

- parts, hybrids and packaging, 1977, PHP-13, p.318-321.
8. RCA Solid state data books. Series power transistors and power hybrid Circ., 1973, p.29.
  9. Гусарова С.Н. Использование методов неразрушающего контроля качества для отбраковки мощных транзисторов. - Материалы конференции: Новые электронные приборы и устройства. - Москва, 1978, с.146-152.

Статья поступила  
16 августа 1982г,  
повторно  
19 января 1983 г.

УДК 621.382.3.019.3

Б.М. Горин,  
А.В. Лихман,  
И.А. Радюк,  
В.Н. Соловьев,  
В.А. Хрисанов

#### ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ ПЛАНАРНЫХ СТРУКТУР

Показано, что взаимодействие примесного атома с атомами матрицы может определять процессы естественного старения кремниевых планарных структур за счет образования глубоких рекомбинационных центров.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию процессов естественного старения полупроводниковых приборов [1-3]. Повышение требований к технологии изготовления приборов исключило ряд отказов, ранее определявших срок их службы. Основная цель - исследовать скрытые, "генетические" механизмы естественного старения, основу которых составляют физические процессы, имеющие общую природу. Любой прибор представляет собой термодинамически неустойчивую систему, состояние которой меняется со временем вследствие роста энтропии [4].

Старение приборов обусловлено физико-химическими процессами, протекающими в полупроводнике, механизм которых определяется высокой чувстви-

тельностью их свойств к примесям, неоднородностям и дефектам структуры и высокой чувствительностью поверхности к физическим условиям и химической природе окружающей среды. Процессы естественного старения объясняют, предполагая, что доминирующим является перераспределение примесей [1] или образование и трансформация центров рекомбинации в активных областях прибора [3].

Работа посвящена выяснению одного из возможных механизмов образования и трансформации рекомбинационных центров в планарных структурах, полученных легированием примесями III и V групп.

Особенности диффузии примесей III и V групп в кремнии. В настоящее время существуют две противоположные точки зрения относительно механизмов миграции примесей III и V групп в кремнии. Первая (см., например [5]) полагает, что собственные дефекты в кремнии - вакансии (V), и миграция как доноров, так и акцепторов осуществляется с участием вакансий. Вторая [6] объясняет экспериментальные данные по диффузии с позиций междоузельного механизма миграции.

Участие вакансий в процессе диффузии примесей определено в основном по косвенным данным, роль междоузельных атомов  $I_{Si}$  в диффузии доказана экспериментально. Так, в [6] методом электронной микроскопии обнаружено пересечение эмиттерной области, легированной фосфором, собственными междоузельными атомами. В этом случае заметно увеличилась скорость диффузии базовой примеси. Аналогичная ситуация наблюдается при окислении поверхности кремния [7]. В объеме кремния обнаружены междоузельные дислокационные петли и дефекты упаковки. При этом наблюдается стимулированная диффузия доноров и акцепторов [7]. Важно выяснить один из возможных механизмов образования  $I_{Si}$  и их влияние на примесь-решеточные перестройки.

Полагают, что образование  $I_{Si}$  происходит за счет упругих напряжений, вводимых примесью [6,7], а диффузионный скачок осуществлялся по механизму Уоткинса [8]. Примесный атом замещения  $P_B$  в результате взаимодействия с собственным междоузельным атомом переходит в междоузельное положение согласно реакции:

$$\Pi_S + I_{Si} = \Pi_I \quad (1)$$

Результаты квантово-химического моделирования динамики атомов в окрестности примесей III и V групп позволили уточнить механизмы образования и трансформации всевозможных примесь-дефектных комплексов [9].

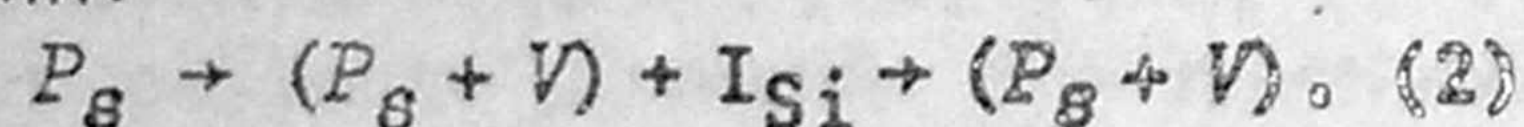
Полученные результаты сводятся к следующему:

1. В окрестности фосфора снижен барьер для выхода близлежащего атома кремния в междоузлие. Это открывает новый канал образования E-центров, когда вакансия возникает непосредственно около  $P_S$  [10].

2. Барьер для перескока  $P_S$  в вакансию значительно ниже, чем барьер для ухода вакансии. Поэтому частота переходов  $P_S \rightleftharpoons V$  велика, это затрудняет реориентацию E-центра посредством частичной его диссоциации [11].

3. Элементы III группы легко смещаются по направлению к междоузлию и образуют комплексы типа  $(B_I + V)$ .

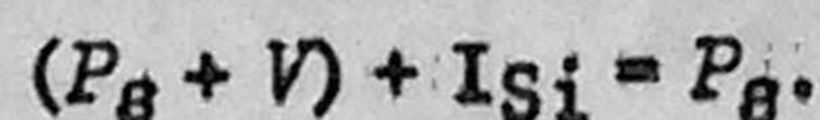
Анализ этих результатов позволил предположить следующие механизмы диффузии. Миграция примесей V группы происходит с участием E-центров согласно реакции:



Атомы  $I_{Si}$  уходят на стоки. При диссоциации E-центра на стоки уходит вакансия:  $(P_S + V) \rightarrow P_S + V$ .

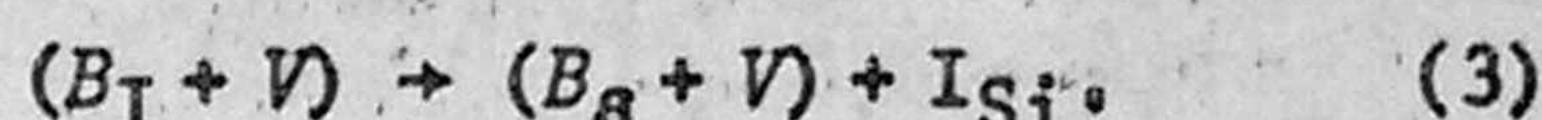
Узельный фосфор тут же создает в первой координационной сфере вакансию по реакции (2), инжектируя в объем междо-

узельный атом. Такой круговой процесс необычной реориентации E-центра приводит к его диффузионному движению по решетке и образованию разделенной пары Френкеля. Если по каким-либо причинам диссоциация E-центра затруднена, то миграция фосфора возможна только с участием междоузельных атомов:

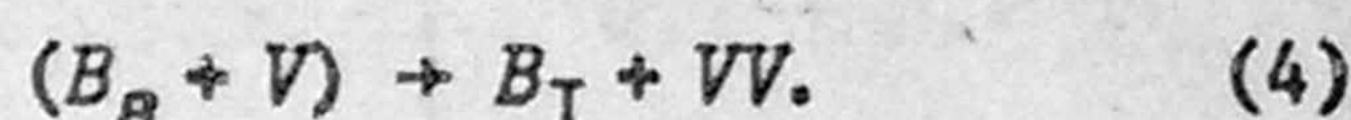


Далее реакция (2) повторяется.

Примесь III группы с конфигурации  $(B_I + V)$  переходит в конфигурацию  $(B_S + V)$ :



Выход бора из комплекса  $(B_S + V)$  в междоузлие оказывается еще более легким, чем из конфигурации  $B_S$ . Дальнейшая трансформация происходит по схеме:



Диссоциация дивакансий  $VV$  возвращает комплекс в исходное состояние  $(B_I + V)$  с рождением в кристалле разделенной пары Френкеля. Если реакции (3) - (4) заморожены, миграция акцепторов осуществляется по механизму "вытеснения" Уоткинса (1).

Кинетика примесь-решеточных переходов. С учетом описанных закономерностей поведения бора и фосфора была исследована кинетика трансформации доминирующих центров, выступающих в качестве основных центров рекомбинации [12]. Система кинетических уравнений имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [P_S] &= -\alpha_8 [P_S] - \alpha_2 [P_S][V] + \alpha_5 [E][I_{Si}] + \alpha_7 [E] \\ \frac{\partial}{\partial t} [E] &= \alpha_8 [P_S] + \alpha_2 [P_S][V] - \alpha_5 [E][I_{Si}] - \alpha_7 [E] \\ \frac{\partial}{\partial t} [B_S] &= -\alpha_1 [B_S] - \alpha_2 [B_S][V] + \alpha_6 [B_I][V] + \alpha_5 [B_S + V][I_{Si}] \\ \frac{\partial}{\partial t} [B_I + V] &= \alpha_1 [B_S] - \alpha_3 [B_I + V] + \alpha_4 [B_S + V] - \alpha_5 [B_I + V][I_{Si}] - \alpha_9 [B_I + V] \\ \frac{\partial}{\partial t} [B_S + V] &= \alpha_2 [B_S][V] + \alpha_3 [B_I + V] - \alpha_4 [B_S + V] - \alpha_5 [B_S + V][I_{Si}] \\ \frac{\partial}{\partial t} [B_I] &= \alpha_5 [B_I + V][I_{Si}] - \alpha_6 [B_I][V] + \alpha_9 [B_I + V] \\ \frac{\partial}{\partial t} [V] &= \alpha_4 [B_S + V] - \alpha_2 [B_S][V] - \alpha_6 [B_I][V] - \alpha_2 [P_S][V] + \alpha_7 [E] + \alpha_9 [B_I + V] \\ \frac{\partial}{\partial t} [I_{Si}] &= \alpha_3 [B_I + V] - \alpha_5 [B_I + V][I_{Si}] + \alpha_8 [P_S] - \alpha_5 [E][I_{Si}] \end{aligned} \right\} (5)$$

Характеристики рекомбинационных центров

Рекомбинационный центр	Начальная концентрация, см <sup>-3</sup>	Реакция	Энергия активации, эВ
[P <sub>g</sub> ]	10 <sup>20</sup>	P <sub>g</sub> → (P <sub>g</sub> + V)	0,6 - 0,8
[E]	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>16</sup>	(P <sub>g</sub> + V) → P <sub>g</sub> + V	0,97 - 1,37
[B <sub>g</sub> ]	10 <sup>18</sup>	B <sub>g</sub> → (B <sub>I</sub> + V)	0,3 - 0,5
[B <sub>I</sub> + V]	10 <sup>13</sup> - 10 <sup>14</sup>	(B <sub>I</sub> + V) → B <sub>I</sub> + V	0,6 - 0,8
[B <sub>g</sub> + V]	10 <sup>13</sup>	(B <sub>g</sub> + V) → (B <sub>I</sub> + V) + V	0,6 - 0,8
[B <sub>I</sub> ]	10 <sup>13</sup>	B <sub>I</sub>	0,3 - 0,9
[V]	10 <sup>13</sup>	V	0,1 - 0,9
[I <sub>Si</sub> ]	10 <sup>12</sup>	I <sub>Si</sub>	0,1 - 0,9

В (5) приняты следующие обозначения: в квадратных скобках указана концентрация соответствующих центров; коэффициенты α<sub>i</sub> (i = 1, 2, ..., 8) отражают скорости реакций. При линейных членах α<sub>i</sub> = ν exp(-E<sub>r</sub><sup>i</sup>/kT), при нелинейных

α<sub>i</sub> = α<sup>3</sup> ν exp(-E<sub>m,r</sub><sup>i</sup>/kT) [13]. Здесь

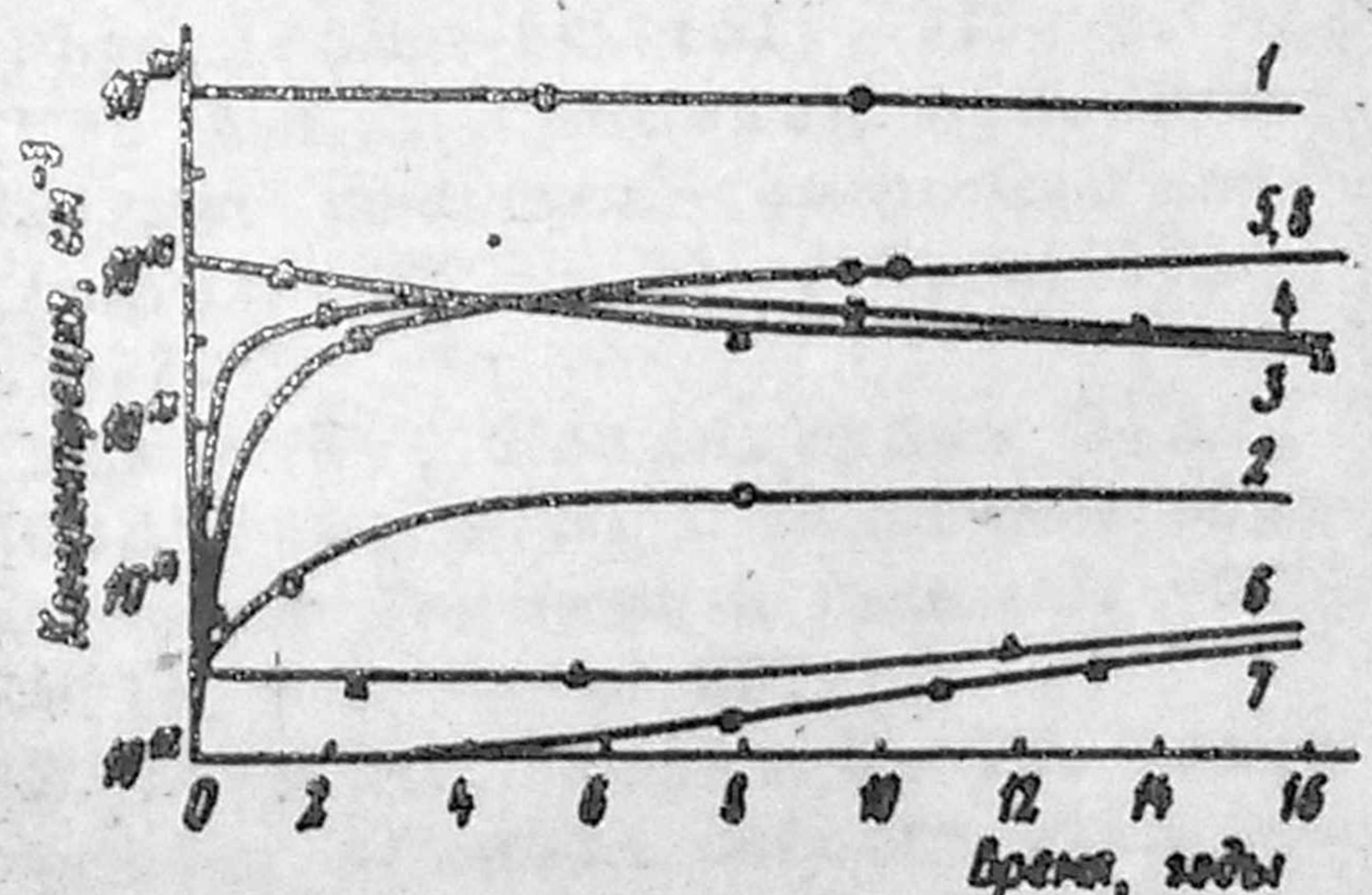
E<sub>m,r</sub><sup>i</sup> - энергия миграции m или диссоциации r i-го дефектного центра.

В таблице исследуемым центрам сопоставлены их исходные концентрации, реакции, включенные в систему (5), и энергии активации этих реакций. Энергии активации заимствованы из литературы или получены методом квантово-химического моделирования.

Решение системы (5) осуществлялось градиентным методом для всех возможных сочетаний энергии активации (см. таблицу). Температура варьировалась в пределах 210 - 400 К.

Обсуждение результатов расчета. На рисунке приведен типичный результат, полученный для T = 300 К. Во всех рассмотренных случаях кинетика накопления рекомбинационных центров идентична. Наблюдается рост и насыщение концентра-

ции E-центров (кривая 2), междоузельных атомов (кривая 8), вакансий (кривая 7), междоузельного бора (кривая 6)



Кинетика накопления дефектных комплексов в кремнии при T = 300 К и различных энергиях активации:

1 - [P<sub>g</sub>]; 2 - [E]; 3 - [B<sub>g</sub>]; 4 - [B<sub>I</sub> + V]; 5 - [B<sub>g</sub> + V]; 6 - [B<sub>I</sub>]; 7 - [V]; 8 - [I<sub>Si</sub>] (см. таблицу)

и комплексов (B<sub>g</sub> + V) (кривая 5). Концентрации узельного фосфора (кривая 1) и бора (кривая 3) при этом меняются незначительно. Концентрация комплексов (B<sub>I</sub> + V) сначала возрастает, после чего незначительно уменьшается (кривая 4)

Одним из существенных результатов расчета является факт значительного (по крайней мере, по сравнению с вакансиями) накопления междоузельных атомов в объеме кремния. Широкий спектр энергий активации для миграции и трансформации рассматриваемых комплексов позволяет надеяться, что этот результат устойчив. Он дает возможность понять особенности процессов диффузии примесей III и V групп в кремнии, описанные выше.

С другой стороны, накопление глубоких центров (например, E-центра, комплексов (B<sub>2</sub> + V)) может контролировать процессы естественного старения планарных структур.

Наконец, насыщение объема образца точечными дефектами, имеющими высокую подвижность и активирующими многие твердотельные реакции [12], определяет общую дестабилизацию структуры, приводящую к старению.

### ВЫВОДЫ

Рассмотрен один из возможных механизмов естественного старения кремниевых планарных структур (легируемые примеси - бор и фосфор), заключающийся в накоплении глубоких центров в объеме Si. Показано, что особенности электрон-решеточных взаимодействий примесного атома с атомами матрицы приводят к необычным механизмам диффузии примесей. В результате решеточной перелокализации примеси образуются точечные дефекты, определяющие (наряду с комплексами "дефект + примесь") процессы естественного старения кремниевых планарных структур.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Болтакс Б.И. Процессы диффузии в полупроводниках и деградация (старение) полупроводниковых структур. Ученые записки Тартуского государственного университета, 1976, вып. 379, с.3-9.
2. Птащенко А.А. Деградация светозлучающих диодов (Обзор). - Журнал прикладной спектроскопии, 1980, вып. 5, т.33, с.781-803.
3. Фистуль В.И. Особые случаи распада полупроводниковых твердых растворов. - Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов, Кишинев, 1982, ч.1, с.11-12.
4. Меламедов И.В. Физические основы надежности. - Л.: Энергия, 1970. -316 с.
5. Ху С. Диффузия в кремнии и германии. - В кн.: Атомная диффузия в полупроводниках. - М.: Мир, 1975. -684 с.
6. Strunk H., Gosele U., Kolbensen B.O. Interstitial supersaturation near phosphorus-diffused emitter zones in silicon. - Appl. Phys. Lett., 1979, v.34, N 8, p.530-532.
7. Fair R.B. Oxidation, impurity diffusion, and defect growth in silicon - an overview. - J. Electrochem. Soc., 1981, v.128, N 6, p.1360-1368.
8. Watkins G.D. EPR studies of the lattice vacancy and low temperature damage processes in silicon. - In: Lattice Defects in Semiconductors. Conf. Ser. N 23, Inst. of Phys. London-Bristol, 1975, p.1-22.
9. Кив А.Е., Соловьев В.Н. Примесные комплексы-генераторы дефектов. - ФТТ, т.22, № 9, с.2575-2577.
10. Кив А.Е., Искандерова З.А., Соловьев В.Н. О механизме образования E-центра в кремнии. - ФТТ, т.11, № 1, с.199-201.
11. Hirata M., Saito H. The interaction of point defects with impurities in silicon. - J. Phys. Soc. Japan, 1969, v.27, N 2, p.405-414.
12. Вопросы радиационной технологии полупроводников/ Под ред. Л.С. Смирнова. - Новосибирск: Наука, 1980. -296 с.
13. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. - М.: Наука, 1981. - 368 с.

Статья поступила  
14 декабря 1982г.