



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS

34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1 *
CABLE: CENTRATOM - TELEX 400392-1

H4.SMR/193 - 58

METHODES D'ELIMINATION OU DE PASSIVATION DES DEFAUTS DANS LE SILICIUM
CRISTALLIN IMPARFAIT

Santo MARTINUZZI Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques
Université d'Aix Marseille III - France

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"METHODES D'ELIMINATION OU DE PASSIVATION DES DEFAUTS
DANS LE SILICIUM CRISTALLIN IMPARFAIT"

Ces méthodes regroupent toutes les techniques
permettant d'obtenir :

- un matériau presque sans défauts,
- des composants presque sans défauts,
- la passivation des défauts.

1. Préparation du matériau

Il faut partir de charges de creusets aussi pures
que possible, et maîtriser la formation de dislocations et
de microdéfauts donnant naissance aux swirls et aux
striations.

Dislocations

Le choc thermique qui accompagne la germination du

Santo Martinuzzi
Université d'Aix Marseille III
France

cristal est la première source de dislocations. La technique de "l'étranglement", suivie d'un accroissement du diamètre du cristal, permet de bloquer les dislocations au niveau du germe.

Microdéfauts

Les swirls sont de type A (petites boucles de dislocations) et de type B (agrégats de Si interstitiels nucléés autour d'une impureté).

Le carbone est particulièrement impliqué dans la formation des swirls de type B. Il en est de même des vitesses de croissance, de rotation de refroidissement...

Pour réduire la taille et la densité des swirls de type A et B, il suffit d'augmenter la vitesse de croissance du cristal (fig.23 et 24) ou de la réduire à moins de 0,2mm/min, et bien sûr de réduire la concentration en carbone dans le cristal au dessous de 10^{17} cm^{-3} ;

Le tirage en atmosphère hydrogénée réduit la densité de microdéfauts, et élimine les swirls de type A même à faible vitesse de tirage.

Les striations de résistivité se renforcent quand la vitesse de tirage augmente.

La situation s'aggrave quand le diamètre augmente. Un seul remède existe, le dopage par transmutation neutronique.

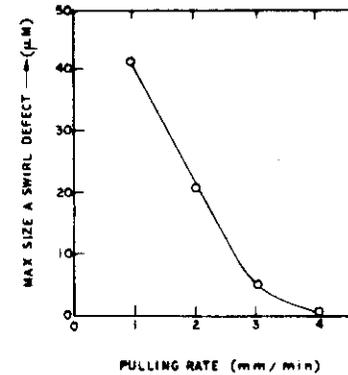


Figure 23 Maximum size of A defects as a function of macroscopic growth rate. After de Kock. This figure was originally presented at the 1977 Spring Meeting of The Electrochemical Society, Inc., held in Philadelphia, Pa.

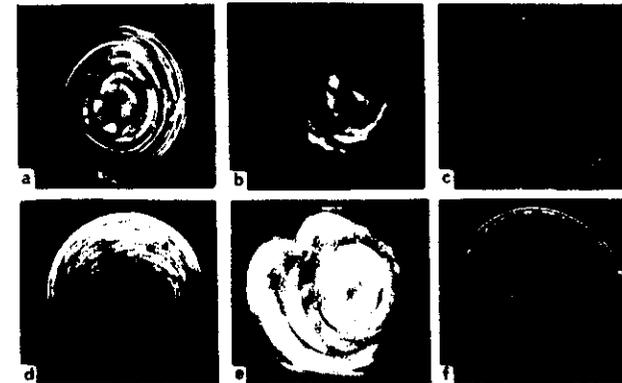


Figure 23^b (a-c) X-ray topographs of lithium. (d-f) Copper decorated float zone crystals grown at 3, 4, and 5 mm/min, respectively. Note the reduction in the density of A and B defects with increasing growth rate. After de Kock.³

.2. Transformations

.2.1. Oxydation

Cette opération introduit des dislocations et des fautes d'empilement.

Pour réduire la densité de dislocations, il convient d'oxyder le matériau à température modérée et surtout de contrôler les cycles de chauffage et refroidissement pour minimiser les chocs thermiques.

Les fautes d'empilement sont plus difficiles à éliminer puisqu'elles sont liées à la présence de microdéfauts et de précipités d'oxyde.

On peut réduire la température d'oxydation au dessous de 900°C et la ramener à 750°C et même 450°C pour les bipolaires. Les meilleurs résultats sont obtenus sous pression d'oxygène à 800°C.

(Il semblerait aussi qu'en opérant à très haute température, les fautes d'empilement disparaissent après avoir vu leur taille augmenter avec la température).

Les meilleurs résultats ont été obtenus en oxydant le silicium dans un mélange de gaz, à température suffisamment élevée (1200°C) (fig.25 et 26).

Des recuits sous hydrogène sont également bénéfiques : à 1250°C, pendant 4h, il se forme une région vide de fautes d'épaisseur 100 μm .

On peut augmenter la densité de lacunes de silicium pour réduire la concentration en fautes par ajout d'HCl aux gaz oxydants.

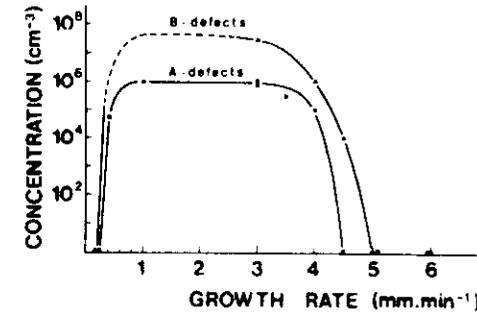


Figure 24 Concentration of A and B swirl defects as a function of crystal pulling rate. After de Kock.¹ This figure was originally presented at the 1977 Spring Meeting of The Electrochemical Society, Inc., held in Philadelphia, Pa.

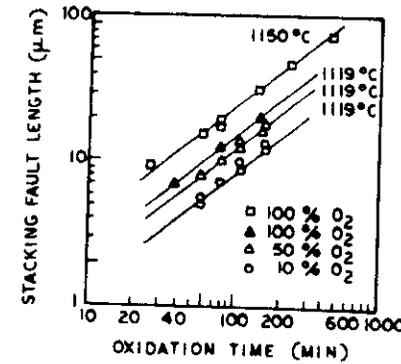


Figure 25 The influence of oxidation on stacking fault length. Af

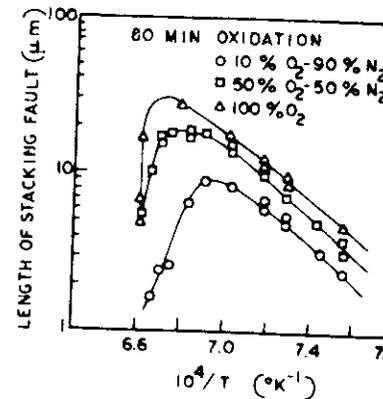


Figure 26 Growth and retrogression regions of stacking faults for various oxygen partial pressures. After Murarka.²⁸

2.2. Diffusion

La réduction des dislocations qui en résulte exige

- un bon état de surface,
- l'absence de précipités (par interposition d'une couche d'oxyde de 100 Å),
- une réduction des contraintes introduites par l'impureté diffusante (par double diffusion de deux donneurs ou deux accepteurs dont le diamètre atomique est l'un plus grand, l'autre plus petit que celui du silicium).

3 - L'EFFET GETTER DANS LE SILICIUM ELABORE

L'effet getter est caractérisé par l'extraction de contaminants introduits par les différents traitements, diffusions etc... que subissent les plaquettes de silicium lors de la réalisation de composants.

Le grand intérêt de l'effet getter vient de la possible extraction d'impuretés métalliques des régions où on crée des jonctions p-n, ce qui atténue ou élimine les courants de fuite. On peut ainsi déplacer le Cuivre, le fer, le Nickel, l'or...

Ces métaux qui diffusent vite, en général, sont répartis de façon uniforme dans le silicium et s'accumulent quelquefois aux surfaces.

On peut accentuer cette accumulation aux surfaces en développant des contraintes ou en créant des dislocations au voisinage de ces surfaces :

- par dépôt d'une couche mince de silicium microcristallin,
- par abrasion → dislocation.

Mais il faut aussi prendre en considération l'influence des interstices de silicium, qui peuvent réagir avec les impuretés métalliques.

La diffusion de la plupart des métaux se fait par les interstices à partir de 800°C.

Certaines impuretés comme Cr, Mn et Fe peuvent être maintenues en position intersticielles au cours des trempes, tandis que d'autres comme Cu, Co, Ni peuvent précipiter, les précipités étant généralement des composés Si-Métal.

Quand ces précipités nucléent aux dislocations ou aux fautes d'empilement, ils provoquent l'apparition de régions de conduction électrique qui court circuitent les jonctions.

Gettering extrinsèque :

Cet effet apparaît quand des sites de gettering sont développés sur une face, généralement la face arrière, mais aussi la face avant.

Les sites peuvent être créés par abrasion, gravure...

Face arrière	Face avant
- abrasion/gravure	- volatilisation par HCl
- sablage	- croissance épitaxiale avec contrôle du désaccord de réseau (Si-Ge)
- laser/faisceau électrons	
- implantation d'ions	
- diffusion phosphore	
- dépôt de Si microcristallin	
- dépôt d'une couche mince (Ge)	
- dépôt de Si_3N_4	

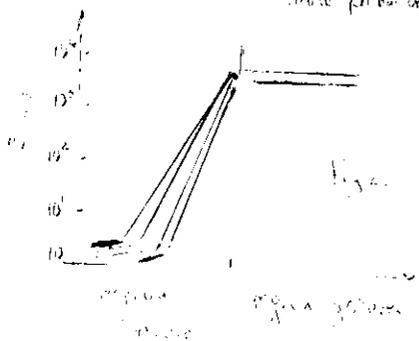
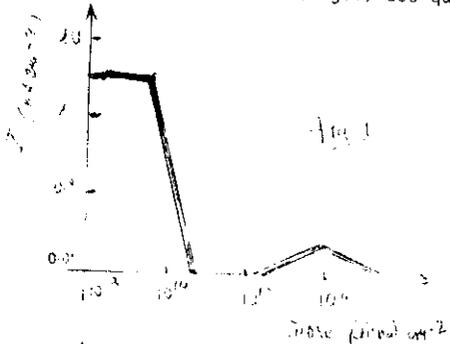
Tableau I : Méthodes de Gettering extrinsèque

Lorsqu'il y a contamination par le cuivre, le fer, l'or, le nickel, il y a formation de précipités, en particulier aux dislocations et aux fautes d'empilement. Ces défauts créent alors des court-circuits aux jonctions et augmentent les courants de fuite. Une implantation d'ions sur la face arrière suivie d'un recuit réduit de façon spectaculaire les courants de fuite (fig.1) dès que la dose dépasse 10^{14} cm^{-2} .

Un effet similaire est obtenu avec des lasers de puissance capables de générer des dislocations par choc thermique. Ces dislocations agissent comme des sites de gettering et les durées de vie de génération sont fortement améliorées (fig.2).

L'effet getter extrinsèque sur la face avant est réalisé par l'introduction de dislocations contrôlée par croissance épitaxiale d'une couche de Si-Ge.

Ces dislocations piègent aisément de l'or, et la quantité d'or piégée est proportionnelle à la densité de dislocations. Le nickel et le fer peuvent également être gettés par ces dislocations.



Les performances de l'effet getter extrinsèque sont limitées par son instabilité, particulièrement au cours des recuits à haute température.

La dissolution de métaux gettés (sous forme de siliciures) dans le silicium ou la déségrégation d'impuretés piégées aux dislocations peuvent se produire au cours des recuits à $T > 1000^\circ\text{C}$. Bien entendu, une partie peut être repiégée au cours du refroidissement, et une autre peut aussi interagir avec les interstices de silicium (et) ou atteindre des défauts proches des régions actives des composants et dégrader ces composants.

Il est à remarquer que la présence d'interstices de silicium augmente la solubilité des métaux et les possibilités de gettering.

Au lieu de dégrader une surface, on peut y déposer une couche de silicium microcristallin, dont les défauts cristallographiques peuvent se comporter comme des puits pour les impuretés mobiles. Toutefois, il y a dépiégeage lorsque $T > 1150^\circ\text{C}$ en ambiance oxydante.

La couche de silicium peut aussi s'oxyder ce qui réduit ses facultés de piégeage, mais quand la couche oxydée atteint l'interface Si mono-Si poly, il y a génération de défauts (dislocations et fautes d'empilement, qui peuvent à leur tour capturer des impuretés).

GETTERING PAR LE PHOSPHORE

Une grande concentration en phosphore est nécessaire, au delà de la limite de solubilité. Il se forme des précipités de SiP à l'interface Si-VPS (verre phosphosilicaté). La formation de SiP s'accompagne d'une expansion volumique de près de 100 % puisque dans SiP il y a $2.45 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ atomes de silicium, alors que dans Si il y en a $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

Une telle expansion ne peut être assurée que par émission d'interstices dans le silicium.

3 - L'EFFET GETTER DANS LE SILICIUM ELABORE

L'effet getter est caractérisé par l'extraction de contaminants introduits par les différents traitements, diffusions etc... que subissent les plaquettes de silicium lors de la réalisation de composants.

Le grand intérêt de l'effet getter vient de la possible extraction d'impuretés métalliques des régions où on crée des jonctions p-n, ce qui atténue ou élimine les courants de fuite. On peut ainsi déplacer le Cuivre, le fer, le Nickel, l'or...

Ces métaux qui diffusent vite, en général, sont répartis de façon uniforme dans le silicium et s'accumulent quelquefois aux surfaces.

On peut accentuer cette accumulation aux surfaces en développant des contraintes ou en créant des dislocations au voisinage de ces surfaces :

- par dépôt d'une couche mince de silicium microcristallin,
- par abrasion → dislocation.

Mais il faut aussi prendre en considération l'influence des interstices de silicium, qui peuvent réagir avec les impuretés métalliques.

La diffusion de la plupart des métaux se fait par les interstices à partir de 800°C.

Certaines impuretés comme Cr, Mn et Fe peuvent être maintenues en position interstitielles au cours des trempes, tandis que d'autres comme Cu, Co, Ni peuvent précipiter, les précipités étant généralement des composés Si-Métal.

Quand ces précipités nucléent aux dislocations ou aux fautes d'empilement, ils provoquent l'apparition de régions de conduction électrique qui court circuitent les jonctions.

Gettering extrinsèque :

Cet effet apparait quand des sites de gettering sont développés sur une face, généralement la face arrière, mais aussi la face avant.

Les sites peuvent être créés par abrasion, gravure...

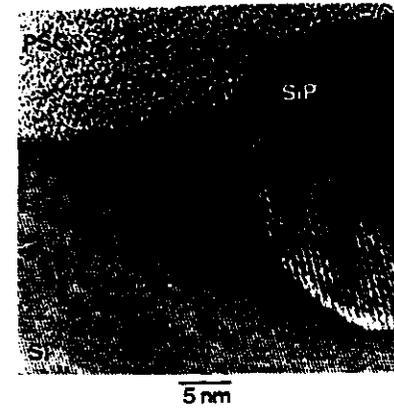


Figure 3 Lattice image of Si/PSG interface, showing the SiP precipitate after P in-diffusion.

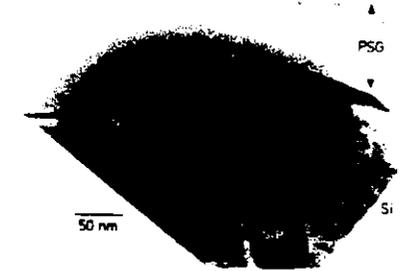


Figure 4 Bright-field micrograph of Si/PSG interface, showing SiP particle and the associated NiSi₂ particle after P-gettering of Ni.

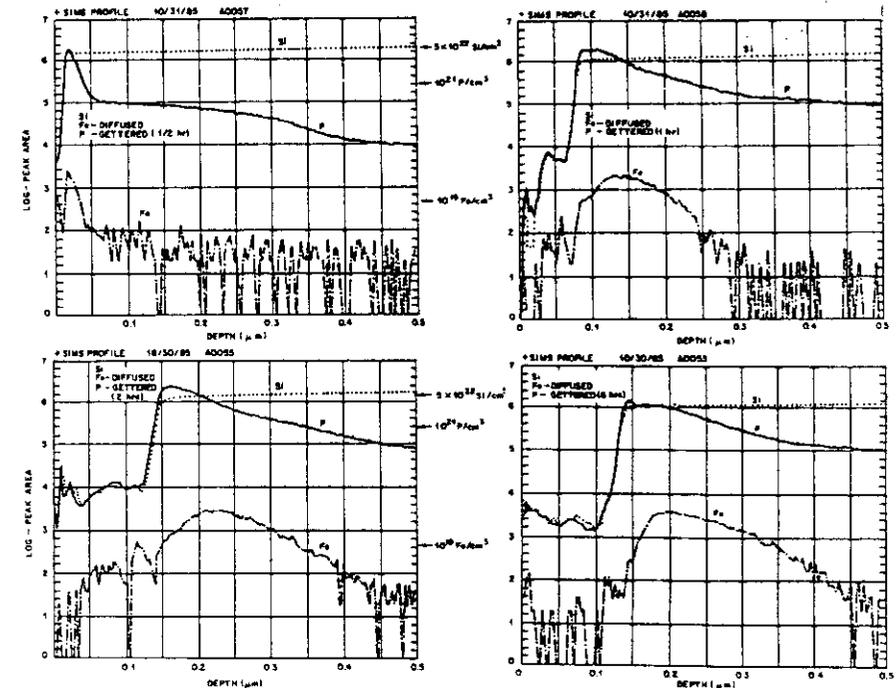


Figure 5 SIMS profiles showing Si, P and Fe concentrations as a function of depth after various P-gettering times at 900°C. Note that each atomic species has a different (logarithmic) concentration scale.

Du silicium contenant du nickel donne lieu à la formation de précipités de NiSi_2 localisés à l'interface Si-SiP. Il en est de même pour le fer (fig. 3 et 4).

Par SIMS, $[\text{Fe}]_{\text{max}}$ apparaît toujours pour la même concentration en phosphore, c'est à dire là où se termine le précipité de SiP, donc lorsque $[\text{P}] \approx [\text{P}]_{\text{lim}}$ (fig. 5).

L'or donne lieu à un effet très rapide : en une heure à 1000°C , $100 \mu\text{m}$ de silicium sont purifiés (fig. 6a).

Mécanisme

L'effet getter est indépendant du dopage et du type de dopant. C'est avant tout un phénomène rapide, qui se traduit par le déplacement d'un grand nombre d'atomes : la fig. 6a montre que $[\text{Au}]$ est diminuée de 4 décades.

Un phénomène de diffusion suivi de captures par les sites de gettering ne parvient pas à expliquer une purification aussi drastique du matériau : il faudrait 256h pour obtenir ce qui est atteint en 60 mn (fig. 6b).

Comment expliquer l'effondrement de $[\text{Au}]$ à l'interface Si/VPS ?
 Au substitutionnel centre profond diffuse peu.
 Au interstitiel diffuse vite.

La migration de Au vers l'interface doit donc se faire par les interstices du réseau. Mais pour que le flux soit important encore faut-il que la densité d'interstices soit élevée, plus élevée que celle qui résulte de la densité de défauts à l'équilibre. Autrement dit, il faut un fort enrichissement en interstices. Si des précipités métalliques se sont formés, la présence d'une forte densité d'interstices favorise la destabilisation des précipités et $[\text{M}_i]$.

C'est donc l'enrichissement en $\text{Si}_{(i)}$ qui contrôle le passage en interstitiel des métaux et leur diffusion rapide.

Ces interstices seraient générés à l'interface Si-SiP par suite de l'expansion volumique et ensuite injectés dans le volume.

De plus, il y aurait un gradient de $\text{Si}_{(i)}$ à partir de l'interface ce qui ajouterait une accélération de la diffusion vers l'interface.

L'endommagement d'une surface (par bombardement...) jouerait le même rôle : injection de $\text{Si}_{(i)}$ à faible température. (fig. 7).

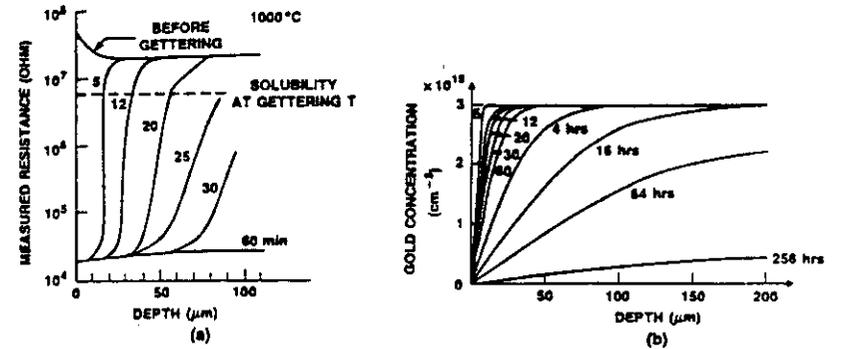


Figure 6 (a) Experimental concentration profiles for Au after P-gettering for various times (from Reference 6). (b) Theoretical concentration profiles for Au after P-gettering (from Reference 7). The profiles are calculated on the basis of gettering by a simple infinite sink at the surface.

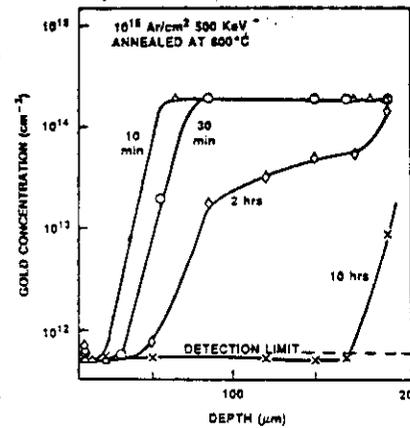


Figure 7 Experimental concentration profiles for Au after Ar implantation gettering for various times (from Reference 1).

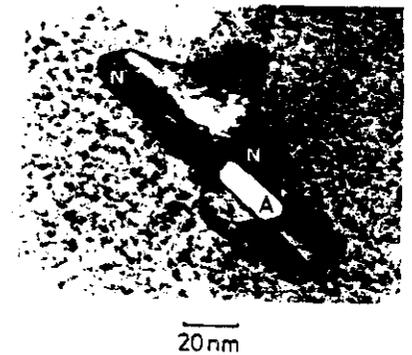


Figure 8 Bright-field micrograph showing oxygen precipitate after intrinsic gettering of Ni. Region A is amorphous (characteristic of O precipitates at this temperature).

GETTERING INTRINSEQUE

Les précipités de SiO_x entraînent une expansion volumique qui elle aussi génère des interstices. Toutefois les zones de SiO_x sont plus petites \rightarrow mise en évidence difficile. La présence de dislocations n'est pas nécessaire, et les interstices permettent la collecte des impuretés métalliques comme dans le cas précédent. La figure 6 montre que des précipités de NiSi_2 sont associés aux précipités de SiO_x , comme ils l'étaient avec ceux de SiP .

GETTERING PAR LES DISLOCATIONS

Les dislocations sont créées par dépôt d'une couche de Ge sur une face, par exemple.

On peut invoquer :

- l'interaction électrostatique des défauts ponctuels avec les dislocations chargées.
- l'interaction des impuretés avec le champ de contraintes lié aux dislocations.

Dans le système Ge/Si, le désaccord de réseau entre le silicium et la couche de GeSi peut varier de 0 à 4 % avec les concentrations respectives en Ge et Si dans la couche épitaxiée \rightarrow énorme champ de contrainte dont la géométrie est des plus simples. (2 % correspondent à une contrainte uniaxiale de 100 000 atm). Ce champ de contraintes est capable d'accélérer le déplacement des impuretés aux dislocations.

Conclusion

- la génération d'interstices,
 - le développement d'un champ de contraintes,
- peuvent expliquer la plupart des effets getter que nous avons observés.

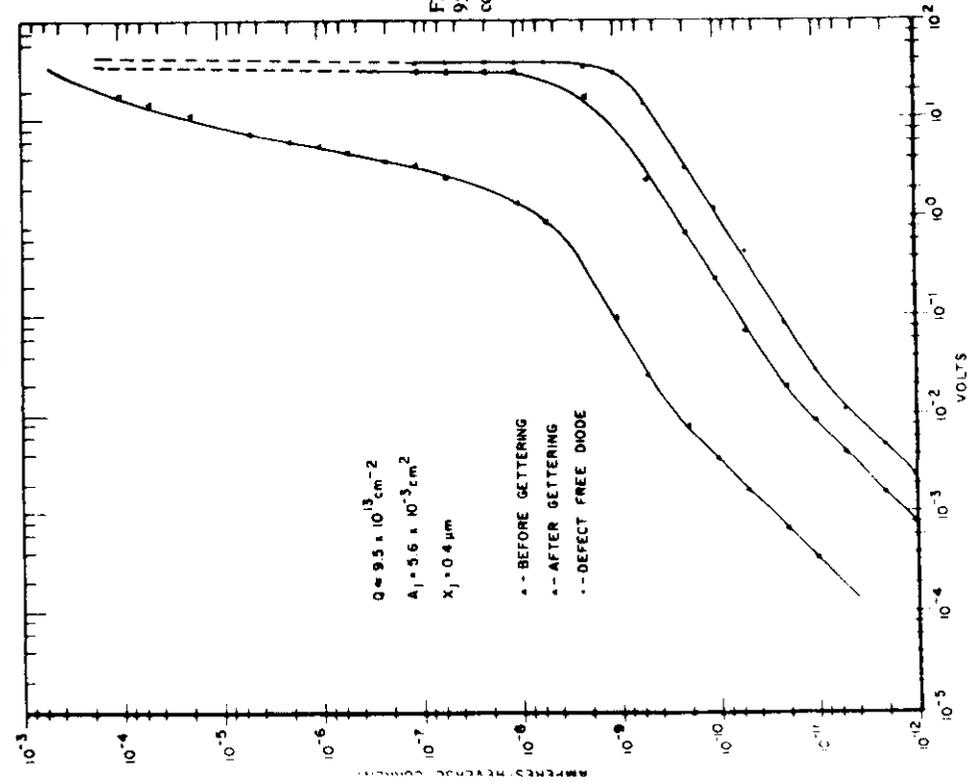


Figure 6.17 I-V characteristics of diodes illustrating the effects of gettering. After Vanker and

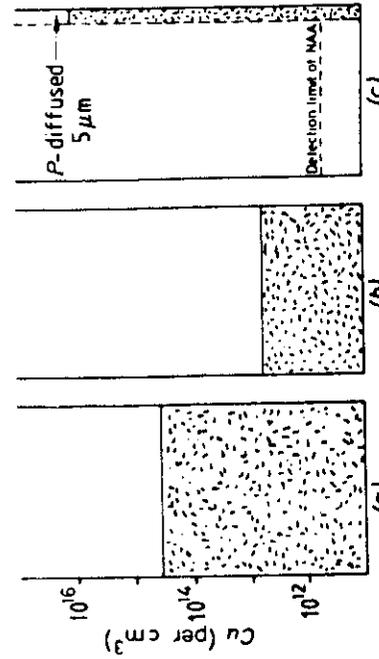
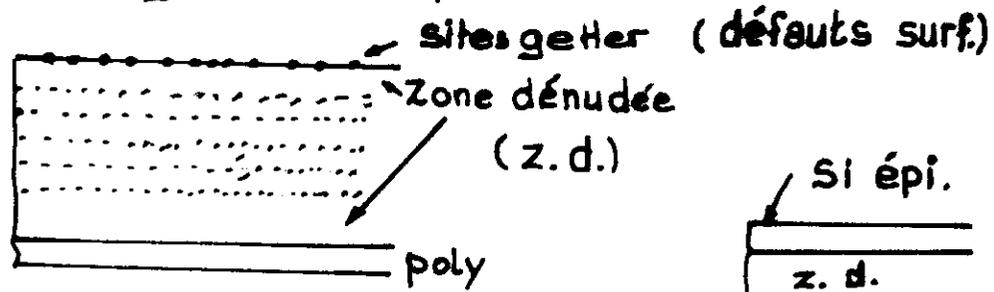


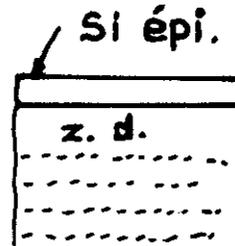
Fig. 42. Distribution of Cu impurities determined by neutron activation analysis in 3-ir FZ-silicon wafers after different oxidation treatments. (a) Oxidation at 1100°C; (b) oxidation at 950°C; and (c) oxidation at 1100°C with phosphorus gettering. Practically all of the Cu continued to the 5- μm -thick heavily P-doped back surface layer. (After Kolbesen and Strunk [8

Au peut aussi être capturé.
La présence de dislocations n'est pas nécessaire
gradient $\text{Si}_i \rightarrow$ accélère
La migration - vrai aussi aux précipités SiO_2

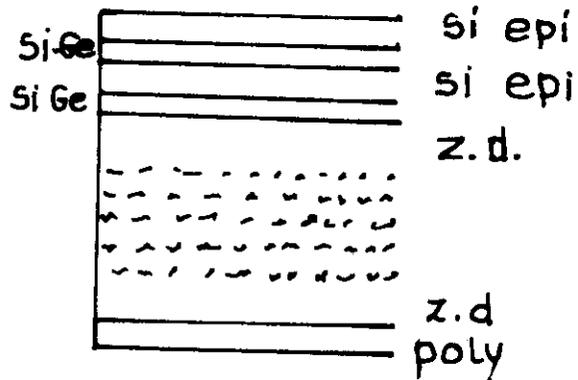
Effet getter et épitaxie



décapage surface par HCL →
 épitaxie possible sur z.d.



Mieux on crée une couche épi. Si-Ge
 → gettering renforcé
 et on dépose Si épi. au dessus



ou multicouches
 Si-Ge de conc.
 en Ge ↗

