

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mikhnev Leonid Vasilievich, doctor of Physico-Mathematical Sciences, Assistant Professor, Professor of chair of physics, electrical engineering and electronics, NCFU. E-mail: lmikhnev@gmail.com

Bondarenko Evgheny Alekseevich, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, associate Professor of physics, electrical and electronics engineering of NCFU. E-mail: johnbond@yandex.ru

Valyukhov Dmitry Petrovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: valyuhov45@mail.ru

Chapura Oleg Mikhailovich, assistant of chair of physics, electrical and electronics engineering of NCFU. E-mail: chapuro1-7@mail.ru

Skomorokhov Alexey Alexandrovich, engineer of chair of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: askomorohov@mail.ru

Ilyasov Askhat Shavketovich, senior lecturer of chair of physics, electrical engineering and electronics of NCFU. E-mail: spantopgun@mail.ru

Annenko Mikhail Ivanovich, undergraduate of the NCFU. E-mail: SHUT_TM@mail.ru

Sbitneva Anna Sergeevna, undergraduate of the NCFU. E-mail: anna_3003_new@mail.ru

УДК 621.315.592

**Попов Виктор Павлович, Середин Борис Михайлович,
Заиченко Александр Николаевич, Середина Полина Борисовна**

ВЛИЯНИЕ ГАЛЛИЯ И ОЛОВА НА ПРОЦЕСС ТЕРМОМИГРАЦИИ ЖИДКИХ ЗОН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ В КРЕМНИИ

Проанализировано влияние добавок Ga и Sn на кинетику и стабильность процесса термомиграции жидких зон на основе алюминия в кремнии. Во всем диапазоне составов зон определены пороговые значения температуры начала процесса термомиграции. Обнаружено монотонное возрастание температуры начала движения жидких зон с увеличением концентрации Ga и Sn. Выявлено увеличение скорости термомиграции зон расплава с повышением в расплаве концентрации Ga при температурах, выше 1473 K, и снижение скорости при меньшей температуре. Рост концентрации Sn приводит к снижению скорости термомиграции во всем диапазоне температур. Стабильность термомиграции зон с добавками Ga и Sn повышается с увеличением температуры процесса.

Ключевые слова: термомиграция, жидкая зона, расплав, фазовая диаграмма.

Viktor Popov, Boris Seredin, Aleksandr Zaichenko, Polina Seredina
**INFLUENCE OF GALLIUM AND TIN ON THE PROCESS
OF THERMOMIGRATION OF LIQUID ZONES BASED ON ALUMINUM
IN SILICON**

The effect of Ga and Sn additives on the kinetics and stability of the process of thermal immigration of liquid zones based on aluminum in silicon is analyzed. The threshold values of the temperature of the beginning of the thermomigration process are determined throughout the range of the composition of the zones. A monotonous increase in the temperature of the onset of motion of liquid bands with increasing concentrations of Ga and Sn was observed. An increase in the rate of thermomigration of the melt zones with increasing Ga concentration in the melt at temperatures above 1473 K and a decrease in the velocity at a lower temperature have been revealed. An increase in the concentration of Sn leads to a decrease in the rate of thermomigration in the entire temperature range. The stability of the thermomigration of the zones with Ga and Sn additions increases with increasing process temperature.

Key words: thermomigration, liquid zone, melt, phase diagram.

Введение / Introduction. Метод термомиграции (ТМ) жидких зон успешно применяется для создания разнообразных структур полупроводниковой электроники главным образом благодаря высокой скорости локального легирования полупроводникового кристалла [1]. В частности, в вакууме при ис-

пользовании жидких зон на основе алюминия скорость легирования кремния методом ТМ в диапазоне температур от 1273 до 1473 К на 2–3 порядка превышает скорость диффузионного легирования при тех же температурах [2]. При термомиграции уровень легирования кристалла определяется линией солидуса системы, поэтому диапазон концентраций лигатуры в кристалле по сравнению с диффузионным легированием ограничен. Так, концентрация алюминия C_{Al}^S в кремниевом кристалле после легирования методом ТМ в указанном выше диапазоне температур составляет $\approx (1,5-2,0) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Практический интерес связан с расширением диапазона легирования акцепторными примесями [3–5]. В этом свете обретает актуальность поиск добавок металлов в алюминий, которые способны, сохраняя конкурентное преимущество метода ТМ, увеличить или уменьшить растворимость кремния, а также расширить диапазон его легирования. Потенциально пригодны и для использования при термомиграции бинарные системы Si – Ga и Si – Sn [1]. Однако диапазон легирования кремния Ga и Sn также ограничен, как и Al. В этой связи представляют интерес тройные составы. Диаграммы плавления тройных систем Si – Ga – Al и Si – Sn – Al, образующихся при введении в бинарный расплав Si – Al третьего компонента (Ga или Sn), не известны. Поэтому предсказать результат введения добавок Ga и Sn в Al на процесс массопереноса кремния при термомиграции крайне затруднительно и требует экспериментальных исследований кинетики и стабильности термомиграции трёхкомпонентных зон.

В работе исследуется влияние добавок Ga или Sn на кинетику и стабильность термомиграции жидких зон на основе алюминия.

Материалы и методы / Materials and methods. Экспериментальные исследования проводились на стандартных кремниевых пластинах с кристаллографической ориентацией плоскости (111) с использованием плоских зон, сформированных капиллярным втягиванием расплава, насыщенного по кремнию [1]. Толщина зон задавалась посредством варьирования высотой трёх выступов на периферии одной из пластин в пределах от 20 до 50 мкм. В качестве растворителя кремния применялся расплав Al с добавлением Ga или Sn в широком интервале концентраций (r) с шагом 0,1 атомных долей. Концентрации r_{Ga} и r_{Sn} в расплаве алюминия задавали параметрами: $r_{Ga} = (m_{Al} / \mu_{Al}) / [(m_{Al} / \mu_{Al}) + (m_{Ga} / \mu_{Ga})]$ и $r_{Sn} = (m_{Al} / \mu_{Al}) / [(m_{Al} / \mu_{Al}) + (m_{Sn} / \mu_{Sn})]$, для которых m и μ – масса и молярная масса соответствующего компонента в расплаве. Для управления процессом термомиграции использовалась вакуумная установка [6], в которой создавался температурный градиент величиной от 20 до 100 (± 5) К/см. Скорость термомиграции определялась металлографическим анализом поперечных шлифов композиций по методике, основанной на полосах роста в перекристаллизованном слое, создаваемых термическими импульсами через фиксированные отрезки времени [1]. Стабильность процесса, характеризующаяся движением жидкой зоны как целого, т. е. без разрывов, выявлялась плотностью числа разрывов зоны на поверхностях роста. Помимо этого образцы после завершения процесса термомиграции исследовались на инфракрасном микроскопе МИК-1 на наличие нарушения сплошности внутри перекристаллизованного слоя.

Концентрацию электрически активной примеси в кремнии определяли с помощью CV-профилометрии и нейтроно-активационным анализом.

Результаты и обсуждение / Results and discussion. Экспериментальные результаты температурных зависимостей скорости термомиграции трёхкомпонентных зон в системах Si – Al – Ga и Si – Al – Sn приведены на рис. 1. Видно, что имеет место монотонное изменение скорости движения зоны в зависимости от концентрации добавок Ga и Sn в расплав. Судя по отсутствию скачков на зависимостях скорости термомиграции от состава жидкой зоны, подобно обнаруженным у тройной системы Si – Al – Au [1], химические соединения в рассматриваемых системах Si – Al – Ga и Si – Al – Sn отсутствуют. Полученные результаты позволяют эффективно прогнозировать технологические параметры легирования кремния методом ТМ.

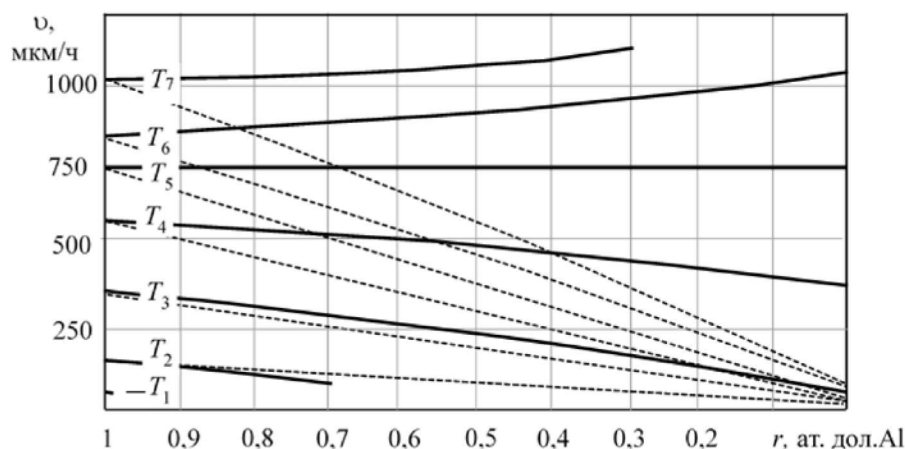


Рис. 1. Зависимости скорости термомиграции от состава растворителя зоны.

Сплошные кривые – Si – Al – Ga; пунктирные кривые – Si – Al – Sn.

 $T_1 = 1223 \text{ K}$, $T_2 = 1273 \text{ K}$, $T_3 = 1323 \text{ K}$, $T_4 = 1373 \text{ K}$, $T_5 = 1448 \text{ K}$, $T_6 = 1473 \text{ K}$, $T_7 = 1493 \text{ K}$

Выявлена минимальная (пороговая) температура начала термомиграции, которая, как оказалось, значительно превышает температуру образования жидкой зоны (рис. 2). Увеличение концентрации Ga или Sn в расплаве приводит к увеличению минимальной температуры миграции от 1213 до 1373 K и от 1213 до 1323 K для систем, содержащих Ga и Sn, соответственно.

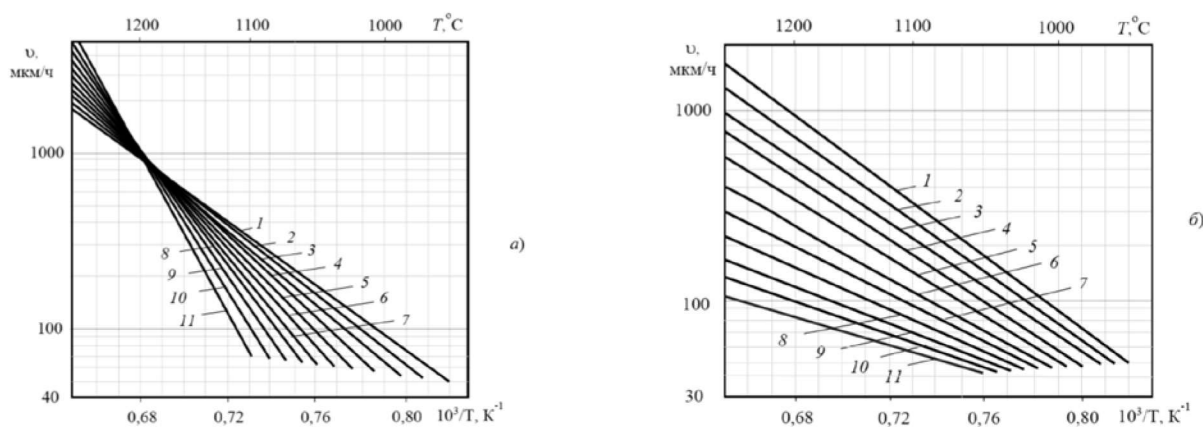


Рис. 2. Температурные зависимости скорости миграции жидких зон

для металла-растворителя Al-Ga (а) и Al-Sn (б)

 $r = 1,0; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0$ для кривых – 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 соответственно

Уменьшение скорости термомиграции до нуля при температурах, ниже пороговой, можно объяснить присутствием в жидкой зоне оксидов: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 в виде остатков пленок, при низких температурах препятствующих массопереносу вещества от области растворения к области кристаллизации. Данный эффект был выявлен при проведении опытов по термомиграции зон на основе Al различной степени окисления. Для чего формировали зоны термическим напылением Al в вакууме. При этом для зон, сформированных при остаточном давлении воздуха в камере, равном 10^{-3} Па , наблюдалось увеличение пороговой температуры миграции по сравнению с зонами, полученными при давлении 10^{-4} Па .

Температурные зависимости скорости миграции для Si – Al – Ga и Si – Al – Sn (рис. 2) хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями вида $v = v_0 \exp(-\Delta U/RT)$, где v_0 – постоянная, слабо зависящая от T ; ΔU – энергия активации процесса термомиграции. Например, для системы Si – Al – Ga численные значения ΔU плавно увеличиваются от 280 до 460 Дж/К·моль при изменении состава растворителя от Al до Ga.

Полученное ранее выражение для описания влияния состава толстых зон на скорость термомиграции бинарных систем [1] может быть также применено и к рассматриваемым трёхкомпонентным системам (рис. 2):

$$v = \frac{D^L G^L}{C_{Si}^S - C_{Si}^L} \frac{dC_{Si}^L}{dT}, \quad (1)$$

где D^L – коэффициент взаимодиффузии компонентов в расплаве, G^L – градиент температуры в расплаве, C_{Si}^S и C_{Si}^L – концентрации кремния в твёрдой и жидкой фазах.

Введение третьего компонента изменяет значение всех множителей в данном выражении. Наибольшие изменения отражаются на разности $C_{Si}^S - C_{Si}^L$ и отношении:

$$\frac{dC_{Si}^L}{dT}.$$

Таким образом, для системы Si – Al – Ga в области температур, ниже 1473 К, увеличение концентрации Ga в зоне приводит к уменьшению скорости за счет понижения растворимости Si в расплаве. При температурах, выше 1473 К, в соответствии с фазовой диаграммой состояния системы существенным становится вклад отношения

$$\frac{dC_{Si}^L}{dT},$$

что проявляется в виде увеличения скорости зон с большим содержанием Ga. Для системы Si – Al – Sn увеличение в зоне концентрации Sn приводит к уменьшению растворимости Si в расплаве, а увеличение отношения

$$\frac{dC_{Si}^L}{dT}$$

с ростом температуры происходит медленнее, чем в системе с галлием. Этим объясняется отсутствие пересечения кривых зависимостей скорости для случая оловосодержащей системы исследуемом интервале температур (см. рис. 2б).

Экспериментальное исследование стабильности термомиграции проводилось для всего диапазона составов жидких зон посредством оценки плотности локальных разрывов плоского слоя жидкой фазы N_{br} (см. рис. 3). Получена зависимость стабильности процесса от состава зоны и температуры.

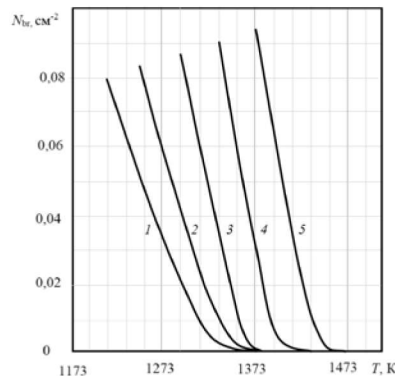


Рис. 3. Зависимости плотности N_{br} локальных разрывов плоской зоны от состава растворителя Al-Ga зоны и температуры процесса плоских зон ($\ell = 50$ мкм). 1 – $r = 1$; 2 – $r = 0,8$; 3 – $r = 0,5$; 4 – $r = 0,2$; 5 – $r = 0$

На рис. 3 видно, что в случае использования зон, обогащенных Ga, добиться существенного повышения стабильности термомиграции плоской зоны возможно посредством повышения температуры процесса. Помимо этого выявлено, что кратковременный (2–5 мин) перегрев композиции (примерно на 150 К) непосредственно перед началом процесса термомиграции позволяет добиться существенного сокращения числа разрывов плоской зоны, что совпадает с данными в работе [6]. Данный факт может быть объяснён разрушением в расплаве оксидных плёнок, мешающих массопереносу ростового вещества – кремния.

При увеличении концентрации добавки Ga в Al, электропроводность перекристаллизованного кремния монотонно увеличивается, об этом свидетельствует рис. 4. Видно, что повышение температуры от 1373 до 1473 К также способствует увеличению электропроводности, поскольку растёт концентрация акцепторов в кристалле достигает значения $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученные экспериментально зависимости по концентрации легирующих элементов в кремнии подтверждаются контрольными данными нейтронно-активационного анализа по Ga (численные значения C_a^S отмечены маркерами на рис. 4).

Для случая разбавления состава зоны электрически нейтральным компонентом (Sn) имеет место монотонное уменьшение концентрации активной примеси C_a^S вплоть до уровня фоновых примесей в исходном кристалле, фактически достигнут уровень $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

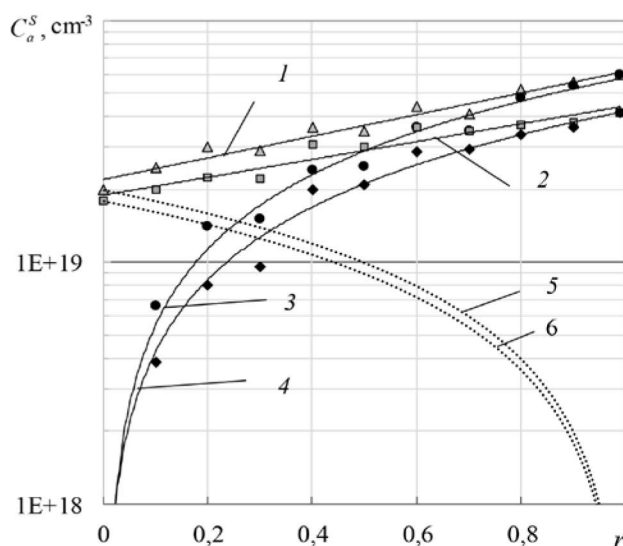


Рис. 4. Зависимости концентрации акцепторов C_a^S в перекристаллизованных слоях от состава зонообразующего материала Al – Ga – Si. Общая концентрация акцепторов (1, 2) в слое; концентрация галлия (3, 5); концентрация алюминия (4, 6); температура процесса термомиграции для (1, 3, 5) – 1473 К; а для (2, 4, 6) – 1373 К

Заклучение / Conclusion. Проведённые исследования кинетики термомиграции плоских трехкомпонентных зон на основе алюминия с добавлением металлов Ga и Sn в кремнии позволили установить:

- использование метода ТМ на основе трёхкомпонентных зон Si – Al – Ga и Si – Al – Sn технологически приемлемо, так как при этом в расплавах не образуются химические соединения;
- выявлены пороговые температуры, ниже которых градиент температуры не способен вызвать миграцию жидких трехкомпонентных зон;
- рост концентрации третьего компонента (Ga или Sn) в зоне ведёт к монотонному росту минимальной (пороговой) температуры начала термомиграции в интервале зоне от 1213 до 1373 К для галлия и от 1213 до 1323 К для олова;

- для достижения стабильности термомиграции необходимо обеспечить поддержание температуры процесса, превышающей пороговое значение, или использовать предварительный кратковременный перегрев на 150 К;
- исследованы электрофизические свойства перекристаллизованных слоев, на основании которых доказана возможность расширения уровня легирования кремния методом ТМ на основе Al с помощью добавок Ga и Sn от $4 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лозовский В. Н., Лунин Л. С., Попов В. П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Лозовский В. Н., Середин Б. М. Физические аспекты выбора термомиграции в качестве метода локального легирования кристаллов // Фундаментальные исследования. 2015. № 3. С. 111–118.
3. Лозовский В. Н., Попов В. П., Середин Б. М. Сравнение диффузионных и эпитаксиальных методов получения радиационно-стойких структур силовых полупроводниковых приборов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 2015. № 3. С. 57–61.
4. Лозовский В. Н., Лунин Л. С., Середин Б. М. Влияние профиля анодного перехода структур силовых приборов на прямое падение напряжения // Электромеханика. 2015. № 5 (541). С. 54–58.
5. Середин Б. М. О пределе инжектирующей способности кремниевых p+n-переходов, обусловленном влиянием фундаментальных физических эффектов / Б. М. Середин, Т. Т. Мнацаканов, М. Е. Левинштейн, В. Б. Шуман // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. Вып. 6. С. 830–834.
6. Лозовский В. Н., Середин Б. М., Полухин А. С. и др. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2015. № 5 (239). С. 65–76.
7. Середин Б. М., Благин А. В. Исследование процессов деформации плоских слоёв растворителя при термомиграции через кремниевые подложки // Известия вузов. Сев.-Кавк. региона. Техн. науки. 2013. № 6. С. 122–127.

REFERENCES

1. Lozovskiy V. N., Lunin L. S., Popov V. P. Zonnaya perekristallizatsiya gradiyentom temperatury poluprovodnikovyykh materialov (Zone recrystallization temperature gradient of semiconductor materials). M.: Metallurgiya, 1987, 232 p.
2. Lozovskii V. N. Seredin B. M. Fizicheskie aspekty vybora termomigratsii v kachestve metoda lokal'nogo legirovaniya kristallov (Physical aspects of the choice of thermomigration as a method for local doping of crystals) // Fundamental'nye issledovaniya. 2015. № 3. Pp. 111–118.
3. Lozovskii V. N., Popov V. P., Seredin B. M. Sravnenie diffuzionnykh i epitaksial'nykh metodov polucheniya radiatsionno-stoikikh struktur silovykh poluprovodnikovyykh priborov (Comparison of diffusion and epitaxial methods of producing radiation-resistant structures of power semiconductor devices) // Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnogo vozdeistviya na radioelektronnuyu apparaturu. 2015. № 3. Pp. 57–61.
4. Lozovsky V. N., Lunin L. S., Seredin B. M. Vliyanie profilya anodnogo perekhoda struktur silovykh priborov na pryamoe padenie napryazheniya (The influence of the anodic profile of the transition structures of power devices in the forward voltage drop) // Electromechanics. 2015. № 5(541). Pp. 54–58.
5. Seredin B. M. O predele inzhektiruyushchei sposobnosti kremnievykh r+n-perekhodov, obuslovlennom vliyaniem fundamental'nykh fizicheskikh effektov (Limit injectisome ability of silicon p+n-junctions due to the influence of the fundamental physical effects) / B. M. Seredin, T. T. Mnatsakanov, M. E. Levinshtein, V. B. Shuman // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2017. T. 51. Vol. 6. Pp. 830–834.
6. Lozovskii V. N., Seredin B. M., Polukhin A. S. Oborudovanie dlya polucheniya kremnievykh struktur metodom termomigratsii (Equipment for production silicon structures by thermomigration) // Elektronnaya tekhnika. Ser. 2. Poluprovodnikovye pribory. 2015. № 5 (239). Pp. 65–76.

7. Seredin B. M., Blagin A. V. Issledovanie protsessov deformatsii ploskikh sloev rastvoritelya pri termomigratsii cherez kremnievye podlozhki (Research of processes of deformation of the planar layers of a solvent with thermomigration through a silicon substrate) // Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Tekhn. nauki. 2013. № 6. Pp. 122–127.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Попов Виктор Павлович, доктор технических наук, профессор кафедры физики и электроники Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск. E-mail: loz_v_n@mail.ru

Середин Борис Михайлович, кандидат технических наук, доцент кафедры физики и электроники Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск. E-mail: seredinboris@gmail.com

Заиченко Александр Николаевич, ассистент кафедры физики и электроники Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск. E-mail: za_al@mail.ru

Середина Полина Борисовна, студент Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, г. Новочеркасск. E-mail: p1648@yandex.ru

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Popov Viktor Pavlovich, Doctor of Technical Sciences, professor Department of «Physics and electronics» South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk. E-mail: loz_v_n@mail.ru

Seredin Boris Michailovich, Candidate of Technical Science, Associate Professor Department of «Physics and electronics», South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk. E-mail: seredinboris@gmail.com

Zaichenko Alexandr Nikolaevich, Researcher Department of «Physics and electronics», South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk. E-mail: za_al@mail.ru

Seredina Polina Borisovna, student of The South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Novocherkassk. E-mail: p1648@yandex.ru