. 4а, дислокации в этих кристаллах до диффузии были распределены равномерно по объему. На топограмме, полученной от образца 3, до диффузии наблюдаются слои роста (рис. 5а) и плотность дислокаций достигает порядка  $5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ , но их распределение по объему однородно. После диффузии (рис. 5б) исчезают слои роста, уменьшается плотность дислокаций и возникают границы двойникования. Диффузия происходила равномерно и выделение второй фазы почти не наблюдалось.

Из полученных результатов следует, что при неравномерном распределении дислокаций в образцах диффузия происходит неравномерно. Больше всего выделение второй фазы происходит около нарушенной кристаллической решетки, в отдельных случаях образуются новые дислокации и границы двойникования.

Если диффузия происходит в предварительно неотожженные кристаллы, то распределение дислокаций до диффузии не полностью характеризует состояние образца при диффузии, так как в процессе диффузии происходит одновременно и отжиг образца. Наблюдается раздробление дислокационных петель и преимущественное оседание диффузанта на них.

Таким образом, исходя из анализа полученных результатов и приведенных литературных данных можно заключить следующее.

1. Для получения сравнительно надежных результатов о влиянии диффузии на структурные изменения дислокационных кристаллов и для прогнозирования распределения диффузанта в кристалле образцы до диффузии необходимо подвергать отжигу.

2. С целью уменьшения затрат и увеличения процента выхода годных полупроводниковых приборов, изготовленных из дислокационного кремния, необходимо после предварительного отжига иметь образцы кристаллов с равномерным распределением дислокаций по объему.

3. Во избежание выделения второй фазы необходимо проводить диффузию в медленном режиме с выбором оптимальной температуры, с применением раствора диффузанта в порошок кремния.

Ереванский государственный  
университет

Поступила 3.XII.1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Альтшуллер, В. И. Пухьдон. ФТТ, 9, 832 (1967).
2. S. Prussin. J. Appl. Phys., 32, 1876 (1962).
3. В. М. Альтшуллер. ФТТ, 10, 1136 (1968).
4. G. Schwuttke. J. Appl. Phys., 32, 1776 (1961).
5. G. Qulisser. J. Appl. Phys., 33, 2648 (1962).
6. H. Ruppriht, G. Schwuttke. J. Appl. Phys., 37, 2862 (1962).
7. R. Msdouold, G. Ehleuberger, T. Huffman. Sol. St. Electron, 9, 807 (1966).
8. J. D. Barden. Phys. Rev., 75, 865 (1949).
9. М. С. Чупахин, Т. Г. Гловин, В. И. Фистуль. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах, Минск, 1965.
10. В. М. Альтшуллер и др. ФТТ, 10, 2556 (1968).
11. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах, М., 1962.
12. В. М. Альтшуллер и др. ФТТ, 14, 296 (1972).

## ԴԻՖԴՈՂԻԱՅԻ ԱԶԳԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ Տi ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԴԵՖԵԿՏԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Ս. Ա. ՇԱՐՈՅԱՆ, Պ. Հ. ԲԵՂԻՐԳԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $Al+B$  դիֆուզիայի ազդեցությունը  $Si$  դիսլոկացիոն բյուրեղների դեֆեկտային կառուցվածքի վրա: Ուսումնասիրությունը կատարվել է ունտգենյան տոպոգրաֆիայի և քիմիական կենսաբան միջոցով: Կիսահաղորդչային դործիքների պատրաստման տեխնոլոգիան պահպանելու նպատակով դիֆուզիան կատարվել է առանց նմուշների նախնական ջերմային մշակման: Նմուշների ունտգենատոպոգրաման հանվել է դիֆուզիայից առաջ և հետո: Դիֆուզիան կատարվել է  $T=1320^{\circ}C$  ջերմաստիճանում 5,5 ժամվա ընթացքում, դիֆուզիայի խորությունն է 70 մկմ: Ստացվել է, որ դիֆուզիայից հետո դիսլոկացիայի խտությունը բյուրեղներում փոքրանում է: Դիֆուզիոզ էլեմենտների բաշխումը և երկրորդ ֆազայի անջատումը խիստ կախված է նախնական (դիֆուզիայից առաջ) դիսլոկացիոն կառուցվածքից:

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DIFFUSION  
ON THE STRUCTURE OF Si CRYSTALSS. A. SHABOYAN, P. A. BEZIRGANYAN,  
A. A. DURGARYAN

The influence of  $Al+B$  diffusion on the defective structure of Si dislocation crystals is investigated by X-ray topography and the corrosion method. The diffusion was accomplished at 1320°C during 5.5 hours and the diffusion depth was 70  $\mu\text{m}$ . The diffusion was accomplished without preliminary tempering in order to keep the technology of the preparation of semiconductor devices. The topograms of specimen were taken before and after the diffusion. The investigations show that after diffusion the density of dislocations decreased. The distribution of the diffusant and the separation of the second phase are strongly dependent on the first dislocation structure.