# МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА»

на правах рукописи

ЗАИЧЕНКО АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

# 3f

# ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОМИГРАЦИОННОГО ЛЕГИРОВАНИЯ МИКРООБЛАСТЕЙ В ОБЪЁМЕ КРЕМНИЯ АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Середин Борис Михайлович

Новочеркасск – 2023

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ4
Глава 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ
13
1.1 Общая характеристика метода термомиграции и степень его научной
разработанности
1.2 Применение термомомиграции в полупроводниковой технологии 16
1.3 Кинетика термомиграции24
1.4 Достоинства и недостатки метода термомиграции для объёмного
легирования полупроводников
1.5 Выбор металлов-растворителей и распределение примесей в кристалле30
1.6 Стабильность термомиграции и совершенство легированных каналов 36
1.7 Термическое оборудование для термомиграции жидких зон в кремнии40
1.8 Постановка задачи исследований
Глава 2 ФОРМИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ ЗОН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И
ГАЛЛИЯ
2.1 Формирование дискретных зон избирательным смачиванием расплавом
алюминия с галлием поверхности кремния
2.2 Формирование дискретных зон на основе галлия с помощью пористого
кремния
2.3 Формирование дискретных зон на основе порошкообразного галлия 56
2.4 Сопоставительный анализ методики формирования дискретных зон и
технологические маршруты их реализации61
2.5 Выводы по главе 263
Глава 3 РАЗРАБОТКА И ОПРОБИРОВАНИЕ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО
УСТРОЙСТВА ДЛЯ ТЕРМОМИГРАЦИИ65
3.1 Проблема создания однородного поля градиента температуры в пластине
кремния
3.2 Кинетика термомиграции трёхкомпонентных зон на основе галлия 75
3.3 Выводы по главе 3

Глава 4 СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ СТРУКТУР	
4.1 Кристаллическое совершенство кремниевых термомиграционно	
легированных алюминием микрообластей в виде сквозных каналов	
4.2 Электрические свойства каналов93	
4.3 Фотоэлектрические свойства термомиграционных вертикальных <i>р-п</i> -	
переходов	
4.4 Конструкция эффективного низковольтного фотопреобразователя на осн	юве
сквозных каналов	
4.5 Выводы по главе 4106	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ116	
Приложение. Акты об использовании материалов диссертации	

#### введение

#### Актуальность темы исследования

Современная электроника невозможна без электрически гетерогенных структур, которые создаются в полупроводниковом кристалле на границах локальных областей, легированных различными примесями [1]. При этом широко используются технологии, основанные на методе твёрдотельной диффузии и газофазной эпитаксии. Однако эти методы позволяют эффективно формировать гетероструктуры только вблизи поверхности полупроводниковой пластины, в то время как объёмная часть пластины играет лишь пассивную роль механической подложки. Управляемое легирование микрообъёмов внутри полупроводниковой пластины существенно расширило бы возможности совершенствования и создания новых полупроводниковых приборов и интегральных схем.

Уникальными возможностями объёмного легирования обладает метод термомиграции (TM) [2]. Для получения зон используются различные металлырастворители, понижающие температуру плавления кристалла. Этот метод известен давно [3, 4] и ему посвящено множество научных исследований, которые вскрыли физико-химические процессы, обусловливающие сложные И сопровождающие ТМ жидких зон и подтвердили принципиальные возможности метода. Движение жидкой зоны в кристалле при ТМ вызвано сочетанием трёх взаимосвязанных процессов: растворения кристалла на более горячих частях границы зоны, диффузии атомов в расплаве и кристаллизации на относительно более холодных участках раздела фаз. Перекристаллизованный зоной материал легирован атомами металла-растворителя в соответствии с солидусом фазовой диаграммы состояния, а за движущейся зоной образуется канал с определёнными геометрическими свойствами. Перемещение физическими И системы прямолинейных или криволинейных зон через пластину полупроводника позволяет, например, получать каналы или замкнутые ячейки определённого типа проводимости, пронизывающие пластину и соединяющие её противоположные стороны.

Практическое применение метода ТМ требует, чтобы легированные каналы сохраняли заданную форму, не имели разрывов, были перпендикулярными поверхности пластины и однородно легированными. Существует необходимость в расширении диапазона регулирования концентрации легирующей примеси. С увеличением диаметра используемых пластин (более 100 мм) обеспечение таких требований становится сложной технической проблемой. Универсальной технологии, способной полностью реализовать возможности метода ТМ на кремниевых пластинах без ограничения их диаметра пока в мировой практике не существует.

Диссертационная работа выполнялась Перечнем В соответствии с Российской технологий Федерации «Технологии критических новых И возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику» И «Технологии создания электронной компонентной базы и энергоэффективных световых устройств», приоритетными направлениями развития науки, технологий Российской Федерации «Индустрия техники наносистем» И И «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» (утв. Указом Президента РФ от 7 июля 2011 года, № 899), задачами Государственной программы РФ «Развитие науки и технологий» на 2013-2020 годы (утв. Распоряжением Правительства РФ от 20 декабря 2012 года), являлась частью плановых научноисследовательских работ в рамках научного направления ЮРГПУ(НПИ) «Полупроводниковые структуры и приборы электронной техники» по темам П3-923 «Моделирование и экспериментальные исследования процессов выращивания кремниевых слоев и создания на их основе приборов твердотельной электроники» П3-953 «Теоретические и экспериментальные исследования И процесса термомиграции многокомпонентных жидких зон в монокристалле кремния», а государственного задания ЮРГПУ(НПИ) на проведение также научноисследовательских работ «Разработка физико-технических основ объемного легирования акцепторной примесью микрообластей кремниевых пластин методом термомиграции жидких зон», шифр FENN-2023-0005.

5

#### Степень разработанности темы исследования

Эффект ТМ обнаружен в конце девятнадцатого столетия при исследовании причины векового самоопреснения пакового льда. Указанное опреснение обусловлено движением капель рассола в арктических льдах. Позднее этот эффект W.G. Pfann использовал [4] под различными названиями в качестве одного из методов полупроводниковой микрометаллургии. Кинетика TM, влияние различных условий на стабильность процесса TM и свойства кристалле после TM изучались многими авторами: W.A. Tiller [5]; T.J. Hurle [6]; T.R. Anthony и H.E. Cline [7; 8]; Л.В. Гегузиным [9]; В.Н. Лозовским, Л.С. Луниным и В.П. Поповым [2]; В.Ю. Гершановым и С.И. Гармашовым [10]; С.Ю. Князевым [11] и др.

Практическое применение метода ТМ начато в конце шестидесятых годов прошлого столетия (НИИ «Сапфир», г. Москва). Тогда и несколько позднее, в 1979 - 1983 годы в сотрудничестве с Новочеркасским политехническим институтом (ныне ЮРГПУ(НПИ)) под руководством Лозовского В.Н. в НПО «Союз» и Новосибирском заводе полупроводниковых приборов были запущены промышленные процессы изготовления кремниевых низковольтных прецизионных термокомпенсированных стабилитронов, при этом применялся одностадийный процесс ТМ на кремниевых пластинах диаметром 37 мм. В 1989-1992 годы накопленный опыт использовали в НПК «Сатурн» (г. Краснодар) для преобразователей. высоковольтных фотоэлектрических Впервые создания применено аппаратурное разделение стадий формирования зоны и собственно ТМ на кремниевых пластинах диаметром 60 мм. На рубеже двадцатого и двадцать первого веков накопленных знаний о природе ТМ стало достаточным для запуска в ЗПО «Преобразователь» (г. Запорожье) серийного производства силовых диодов, тиристоров, симисторов на токи до 100 А на пластинах кремния диаметром 76 мм.

Дальнейшая модернизация существующих приборов твердотельной электроники и также создание принципиально новых, в том числе на кремниевых пластинах диаметром выше 100 мм, мотивируют усовершенствования метода ТМ при создании конкурентоспособной технологии на его основе, в частности, в расширении диапазона концентрации акцепторов в *p*-микрообластях.

Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением результатов компьютерного моделирования с данными натурных экспериментов, согласованностью с результатами исследований других авторов, известными знаниями о природе термомиграции, применением современных методов и оборудования для экспериментальных исследований.

#### Цель и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является разработка физикотехнологических основ термомиграционного легирования микрообластей в объеме кремния акцепторными примесями, необходимых для создания эффективных электронных приборов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. разработать воспроизводимые методики формирования дискретных зон в кремнии на основе алюминия, галлия и их сплавов, необходимых для реализации ТМ;

2. изучить кинетику миграции зон в поле температурного градиента на основе выбранных металлов-растворителей;

3. провести компьютерное моделирование температурного поля и разработать нагревательное устройство для ТМ системы жидких зон в пластинах кремния диаметром не менее 100 мм;

4. исследовать электрофизические и структурные свойства, легированных термомиграционных каналов *p*-типа с привлечением современного высокоточного оборудования;

5. исследовать электрические характеристики фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии, полученных с использованием ТМ.

#### Научная новизна работы

1. Разработаны физико-технологические основы термомиграционного легирования кремния алюминием, галлием или их сплавами, позволяющие создавать в монокристаллических пластинах диаметром 100 мм систему микрообластей в виде сквозных каналов с концентрацией акцепторов в диапазоне  $(1-4)\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>.

2. Разработаны методики формирования дискретных зон избирательным смачиванием кремния алюминий-галлиевым расплавом, обеспечивающие реализацию метода ТМ.

3. Обнаружен эффект уменьшения скорости легирования кремния методом ТМ с ростом концентрации галлия от 0 до 10 процентов (мас.) в расплаве при температуре в интервалах 1320–1400 К и увеличения в интервале 1420–1520 К соответственно, что позволяет прецизионно управлять конфигурацией микрообластей.

4. Выявлено высокое структурное совершенство полученных методом ТМ сквозных каналов, требуемое для создания электронных приборов с низкими токами утечки и высокими пробивными напряжениями.

5. Предложена и обоснована конструкция фотоэлектрического преобразователя с использованием сквозных вертикальных термомиграционных *p*-каналов и *p-n*-переходов на их основе, обеспечивающего повышение эффективности преобразования энергии.

#### Практическая значимость работы

1. Впервые показана возможность формирования и последующей ТМ системы жидких алюминий-галлиевых зон в кремнии и получения легированных микрообластей в виде сквозных каналов шириной 100–200 мкм на пластинах диаметром 100 мм.

2. Достигнута возможность регулирования концентрации акцепторов в кремниевых термомиграционных каналах от 1·10<sup>19</sup> до 4·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> за счет изменения состава алюминий-галлиевых зон.

3. Установлены условия для воспроизводимой ТМ дискретных зон со скоростями от 400 до 1000 мкм в час, достигаемыми при температуре в диапазоне 1320–1520 К.

4. Изготовлены экспериментальные структуры фотоэлектрических преобразователей, состоящих из пятнадцати легированных микрообластей в объёме кремниевой подложки и имеющих: плотность тока короткого замыкания – 32,1 мА/см<sup>2</sup>; напряжение холостого хода – 8,6 В; фактор заполнения ВАХ – 68,1; коэффициент полезного действия – 13,8 %.

#### Методология и методы исследования

При выполнении экспериментальных исследований использовались металлографический анализ полученных микрообластей кремния с применением оптической (Olympus BX-51) и электронной (Quanta 200) микроскопий, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия (ТРС СКБ ИКАН РАН), проекционная рентгеновская топография (Rigaku XRT100CCM), вторичной ионная масс-спектрометрия (TOF SIMS), С-V профилометрия (WEP CVP-21), дифференциальный термический анализ (NETZSCH STA449C). Для определения характеристик фотопреобразователей применяли источник-измеритель постоянного тока (Keitley SourceMeter 2450), пикоамперметр (Keitley 6485), имитатор солнечного излучения (ЗАО «Техноэксан»). Численное моделирование проводили методом конечных элементов.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методики избирательного смачивания кремния алюминийгаллиевым расплавом, позволяющие сформировать систему дискретных зон толщиной 30–50 мкм и шириной 100–200 мкм, обеспечивающих реализацию метода ТМ на кремниевых пластинах диаметром 100 мм.

2. Технологический процесс термомиграции с использованием алюминийгаллиевых жидких зон, позволяющий получать в кремниевых пластинах *n*-типа структурно-совершенные микрообласти в виде сквозных *p*-каналов с концентрацией акцепторов в диапазоне  $(1 - 4) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, обладающие структурным совершенством.

3. Эффект уменьшения скорости легирования кремния методом ТМ с ростом концентрации галлия от 0 до 10 процентов (мас.) в расплаве при температуре в интервале 1320–1400 К, и увеличения в интервале 1420–1520 К

4. Технологический процесс получения термомиграционных сквозных р-каналов для кремниевых высоковольтных фотопреобразователей.

9

#### Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением результатов компьютерного моделирования с данными натурных экспериментов, согласованностью с результатами исследований других авторов, известными знаниями о природе термомиграции, применением современных методов и оборудования для экспериментальных исследований.

#### Реализация результатов работы

Диссертационная работа выполнялась на кафедре «Физика и фотоника» ЮРГПУ (НПИ) являлась частью научно-исследовательских работ по научному направлению ЮРГПУ (НПИ) «Полупроводниковые структуры и приборы электронной техники» по темам ПЗ-923 «Моделирование и экспериментальные исследования процессов выращивания кремниевых слоев и создания на их основе П3-953 приборов твердотельной электроники» И «Теоретические И экспериментальные исследования процесса термомиграции многокомпонентных жидких зон в монокристалле кремния», государственного задания ЮРГПУ (НПИ) на проведение научно-исследовательских работ «Разработка физико-технических основ объемного легирования акцепторной примесью микрообластей кремниевых пластин методом термомиграции жидких зон», шифр FENN-2023-0005.

Результаты работы приняты к использованию ведущими производителями промышленной электроники ПАО «Сатурн», г. Краснодар, и АО «ВЗПП-Микрон», г. Воронеж.

#### Апробация результатов

Основные результаты диссертации обсуждались на заседаниях кафедры физики и фотоники ЮРГПУ(НПИ), докладывались на научных конференциях: «Мокеровские чтения: 8-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники» (г. Москва, 2017); «International Conference on Industrial Engineering 2017» (г. Санкт-Петербург, 2017); «XXIII Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»» (г. Краснодар, 2017); «ХХІV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»» (г. Краснодар, 2018); «Мокеровские чтения: 10-я Юбилейная Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники» (г. Москва, 2019); «ХХV Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»» (п. Агой, 2019); «The International Conference PhysicA.SPb/2019» (г. Санкт-Петербург, 2019); «Международная конференция «ФизикА.СПб/2021» (г. Санкт-Петербург, 2021); «Международная конференция «ФизикА.СПб/2022» (г. Санкт-Петербург, 2022); «Х Международная конференция «ФизикА.СПб/2022» (г. Санкт-Петербург, 2022); «Х Международная научная конференция «ФизикА.СПб/2022» (г. Санкт-Петербург, 2022); «Х Международная научная конференция «ФизикА.СПб/2022»); «Актуальные проблемы физики твердого тела APSSP» (г. Минск 2023); «Мокеровские чтения: 14-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники» (г. Москва, 2023).

#### Публикации

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 19 работах, в том числе: три статьи – в рецензируемых изданиях из Перечня научных изданий ЮФУ; две статьи в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК; патент РФ на полезную модель; свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ; пять работ индексированы в наукометрической базе Scopus.

#### Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 129 страниц с 57 рисунками и 2 таблицами. Список литературы содержит 142 наименования.

Во введении обоснована актуальность проведения исследований, сформулированы цель диссертации, ее задачи, научная новизна и практическая значимость. Изложены сведения о структуре диссертации, внедрении ее результатов и их апробации. Представлена информация о публикациях автора. Отмечен личный вклад автора в разработках.

В первой главе дана характеристика метода ТМ и его место среди других методов локального легирования кристаллов для создания электрически гетерогенных структур. Приведен литературный обзор по результатам

исследований кинетики и стабильности процесса, перераспределения компонентов в процессе ТМ. Рассмотрены известные применения метода ТМ с использованием дискретных зон в полупроводниковой технологии. Проанализированы достоинства и недостатки методик реализации ТМ в управлении уровнем легирования микрообластей акцепторной примесью. Сформулированы задачи исследований.

В второй главе приводится результаты исследований и разработки методик формирования дискретных зон на поверхности пластины кремния с использованием металла растворителя галлия или сплавов Al-Ga, для чего оказалось необходимым доработать известную методику на основе избирательного смачивания расплавом поверхности кремния и предложить новые методики применением пористого кремния и порошкообразного (при низких температурах) галлия.

В третьей главе рассмотрена конструкция двухпозиционного цилиндрического резистивного нагревателя для ТМ. Показано, что это устройство способно нагревать кремниевые пластины диаметром 100 мм, до требуемой температуры. Отмечена необходимость её модернизации для повышения однородности поля температурного градиента в обрабатываемых ТМ пластинах. Предложена модернизация конструкции (внедрения охранного кольца), с последующим математическим моделированием его воздействия на однородности поля температурного градиента.

В четвёртой главе приводятся результаты исследований кристаллического совершенства термомиграционно легированных алюминием И галлием микрообластей кремния В пластине В виде сквозных р-каналов, ИХ электрофизические свойства и формируемых *p-n* переходов, а также световые и темновые вольт-амперные характеристики полученных фотопреобразователей. Выявлены причины появления дефектов высоковольтных фотопреобразователей, снижающие их эффективность. Предложена и обоснована идея эффективного низковольтного фотопреобразователя на основе вертикальных миграционных каналов в пластине кремния.

12

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дана общая характеристика метода ТМ и его место среди других методов локального легирования кристаллов для создания электрически гетерогенных структур. Приводится краткий литературный обзор по результатам исследований стабильности процесса, кинетики И распределения компонентов И кристаллического совершенства легированных слоёв, полученных методом ТМ. Рассмотрены известные применения метода в полупроводниковой технологии. Критически TM. проанализированы достоинства И недостатки метода Сформулированы основные направления исследований и выбор материалов.

# 1.1 Общая характеристика метода термомиграции и степень его научной разработанности

Метод термомиграции (ТМ), он же метод зонной перекристаллизации градиентом температуры или метод движущегося растворителя известен с середины 50-х годов XX века [4, 12], в период зарождения электроники на основе полупроводников и поиска способов их локального легирования. Метод основан на движении в полупроводниках жидкого включения (зоны) на основе определённого металла-растворителя под действием градиента температуры. На более нагретой границе жидкой зоны полупроводник непрерывно растворяется, атомы полупроводника диффундируют в жидкой фазе к более холодной её границе, где кристаллизуются в виде слоя, легированного атомами металла-растворителя (см. рисунок 1.1, *a*). Дискретная зона при миграции формирует в пластине кремния эпитаксиальный канал, геометрические параметры которого задаются шириной жидкой зоны и траекторией её движения. Для практической реализации ТМ достаточно на полупроводниковую пластину нанести металл по заданной топологии и провести ее отжиг в термическом устройстве (узле) с градиентом температуры нормальном пластине. При этом считается ТМ реализованным при получении сквозных каналов, если металл, первоначально нанесенный на

фронтальную сторону пластины, обнаруживается на тыльной стороне пластины в виде сплава металла растворителя с кремнием (см. рисунок 1.1, б).



Рисунок 1.1 – Схематическое представление миграции линейной зоны (продольное сечение) (*a*) и этапы ТМ дискретной зоны (б)

В первых теоретических работах [5; 6; 9] по тематике ТМ рассмотрены кристаллизации, механизмы растворения И выяснена принципиальная применений возможность различных метода, отмечено основное его преимущество, проявляющееся в высокой скорости и однородности легирования. В работах [13] содержится обзор по теории и практике ТМ, результаты исследований кинетики миграции жидких зон в двухкомпонентных системах на основе кремния, размерные эффекты, а также данные о перераспределении примесей и дефектов вдоль траектории движения зон.

В работе [14, 15] теоретически проанализирована стабильность термомиграции на основе динамической устойчивости межфазной границы при кристаллизации [16]. При этом под стабильностью подразумевается движение жидкой зоны вдоль градиента температуры без изменения ее геометрических характеристик. В работе [17] сформулированы критерии стабильности процесса ТМ, а в работе [18] экспериментально подтверждена теория стабильности ТМ [15].

Примерно в это же время вышла монография [19], в которой систематизированы эти и другие знания о природе ТМ.

В период с 1973 по 1977 годы заметный вклад в исследовании особенностей ТМ внесли специалисты фирмы General Electric Company. Прежде всего это работы [16, 20 – 23]. В этих работах предложены усовершенствования термических устройств с градиентом температуры, методик проведения процесса ТМ и способов последующей обработки полупроводниковых пластин, новые приборные применения ТМ, рассмотрены вопросы стабильности ТМ в анизотропном кристалле, уточнены зависимости скорости движения зон от температуры, толщины перераспределения зоны, описан механизм компонентов перекристаллизованных каналах, изучено их кристаллическое совершенство. Теоретический анализ, приведённый в этих работах, параллельно дополнен авторами идеями их практической реализации, в основном – патентами, которые повторяют, детализируют и развивают способы использования ΤM лля формирования различных полупроводниковых приборов и структур [24-77]. Цель решений большом технических В количестве патентов В создании конкурентоспособных технологий на основе ТМ путем преодоления трудностей создания достаточно однородного поля температурного градиента, соблюдения условий термомиграции жидких зон без изменения их формы, формирования зон необходимой конфигурации.

В 1987 году опубликована монография [2], в которой на момент издания, отчасти и до настоящего времени, наиболее полно были систематизированы закономерности ТМ, рассмотрены вопросы влияния на процесс ТМ ряда факторов. В последующие годы эти вопросы также неоднократно уточнялись [78, 79]. Как показано в исследованиях [80] основными технологически значимыми параметрами ТМ, определяющими стабильность ТМ, являются: толщина зоны, температура, ее градиент и анизотропия кристалла.

Таким образом, ТМ может служить эффективным методом легирования микрообъёмов внутри пластины кремния электрически активными примесями и позволяет в принципе создавать разнообразные приборные структуры для твердотельной электроники. В настоящее время метод не получил широкого промышленного применения вследствие трудностей преодоления большого количества отрицательных факторов, определяющих и сопровождающих процесс ТМ. Индустриализация процесса ТМ требует дальнейшую разработку технологических основ метода.

#### 1.2 Применение термомомиграции в полупроводниковой технологии

Реальное практическое использование термомиграционного легирования в технологии полупроводниковых приборов начато в середине прошлого столетия в НИИ «Сапфир» (Москва). В работах [81, 82], описывающих результат термомиграционного легирования и его влияние на свойства приборов сообщается, что *p-n*–переходы стабилитронов продемонстрировали снижение разброса напряжения пробоя, динамического сопротивления и уровней обратного тока на порядок по сравнению применявшимися ранее технологиями. Вместе с тем, тогда в отечественной промышленности усилий оказалось недостаточно по доводке метода ТМ до широкого применения. Прежде всего это можно связать с необходимостью разработки специализированного оборудования, длительной экспериментальной увязкой метода ТМ в технологический процесса изготовления стабилитронов.

В [83] представлен опыт промышленного производства прецизионных стабилитронов методом ТМ на Новосибирском заводе полупроводниковых приборов. Разработка технологии и оборудования для изготовления стабилитрона Д818 длилась более 5 лет, что было связано, в основном, с недостаточной изученностью эффектов, приводящих к нестабильности движения зон плоской формы. Для оптимизации параметров электронных приборов предложено методически выделять и совершенствовать этапы процесса ТМ: предварительная подготовка поверхности кремниевых пластин; формирование зоны будущего раствора-расплава; эпитаксиальное наращивание кремния за счет миграции зоны

раствора-расплава через пластину; управляемая остановка миграции зоны и нейтрализация вредного влияния силумина на поверхности пластины.

В мировой практике наибольший вклад в изучение закономерностей метода ТМ при создании электронных приборов внесли специалисты General Electric (США). В работах [7 – 20; 84] описано применение ТМ для получения структур приборов силовой электроники. Согласно идее, описанной в [85], нижний выпрямляющий *p-n* переход прибора предлагается выводить на верхнюю сторону пластины с помощью разделительной  $p^+$  области проходящей по периметру прибора, формируемой ТМ алюминия через кремниевую пластину. Изоляцию выведенной  $p^+$  области от прочих областей прибора, расположенных на верхней стороне, предлагалось обеспечить протравливанием поверхности до получения четко выраженной лунки, пассивируемой впоследствии нанесением слоя стекла (см. рисунок 1.2). Подобная идея формирования совокупности приборов на единой полупроводниковой пластине послужила прообразом мезапланарных структур, каждая из которых может иметь свою фаску, полученную химическим травлением.



Рисунок 1.2 – Организация защиты структуры силового диода от поверхностного пробоя с помощью сквозных *p*-каналов [85]

Именно использование сквозных каналов, как элементов структуры силовых приборов, рассчитанных на токи в пределах до 100 А, позволило впервые в мире организовать групповую технологию защиты от их поверхностного пробоя. Вместе с тем, данных о промышленном производстве General Electric таких приборов, их номенклатуре в научно-технической литературе не найдено, что возможно связано с существованием «ноу-хау» производителя.

Основным носителем знаний и опыта в СССР при производстве методом ТМ Запорожское производственное силовых приборов является объединение «Преобразователь», ныне АО «Элемент-Преобразователь». На рубеже 20 и 21 веков в сотрудничестве с Новочеркасским политехническим институтом [86; 87] там была организовано на пластинах диаметров 76 мм серийное производство приборов типа Д(Т) 112, Д(Т)142, Т(ТС)106 и других. Полученные с помощью ТМ структуры имели воспроизводимость как геометрических, так И электрофизических свойств, в том числе запирающую способность вертикальных *p-п*-переходов, что, в конечном счете, обеспечивает более высокое качество чипов силовых приборов [88-90].

В работах [91], [92] сообщается о попытках сотрудников фирмы STMicroelectronics (Швейцария) и университета Universite De Tours (Франция) развить идеи General Electric по использованию метода ТМ в создании структур силовых приборов на пластинах диаметром 125 и 150 мм соответственно. Используя галогенный нагрев на основе промышленных установок RTP (быстрого термического отжига), разработан процесс получения системы перекрещенных сквозных *p*-каналов. Однако о запуске технологии производства приборов этими авторами до сих пор не сообщается.

Развитие метода ТМ послужило основой для разработки ряда инженерных идей в фотовольтаике. Так, к примеру, идея создания высоковольтного фотопреобразователя, выдвинутая М. Парадайзом ещё в 1959 году в патенте [93], была доведена до технологического концепта [94] в 1979 году. (см. рисунок 1.3). Его суть представляет собой твердотельную матрицу из последовательно скоммутированных микроэлементов и вертикальных *p-n* переходов, созданных ТМ и расположенных перпендикулярно облучаемой поверхности. Твердотельная коммутация микроэлементов внутри прибора должна способствовать снижению омических потерь, одновременному увеличению пропорционально количеству

18

микроэлементов вырабатываемого напряжения и упрощению сборки солнечных модулей.



Рисунок 1.3 – Схематическое представление конструкции высоковольтного фотопреобразователя: *1 – n*-кремниевая пластина; *2 – p*-канал; *3 –* рабочий *p-n–* переход; *4 –* разделительная канавка; *5 –* металлический шунт; *6 – p*-слой

Тогда система микрообластей создавалась в кремниевых пластинах диаметром 60 мм. Микрообласти должны представлять собой сквозные каналы, имеющих в сечении прямоугольную форму, высотой равной толщине пластины, а шириной – минимально возможной в процессе реализации термомиграционного легирования. Минимальное расстояние между каналами должно быть не больше длины свободного пробега неосновных носителей зарядка в n-области структуры. Концентрация акцепторной примеси в каналах должна быть максимально возможной, при которой сохраняются монокристаллические свойства кремния. Однако полученные [94] преобразователи в то время имели низкую выходную мощность, большей частью обусловленную слабой воспроизводимостью процесса ТМ при получении массивов сквозных каналов. Обилие процессов и факторов, сопровождающих синхронную термомиграцию ансамбля жидких зон сквозь подложку, затянули оптимизацию технологии. Продолжительность выпуска приборов оказалась короткой, хотя было разработано промышленное термическое оборудование, но технологический процесс так и не стал воспроизводимым и рентабельным.

Другим примером применения в ТМ в фотовольтаике является создание микрообластей, отводящих разделённые носители заряда от областей их генерации, к контактным площадкам, располагаемым на тыльной стороне фотопреобразователя. Такая компоновка устройства повышает эффективность преобразования благодаря уменьшенным потерям при затемнении металлическим контактом лицевой стороны преобразователя [95]. В работе предлагается выводить лицевые контакты фотопреобразователя на тыльную сторону пластины посредством либо сквозных отверстий в подложке, заполненных легирующим материалом (металлом), либо представлять из себя ТМ канал (см. рисунок 1.4). Кроме того, сборка элементов с обратным контактом в электрические цепи проще и дешевле, поскольку контакты обеих полярностей находятся на одной поверхности. Еще одним преимуществом такой компоновки солнечной батареи является улучшение эстетики за счет обеспечения более однородного внешнего вида, что важно для интегрированных в здания фотоэлектрических систем.

Другой подход к использованию ТМ микрообластей в фотовольтаике основан на применении вертикальных *р-п*-переходов. Так, в работе [96] предложена конструкция фотоэлемента, содержащего систему сквозных ТМ каналов противоположного относительно подложки типа проводимости. Ширина *р*-каналов и *n*-областей между ними не превышает двух диффузионных длин соответствующих неосновных носителей заряда. Причём, фотоактивными являются области *p*- и *n*- типа проводимости структуры. Коммутация *n*-областей осуществляется  $n^+$ -слоем на тыльной стороне пластины, откуда производится и токосъем отрицательной полярности. Система *р*-каналов подключена к электроду положительной полярности, расположенному также на тыльной стороне. К фотопреобразователя конструкции такого достоинствам можно отнести: практически полное поглощение фотоактивного света в пластине заданной толщины; полное разделение фотоносителей в фотопреобразователе переходами как в *n*-, так и в *p*-области; отсутствие затеняющих контактов на лицевой стороне; повышенную радиационную стойкость структуры.





Она представляет собой кристалл кремния n-типа, из которого путём частичного травления получают игольчатую электродную матрицу (см. рисунок 1.5). Электрическая изоляция игл друг от друга осуществляется ТМ легированными  $p^+$ - микрообластями, за счет образованных таким образом крутых p-n-переходов. Эта структура была запатентована [97] и в настоящее время эксплуатируется компанией Bionic Technologies [98].

Дальнейшее развитие применений метода ТМ предложено в области производства интегральных микросхем 3D концепции, описанной 2003 году в патенте [99] (см. рисунок 1.6  $\delta$ ) сотрудниками немецкой фирмы Infineon Technologies AG. Пионерской работой в области интегральной электроники при этом стало авторское свидетельство [100], полученное в 1969 году. В нем заявляется возможность использования термомиграционного легирования для формирования системы *p*-каналов в пластине кремния *n*-типа, для обеспечения коммутации при двухстороннем монтаже интегральных схем (см. рисунок 1.6 *a*). В предложенном ими варианте соединяются три чипа: нижний, средний и верхний.



Рисунок 1.5 – Двумерный массив пинов нейроинтерфейса, электрически изолированных ТМ легированными микрообластями [101]

Расположение контактных областей среднего чипа соответствует расположению соединительных TM  $p^+$ — каналов (или соединительных n—каналов, ограниченных от основной подложки TM  $p^+$ — каналами), выходящих на тыльную сторону верхнего чипа. Аналогичным образом, на активной верхней стороне нижнего чипа предусмотрены такие контактные площадки для электрического соединения тыльной стороны средней микросхемы.



Рисунок 1.6 – Пример использования сквозных ТМ каналов при построении двухсторонних (*a*) и 3 D – (б) интегральных микросхем

Метод ТМ может быть применен и при создании активных фазированных антенных решеток на основе кремниевых подложек [102]. Данные приборы также включают в себя электрически изолированные каналы, соединяющие противоположные поверхности кремниевой пластины (см. рисунок 1.7).



Рисунок 1.7 – Схематическое изображение АФАР на основе кремниевой пластины [102]

Возможности метода ТМ также были задействованы авторами работы [103], которые предложили микроэлектромеханическое устройство (МЭМС) на основе кремниевой пластины (см. рисунке 1.8). МЭМС представляет собой поворотное устройство, электрически разделенное на внутреннюю и внешнюю части термомиграционным *p*-каналом.



Рисунок 1.8 – Фотография и схема микромеханического устройства [103]

На основании вышеизложенного следует, что метод ТМ, предложенный в полупроводниковой технологии в конце прошлого века, периодически вызывает интерес у разработчиков полупроводниковых приборов в виду его уникальных возможностей в создании микрообластей в объёме полупроводника. Уникальная особенность метода ТМ, заключающаяся в возможности создания объёмных легированных областей, пронизывающих насквозь полупроводниковую пластину, может быть использована в формировании ряда приборных структур. Наиболее проработанными являются применения ТМ для создания силовых полупроводниковых приборов и эффективных фотопреобразователей.

#### 1.3 Кинетика термомиграции

Скорость движения жидкой зоны в кристалле одна из важнейших характеристик метода TM, знание которой необходимо для практического применения метода в полупроводниковой технологии и для понимания роли различных физических явлений, определяющих термомиграцию или связанных с ней.

Теория кинетики ТМ, учитывающая многообразие процессов и вскрывающая характер их влияния на скорость ТМ, описана в работах [2; 5–9; 104; 84]. Получено множество сложных формул для оценки скорости.

Конкретное выражение для *v* выводится из рассмотрения всей совокупности процессов, происходящих в зоне и на её границах. Этот вопрос, как уже отмечалось, исследован во многих работах. Анализ полученных выражений показывает, что даже в простейшем случае двухкомпонентных систем (компонент *1* – полупроводник; *2* – металл-растворитель), учёте только диффузии (диффузионный режим ТМ) при однотипных приближениях [2] формулы для *v*, сохраняя одинаковую структуру:

$$\upsilon = \frac{DG}{C_1^s - C_1^L} \cdot \frac{dC_1^L}{dT}$$
(1.1)

различаются трактовкой коэффициента диффузии D и множителя  $C_1^S - C_1^L$ (разность концентраций основного компонента I в твёрдой и жидкой фазах), а Gградиент температуры в зоне,  $\frac{dC_1^L}{dT}$  – котангенс наклона линии ликвидус системы. Так, в работах [9; 104; 105] под D понимается эффективный коэффициент диффузии в жидкой фазе. В [106] показано, что D должно соответствовать коэффициенту взаимодиффузии по Даркену:

$$D = D_1 C_2 + D_2 C_1$$
,

где  $C_1$  и  $C_2$  – парциальные (средние) концентрации компонентов 1 и 2 в зоне, а  $D_1$  $D_2$  – их коэффициенты диффузии.

Температурная зависимость скорости роста *U* в диффузионном режиме описывается экспоненциальным выражением:

$$\upsilon = \upsilon_0 e^{-\frac{H}{RT}} \tag{1.2}$$

где  $\upsilon_0$  – слабо зависит от температуры, H – энергия «активации» процесса ТМ [2]. Экспериментальные результаты исследований v(T) для различных систем [107 – 111] подтвердили экспоненциальный характер этой зависимости (см. рисунок 1.9 *а*). Как видно из формулы (1.1), зависимость скорости ТМ от градиента температуры в диффузионном режиме линейна» [2]. Такой характер v(G)установлен для различных систем в работах [20; 91; 2; 112] (см. рисунок 1.9  $\delta$ ).

Учет атомно-кинетических ограничений на межфазных границах зоны объясняет уменьшение скорости миграции с уменьшением толщины зоны независимо от конкретного механизма растворения или кристаллизации. Такая характерная зависимость скорости от толщины зоны (см. рисунок 1.10) наблюдалась экспериментально для многих полупроводниковых систем [2].

Скорость миграции при переходе от диффузионного к кинетическому режиму падает примерно на порядок, поэтому кинетический режим нецелесообразно использовать в полупроводниковой технологии, вследствие чего особенности этого режима анализировать не будем.



Рисунок 1.9 – Температурные зависимости скорости процесса ТМ жидких зон различного состава при (*a*) стационарных температурных условиях, и (*б*) толщины зоны: 1 - Si-Sn: 1a - 1223 K, 16 - 1473 K; 2 - Si-Al: 2a - 1373 K, 26 - 1223 K; 3 - Si-Au, 1523 K; 4 - Si-Sn-Al, 1073 K: 4a -исходный состав зоны 80 % Sn + 20 % Al; 46 - 20 % Sn + 80 Al; 5 - Si-Ag: 5a - 1573 K, 56 - 1423 K; 6 - Si-Pt; 7 - Si-Pd; 8 - Si-Ni; 9 - Si-Cu [2]



Рисунок 1.10 – Влияние толщины жидкой зоны *l* на динамику процесса ТМ. *l* – кинетический режим, *2* – смешанный режим, *3* – диффузионный режим.

Влияние состава жидкой зоны на скорость ТМ связано с зависимостью от состава практически всех величин, входящих в формулу (1.1).

Таким образом, скорость термомиграционного процесса в двухкомпонентных системах определяется температурой процесса и толщиной жидкой фазы. При добавлении третьего компонента необходимо учитывать концентрации, входящих в жидкую зону компонентов, для более сложных составов – ещё и концентрациями входящих веществ.

# 1.4 Достоинства и недостатки метода термомиграции для объёмного легирования полупроводников

Основное достоинство метода ТМ заключается в высокой скорости направленного легирования полупроводникового материала, совпадающей по величине и направлению со скоростью миграции жидкой зоны (см. п. 1.1). Сравним скорости легирования (формирования) сквозных каналов в пластине кремния методом ТМ и методом двусторонней твердотельной диффузии. Грубую оценку времени, необходимого для формирования сквозного канала твердотельной диффузии сделаем по формуле  $t_D = \frac{0,5L^2}{D_{ms}}$ , а время, затрачиваемое на миграцию жидкой зоны через такую же пластину, найдём как  $t_{TM} = \frac{L}{V}$ . Здесь L – толщина

кремниевой пластины,  $D_{ms}$  – коэффициент диффузии лигатуры в твёрдой фазе и v– скорость термомиграции, определяемая известной формулой (1.1) в п. 1.3. Выберем типичные значения указанных параметров сравниваемых методов для легирования кремния, например, алюминием: L=0,04 см,  $D_1^S = 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, v = 0,04см/с и температуру процессов ~1470 К [80]. В результате получаем  $t_D \approx 10^4$  ч, а  $t_{TM} =$ 1 ч, т.е. время формирования термомиграционного канала примерно на 4 порядка меньше, чем диффузионного канала. Такое большое отличие обусловлено главным образом колоссальным различием коэффициентов диффузии атомов в твёрдой и жидкой фазах ( $D_1^L \approx 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с). Другое преимущество метода ТМ связанно с большей возможностью управления шириной легированного канала, задаваемого шириной жидкой зоны на поверхности пластины. Для диффузионного канала в силу трёхмерного характера диффузии задание ширины источника диффузии на поверхности пластины не позволяет эффективно управлять шириной сквозного диффузионного канала. Это иллюстрируется рисунком 1.11, на котором показаны профили распределения примеси (Al) в сквозных диффузионном (*a*) и термомиграционном (*б*) каналах в кремнии n – типа проводимости с удельным сопротивлением 5 Ом · см. При расчёте диффузии использована модель бесконечного источника [113]. Из рисунка 1.11 видно, что ширина диффузионного канала больше ширины ТМ канала, как минимум, на толщину пластины ( $d_D \ge d_{TM} + L$ ). Это важно для снижения себестоимости изделий, так как площадь, занимаемая каналами на поверхности пластины, пропорциональна их максимальной ширине в объёме пластины.

В методе ТМ кристаллизация происходит в квазиизотермических условиях при отсутствии концентрационного переохлаждения [6], что способствует кристаллическому совершенству и однородности легирования. Это обусловлено малой толщиной зоны в направлении движения и непрерывной подпиткой зоны на границе растворения. Для сравнения в известном методе жидкофазной эпитаксии, вызванной охлаждением раствора-расплава, обеспечить благоприятные условия кристаллизации сложнее, а количество кристаллизуемого материала ограничено его содержанием в жидкой фазе.

Электронно-дырочные переходы на границах ТМ - канала могут иметь широкий диапазон градиента концентрации примеси, регулируемый в пределах от резкого до плавного (с использованием дополнительного отжига). Для диффузионных каналов резкие *p*-*n* – переходы на границах канала не доступны [4.3]. Следует отметить, что электрофизические, структурные свойства термомиграционных каналов, а также образующихся *p*-*n* – переходов изучены недостаточно.



Рисунок 1.11 – Профили распределения примеси в сквозных диффузионном (*a*) и термомиграционном ( $\delta$ ) каналах в пластине кремния толщиной *L*. Здесь  $l_F$ -ширина диффузанта или зоны,  $d_{TM,D}$  – ширина канала

Остановимся теперь на выявленных недостатках метода ТМ. Самым важным из них является недостаточная воспроизводимость метода, что сдерживает применение полупроводниковой практическое метода В технологии. Невоспроизводимость связана с искажением заданной формы жидких зон, в их разрывах и отклонении траекторий движения зон от нормали к поверхности пластины. Это приводит к нарушению заданной топологии легированных каналов И невозможности применения групповой технологии изготовления полупроводниковых приборов. Известно множество причин, вызывающих нежелательное поведение жидких зон. Все причины можно условно разделить на два типа: случайные и закономерные, присущие методу. К первым, например, относится неравномерное смачивание жидкой зоной (расплавом) поверхности кристалла (на этапе формирования зоны), а ко вторым – динамическая нестабильность границы растворения зоны, анизотропия кристалла (см. п. 1.3) и нарушение однородности поля температурного градиента в пластине кремния. Особенно проблема сложной оказалась создания однородного поля температурного градиента в пластинах кремния большой площади (диаметром более 100 мм), используемых в современных технологиях. По нашему мнению, влияние случайных и закономерных причин на невоспроизводимость метода ТМ

поддаётся устранению и минимизации путём дополнительных исследований и разработок прогрессивных методик.

Таким образом, метод TM характеризуется высокой скоростью формирования легированных микрообластей, возможностью регулирования областей (каналов). геометрических размеров этих К преимуществам термомиграционного легирования относятся также: малая длительность процесса, неограниченность глубины легированной области, однородность распределения в ней примесного элемента. Недостатки ТМ связаны с наличием методических трудностей, приводящих к невысокой воспроизводимости процесса ТМ. В настоящее время универсальной технологии термомиграционного легирования в мировой практике не существует.

#### 1.5 Выбор металлов-растворителей и распределение примесей в кристалле

В качестве растворителя для образования жидкой зоны в методе ТМ можно использовать металлы, понижающие температуру плавления кремния или сплавы между такими металлами. Причём, желательно, чтобы эти металлы не образовывали химических соединений при температурах ТМ. Необходимо также учитывать растворимость этих металлов в кремнии, особенность линии ликвидус фазовой диаграммы состояния системы, давление насыщенных паров и экологическую безопасность. Акцепторными примесями в кремнии являются элементы III группы периодической системы Д.И. Менделеева. Бор и таллий не подходят для растворителя зоны, так как бор не понижает температуру плавления кремния, а таллий чрезвычайно токсичен.

Проанализируем возможность трёх элементов III группы Al, Ga, In для использования в методе TM кремния. Включим сюда ещё и Sn из IV группы, как электрически «нейтральный» металл-растворитель для зоны. Все эти элементы образуют простые фазовые диаграммы эвтектоидного типа с кремнием, пригодные для реализации метода термомиграции.

30

Сравним скорости миграции зон на основе этих металлов-растворителей в одинаковых условиях и средней температуре ТМ, например, 1370К. Различие скоростей миграции в диффузионном режиме для различных металлов-растворителей обусловлено различием коэффициента *a* (см. формулу 1.1):

$$a = \frac{1}{C_1^S - C_1^L} \cdot \frac{dC_1^L}{dT}$$

В таблице 1.1 приведены расчётные относительные значения этих коэффициентов. За единицу принято значение *а* для системы Si – In. Видно, что относительные скорости для зон в этих системах могут различаться примерно в 4 раза. Наибольшей скоростью миграции должны обладать зоны в системах Si – Ga и Si – Al, а наименьшей – в системах Si – In и Si – Sn.

Другой важной характеристикой металлов-растворителей является давление насыщенных паров, которые определяют скорость испарения растворителя в вакуум с открытой поверхности зоны на стадии погружения в кристалл. Скорость испарения кремния на два порядка меньше скорости испарения рассматриваемых металлов. Применяя модель идеального газа для паров металлов, получим формулы для скорости испарения металла U (кг/м<sup>2</sup>с) и времени испарения t (c) из жидкой зоны в форме ленты на поверхности пластины кремния.

$$U = PC\sqrt{\frac{3M}{RT}} \tag{1.3}$$

$$t = \frac{h\rho}{PC} \sqrt{\frac{RT}{3M}}$$
(1.4)

Здесь *P* – давление паров, *C* – концентрация металла в жидкой зоне, *M* – молярная масса, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура, *h* – толщина зоны.

### Таблица 1.1

Металл- растворитель	Предельная	Растворимость	$dC_1^L$ 1	Давление паров, мм рт.ст. при 1373 К			Поверхностное
	растворимость в	кремния при 1373 К,	$\frac{dT}{dT} \frac{C_1^s - C_1^L}{C_1^s - C_1^L}$				натяжение н/м
	кремнии [113]	С <sub>2</sub> , ат% [113]	отн.ед	10-3	10-2	10-1	[114]
Al	$2.10^{19}$	54	3,45	889	996	1123	0,84
Ga	$4 \cdot 10^{19}$	25	3,92	915	1050	1185	0,7
In	1·10 <sup>19</sup>	8	1	840	952	1088	0,5
Sn	$4 \cdot 10^{19}$	10	1.1	1042	1189	1373	0,5

Металлы-растворители для кремния и их характерные параметры

Предполагается, что испарение происходит с поверхности ленты; а время испарения пропорционально концентрации металла в жидкой зоне. Очевидно, что по мере погружения зоны в кремний открытая поверхность, с которой происходит испарение, сокращается до нуля. Следовательно, формула (1.4) позволяет оценить лишь минимальное время для полного исчезновения жидкой зоны на стартовой поверхности пластины. Кроме того, скорость испарения может уменьшаться за счёт окисления открытой поверхности зоны. Оценки показывают, что при давлении паров металлов ~10<sup>-1</sup>мм рт.ст. время испарения для рассматриваемых веществ составляет 10 – 30 мин, что соизмеримо со временем погружения зоны обычно выбирают меньше той, которая соответствует давлению паров более 10<sup>-1</sup>мм рт.ст.

Выбор металла-растворителя определяет и методику формирования дискретных зон на поверхности пластины кремния. В настоящее время развиты и используются два метода получения дискретных зон: один из них основан на термическом испарении материала в вакууме [7, 2], а другой – на избирательном смачивании большим количеством расплава поверхности кремния в окнах защитной маски [115]. В обоих методах используется техника фотолитографии.

Основным недостатком термического напыления металла является высокая температура процесса и, как следствие, окисление и недостаточная чистота наносимого металла. Метод принудительного смачивания не требует столь высоких температур и даёт лучшие результаты применительно к термомиграции в системах на основе Si, GaAs и GaP [88].

Сущность метода принудительного смачивания поясняется рисунком 1.12. Полупроводниковая пластина перемещается с постоянной скоростью под контейнером с расплавом, который через щель в дне контейнера смачивает и растворяет полупроводник в окнах защитной маски, предварительно созданной на поверхности пластины. Этот метод оказывается весьма эффективным при формировании зон на основе алюминия [89, 90].

33



Рисунок 1.12 – Схема метода принудительного смачивания

На рисунке 1.13. приведены фотографии микрошлифов зоны, полученной при использовании алюминия. Автор настоящей диссертационной работы попытался применить методику для других металлов-растворителей и их сплавов.



Микрофотографии микрошлифов Рисунок 1.13 структур после формирования. a) вид В плане; б) вид В сечении пластины. 1– закристаллизованный расплав; 2 – пластина; ширина расплава 80 мкм

Растворимость всех рассмотренных металлов в кремнии носит ретроградный характер. Максимум растворимости приходится на температуру 1470 К, причём максимум весьма пологий (см. рисунок 1.14), что способствует однородному легированию кремния в достаточно протяженном диапазоне температур. Наибольшую концентрацию дырок даёт Ga, а наименьшую – In (см. таблицу 1.1).



Рисунок 1.14 – Равновесные фазовые диаграммы ликвидуса (*a*) и солидуса (б) для систем: Si – Al (*1*) [114], Si – Ga (2) [116], Si – Sn (3) [117], Si – In (4) [114]

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что алюминий является наиболее приемлемой акцепторной примесью для термомиграционного легирования. Наилучшие результаты получения зон необходимой топологии дает использование принудительного избирательного смачивания.

#### 1.6 Стабильность термомиграции и совершенство легированных каналов

Как описано в п.1.1, сохранение заданной геометрии легированного канала и его кристаллическое совершенство определяются стабильностью фронта кристаллизации и формы жидкой зоны в процессе термомиграции. Отклонение траектории зоны от направления градиента температуры – признак траекторной нестабильности TM, а изменение формы есть конфигурационная нестабильность.

Основными препятствиями активного применения в полупроводниковом производстве метода TM на данный момент являются различного рода нестабильности, вызванные различными причинами. К примеру, отклонение от начальной формы зоны может происходить вследствие отклонения ширины контактного пятна при смачивании зонообразующим расплавом кремневой пластины вдоль дна вскрытого в маскирующем покрытии окна. Другими причинами данного отклонения могут являться отклонения поля градиента температуры от запланированного направления движения легирующей зоны, воздействие анизотропии кристалла на движение растворяющейся И кристаллизующейся границ зоны, а также другими причинами [118]. Первые две причины нестабильности могут устраняться правильным аппаратнометодическим оформлением процесса. Нестабильность, обусловленная другими непосредственно причинами, связанна co спецификой кристаллизации (растворения) и развивается при наличии динамической морфологической нестабильности границы раздела фаз [118; 16]. Это означает, что любая нерегулярность формы (выступ или впадина), возникшая на границе зоны, попадает в условия, способствующие её развитию, и в конечном итоге, это
приводит к нарушению устойчивости фронта, образованию включений расплава в кристалле, распаду зоны и ухудшению качества легированного канала. При анализе динамической стабильности поверхности раздела между кристаллом и расплавом [16] определяется зависимость от времени амплитуды бесконечно малого синусоидального возмущения, наложенного на первоначально плоскую Также возмущение поверхность раздела. можно рассматривать, как произвольную гармоническую составляющую возмущения самого общего вида. Возмущение будет неустойчивым, если какая-либо из его Фурье компонент растёт. Относительная скорость роста возмущения определяется функцией стабильности *S* [15], которую для полупроводниковых систем можно записать в виде:

$$S^* = -\frac{\gamma \omega^2}{\Delta S} - \frac{\lambda^S G^S + \lambda G^L}{\lambda^S + \lambda^L} + G^{L^*}$$
(1.5)

где  $\gamma$  – поверхностная энергия границы раздела,  $\omega$  – частота гармоники Фурье,  $\Delta S$  – изменение энтропии при фазовом переходе,  $\lambda^S$  и  $\lambda^L$ ,  $G^S$  и  $G^L$  – теплопроводности и градиенты температуры твёрдой и жидкой фаз ( $\lambda^L > \lambda^S$ ),  $G^{L^*}$  – градиент температуры в зоне, соответствующий ликвидусу диаграммы состояния. При  $S^* < 0$  поверхность раздела стабильна.

В работах [15; 119] проведен анализ динамической стабильности обеих границ зоны в процессе миграции в полупроводниковых кристаллах. Найдено, что граница кристаллизации устойчива относительно любых возмущений. Граница растворения в общем случае нестабильна. Атомно – кинетические явления на границе раздела фаз могут вносить стабилизирующий эффект. Справедливость этих выводов полностью подтверждена экспериментальными исследованиями [18].

При погружении линейных и точечных зон в кристалл с его поверхности, возможно проявление специфической стартовой нестабильности, заключающееся в невоспроизводимости погружения и отрыве мелких капель – микрозон от основной зоны. В общем случае на зону действуют силы поверхностного натяжения, термическая сила и силы, обусловленные обменом атомов зоны с газовой фазой, а также различием свободных энергий исходной пластины и кристаллизуемого материала [120; 121]. Последнее для кремниевых каналов, легированных акцепторными примесями, мало и его можно не учитывать. Схема сил, действующих на зону при погружении, показана на рисунке 1.15.

Поверхностное натяжение между жидкостью и твёрдым телом для систем на основе кремния на порядок меньше, чем для границ твёрдое тело – газ и жидкость – газ [113]. Поэтому результирующая сила поверхностного натяжения имеет составляющую  $F_{\gamma}$  направленную противоположно термической и препятствует погружению локальной зоны с поверхности кристалла. При погружении зоны из углубления такого препятствия не возникает (рисунок 1.15, *a* и *б*). Термическая сила с уменьшением *l* убывает или остаётся неизменной (см п.1.2), а сила поверхностного натяжения возрастает, поэтому возможны критические условия для погружения с поверхности малых локальных зон.



Рисунок 1.15 – Схема поперечного сечения локальной зоны на старте при погружении в кристалл с поверхности – a и из углубления – b.  $F_{TT}$ ,  $F_{\mathcal{W}T}$ ,  $F_{\mathcal{W}T}$ , – силы поверхностного натяжения, где на границе твёрдое тело – газ, жидкость – твёрдое тело, жидкость – газ и  $F_{\gamma}$  – результирующая сила поверхностного натяжения,  $F_T$  и  $F_{\uparrow\downarrow}$  – силы: термическая и обусловленная испарением или конденсацией

Если погружение происходит с открытой поверхности зоны, то преимущественное испарение атомов металла – растворителя (характерного для акцепторных примесей в кремнии), увеличивает скорость погружения с одной стороны, а с другой – уменьшает объём зоны, что замедляет погружение.

Для стабильного движения прямолинейных зон весьма важным оказывается учёт анизотропии кремния и выбор правильной взаимной ориентации оси зоны, градиента температуры и кристалла [2]. При термомиграции в кремнии граница растворения зоны ограняется плотноупакованными плоскостями {111}. Для стабильного движения ось зоны должна совпадать с направлением <110>. При неблагоприятной взаимной ориентации кристалла, оси зоны и градиента температуры линейные зоны разрываются на отдельные части, форма которых определяется анизотропией скорости растворения кристалла в расплаве и действием сил поверхностного натяжения. Описанная ориентационная нестабильность линейных зон при ТМ является следствием динамической неустойчивости границы растворения, стабилизация которой достигается за счёт «медленной» атомной кинетики на плотноупакованных кристаллографических плоскостях.

Погрузившись в кристалл локальная жидкая зона, продолжая движение, постепенно принимает стационарную форму. Форма поперечных стационарных сечений линейных зон, двигавшихся в различных кристаллографических направлениях в кремнии показана на рисунке 1.16



Рисунок 1.16 – Схема поперечного сечения стационарных форм линейных зон, мигрирующих в кремнии в различных кристаллографических направлениях. *1* – кристалл, *2* – легированный канал, *3* – зона

Стационарная форма жидкой зоны отличается от равновесной характерной деформацией. Деформация зоны проявляется в виде сжатия в направлении градиента температуры. Равновесная форма при отсутствии градиента температуры строго соответствует цилиндрической форме линейной зоны независимо от её ориентации в кристалле [122].

В результате описанного следует, что вопросы, обеспечения стабильность движения системы зон очень важны для создания системы каналов внутри кремниевый пластины. Только в этом случае кристаллическое совершенство легированных термомиграционных каналов может быть достаточно высоким. Об этом свидетельствует меньшая плотность дислокаций по сравнению с таковой в исходной пластине кремния [2] и качественные характеристики формируемых *рn*- переходов [123].

#### 1.7 Термическое оборудование для термомиграции жидких зон в кремнии

Эффективность реализации термомиграционного легирования определяется возможностью организации стабильной термомиграции системы жидких зон перпендикулярно пластине. Важнейшим требованием к технике ТМ является обеспечение однородного поля G по всей ее площади. Особенно острой эта проблема становится при увеличении диаметра пластин кремния. В настоящее время термического оборудование для проведения процессов ТМ не выпускается. При каждой попытке освоения термомиграционного легирования происходит модернизация имеющего, выпускаемого промышленностью для иных целей, оборудование под цели и задачи термомиграции. Как правило, главным критерием выбора основы для установки ТМ является наличие в ней вакуумной водоохлаждаемой камеры. Контрольно-измерительные устройства и преобразовательные приборы унифицированы, им замена на другие не требуется. В этой связи для реализации метода необходим термический узел. Обычно для ТМ в кремнии используют резистивный нагреватель в виде плоской спирали из графита или молибдена [124]. Такой нагреватель имеет одинаковую температуру по всей площади за исключением краевых областей. Полупроводниковая пластина и кассета, удерживающая пластину, параллельно нагревателю существенно искажают однородность теплового поля. Температура средней части пластины становится выше, чем на краях, что не позволяет создать одинаковое значение нормального к поверхности градиента температуры по всей площади пластины. Возникает необходимость изменения нагревательного устройства, обеспечивающего постоянство конструкции вдоль поверхности пластины. Для решения этой задачи температуры нагревательный с неоднородным используют элемент нагревом [2], дополнительный нагревательный элемент, компенсирующий радиальные утечки тепла, или экраны специальной формы на определённом расстоянии от кассеты. Эмпирический поиск подходящей пластины И конструкции нагревательного устройства носит частный характер и является исключительно трудоёмким и затратным.

Компьютерное моделирование температурного поля термического узла: плоский нагреватель-полупроводниковая пластина-кассета может существенно сократить время поиска оптимальной конструкции нагревательного элемента для стабильной термомиграции жидких зон в кремнии.

#### 1.8 Постановка задачи исследований

Как следует из приведенного обзора научной литературы, метод ТМ является перспективным методом локального легирования микрообластей в пластине полупроводника, успешное использование которого во многом определяется учетом факторов, определяющих и сопровождающих процесс ТМ. Как показала мировая практика освоения метода ТМ, в зависимости от назначения изготавливаемой структуры, технологи каждый раз сталкиваются с необходимостью проведения исследовательских работ и уточнения ранее выявленных закономерностей процесса ТМ. Так было при первых попытках

41

запуска технологии прецизионных стабилитронов, так было при последующем освоении ТМ для выпуска силовых полупроводниковых приборов и высоковольтных фотопреобразователей. Эта же проблема актуальна и в настоящее время. Поэтому можно утверждать, что, несмотря на огромный накопленный опыт управления процессом ТМ, универсальную технологию термомиграционного легирования, способную воспроизводимо, с высоким процентом выхода годных выпускать серийно полупроводниковые структуры различного назначения создать пока не удалось.

Исходя из указанного, диссертантом выбран путь анализа и устранения недостатков, выявленных при освоении метода ТМ при производстве электронных приборов. В диссертации ставилась цель разработка физикотехнических основ термомиграционного легирования микрообластей в объёме кремния акцепторными примесями, в частности, пригодных для производства фотопребразователей. Система микрообластей должна быть создана в кремниевых пластинах диаметром не мене 100 мм. Микрообласти должны представлять собой сквозные каналы, имеющих в сечении прямоугольную форму, высотой равной толщине пластины, а шириной – минимально термомиграционного возможной реализации В процессе легирования. Минимальное расстояние между каналами должно быть не больше двух длин свободного пробега неосновных носителей зарядка в *n*-области структуры. Концентрация акцепторной примеси в каналах должна быть максимально высокой, при которой сохраняются монокристалличность кремния.

Для достижения поставленной цели необходимо провести теоретический анализ и экспериментальную оптимизацию этапов термомиграционного легирования микрообластей в пластинах кремния диаметром не менее 100 мм; модернизировать известные или предложить новые методики и оборудование формирования жидких зон, в том числе сложного состава, адаптированные к особенностям процесса ТМ при получении структур фотопреобразователей; исследовать кинетику ТМ зон сложного состава; провести компьютерное моделирование термического оборудования, создающего поле температурного

42

стабильность градиента; изучить жидких влияние состава 30H на термомиграционного легирования; исследовать распределение вводимых примесей каналах, термомиграционных процессов В a также дефектообразования в них и электрофизических свойств микрообластей термомиграционного локального легирования и *p-n*– переходов на их границах.

## ГЛАВА 2 ФОРМИРОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ ЗОН НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ

Термомиграция жидких зон в кремнии с использованием металла растворителя галлия или сплавов Al-Ga раннее не изучалось. Указанные растворители имеют особенности (см. гл. 1), осложняющие формирование дискретных зон на поверхности пластины кремния. Поэтому для формирования жидких зон в рассматриваемых системах оказалось необходимым доработать известную методику на основе избирательного смачивания расплавом поверхности кремния и предложить новые методики применением пористого кремния и порошкообразного (при низких температурах) галлия.

# 2.1 Формирование дискретных зон избирательным смачиванием расплавом алюминия с галлием поверхности кремния

Методика избирательного смачивания не нова и успешно применялась для формирования Si-Al зон на пластинах до 76 мм [115, 86]. В рамках данной работы для прогнозируемого формирования зон на основе алюминиево-галлиевого расплава методику доработали и набрали экспериментальную статистику на линейных зонах Si-Al. Для этой цели использовались пластины кремния диаметром 100 мм ориентированные по плоскости {111}. В дальнейшем состав зон был расширен использованием Al-Ga расплава.

Для регулирования шероховатости пластины кремния подвергались обработке несвязанным абразивом и химическому травлению. Степень шероховатости получаемой поверхности оценивали с использованием профилометра **TR-200** сканирующего И зондового микроскопа Solver HV. [125, 126].

Маскирующее покрытие в виде SiO<sub>2</sub> получали термическим окислением кремниевых пластин в атмосфере влажного кислорода при температуре 1200 К с последующим закреплением его в атмосферных условиях при пониженном содержании паров воды, при температуре 1500К [127]. Далее посредством

фотолитографии в защитном покрытии формировались отверстия в форме полос, соответствующих проекции требуемой формы зон на поверхность кремниевой пластины. Ширина каждой из полос не превышала 100 мкм. Процесс избирательного смачивания проводился при температуре 1000 –1100 К. Подготовленные пластины протаскивались слайдером под контейнером с расплавом алюминия и галлия (см. рисунок 1.12). При этом расплав через щель в основании контейнера контактировал с поверхностью пластины, заполняя окна. Благодаря отсутствию смачивания расплавом маскирующего покрытия, расплав сохранялся только в вскрытых окнах, где контактировал с кремнием пластины частично растворяя его.

Найдём толщину формируемых подобным образом зон *l*, учитывая что толщина маскирующего покрытия мала (~1 мкм), а процесс растворения происходит носит диффузионный характер:  $l = \sqrt{D\tau}$ , где D – коэффициент диффузии металла растворителя в расплаве (для алюминия D~ 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с [2]);  $\tau$ – время контакта расплава из контейнера с поверхностью кремниевой пластины во вскрытом окне. Принимая во внимание, что ширина вскрытого окна (~100 мкм) много меньше ширины щели контейнера, можно сделать допущение что время  $\tau$  определяется лишь отношением ширины щели контейнера A к скорости протаскивания пластины  $\upsilon$ :  $\tau = A/\upsilon$ . В таком случае толщину формируемой зоны можно представить:

$$l = \sqrt{AD/\upsilon} \tag{2.1}$$

Растворяющийся во время технологического процесса кремний переходит в расплав, находящийся внутри контейнера. Тем не менее на процесс формирования зон он практически не оказывает воздействия в виду того, что его количество соответствует общему объёму сформированных зон, который много меньше (~ 0,1%) объёма расплава в контейнере.

Исследование торцевых шлифов кремниевых пластин, имеющих сформированные подобным образом зоны [2.1], подтверждают справедливость предложенной зависимости (2.1). Однако заметный разброс экспериментальных

данных свидетельствует о наличии неучтённых факторов (см. рисунок 2.1). К примеру, на скорость растворения кремниевой пластины (а значит и на толщину зоны) влияет подготовка ее поверхности (шероховатость). На рисунке 2.1 кривые 1 и 3 были получены при исследовании пластин, поверхность которых была шлифована порошком М14, с последующей химической полировкой в растворе СР-4 на протяжении 3 минут.



Рисунок 2.1 – Зависимости толщины формируемых зон от скорости протаскивания пластин. Зависимости *1* и *3* получены в ходе натурного эксперимента, 2 – соответствует расчётным данным по формуле (2.1) [128]

В ходе ряда экспериментов по формированию линейных зон предложенным методом были обнаружены различные типы дефектов [2.1]. К первому типу относятся формирующиеся вследствие нарушения целостности маскирующего покрытия (проколов) микрозоны. Ко второму типу можно отнести отклонения свыше 20% ширины формируемой зоны. Третьим типом дефектов являются разрывы зоны. Четвёртым типом дефектов является налипание расплава на локальных участках маскирующего покрытия вне формируемых зон (см. рисунок 2.2) [4.2].

Дефекты 1, 2 и 4 типов способны привести к браку по одной формируемой приборной структуре. Дефект 3 типа, ведущий к разрыву самой легированной области приводит к браку сразу двух соседних структур.



Рисунок 2.2 – Фотографии типичных дефектов формирования дискретных зон (*a*, *б*, *в* и *г* соответствуют 1, 2, 3 и 4 типам дефектов)

Для численной негативного воздействия дефектов введём относительные их количества по отношению к общему числу формируемых структур N. Получим для относительного количества проколов  $n_1 = N_1/N$ , для относительного количества неоднородности зоны  $n_2 = N_2/N$ , для числа разрывов зоны относительное количество удвоено в виду наносимого ущерба в двукратном объёме  $n_3 = 2N_3/N$ , для количества налипаний расплава  $n_4 = N_4/N$ . Здесь  $N_i$  – общее количество дефектов данного типа, выявленных в рамках обработки одной партии. Общее количество формируемых структур в рамках одной партии N может достигать значений ~10<sup>5</sup>. При этом общее относительное количество дефектов виде формулы:

$$n_{total} = \sum_{i=1}^{4} n_i$$

Отсюда выход годных структур в (%) при использовании избирательного смачивания можно найти в виде разности (100 – *n*<sub>total</sub>).

Влияние таких характеристик технического процесса формирования линейных зон избирательным смачиванием как температура, шероховатость поверхности используемых пластин на относительные количества дефектов представлено на рисунке 2.3.

Заметно, что относительное количество дефектов  $n_1$  нарастает с развитием шероховатости поверхности ( $R_a$ ) и ростом температуры технологического процесса *T*. Величина относительного количества неоднородностей зоны  $n_4$  напротив, с ростом  $R_a$  и T имеет тенденцию к снижению (см. рисунок 2.3 *a*). Схожий эффект наблюдается для  $n_3$  и  $n_4$  – рост температуры *T* и шероховатости  $R_a$  приводит к росту величины  $n_4$  и снижению  $n_3$  (см. рисунок 2.3 *б*).

По-видимому, подобное влияние роста T и  $R_a$  на относительные количества дефектов вызвано рядом эффектов: снижением стойкости защитного покрытия SiO<sub>2</sub> к растворению, улучшением смачиваемости поверхности кремниевой пластины компонентами расплава, проникновением расплава под контейнер. Последний эффект также проявляется в виде следов расплава на нижней

поверхности контейнера, соприкасающейся с пластиной во время технологического процесса.



Рисунок 2.3 – Зависимости относительного количества дефектов от шероховатости поверхности  $R_a$  обрабатываемых пластин при различных температурных условиях процесса:  $T_1$ =950 K;  $T_2$ =1000 K;  $T_3$ =1050 K;  $T_4$ = 1100 K [128]

На относительные количества дефектов *n*<sub>i</sub> также оказывают влияние и другие условия технологического процесса: скорость протаскивания пластины *v* под контейнером, высота слоя расплава в контейнере *H* и соотношение

концентраций галлия и алюминия в расплаве  $C_{\text{Ga}}$ . Так увеличение скорости v снижало длительность контакта расплава из тигля с пластиной, что в свою очередь снижало время растворения кремния, останавливая процесс роста толщины зоны на уровне, сопоставимым с флуктуациями на фронте растворения что приводило к отклонению ширины формируемой зоны от ожидаемого значения (рост числа  $n_2$ ) вплоть до нулевых значений (рост числа  $n_3$ ). С другой стороны, высокая скорость процесса снижала время разрушающего действия расплава на защитное покрытие, что в свою очередь снижало число проколов (снижение числа  $n_1$ ) и сводило налипание расплава на локальных участках маскирующего покрытия вне формируемых зон к минимуму (снижение числа  $n_4$ ).

Высота слоя расплава определяет давление, с которым расплав вдавливается в вскрытое окно и взаимодействует с маскирующим покрытием. Вдавливание расплава в вскрытое окно увеличивает область начального контакта расплавкремний, что ускоряет старт процесса формирования (вытравливания) зоны и, как следствие, приводит к снижению числа  $n_2$  и  $n_3$ . С другой стороны, увеличенное давление на маскирующее покрытие снижает его прочность (рост числа  $n_1$ ) и вдавливает расплав в пространство между пластиной и контейнером (рост числа  $n_4$ ).

Изменение состава расплава в пользу увеличения концентрации галлия, как металла хоть и имеющего значительно меньшую температуру плавления чем алюминий, но значительно уступающему ему по смачиваемости кремния в температурном интервале, не превышающем 1400 К, в интервале от 0,25 до 2,0 массовых процентов ведёт к снижению всех видов дефектов. Расплав алюминия, содержащий галлий в значительно меньшей степени разрушает оксидную плёнку маскирующего покрытия (снижение  $n_1$ ,  $n_4$ ), а некоторое усиление смачиваемости [129] и незначительное снижение скорости растворения кремния подобным расплавом позволяет формировать зоны более однородных геометрических свойств (снижение  $n_2$ ,  $n_3$ ).

Таким образом в ходе ряда экспериментов по формированию галлий содержащих зон (менее 10 процентов (мас.)) избирательным смачиванием

50

выявлена область применения данной методики  $0.8 < R_a < 1.2$  мкм; 1020 < T < 1070 К; 6 < v < 8 мм/с, 20 < H < 30 мм, в которой общий процент годных структур превышает 95%.

# 2.2 Формирование дискретных зон на основе галлия с помощью пористого кремния

Рассмотренная в предыдущем параграфе методика формирования дискретных зон избирательным смачиванием поверхности кремния расплавом, обогащённым галлием выше 10 процентов, не дала положительных результатов. Это обусловлено относительно низкими температурами формирования зон (менее 1100 К). Необходима более высокая температура (~1370 К), чтобы обеспечить достаточно высокую растворимость кремния в галлии (см. пп 1.7). Однако защитные свойства плёнки оксида кремния при таких температурах сильно ухудшаются. Это приводит к дефектам формирования зон, связанных с «проколом» защитной плёнки, образованию паразитных микрозон, а также нерегулярно заданной ширине линейных зон.

Для преодоления указанного недостатка формирования зон нами предложено использование окисленного пористого кремния (ОПК) в качестве маскирующего покрытия пластины кремния [5.4]. Важной особенностью использования пористого кремния (ПК) как основы формирования окисного защитного покрытия является возможность относительно просто увеличить толщину формируемого покрытия (до~50 мкм).

Идея, позволяющая использовать ПК для формирования дискретных зон, схематически представлена на рисунке 2.7 [5.4]. На поверхности кремниевой пластины анодной обработкой в концентрированной плавиковой кислоте при дневном свете создают слой ПК [130, 131]. Свойства полученного ПК, а именно его плотность и толщина, определяют эффективность методики. Плотность ПК регулируется выбором соответствующих заданному номиналу  $\rho$  кремния концентрации НF и плотности анодного тока. Плотность пористого кремния обычно оценивается по убыли веса обрабатываемой пластины, причем с увеличением потери веса, плотность его падает. Это свойство не зависит от толщины, что говорит о высокой однородности свойств ПК по толщине. Толщину ПК кремния измеряют по сколу образца с помощью микроскопа (см. рисунок 2.4 *a*).





Рисунок 2.4 – Фотографии слоя сформированного ПК, а) скол торца; б) в плане

Для реализации методики по формированию зон необходимо сочетание таких параметров, как: толщина зоны (30–50) мкм, наиболее приемлемые для TM; температура формирования (950–1200) °C, верхний предел которой ограничен необходимостью получения резких *p-n*– переходов; плотность ПК (35–75%), нижний предел которой ограничен низкой механической прочностью ПК (вплоть до его отслаивания), а верхний – глубиной последующего окисления. Экспериментальные исследования показали, что для обеспечения формирования наиболее прочного маскирующего покрытия из ОПК целесообразно получение ПК с плотностью 75%

Для обеспечения заданного диапазона плотности ПК, как уже отмечалось выше, можно воспользоваться таблицей приведённой в [132], из которой следует, что для кремния с заданным удельным сопротивлением, необходимо пользоваться кислотой HF с концентрацией 20-48 %, при этом плотность тока анодирования должна удовлетворять интервалу 10-60 мА/см<sup>2</sup>. Учитывая, что таблица составлена для ПК, имеющих небольшую толщину (до 12 мкм), нами были проведены эксперименты по получению заданного диапазона толщин. При этом исследовалось влияние плотности тока и длительности процесса анодирования на толщину формируемого ПК, а концентрацию НF при этом оставляли неизменной. Причем последняя зависимость получена при различной подготовке исходной поверхности кремния. Анализируя ее, отметим, что в начале процесса имеет место высокая скорость формирования ПК, а затем она снижается. Кроме того, при увеличении зерна шлифпорошка увеличивается толщина ПК. Эти данные свидетельствуют 0 прямом влиянии качества подготовки поверхности кремниевых пластин (и как следствие развитости нарушенного слоя) на скорость разрушения слоёв кремния при анодировании. При проведении исследований была обнаружена высокая скорость травления ПК в щелочном растворе (NaOH или КОН) при концентрации от 30 до 50 % мас. (с ростом концентрации щелочи уменьшается время обработки) и температуре от 15 до 30°С. При этом скорость травления резко снижалась только после полного удаления нарушенного слоя, а время травления составляло примерно 3–5 мин.



Рисунок 2.5 – Зависимость толщины формируемого ПК от плотности тока, время обработки 15 минут



Рисунок 2.6 – Влияние продолжительности процесса анодирования на толщину формируемого ПК при различных плотностях анодного тока:  $i = 15 \text{ мA/см}^2$  Поверхность пластин шлифована: 1 -абразив АС-2; 2 -микропорошком М5; 3 -микропорошком М10; 4 -микропорошком М14; 5 -микропорошком М20

Полученный таким образом ПК термически окислялся потоке «сухого» кислорода. Далее в поверхности ОПК посредством фотолитографии формируют окна заданной формы.



Рисунок 2.7 – Схематическое представление операций формирования дискретных зон с помощью ПК: *1* – слой окисленного ПК; *2* – кремниевая пластина; *3* – слой фоторезиста; *4* – пазы; *5* – галлий

Затем в окнах химическим травлением в растворе HF и HNO<sub>3</sub> в соотношении 1:3 удаляют ПК. Важно, чтобы в местах формирования зон травление ОПК осуществляли на всю глубину слоя, так как остатки ПК могут препятствовать погружению зоны. По окончанию травления производят формирование дискретных зон посредством избирательного смачивания перфорированного слоя ПК с расплавом Ga.

Опытным путём найдено, что для формируемых зон шириной 70–100 мкм целесообразно выбирать толщину слоя ПК в интервале 30–50 мкм и формирования зон производить при температуре 1370–1390 К. При таких температурах слой окисленного ПК надёжно защищает поверхность пластины от возникновения «проколов» и паразитных зон, а канавки в ПК стабилизируют положение жидких зон на начальном этапе ТМ. Получение ОПК на поверхности пластины встречает технические трудности при использовании высокоомного кремния, концентрация носителей тока, в котором менее 10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup>.

#### 2.3 Формирование дискретных зон на основе порошкообразного галлия

Для преодоления ограничений по удельному сопротивлению исходного кремния, пригодного для формирования дискретных галлиевых зон с помощью ПК предложена оригинальная методика, основанная на использовании твёрдого высокодисперсного порошка. Такой порошок галлия В виде получали температуре 320-370 К) впрыскиванием (при расплава галлия на водоохлаждаемую изложницу (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Схема формирователя порошкообразного галлия. 1 – загрузочный контейнер с расплавом галлия; 2 – резистивные нагреватели; 3 – распылительное сопло; 4 – рабочая колонна; 5 – водоохлаждаемая изложница; 6 – выпускной фильтр; 7 – окно выгрузки порошка; 8 – тормозное сопло.

Распыление галлия производили включая и выключая подачу азота. Одновременно включали подачу встречного потока газа, для возникновения турбулентного потока, тормозящего и дополнительно охлаждающего распылённые микрокапли. Затвердевшие частицы оседали на водоохлаждаемых стенках изложницы. Отработанный газ удаляли через выпускной фильтр. По завершению процесса полученный порошок извлекали и калибровали, просеивая под действием ультразвука через набор сит. Размер частиц, получаемых таким способом определялся размером сопла, температурой и давлением газа.

Для формирования линейных зон использовали пластинки кремния с вытравленными на фронтальной поверхности канавками глубиной h и шириной  $l_F$  в местах будущих легированных каналов (см. рисунок 2.9 *a*) [1.3]. На следующем этапе (рисунок 2.9 *в*) пластину протягивали под контейнером с щелью и твёрдым порошком галлия. В этот момент порошок контактируя через щель в дне контейнера с кремниевой пластиной проникал в сформированные канавки.

Движение кремниевой пластины обеспечивало дополнительное перемешивание галлиевого порошка, увлекая его частицы и повышая сыпучесть.

Следует отметить, что эффективное заполнение канавок происходит при значительном превышении их ширины  $l_F$  и глубины h средних размеров (диаметра d) частиц порошка.

После заполнения канавок порошком галлия пластины подвергались нагреву до температуры  $T_F$ , при которой происходило плавление частиц порошка и формирование галлиевой расплавленной зоны [133]. Проведение стадии плавления при формировании галлиевой зоны в едином технологическом процессе обусловлено, во-первых, лучшей фиксацией галлия в канавках в виде единой зоны нежели отдельных частиц, а во-вторых — возможностью предварительного формирования однородного по ширине контактного пятна на границе кремний-галлий, служащего местом старта процесса термомиграции, что дополнительно снижало количество дефектов  $n_2$  типа.



Рисунок 2.9 – Схема процесса формирования галлиевых зон: 1 – слой диоксида кремния; 2 – канавка; 3 – контейнер; 4 – галлий; 5 – порошок в пазах; 6 – термический узел; 7 – жидкий галлий; 8 – вспомогательная пластина; 9 – термомиграционный канал, легированный галлием [1.3]

Эксперименты по формированию галлиевых проводили ЗОН с использованием кремниевых пластин имеющих электронную проводимость, поверхность которых была сориентирована в направлении (111). В качестве использовался слой SiO<sub>2</sub>, толщина маскирующего покрытия которого составляла 1 мкм. В этом покрытии посредством фотолитографии формировались которые вытравливались канавки под формируемые зоны окна. сквозь (рисунок 2.9, *a*). Ширина канавок варьировалась в интервале  $l_{\rm F} = 60-100$  мкм, глубина *h* = 30–50 мкм. Размер основной фракции галлиевого порошка *d* определялся отсевом и варьировался в интервале 5-50 мкм. Шаг изменения перечисленных выше параметров равнялся 5 мкм. Температура галлиевого порошка, при заполнении канавок составляла  $T_s = 280 - 300$  К. Закрепление галлия в канавках производили прогревом порошка до температуры  $T_{\rm F} = 350 - 450$  K.

Процессы заполнения канавок и плавления порошка проводили при остаточном давлении воздуха на уровне не выше 10<sup>-4</sup>мм рт.ст.

По итогам формирования зон пластины кремния загружались в термический узел установки ТМ легирования, где и происходил процесс формирования дискретных ТМ областей.

Тепловые условия, соответствующие начальным стадиям процесса ТМ, до момента погружения расплавленной зоны способствуют активному испарению галлия. Для снижения потери зонообразующего металла поверхность кремниевой пластины с нанесёнными зонами прикрывалась вспомогательной пластиной кремния (рисунок 2.9, *d*), которая препятствовала оттоку паров галлия от поверхности зон, снижая скорость испарения [133].

Исходя из представленных на рисунке 2.10 зависимостей выхода Р успешно сформированных галлиевых зон ОТ соотношения h/lгеометрических характеристик заполняемых канавок, температурных условий  $T_{\rm S}$ , а также динамики движения обрабатываемой пластины v можно сделать вывод, что все приведённые три характеристики существенно влияют на результат формирования. Выход однородно заполненных галлием канавок (зон) в рамках одной партии обрабатываемых пластин можно охарактеризовать отношением  $P = N_i / N_{oo}$ . Здесь  $N_i$  – количество однородно заполненных канавок в рамках отдельной пластины,  $N_{oo}$  – общее количество линейных зон, формируемых на данной кремниевой пластине. Однородно заполненной канавкой считали такую канавку, у которой отклонение количества галлия попавшего на единицу длины не превышает 10% от среднего значения на всём протяжении канавки. Контролирование уровня заполнения канавок проводился посредством оптической микроскопии.

Анализ зависимостей 1 - 3 (см. рисунок 2.10) позволяет сделать вывод, что успешное заполнение канавок галлиевым порошком возможно лишь при температурах  $T_s$ , не превышающих 284 К. Снижение выхода годных пластин

(*P* ≤ 0.95) при приближении температуры к 302 К вызвано процессом преждевременному спеканию частиц порошка, до момента заполнения канавки.



Рисунок 2.10 – Зависимости числа успешно сформированных зон от температурных условий (1, 2, 3, 4) и аспектного отношения глубины канала к габаритам основной фракции галлиевого порошка h/l (5, 6, 7, 8): для 1, 2, 3 – v = 0.3 м/с и h/l соответственно 10, 6, 4; для 4 - v = 0.2 м/с и h/l = 10; для 5, 6, 7, 8 температура  $T_{\rm S} = 287$  К скорость v соответственно 0.2; 0.3; 0.34; 0.38 м/с.

Увеличение отношения глубины заполняемой канавки к размером частиц порошка h/l также повышает выход годных P, а уменьшение до 4 – существенно снижает данный показатель в виду нарастания числа участков канавок с частичным заполнением, вызванным, предположительно, увлечением верхнего слоя частиц смещающейся границей щели контейнера (кривая 3). В ходе экспериментов выявлено, что глубина заполняемой канавки h, при которой не происходит снижение синхронности погружения зоны на начальном этапе процесса ТМ должна не превышать 30 – 50 мкм. Как следствие этот интервал

ограничивает размер l основной фракции порошка в районе 5 мкм. Применение порошков меньшей фракции затруднено в виду технических сложностей его производства. Таким образом, приведённым значениям будет соответствовать аспектное соотношение h/l больше 6.

Выход однородно заполненных канавок *P* также зависит от скорости движения v кремниевых пластин под контейнером. Сравнительный анализ зависимостей 5 – 8 показывает, что увеличение скорости v ведёт к снижение значений *P*. Подобный эффект также наблюдается на зависимостях: кривая 1 (v = 0,3 m/s) располагается ниже 4 (v = 0,2m/s) [133].

В данном интервале удаётся сократить суммарное относительное количество дефектов стадии формирования зон до 5%, что способно обеспечить выход годных структур не менее 95%.

## 2.4 Сопоставительный анализ методики формирования дискретных зон и технологические маршруты их реализации

В п. 2.1–2.3 приведены описания методик формирования дискретных зон на поверхности кремниевой пластины с учётом заданной топологии, имеющих состав на основе галлия.

Первая методика позволяет формировать Al-Ga зоны с помощью принудительного избирательного смачивания, состав расплава которых можно плавно менять в диапазоне от 0 до 10% по массе галлия в алюминии. Однако, для её реализации необходимо специфическое технологическое оборудование [86]. Диапазон температур согласно этой методике соответствует 1020–1170 К. Увеличение концентрации галлия в расплаве требует существенного увеличения температуры технологического процесса. Однако, маскирующее покрытие из SiO<sub>2</sub> не способно сохранять свои прочностные и защитные свойства в подобных условиях, и как следствие поддерживать качество формирования.

Вторая и третья методики предназначены для формирования зон из чистого галлия. Преимуществом второй методики является возможность управления

снижением числа дефектов типа «прокол» при формировании зоны, а также формирования паразитных микрозон.

Вторая методика реализуется при температуре порядка 1370 К, что же касается третьей, то максимальная температура, достигаемая на этапе плавки порошка не превышает 370 К. Недостатками второй методики является ограничение, накладываемое на величину проводимости кремниевой пластины, являющееся следствием необходимости обеспечения условий процесса анодирования (для обеспечения высокой плотности тока необходимо чтобы сопротивление не превышало 1 Ом·см). Другим недостатком является необходимость проведения нестандартного процесса фотолитографии по ОПК.

Единственным затруднением реализации третей методики является необходимость предварительного формирования галлиевого порошка, и как следствие применения нестандартного оборудования по его формированию и выделению необходимой фракции.

С учётом вышеизложенного является очевидным факт необходимости выбора одной из трёх методик в зависимости от требований к формируемым зонам и свойств обрабатываемых кремниевых пластин, которые в свою очередь проистекают из технических задач производства конкретных типов приборов. Этот вывод будет учтен нами при составлении базового технологического процесса (см. гл. 3). Для наглядности выбор одной из предложенных в пп. 2.1–2.3 методик сведён в схему, представленную на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11 – Схема выбора рассмотренных методик формирования дискретных зон

В главе 3 приводятся результаты исследования кинетики ТМ жидких зон, сформированных согласно методике принудительного избирательного смачивания. Для исследования зависимости скорости движения зон от состава в диаппазоне от 0 до 30%. Галлиевые дискретные зоны при этом формировали согласно методике с высокодисперсным порошком.

#### 2.5 Выводы по главе 2

В ходе диссертационных исследований разработаны три методики формирования дискретных (линейных) зон на основе галлия. С помощью

принудительного избирательного смачивания возможно формирование системы дискретных зон Al-Ga расплава с весовой концентрацией галлия менее 10%. Для формирования жидких зон из галлия предложено использовать ПК в качестве маскирующего покрытия или высокодисперсный галлиевый порошок. Проведен сравнительный анализ этих методик, показаны области эффективного применения каждого из этих них.

## ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА И ОПРОБИРОВАНИЕ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ТЕРМОМИГРАЦИИ

Рассмотрена конструкция двухпозиционного цилиндрического резистивного нагревателя для ТМ. Показано, что это устройство способно нагревать кремниевые пластины диаметром 100 мм, до требуемой температуры. Отмечена необходимость её модернизации для повышения однородности поля температурного градиента в обрабатываемых ТМ пластинах. Предложена модернизация конструкции (внедрения охранного кольца), с последующим математическим моделированием его воздействия на однородности поля температурного градиента.

# 3.1 Проблема создания однородного поля градиента температуры в пластине кремния

Для практического применения метода ТМ чаще всего требуется перемещение жидких зон через пластину кремния перпендикулярно (нормально) поверхности. Это необходимо для сохранения при ТМ топологии дискретных зон, заданной на стартовой поверхности пластины. В противном случае структура с легированными сквозными каналами или ячейками окажется не пригодной для выполнения последующих этапов изготовления приборов с применением групповой технологии.

Движение системы зон нормально поверхности пластины возможно только при одинаковом и нормальном направлении вектора градиента температуры по всей площади пластины кремния. Даже при идеально однородном нагреве пластины с одной стороны (назовем ее финишной, поскольку на эту поверхность должны выходить жидкие зоны при TM) в пластине установится неоднородное поле градиента температуры из-за естественных утечек тепла с периферии пластины. Поэтому проблема создания нагревательного устройства, обеспечивающего однородный градиент температуры в пластине кремния, является актуальной задачей, до сих пор не решенной исследователями (см. п. 1.7). В настоящей работе разработана конструкция нагревательного устройства, основу которого составляет резистивный нагревательный элемент в виде плоской графитовой дисковой спирали, которая зафиксирована между двумя молибденовыми кольцами, стянутыми ободом, и изолирована от них алундовой керамикой (см. рисунок 3.1).



Рисунок 3.1 – Нагревательное устройство для термомиграции жидких зон через кремниевые пластины диаметром до 150 мм. *1* – нагревательный элемент, *2* – корпус, *3* – кассета, *4* – пластина кремния.

Нагревательный элемент установлен в центре цилиндрического корпуса. Такая форма нагревательного элемента и корпуса подобная дисковой форме стандартных пластин кремния и способствует созданию однородного поля градиента температуры в них. Вертикальное расположение корпуса нагревательного устройства и симметричное расположение пластин кремния в кассетах параллельно нагревательному элементу позволяют проводить идентичную температурно-временную обработку двух пластин кремния в одном процессе ТМ. Нагревательное устройство устанавливали в вакуумной водоохлаждаемой камере, созданной на базе установки РЕДМЕТ-8.

Разработанное нагревательное устройство испытано в лабораторных условиях при проведении исследований кинетики ТМ в рассматриваемых системах и получении структур с легированными эпитаксиальными каналами в пластинах кремния. Испытания показали, что оно надёжно в работе и обеспечивает необходимую температуру в интервале 1270–1520К. Максимальная потребляемая мощность нагревателя не превышала 7 кВт. Однако термический узел потребовал усовершенствования поскольку были выявлены радиальные неоднородности поля температурного градиента, связанные с понижением температуры пластины на её периферии. Контроль таких неоднородностей производили по изучению траекторий движения системы дискретных зон через пластину кремния. Легированные каналы и траектории движения зон выявляли металлографическим методом.

В качестве примера на рисунке 3.2 показан поперечный шлиф пластины кремния с выявленными каналами *p*-типа, полученными сквозной термомиграции системы параллельных легированных зон на основе алюминия.

Видно, что траектории движения зон (идущие от сформированного на подготовительной стадии канала (см. рис 1.15.б)) отклоняются от нормали к центру пластины, причём отклонение тем больше, чем дальше от центра на стартовой поверхности располагается линейная зона. Это подтверждает понижение температуры пластины по мере удаления от её центра, что, очевидно, обусловлено утечками тепла на периферии пластины.

Попытки расчёта температурных полей в подобных системах предпринимались в работах [112, 134, 135]. По аналогии рассмотрим модель нашего резистивного нагревательного элемента (рисунок 3.1) использующего лучистый теплообмен в вакууме для создания градиента температуры в пластине кремния для реализации метода ТМ.

67



Рисунок 3.2 – Легированные эпитаксиальные каналы, совпадающие с траекториями движения параллельных линейных зон на различных расстояниях от центра пластины (мм): 18 (*a*), 20 (*б*), 22 (в), 24 (г), 26 (д), 28 (е), 30 (ж), 32 (з), 34 (и). Зоны двигались снизу-вверх. Пластина кремния диаметром 100 мм имела ориентацию (100) и толщину 500мкм.

Температурное поле в рассматриваемой системе описывается известными законами электронагрева, теплопроводности и теплового излучения в прозрачной среде [136]. Численное моделирование указанных процессов проводили посредством разработанной программы Termomeander [3.2] на основании табличных известных данных задавали значения плотности, удельных теплопроводности, теплоемкости, электрического сопротивления с учетом изменений свойств материалов от температуры. В результате решения нагрева и теплообмена сопряженной задачи резистивного определяли стационарные поля температуры Т и градиента температуры G в пластине [5.5].

Напряжение на нагревательном элементе подбирали для достижения в центре более холодной стороны пластины фиксированной температуры  $T_0$  в интервале 1320–1520 К, соответствующему реальным процессам ТМ (см. рисунок 3.3).

В ходе расчётов было определено распределение температуры вдоль поверхности пластины, а также распределение перепада температуры между центральной областью и всеми остальными точками поверхности пластины  $\Delta T = T(0) - T(r)$ . Здесь r – расстояние от центра пластины до точки, в которой определяется значение перепада температуры.



Рисунок 3.3 – Схемы нагревательного устройства (*a*) и размещение пластины (*б*). 1 – кремниевая пластина, 2 – нагревательный элемент, 3 – кассета, 4 – отражатель.

При помощи полученной модели было проведено решение ряда задач, учитывающих работу плоского нагревателя в различных температурных режимах. Так для пяти различных вариантов однородно нагретого нагревателя до температур  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$  была получена серия зависимостей перепада температуры  $\Delta T(r)$  от расстояния вдоль радиального направления обрабатываемой пластины (см. рисунке 3.4).



Рисунок 3.4 – Радиальное распределение температуры обрабатываемой пластины, при различных температурах *T* нагревателя: *1*–1170 K; 2–1270 K; *3*–1370 K; *4*–1470 K; *5*–1570 K.

Видно, что с увеличением расстояния от цента пластины начиная с некоторого расстояния происходит резкое нарастание модуля отклонения температуры по отношению к центральным областям. Данное нарастание соответствует снижению абсолютной температуры, вследствие потерь энергии на излучение с торца пластины. Смещение точки перелома нарастания  $\Delta T$  в направлении от центра пластины при снижении общей температуры процесса обусловлено существенным снижением тепловых потерь, пропорциональных температуре пластины в четвёртой степени. Отсюда следует, что при использовании нагревателя, имеющего однородное распределение температуры, формируемое им температурное поле внутри обрабатываемой пластины будет иметь ненулевую тангенциальную составляющую градиента  $G_{\tau}$ .

Для выявления условий, обеспечивающих минимизацию тангенциальной составляющей градиента температуры внутри обрабатываемой кремниевой пластины ( $\Delta T(r)=0$ ) была решена обратная задача поиска распределения температуры вдоль поверхности резистивного нагревателя, обеспечивающего однородный нагрев кремниевой пластины. На рисунке 3.5 приведены результаты

70

этого расчёта в виде распределения температуры вдоль радиального направления нагревателя для обеспечения однородного нагрева обрабатываемой пластины до пяти различных температур. Видно, что распределение температуры вдоль большей части поверхности нагревателя должно быть схожим с оговорённым в предыдущей задаче. Отличительной особенностью в данном случае является более интенсивный нагрев периферийных 0,9 < r < 1 областей нагревателя.

Также был проведён расчёт распределения температуры в резистивном нагревательном элементе, обеспечивающий однородный нагрев обрабатываемой пластины  $\Delta T(r)=0$ . На рисунке 3.5 приведён ряд радиальных зависимости температуры нагревателя T(r), полученных при условии обеспечения однородной обрабатываемой пластине. Заметно, температуры на ЧТО различные температурные условия процесса ТМ требуют схожего по форме распределения по нагревателю. Характерное нарастание температуры температуры В периферийных областях 0,9 < *r* < 1 имеет схожие координаты.



Рисунок 3.5 – Рекомендуемые распределения температуры вдоль нагревательного элемента по его поверхности (вдоль оси *r*) для обеспечения однородного нагрева подложки до температур: *1* – 1600 K; *2* – 1270 K; *3* – 1370 K; *4* – 1470 K; *5* – 1570K.

Для компенсации краевых утечек тепла предложено создать кольцевую область перегрева вокруг пластины на нагревательном элементе. Такую область

(охранное кольцо) можно получить за счёт кольцевой проточки графитового нагревателя вокруг пластины кремния (см. рисунок 3.6).

Локальное уменьшение поперечного сечения полос нагревателя должно вызвать пропорциональное увеличение электросопротивления и выдаваемой мощности при прохождении электрического тока. Влияние геометрических характеристик охранного кольца на однородность поля температурного градиента сначала установлено с помощью компьютерного моделирования, а затем проверено экспериментально.



Рисунок 3.6 – Схема нагревательного элемента с охранным кольцом. На вкладке – фрагмент сечения A-A.  $D_K$  – внутренний диаметр охранного кольца; f – ширина охранного кольца;  $l_i$  – длина утоньшенного фрагмента кольца b – толщина нагревательного элемента; b-c – глубина проточки охранного кольца; a – ширина полосы нагревательного элемента
Оценим теперь влияние охранного кольца нагревательного элемента на улучшение однородности поля температурного градиента в пластине кремния. Первоначально покажем, что кольцевое профилирование поверхности нагревателя даёт одинаковую энергетическую светимость (E) по всему кольцу, пренебрегая особенностями теплообмена вдоль и поперёк элементов нагревателя. Обозначим среднюю длину любого утонённого фрагмента кольца  $l_i$  (см. рисунок 3.6).

Eë величина различна для разных фрагментов и изменяется OT областей периферии сечения В-В значения  $l_{min}$ для минимального ДО максимального *l<sub>max</sub>* – для областей периферии сечения *A*-*A*. Мощность, выделяемая электрическим током в каждом фрагменте охранного кольца, находим:  $P_i = I^2 R_i = I^2 \rho \frac{l_i}{a(b-c)}$  где *b-c*- глубина проточки охранного кольца. Эта мощность, рассеивается в виде излучения на противоположные стороны нагревателя и на теплопередачу вдоль нагревателя. Определим лучистую мощность в полупространство с единицы поверхности фрагмента охранного кольца ( $E_i$ ) площадью  $S_i = a \cdot l_i$ :  $E_i = \frac{P_i}{2S_i} = I^2 \frac{\rho}{2a^2(b-c)}$ . Видно, что энергетическая светимость охранного кольца постоянна, так как не зависит от номера фрагмента кольца, и определяется только силой тока и геометрическими размерами. Полученный вывод справедлив при условии  $f \ge a$ , где f ширина охранного кольца.

Компьютерное моделирование позволило выявить влияние охранного кольца нагревателя на конфигурацию температурного поля в кремниевой пластине. На рисунке 3.7, *а* приведены распределения нормального и тангенциального градиентов температуры  $G_n$  и  $G_\tau$  вдоль сечений пластины A - A (ось *x*) и B - B (ось *z*), полученные при использовании охранного кольца. Видно, что кольцо слабо меняет вид распределения  $G_n$ .



Рисунок 3.7 – Распределения нормального  $G_n$  (кривые 1, 2, 6, 7) и тангенциального  $G_{\tau}$  (кривые 3 – 10) градиентов температуры вдоль сечений *A*-*A* и *B*-*B* при наличии охранного кольца диаметром  $D_k$  (*a*) и области пластины, оптимальные для термомиграции (*б*). 1 – 5 и 6 – 10 соответствуют сечениям *A*-*A* и *B* – *B*. 1, 3, 6, 8, *I*; 4, 9, *II*; 2, 5, 7, 10, *III* соответствуют  $D_k$ : 100; 104; 108 мм; T = 1340 К (в центре пластины); f = 5 мм; c = 0.3b; d = 2 мм.

Более существенно влияние профилирования нагревателя на величину и знак  $G_{\tau}$ . В этом случае на кривой  $G_{\tau}(x)$  и  $G_{\tau}(z)$  образовываются локальные максимумы в периферийных областях пластины. Величина и знак максимумов зависят от места сечения пластины. Вдоль сечения A - A значения  $G_{\tau}$  становятся положительными, т.е. тангенциальный градиент температуры меняет направление на противоположное к изначальному (см. рисунке 3.7, а кривые 3 и Высота максимумов  $G_{\tau}$  по сечению *A*-*A* уменьшается с ростом диаметра 4). охранного кольца. На сечении *В* – *В* наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения G<sub>7</sub>. При этом значения положительных максимумов проявляются при малых диаметрах кольца. Отрицательные значение  $G_{\tau}$ становятся существенно меньше изначальных (см. рисунок 3.7, а кривые 7 и 8) и снижаются с увеличением D<sub>k</sub>. В результате, площадь пластины, в которой

абсолютное значение  $G_{\tau} < 2 \mathrm{K/cm}$ реализуется приемлемое И качество термомиграции, меняется. Увеличение диаметра кольца D<sub>k</sub> приводит к увеличению этой площади в направлении x (см. стрелки C, C' на рисунке 4.10) и уменьшению в направлении z (см. стрелки E, E' на рисунке 4.10). Максимальные значения площади достигаются при D<sub>k</sub>, большем диаметра пластины кремния примерно на 5%. Достигнутые значения соответствуют оптимизации других параметров нагревателя. Так, установлено, что увеличение f приводит к чрезмерному перегреву периферийных областей пластины, вследствие чего однородность  $G_n$ .в пластине ухудшается. Изменение значение c/b = 0,3 на 20%, как в меньшую, так и в большую стороны, даёт увеличение  $G_{\tau}$ . Снижение d от 8 мм до 2 мм приводит к монотонному улучшению качества температурного поля в пластине. Найдено, что равенство толщины нагревателя b ширине полосы c/b=0,3) нагревательного элемента a (при способствует улучшению равномерности. При b = 4 мм область, являющаяся оптимальной при охранного термомиграции с использованием кольца диаметром  $D_k = (2,08 - 2,10) 2r$ , увеличивается до 85%. Экспериментальная апробация данных моделирования подтвердила корректность полученных результатов.

Применение нагревательного элемента с охранным кольцом с оптимальными параметрами позволило обеспечить отклонение траекторий системы линейных зон от нормали на угол не более 10° на 85% площади в центральной части пластины. Недостатком охранного кольца нагревательного элемента является уменьшение механической прочности элемента и снижение надёжности работы нагревательного устройства.

#### 3.2 Кинетика термомиграции трёхкомпонентных зон на основе галлия

С помощью разработанного нагревательного устройства впервые проведены исследования кинетики термомиграции линейных зон на основе алюминия и галлия. Эксперименты по ТМ проводились над кремниевыми пластинами с поверхностью, сориентированной в направлении (111). Линейные зоны на основе алюминия и галлия формировались на подготовительном этапе посредством методик, рассмотренных в главе 2. Концентрации компонентов расплава зоны варьировались с шагом 0,01 массовой доли. Процесс термомиграции проводили при фиксированных температурах в интервале 1320–1520 К и градиентах температуры 40–60 К/см.

Для исследования скорости процесса ТМ с постоянной периодичностью (20 мин), проводили кратковременное увеличение тока, протекающего через нагреватель. Из полученных при таком технологическом процессе структур получали поперечные шлифы, которые подвергались металлографическому анализу с последующим выявлением расположения полос роста посредством оптической микроскопии. На основе измеренных расстояний межу полосами роста рассчитывали скорости движения зон [2]. Проведённые исследования скорости ТМ при различных составах жидкой зоны сведены в ряд зависимостей (см. рисунок 3.8) [2.2]. Образование химических соединений на подобных графиках сопровождается существенным скачкам скорости ТМ в виду отличия скоростей растворения, кристаллизации и переноса у химических соединений и отдельных компонентов, из которых они состоят. С учётом характера зависимостей, изображенных на рисунке 3.8 можно сделать вывод что при TM Si-Ga зон соединений не формируется [5.2].

Заметно лишь монотонное уменьшение скорости легирования каналов кремния при увеличении концентрации галлия в расплаве для температур в диапазоне 1320–1400К, и наоборот, увеличение скорости в диапазоне температур 1420–1500К. Скорость миграции зон через кремниевые пластины с ориентацией (100) по сравнению с пластинами (111) выше примерно на 50%.



Рисунок 3.8 – Зависимости скорости ТМ от состава зоны (с учётом погрешности определения скорости, температуры и концентрации компонентов). Сплошные кривые соответствуют перекристаллизации пластин КЭФ 4,5 (111) (маркеры кружки); пунктирные линии соответствуют КЭФ 4,5 (100) (маркеры квадраты) для  $T_1 = 1300; T_2 = 1320; T_3 = 1370; T_4 = 1400; T_5 = 1450; T_6 = 1500$  (K).

Для удобства анализа динамики TM Al-Ga зон экспериментальные данные были сведены в ряд зависимостей (см. рисунок 3.9). Их линейный характер при использованных логарифмических координатах свидетельствует о возможности аппроксимации экспоненциальным выражением(1.2).

Для рассматриваемого набора составов зон *H* варьируется от 280 кДж/моль при использовании алюминия до 460 кДж/моль, при использовании галлия в качестве зонообразующего материала.

Из приведённых на рисунке 3.9 зависимостей также можно определить температурные условия начала ТМ. Видно, что температура старта ТМ (пороговая температура) существенно превышает температуру плавления зоны подобного состава. Различие пороговой температуры и равновесной температуры повидимому связано с наличием в расплаве зоны частиц оксидных плёнок (прежде всего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на которые не действуют движущие силы ТМ. Увеличение температуры до порогового значения ведёт к разрушению подобных соединений.

Справедливость показанной причины разброса температур плавления и старта термомиграции также была подтверждена рядом специальных опытов [2.2], в которых использовались алюминиевые зоны, полученные термическим напылением в вакууме. Увеличение степени чистоты такого вакуума сопровождалось нарастанием скорости ТМ. Анализ зависимостей на рисунке 3.9 также позволяет сделать вывод что увеличение концентрации Ga в расплаве ведёт к росту температуры старта (пороговой температуры) ТМ от 1210 до 1230 К. При этом, использование для ТМ галлиевых зон поднимает эту температуру до 1400 К.



Рисунок 3.9 – Зависимости скорости ТМ жидких зон толщиной 70 мкм для расплавов металлов от температуры. На рисунке Al – линия (1) и Ga – линия (2) Подобные условия формируют характерную точку пересечения графиков температурных зависимостей скорости TM.

Скорость ТМ также проявляет чувствительность к составу зоны. В формуле (1.1) он учитывается в разности концентраций кремния в кристаллической решетке и в расплаве. В условии низких температур (< 1400 K) высокое содержание Ga по отношению к Al сопряжено с низкой растворимостью

Si и как следствие концентрацией в расплаве, что характеризуется меньшими скоростями ТМ. Напротив, в области высоких температур, в виду лучшей растворимости Si в Ga чем в Al (что также характеризуется большими значениями  $dC_{si}^{L}/dT$ ) наблюдается прямая зависимость скорости зоны от концентрации Ga.

Проведены исследования зависимости скорости ТМ зоны от её толщины, на которой видно, что состав зонообразующего материала на вид этой зависимости не оказывает влияние (см рисунок 3.10).



Рисунок 3.10 – Зависимость скорости зоны *v* от диаметра зоны *l* (квадраты соответствуют зонообразующему материалу – алюминий, окружности – галлий)

Для исследования стабильности процесса ТМ жидких на основе Ga был произведён учёт количества локальных разрывов, приходящегося на единицу поверхности кремниевой пластины *N*<sub>b</sub>. Экспериментальные данные были сведены в графики зависимостей, от температуры и представлены на рисунке 3.11 [4.1].



Рисунок 3.11 – Зависимости количества  $N_{br}$  локальных разрывов на единицу поверхности обработанной пластины от температуры процесса ТМ дискретных зон (l = 50 мкм), для зон различного состава: Кривая l соответствует Al; 2 -соответствует расплаву Al и Ga (10%); 3 -галлию [2.2]

Разрывы зоны выявлялись на поперечных и планарных шлифах пластин кремния с легированными микрообластями. Кроме того, пластины после завершения процесса термомиграции исследовали на просвет в инфракрасном микроскопе МИК-1, что позволило обнаружить нарушения сплошности каналов внутри эпитаксиального слоя. Установлена зависимость стабильности процесса от температуры и состава зоны (рисунок 3.11). Видно, что увеличение температуры позволяет практически устранить нестабильность дискретной зоны при термомиграции. Зоны, обогащенные галлием, требуют более высоких температур для обеспечения стабильности.

По итогам проведения ТМ жидкие зоны выходят на обратную сторону пластины. Алюминий содержащийся в жидкой зоне активно испаряется, в результате чего на поверхности кремниевой пластины образуются каверны, бугры, размер которых составляет значение менее 10 мкм. Для обеспечения планароности этой поверхности требуется механическая обработка пластины.

С учётом изложенного в главе 2 и настоящей главе разработан технологический процесс создание ТМ микрообластей на основе сквозных каналов. Схематически этот процесс представлен рисунком 3.13



Рисунок 3.12 – Схема техпроцесса получения кремниевых типовых структур методом ТМ

### 3.3 Выводы по главе 3

- Разработано нагревательное устройство для проведения ТМ на пластинах кремния диаметром до 150 мм в интервале температур 1270–1520 К градиентов температуры 40–60 К/см.
- 2. Для повышения однородности поля температурного градиента в пластине кремния предложено создавать кольцевую область перегрева (охранное кольцо) вокруг пластины кремния в плоском нагревательном элементе. Это

предложение обосновано компьютерным моделированием и подтверждено экспериментально.

- Обнаружен эффект уменьшения скорости легирования кремния методом ТМ с ростом концентрации галлия от 0 до 10 процентов (мас.) в расплаве при температуре в интервалах 1320–1400 К и увеличения скорости в интервале 1420–1520 К.
- 4. Доказаны экспоненциальная зависимость скорости миграции жидких зон от температуры и отсутствие химических соединений в трёхкомпонентных зонах Si-Al-Ga.
- 5. Обнаружена минимальная пороговая температура начала ТМ, которая монотонно возрастает с увеличением концентрации Ga в расплаве.
- 6. После проведения ТМ необходимо дополнительная обработка пластин на глубину около 10 мкм.
- 7. Разработан технологический процесс получения термомиграционных сквозных *p*-каналов.

# ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ СТРУКТУР

Приведены результаты исследований кристаллического совершенства термомиграционно легированных алюминием и галлием микрообластей в пластине кремния в виде сквозных *p*-каналов, их электрофизические свойства и формируемых *p-n* переходов, а также световые и темновые вольт-амперные характеристики полученных фотопреобразователей. Выявлены причины появления дефектов высоковольтных фотопреобразователей, снижающие их эффективность. Предложена и обоснована идея эффективного низковольтного фотопреобразователя на основе вертикальных миграционных каналов в пластине кремния.

# 4.1 Кристаллическое совершенство кремниевых термомиграционно легированных алюминием микрообластей в виде сквозных каналов

Для изучения кристаллических свойств *p*-каналов использованы монокристаллические пластины диаметром 100 мм, *n*-типа проводимости с ориентацией рабочей поверхности (111) (*p*-тип,  $\rho = 10$  Ом·см), толщиной 500 мкм и плотностью микродефектов не выше  $10^2$  см<sup>-2</sup>. В качестве модельного зонообразующего металла для ТМ первоначально выбран Al. В последующих экспериментах использовался сплав алюминия с галлием до 10 % (мас.) Ga.

Массив зон, шириной от 50 до 200 мкм и толщиной 20 мкм формировали с шагом 3 мм на кремниевой пластине методами, описанными в главе 2. Оси зон располагали вдоль направлений <211>. Требуемые размеры зон были получены за счет заполнения алюминиевым расплавом окон, вскрытых фотолитографией, сформированных на передней поверхности кремниевой подложки в толстом непрерывном слое SiO<sub>2</sub> в вакууме при температурах 1070–1120 К.

Процесс ТМ полученных зон проводили в вакууме с остаточным давлением 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. в диапазоне температур 1320–1400 К при градиенте температуры, ~60 К/см направленном перпендикулярно плоскости (111) пластины кремния. Перед структурными исследованиями как фронтальная, так и финишная сторона

пластины с каналами были подвергнуты механической обработке и химическому травлению до остаточной толщины 400 мкм.

Контроль структурного совершенства полученных образцов осуществляли посредством высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и проекционной топографии.

Для этого кристалл кремния размещали так, как показано на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – Схема отражения рентгеновского луча от подложки кремния с массивом термомиграционных каналов шириной 100 мкм в геометрии на отражение (Брэгга). Источник рентгеновского излучения, кристаллы монохроматор и анализатор не показаны

Для пластин кремния (*a*=0,54307 нм) с ориентацией поверхности (111) для 333 отражения и медного излучения *a* =0.15405974(15) нм получаем угол Брэгга =47,47 угл.град. Под этим углом направлялся рентгеновский луч на поверхность кристалла. Отклоняя исследуемую кремниевую пластину на углы вблизи точного угла Брэгга для исходной подложки Si(111) и образца Si(111) со слоем Si(Al), регистрировали изменение интенсивности в виде кривых дифракционного дифракционного отражения (КДО) на рисунке 4.2.



Рисунок 4.2 – Экспериментальные КДО от пластины Si(111) с *p*-каналам Si(Al) в зависимости от точки засветки относительно центра *p*-канала. 333 отражение

КДО Появление кривой кристалла-образца на ОТ двух пиков свидетельствует о наличии вблизи поверхности подложки слоя с измененным межплоскостным расстоянием [1.1]. Точный расчет *d* может быть сделан с учетом эффекта преломления. Нас же интересует величина деформации в слое относительно межплоскостного расстояния *d* в средней кристаллической решетки образца. При малых углах  $\Delta \theta$ расстояния между максимумами на КДО дифференцированием уравнения Вульфа-Брэгга получаем выражение для определения величины деформации дифракционных плоскостей [1.2].

$$\frac{\Delta d}{d} \approx -ctg\theta_{\rm Ep} \times \Delta\theta \tag{4.1}$$

На рисунке 4.1 показаны двухкристальные кривые дифракционного 333 отражения в геометрии Брэгга от образца с *p*-каналами Si(Al)/Si, полученные от

области выхода ТМ канала на поверхность кремниевой пластины. Заметно, что при приближении к каналу на КДО образуется второй пик (рисунок 4.2) Линейное образца 10 смещение с точностью МКМ осуществлялось подачей микрометричекского винта. Пик Si(333) соотвествует отражению от исходной пластины кремния. На рисунке 4.2 видно, что вдали от центра канала при больших удалениях от его центра (участок поверхности между каналами) наблюдается только один дифракционный максимум. Он имеет полуширину 3,5 угл.с, что близко к значению 2,63 угл.с для совершенного кристалла кремния согласно динамической теории рассеяния. Дополнительное уширение 0,8 угл.с связано с незначительной мозаичностью, изгибом образца после приготовления и аппаратными искажениями. Поскольку ширина *р*-канала соизмерима с сечением пучка, то в x=0 всегда наблюдается два пика на кривых КДО. Сужение пучка до 10 мкм приводит к одному максимуму на кривой, но не позволяет провести относительные измерения величины деформации в канале, поскольку теряется реперное отражение от подложки. Основное влияние на форму кривых КДО изгиб кристаллических плоскостей оказывает В канале. Это хорошо демонстрируется на рисунке 4.3, где показаны КДО от отражения 111 и 333. Из анализа кривых видно, что угловое расстояние между максимумами на кривых не меняется. Также видно, что полуширины этих пиков зависят как от порядка отражения, так и от ширины засветки поверхности образца и равны 18 и 8 угл.с для 111 и 333 отражений соответственно. Переход на 333 отражение позволил наблюдать на КДО появление при = 4.5 угл.с слабого максимума (\*), предположительно из-за дифракции на *p*-канале. Величина концентрации алюминия, восстановленная с учетом тетрагональных искажений в модели внедрения кристаллической атомов В узлы решетки кремния  $C_{Al} = K(\Delta d/d)(1/\langle \beta_{Al} \rangle)$  равна 10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup>, где:  $\beta_{Al} = [1/(3C_{Si})] \cdot [(r_{Al}/r_{Si})^3 - 1],$ а  $C_{\rm Si} = 5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup> – концентрация атомов кремния,  $K \approx 0,695$  для Si(111) и  $r_{\rm Si} = 0,117$ 

 $r_{Si} = 0.126$  нм ковалентные радиусы атомов кремния,  $R \sim 0.095$  для Si(111) и  $r_{Si} = 0.117$  нм,  $r_{Al} = 0.126$  нм ковалентные радиусы атомов кремния и алюминия, соответственно.



Рисунок 4.3 – КДО от *p*-канала Si(Al) шириной 0,1–0,12 мм: кривые КДО в геометрии Брэгга: pK-111, pK-333 для отражения 111и 333 в *p*-канале, p1-333 для отражения 333 между каналами пластины,

\*- отражение от канала Si(Al)

Структурные исследования образцов методом двухкристальных КДО подтверждаются наличием в *p*-канале алюминия, определенного методами энергодисперсионного микроанализа (EDS) И вторично-ионной масс ВИМС. Al спектрометрии Из-за низкой концентрации метод EDS (чувствительность 0.1%) смог только качественно подтвердить наличие алюминия в каналах. По данным ВИМС в канале Si(Al) концентрация алюминия вблизи поверхности равна 0,95 – 1,05 10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> на лицевой и тыльной стороны канала.

Результаты исследований методом ВИМС величины примеси алюминия в *p*-канале показаны на рисунках 4.4 и 4.5. На рисунке 4.4 представлено изображение участка поверхности образца с каналом в зависимости от выхода рассеянных атомов алюминия и кремния.





tc:29841

tc:181268

Рисунок 4.4 – Растровые ионно-микроскопические изображения участка поверхности лицевой стороны образца ch-Si(Al) в области канала во вторичных ионах Al(a) и <sup>30</sup>Si(б). Получена на установке ВИМС– ТОF.SIMS-5 (IONTOF,

### Germany)

Концентрация алюминия CA1 в приповерхностных слоях канала, была определена на основе коэффициентов относительной чувствительности для эталонного образца. В качестве эталона выбиралась стандартная пластина кремния, подвергнутая имплантации ионами алюминия с энергией 100keV до дозы  $1.10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Величина концентрации  $C_{Al}$  равнялась 0,85 $\cdot$ 10<sup>19</sup> и 1,05 $\cdot$ 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> для лицевой и тыльной сторон канала, соответственно.



Рисунок 4.5 – Распределение концентрации алюминия по глубине лицевой стороны в р-канала образца №1. Данные получены на установке ВИМС – TOF.SIMS-5 (IONTOF, Germany)

Контроль за структурной однородностью каналов был проведен методом рентгеновской проекционой топографии. Топораммы от исследуемых образцов были получены методом Ланга на установке XRT100CCM (Rigaku Co.) с использованием излучения от 12 kW вращающегося серебряного анода. Топограммы были получены в режиме кинематического контраста (малая величина µt~1). Пример такой топограммы представлен на рисунке 4.6. На рисунке: внутренняя область канала (80мкм) имеет светлую окраску (рК). Границы канала имеют ярко выраженную тёмную окраску (110-120мкм). Дислокации, находящиеся внутри кремниевой пластины окрашены светлее границ зоны. Их количество, приходящееся на единицу поверхности исследуемой кремниевой пластины сопоставимо с их количеством внутри канала. Плотность дислокаций в центральной части канала соизмерима с плотностью дислокаций в пластине. Это свидетельствует о том, что центральные части каналов представляют из себя совершенные монокристаллические области, когерентные с исходными частями пластин. На границе между кристаллической решеткой рканала и кристаллической решеткой матрицы пластины Si(111) находятся

сильнонапряженные области – обусловленные легированием каналов примесными атомами.



Рисунок 4.6 – Фрагмент проекционной топограммы – пластина Si(111) с массивом *p*-каналов Si(Al); излучение AgKα, μ·*t*=0.36: g 422 – вектор дифракции; pKтермомиграционный канал Si(Al); p1 – область между каналами; p2 – правая граница канала; p3 – левая граница; ПП – дислокационные полупетли на границе канала в приповерхностных слоях пластины

Рентгеновское исследование топологии кремниевых пластин с ТМ каналами показало, что геометрия боковых границ каналов обладает симметрией с однородной структурой на протяжении всего канала. Присутствие в канале Al даёт предпосылки объяснению наличия максимума (\*) на рисунке 4.3 как результат различия межплоскостного расстояния в легированном канале и в исходной пластине.

В последующих экспериментах использовался сплав алюминия с галлием с концентрациями 0,1; 100 % (мас.) Ga. Данные, полученные с использованием сплавов указанного ряда концентрации галлия, не выявили отклонений от

вышеописанных закономерностей (как и в работе [137]), полученных для зон на основе алюминия.

Так для полученных согласно методики п. 2.3 линейных зон на основе Ga, прошедших процесс TM в нагревательном устройстве, рассмотренном в 3 главе, и последующей механической обработки были получены КДО, приведенные на рисунке 4.7



Рисунок 4.7 – Двухкристальные КДО (333) полученные для участков тестовой пластины кремния p1-p3 (см. рисунок 4.6) финишной поверхности Si(111): p1вдали от канала сформированного ТМ Ga, p2-на границе с каналом, p3-внутри канала. \*- отражение от канала Для исследования применялось Cu*K*<sub>*α*1</sub> излучение.

На фрагменте топограммы (рисунок 4.8) видно изображение канала Si(Ga), который получен из локальной зоны галлия, сформированной при аспектном соотношении *h/l*, равным 4.

Исследование кристаллического совершенства методом Ланга кремниевых пластин перекристаллизованных галлием (см. рисунок 4.8) также показало схожую картину с пластинами перекристаллизованными алюминием [1.3].



Рисунок 4.8 – Фрагменты рентгеновской проекционной топограммы пластины Si(111) с первыми TM каналами на основе лигатуры галлия Si(Ga), полученные при h/l = 8 (*a*) и h/l = 4 (*b*); AgK<sub>*a*l</sub>,  $\mu \cdot t = 0.36$ . HL-дислокационные полупетли; p1p3- участки записи кривых дифракционного отражения[133].

С помощью ВИМС получен массив данных который представлен таблицей 4.1. Видно, что данные рентгеновских измерений и ВИМС близки.

Таблица 4.1

<i>Т</i> <sub>тм</sub> , К	$C_{Si}^{Ga}$ 10 $^{19}$ cm $^{-3}$ ВИМС	$\Delta d/d$ , $10^{-5}$	$C_{Si}^{Ga}$ , $10^{19}$ cm <sup>-3</sup> X-ray
1400	2,5	5.7	~2,6
1500	4,0	12,1	~4,1

Ростовые и структурные параметры термомиграционных каналов Si(Ga)

Концентрация галлия  $C_{Si}^{Ga}$  была определена на основе коэффициентов относительной чувствительности для стандартных образцов. Концентрация акцепторов в полученных ТМ каналах была получена в районе (2,5–4,0)·10<sup>19</sup>см<sup>-3</sup> (см. рисунок 4.9) [5.1].



Рисунок 4.9 – Зависимости концентрации акцепторов  $C_a^s$  в кремнии от состава зонообразующего материала Al-Ga. Температура ТМ для (1) – 1500 K; а для (2) – 1300 K.

Таким образом, использование при термомиграции галлиевых зон позволяет достигать более высокой концентрации акцепторов, чем при легировании кремния алюминием.

## 4.2 Электрические свойства каналов

Для электрических измерений пластина с *р*-каналами была вырезана в виде прямоугольника с размерами 25 на 45 мм. Каналы были параллельны меньшей

стороне. Для испытания на пробой через *n-p-n*–переходы пропускали постоянный ток (см. рисунок 4.10 б) в обоих направлениях через контакты *A* и *B*.



Рисунок 4.10 – Исследуемый образец в термомиграционным каналов: фотография (*a*) и схема подключений к его областям для измерений вольт-амперных характеристик (*б*)

На рисунке 4.11 показаны обратные вольт-амперные характеристики для отдельных *n-p-n* структур (два противоположных *p-n*–перехода на рисунке 4.10). Кривые 1, 2 симметричны в первом и третьем квадрантах, что указывает на эквивалентность свойств этих *n-p* и *p-n* встречных переходов на противоположных сторонах *p*-канала. Максимальное полученное значение обратного напряжения 500 В, соответствующее началу лавинного увеличения обратного тока (кривая 1), что указывает на высокое качество этого *p-n* перехода.



Рисунок 4.11 – Обратные вольт-ампертные характеристики (1, 2) для *n-p-n*– образца и модельная кривая (3) для кремниевой пластины *n*-типа (КЭФ, 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>)

В то же время на некоторых структурах наблюдали (см. кривую 2) более низкие значения (200 В) напряжения пробоя. По сравнению с теоретически рассчитанной зависимостью I(U) (3) обратные ветви измеренных кривых (1,2) являются "мягкими". Измеренные "мягкие" кривые в меньшей степени связаны с объемом канала, чем с его участками вблизи поверхности пластины. Такие кривые I(U)характеризуются повышенными поверхностными токами утечки из-за остаточных примесей и микрочастиц во время подготовки образца к измерениям, различиями в свойствах поверхности структуры с окружающей средой. Считаем, что в дополнение к вышеупомянутым причинам, влияющим на свойства каналов, наблюдаемое снижение напряжения пробоя в значительной степени зависит от плохо контролируемых искажений рельефа поверхности вблизи выхода канала, как на передней, так и на задней стороне образца.

На рисунке 4.12 показан пример характеристик прямого ветвь вольтамперной характиристики для левого и правого *p-n*–переходов (рисунок 4.10). В образце не было обнаружено существенных различий в значениях I(U) между *p-n*–переходами. В реальных устройствах представляет интерес механизм [137] протекания тока через сформированный *p-n*–переход. Воспользуемся моделью Шокли [139] и найдем значение безразмерного параметра  $\alpha$ , характеризующего качество *p-n*–перехода в уравнении:

$$I = I_0 \left( e^{\frac{qU}{\alpha kT}} - 1 \right) \tag{4.2}$$

где  $I_0$  – темновой ток насыщения,  $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$  С – заряд электрона,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана, T, K – рабочая температура перехода. Для идеального *p*-*n*-перехода коэффициент  $\alpha$ =1.

95



Рисунок 4.12 – Прямые ветви ВАХ для левого (1) и правого (2) *p*-*n*-переходов (рисунок 4.10). Красные (3) и черные (4) линии представляют собой моделирование резкого *p*-*n* перехода в Si(P) (10 Ом•см) с  $\alpha$ =1,54 и  $\alpha$ =1 соответственно (*a*);



Рисунок 4.13 – Зависимости сопротивления R от ширины l канала, легированного алюминием; для различных температур T=1270 K (l), 1370 K (l) и 1470 K (d) процесса TM (b).

96

Результаты измерений прямых вольт-амперных характеристик показывают, что для исследуемых термомиграционных переходов параметр  $\alpha$ =1,54. Следовательно, ток, протекающий через *n-p* переходы, имеет компоненты диффузии и рекомбинации сопоставимой величины. Ток насыщения  $I_0$ (оцененный экстраполяцией на U = 0) равен ~10<sup>-8</sup> А. Полученные данные свидетельствуют о наличии токов утечки в точках возникновения электроннодырочного перехода на поверхности кристалла. На поверхности всегда имеются дефекты, которые приводят к появлению заряда, а, следовательно, и к появлению сопротивления утечки, шунтирующего *p-n*–переход. Видно, что поверхностные токи утечки почти на четыре порядка превышают теоретически рассчитанный обратный ток.

На рисунке 4.13 показаны измеренные зависимости сопротивления R(l) каналов Si(Al) различной ширины (50–200 мкм) в кремниевой пластине толщиной 500 мкм, сформированной при температуре 1270–1470 К. Ясно, что при уменьшении ширины канала, в то время как его длина и глубина остаются неизменными, его сопротивление R(l) увеличивается экспоненциально. Увеличение температуры процесса ТМ приводит к снижению R. Концентрация легирующей примеси в канале ТМ для стандартных кремниевых пластин и малых значений коэффициента распределения твердое вещество-жидкость (например, Sb, Al) предполагается однородной [140]. Анализ данных показывает, что в узких (менее 100 мкм) каналах могут появляться структурные дефекты, влияющие на проводимость канала. Полученное удельное сопротивление *p*-каналов находится в диапазоне от 0,01 до 0,05 Ом·см. С учетом данных работы [137], кремния концентрация примеси в каналах должна иметь значения от 1·10<sup>19</sup> до 2·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Значения концентраций алюминия в *p*-каналах, полученные с помощью ВИМС и рентгеновской дифрактометрии [141], хорошо согласуются с этими данными.

97

4.3 Фотоэлектрические свойства термомиграционных вертикальных *p-n*-переходов

На основе полученных микрообластей изготовили фотопреобразователь [141]. Устройство с 15 ячейками (рисунок 4.14) (схематически представлен на рисунке 1.3) формировали на пластинах КЭФ 10<sup>14</sup>см<sup>-3</sup>. Каналы Si(Al) (2) с размерами, как показано на рисунке 1.3, были получены при температуре 1370 К [5.3].



Рисунок 4.14 – Фотография фотопреобразователя с вертикальными каналами: внизу фотографии видны контакты для подключения контактов контакты

Время, необходимое для миграции зон через пластину кремния, составило 2 часа. Затем на фронтальной поверхности образцов путем кратковременной диффузии бора формировали *p*-слой Si (B) (глубина 0,5 мкм). Потом, пластину обрезали до прямоугольной формы размером 23 на 45 мм (площадь 10,5 см<sup>2</sup>). На следующем этапе на лицевой стороне пластины было создано просветляющее покрытие на основе тетраэтоксититана, а на обратной стороне были сформированы контакты Ag (5). Затем с помощью лазерной абляции (длина волны 1086 мкм) на передней стороне пластины на расстоянии 50 мкм от границы канала сформировали разделительные канавки (4) шириной 100 мкм и глубиной 10–20

мкм. Контакты Ag, помимо своей основной функции, одновременно выполняли функцию коротких замыканий «нерабочих» *p-n*–переходов [5.7].

Измерения электрических характеристик фотопреобразования отдельных каналов проводились в соответствии со стандартными методами через контакты, отмеченные на рисунке 4.14. Запись кривых  $P_d$ -V как отдельных каналов, так и от монолитного модуля проводили на имитаторе импульсного солнечного излучения. Условия измерения соответствовали атмосферной массе AM 1,5D, плотность мощности падающего излучения составляла 1000 Bt/ $M^2$ , а сопротивление нагрузки составляло 10 Ом. В ходе исследования были определены плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$ , напряжение разомкнутой цепи  $U_{oc}$  и коэффициент полезного действия  $E_{ff}$ .

характеристики Экспериментальные световые для 15-элементных фотопреобразователей представлены на рисунке 4.15. Кривая 1 соответствует типичному фотоэлектрическому преобразователю (ФЭП), полученному с использованием разработок в рамках настоящих диссертационных исследований, – ФЭП с меньшей эффективностью, имеющему проявление кривая 2 технологического брака, обусловленного нарушением требований реализации ТМ. Кривые были измерены в атмосфере в условиях солнца AM 1.5D (мощность светового потока1000 Вт/м<sup>2</sup>, температура модуля 298 К). Типичный ФЭП имеет напряжение разомкнутой цепи и плотность тока короткого замыкания составляли 8,5 В и 33 мА/см<sup>2</sup> соответственно. Коэффициент заполнения был выше 0,7. КПД 20%. эталонного модуля составил около Несовершенный модуль продемонстрировал худшие характеристик:  $U_{\rm oc}$  = 6,5 В и  $J_{\rm o}$  = 25 мА/см<sup>2</sup> соответственно. На рисунке 4.15 б показано, что для несовершенного ФЭП первые четыре солнечных элемента в модуле обладают теми же свойствами  $P_d$  (3), что и типовой модуль. Максимальное значение  $P_d$  (кривая 4) первых восьми солнечных элементов показывает уменьшение напряжения.

Чтобы прояснить фотоэлектрические свойства несовершенного модуля измерили значения  $U_{0C}$  и  $J_0$  для каждого солнечного элемента. Результаты показаны на рисунке 4.16. Представленные кривые демонстрируют ухудшение

электрофизических свойств, начиная с седьмого для тока короткого замыкания и одиннадцатого для напряжения разомкнутой цепи. Деградация солнечных элементов, полученная из кривых, определяется различными причинами: более высоким удельным сопротивлением *p*-канала и *p*-слоя, коротким замыканием, ловушками в *p*-*n*–переходе, контактным сопротивлением и так далее. Возможно, существуют разные основные причины для каждого отдельного солнечного элемента в модуле.



Рисунок 4.15 – Характеристики I-U (а) и P-U (б) для монолитных горизонтальных солнечных модулей при мощности излучения 1000 Вт/м<sup>2</sup>. Для обоих рисунков: *1* - эталонный модуль из 15 ячеек, *2* - несовершенный модуль из 15 ячеек; *3* - первые четыре ячейки, *4* - первые восемь ячеек.

На рисунке 4.17 показаны фрагменты проекционной топограммы рентгеновского снимка 22-4 для исправных (*a*) и дефектных (*б*) частей несовершенного 15-элементного ФЭП. Проекционная топограмма показывает дифракционные изображения элементов модуля (рисунок 4.14) как с передней, так и с задней сторон. Отметим наиболее заметные детали во фрагментах (*a*) и (*б*).



Рисунок 4.16 – Ток короткого замыкания  $J_{sc}$  (*a*), напряжение разомкнутой цепи  $U_{oc}$  (*b*) и коэффициент полезного действия (*c*) для отдельных солнечных элементов несовершенного модуля (мощность излучения 1000 Вт/м<sup>2</sup>,  $T_{sc}$ = 298 К).



Рисунок 4.17 — Фрагменты топограммы рентгеновской проекции устройства фотопреобразователя (рисунок 4.15) с высокими (*a*) и низкими (*б*) электрическими свойствами отдельных ячеек (рисунок 4.16): Sh23 и Sh89 - Ад-шунты между каналами на задней стороне модуля; 1, 2 – рабочий *p*-*n* переход; 3 - граница Ад-шунтов; 4 - левая граница разделительной канавки;  $n_i$  - номера каналов. Излучение Мо  $K_{\alpha_1}$ .

Каналы Si(Al) n2, n3, n8 и n9 видны как параллельные более светлые полосы с боковыми тонкими черными линиями. Наблюдаются границы контактных пленок серебра. Они обозначены стрелками *Sh23*, *Sh89* между каналами n2, n3 и n8, n9 соответственно. Правые границы пленок *Sh23* и *Sh89* отмечены стрелками (*3*). Стрелки 1 и 2 указывают правильные границы каналов во фрагментах (*a*) и (*b*) соответственно. Видно, что расположение правой границы (*3*) контактной пленки *Sh89* выходит за пределы канала и попадает в область матричного кремния. В то же время для первых семи каналов модуля границы канала и пленки Ag совпадают. Такое смещение границы контактной пленки (*3*) на фрагменте (*b*) должно привести к короткому замыканию рабочего *p-n*–перехода и уменьшению значений тока. Это наблюдение полностью соответствует форме кривой на рисунке 4.16 *a*, где наблюдается резкое уменьшение тока короткого замыкания  $J_{sc}$ , начиная с канала 7. Полагаем, что смещение границ, а также уменьшение ширины каналов Si (Al) обусловлено наличием радиального градиента теплового поля в процессе термомиграции. На полной топограмме ФЭП слева от каналов видны слабые черные линии (стрелка 4). Их положение соответствует границе разделительной канавки между солнечными элементами. Возможно, что процесс лазерной абляции, образовавший разделительные канавки, был нестабильным.

# 4.4 Конструкция эффективного низковольтного фотопреобразователя на основе сквозных каналов

Использование метода ТМ может создавать условия для получения эффективных ФЭП. Технический результат может достигаться за счёт того, что полупроводниковый фотоэлектрический преобразователь, содержит кремниевую пластину с вертикальными *p-n*-переходами и токосъёмные контакты, причём кремниевая пластина имеет *n*-тип проводимости, в объёме которой выполнена система соединённых между собой вертикальных сквозных эпитаксиальных каналов *р-*типа проводимости, на границах которых расположены *p*-*n*-переходы, ширина каналов и расстояние между ними находятся в диапазоне от одной до двух диффузионных длин неравновесных носителей тока в соответствующих областях, n-области соединены  $n^+$ -слоем на тыльной стороне пластины, токосъёмные контакты к р-области и  $n^+$ -слою расположены также на тыльной стороне [5.8].

Повышение эффективности преобразования ФЭПом солнечной энергии в электрическую обеспечивается благодаря системе сквозных вертикальных *p-n*-переходов и наличием фотоактивности всего объёма пластины и заданием определённых размеров ширины каналов *p*-типа и расстояний между ними.

Использование вертикальных сквозных *p-n*-переходов увеличивает разделение носителей тока по сравнению с *p-n*-переходами, проникающими только на часть толщины пластины, как в прототипе. Вертикальные сквозные эпитаксиальные каналы *p*-типа проводимости фотоактивны, поэтому весь объём полупроводниковой пластины участвует в преобразовании световой энергии в электрическую. Максимальная эффективность разделения носителей тока, генерированных светом, вертикальными сквозными *p-п*-переходами достигается, когда ширина каналов *p*-типов проводимости и расстояние между ними не превышают двух диффузионных длин неравновесных носителей тока в *n*- и *p*-областях. Однако, ширину каналов р-типа проводимости и расстояние между ними менее одной диффузионной р-областях длины неравновесных носителей тока n-И задавать нецелесообразно, из-за усложнения технологии изготовления ФЭП. Поэтому оптимальные расстояния между вертикальными *p-n*-переходами структуры (ширина каналов *p*-типов проводимости и расстояние между ними) должны находиться в диапазоне от одной до двух диффузионных длин неравновесных носителей тока в *p*- и *n*-областях [5.8].

В рамках данной работы предлагается конструкция полупроводникового фотоэлектрического преобразователя (см. рисунок 4.18), работа которого происходит следующим образом [3.1].

Падающий на лицевую поверхность ФЭПа свет поглощается и генерирует электронно-дырочные пары как в *n*-областях пластины 1, так и в *p*-областях 2. Неравновесные носители тока эффективно разделяются электрическим полем вертикальных *p*-*n*-переходов при условии, что ширина вертикальных сквозных эпитаксиальных каналов *p*-типа проводимости  $2 - d_1$  не превышает 40 мкм, а расстояние между ними, т.е. ширина областей *n*-типа проводимости  $- d_2$ , не превышает 500 мкм. Вертикальные сквозные эпитаксиальные каналы *p*-типа проводимости 2 состоят из кольцевых каналов и соединяющих их прямолинейных участков. Количество прямолинейных участков определяется исходя из равномерного распределения фототока в объёме ФЭПа.

Таким образом, ФЭП обеспечивает эффективное разделение носителей тока вертикальными сквозными *p-n*-переходами, причём все *n*- и *p*-области ФЭПа являются фотоактивными, а токосъём происходит с контактов 4 и 5 на тыльной стороне ФЭПа, не затеняющих лицевую сторону.



Рисунок 4.18 – Схема конструкции структуры  $\Phi \ni \Pi$ : 1 - n-Si; 2 - p-Si;  $3 - n^+$ -Si; 4 - контакты минус; 5 - контакт плюс; лицевая сторона (*a*) и сечение A-A (*б*) [96]

В итоге, кремниевый фотоэлектрический преобразователь позволяет достигнуть эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую не менее 20%.

Предложенный ФЭП получали на основе пластины кремния марки КСЭ *п*типа проводимости с удельным сопротивлением 10 Ом·см, в которой с помощью заданной конфигурации зон на основе алюминия формируют систему соединённых между собой вертикальных сквозных эпитаксиальных каналов *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением 0,04-0,05 Ом·см. Диффузионная длина дырок в исходной кремниевой пластине *n*-типа проводимости ~ 250 мкм, а в каналах *p*-типа проводимости — диффузионная длина электронов ~ 20 мкм.

Для обеспечения почти полного (95 %) поглощения активного света с энергией фотонов больших 1,12 эВ толщина пластины должна быть не менее 0,5 мм. Исходную толщину пластины кремния *n*-типа проводимости выбрали большей (~ 0,6 мм), так как после процесса термомиграции требуется механическая и химическая обработка пластины с обеих сторон, приводящая к утонению пластины.

Таким образом, ФЭП обеспечивает эффективное разделение носителей тока вертикальными сквозными *p-n*-переходами, причём все *n*- и *p*-области ФЭПа являются фотоактивными, а токосъём происходит с контактов 4 и 5 на тыльной стороне ФЭПа, не затеняющих лицевую сторону. В итоге, математическим моделированием уравнений описывающих транспорт носителей заряда в структуре кремниевого фотоэлектрического преобразователя показало, что эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую может достигать не менее 20%

#### 4.5 Выводы по главе 4

Рассмотрено кристаллическое совершенство термомиграционно легированных алюминием и галлием микрообластей в пластине кремния в виде что Установлено, сквозных р-каналов. каналы монокристалличны. ИХ электрофизические свойства и формируемых *p-n* переходов, а также световые и темновые вольт-амперные характеристики полученных фотопреобразователей. Выявлены причины появления дефектов высоковольтных фотопреобразователей, снижающие их эффективность. Предложена и обоснована идея эффективного низковольтного фотопреобразователя на основе вертикальных миграционных каналов в пластине кремния.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате диссертационных исследований предложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки термомиграционного легирования алюминием и галлием микрообластей, позволяющие повысить эффективность электронных приборов. Решение задач, поставленных в диссертации, позволили сделать следующие выводы:

1. На основе анализа научно-технической литературы установлено, что метод ТМ является перспективным для легирования микрообластей в пластине полупроводника. Практическое применение метода сдерживается недостаточной изученность сложных процессов, определяющих и сопровождающих миграцию жидких зон.

2. Развита известная методика формирования дискретных зон избирательным смачиванием расплавом алюминия и галлия поверхности кремния, а также предложены и разработаны новые методики формирования зон галлия с помощью окисленного пористого кремния и порошкообразного галлия.

3. Установлено, что применение перфорированного ОПК плотностью 75% в качестве маскирующего покрытия при избирательном смачивании сильнолегированного (более 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>) кремния алюминий-галлиевым расплавом, позволяют формировать систему дискретных зон толщиной 30–50 мкм и шириной 100–200 мкм.

4. Найдены условия воспроизводимого формирования галлиевых дискретных зон толщиной 30–50 мкм с помощью твердого галлия в порошкообразной форме.

5. Экспериментально установлено, что при использовании дискретных алюминий-галлиевых зон имеет место монотонное уменьшение скорости легирования каналов кремния при увеличении концентрации галлия в расплаве от 0 до 10 процентов (мас.) для температур в интервале 1320–1400К и увеличение скорости при температуре в интервале 1420–1520К.

6. Разработано нагревательное устройство, обеспечивающее достаточно однородное поле градиента температуры в пластине кремния диаметром не менее 100 мм. На основе компьютерного моделирования предложно использование кольцевого утонения плоского резистивного нагревателя для компенсации тепловых утечек с периферии пластины кремния.

7. Высокоразрешающими методами рентгеновской дифрактометрии и топографии установлено структурное совершенство полученных микрообластей, легированных алюминием и галлием.

8. Изготовлены опытные структуры кремниевых высоковольтных ФЭП с использованием метода ТМ с эффективностью преобразования солнечной энергии 13,8% (AM 1,5D).
Результаты диссертационного исследования опубликованы в следующих работах:

– в научных рецензируемых изданиях из перечня ЮФУ:

1.1. Термомиграционные *p*-каналы: реальная структура и электрические свойства
/ Лозовский В. Н., Ломов А. А., Середин Б. М., Симакин С. Г., Заиченко А. Н.,
Середина М. Б. // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. –
2017. – № 2 (245). – С. 29-38;

1.2. Структурное совершенство и состав легированных галлием термомиграционных слоев кремния / А. А. Ломов, Б. М. Середин, А. Н. Заиченко [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46, № 6. – С. 27-30; (англ. перевод: Structural Perfection and Composition of Gallium-Doped Thermomigration Silicon Layers / А. А. Lomov, В. М. Seredin, А. N. Zaichenko [et al.] // Technical physics letters. – 2020. – Vol. 46, Is. 3. – Р. 279-282. – DOI 10.1134/S1063785020030268);

1.3. Формирование и структура термомиграционных кремниевых каналов, легированных Ga / A. A. Ломов, Б. М. Середин, **A. H. Заиченко** [и др.] // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, № 3. – С. 467-474; (англ. перевод: The Formation and Structure of Thermomigration Silicon Channels Doped with Ga / A. A. Lomov, B. M. Seredin, **A. N. Zaichenko** [et al.] // Technical Physics. – 2021. – Vol. 66, No. 3. – P. 453-460. – DOI 10.1134/S1063784221030178);

– в работах, опубликованных в научных изданиях из перечня ВАК:

2.1. Середин, Б. М. Формирование дискретных зон на основе алюминия для их термомиграции в кремнии / Б. М. Середин, В. П. Попов, А. Н. Заиченко // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2017. – № 1(58). – С. 7-13;

2.2. Влияние галлия и олова на процесс термомиграции жидких зон на основе алюминия в кремнии / В. П. Попов, Б. М. Середин, **А. Н. Заиченко**, П. Б. Середина // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2017. – № 5 (62). – С. 39-45;

# – в полученном патенте на полезную модель и свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ:

3.1. Патент на полезную модель 215917 U1 Российская Федерация, МПК H01L 31/00. Полупроводниковый фотоэлектрический преобразователь: № 2022127342 : заявл. 21.10.2022 : опубл. 10.01.2023 / Попов В. П., Середин Б. М., Заиченко А. Н., Гаврус И. В. ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова".

3.2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015661478 Российская Федерация. "Расчет распределения температуры и градиента температуры по образцу при использовании меандрового нагревателя переменной толщины" (Termomeander) : № 2015618792 : заявл. 15.09.2015 : опубл. 29.10.2015 / Б. М. Середин, Н. Ю. Архипова, А. Н. Заиченко;

– в работах, опубликованные в журналах, индексируемых в наукометрической базе **Scopus:** 

4.1. Precision silicon doping with acceptors by temperature gradient zone melting / Seredin B. M., Kuznetsov V. V., Lomov A. A., **Zaichenko A. N.**, Martyushov S. Yu. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1400, No 4. – Art. No 044012. – DOI 10.1088/1742-6596/1400/4/044012;

4.2. Seredin, B. M. Optimizing conditions for formation of local zones for thermomigration in silicon / B. M. Seredin, V. P. Popov, A. N. Zaichenko // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265 SSP. – P. 839-844. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.839;

4.3. Seredin, B. M. Effects of  $p^+$ -Layer emitter profile of power diode structure on forward voltage / B. M. Seredin, N. V. Bykovsky, A. N. Zaichenko // Proceedings – 2020 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing, ICIEAM 2020. – 2020. – Art. No 9112034.

#### Прочие публикации:

5.1. Середин, Б. М. Особенности легирования кремния методом термомиграции / Б. М. Середин, А. Н. Заиченко, М. Б. Середина // Мокеровские чтения : 8-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 24 мая 2017 года. : сборник трудов. – Москва : НИЯУ МИФИ, 2017. – С. 68-69;

5.2. Расширение возможностей легирования кремния методом термомиграции / Б. М. Середин, В. В. Кузнецов, Э. Р. Рубцов, А. Н. Заиченко, М. Б. Середина // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXIII международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Кубанский государственный университет [и др. ; под науч. ред. В. А. Исаева, А. В. Лебедева]. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2017. – С. 85-88;

5.3. Свойства *p*-областей и *p-n* переходов кремниевых фотопреобразователей, полученных методом термомиграции / Б. М. Середин, В. Н. Лозовский, А. А. Ломов, **A. H. Заиченко** // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXIV международной конференции / Министерство образования и науки Российской Федерации, Кубанский государственный университет [и др. ; под научной редакцией В. А. Исаева, А. В. Лебедева]. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2018. – С. 332-337;

5.4. Локальное легирование галлием кремния методом термомиграции / Б. М. Середин, А. Н. Заиченко, А. А. Ломов, С. Г. Симакин // Оптика спектроскопия конденсированных сред : материалы XXV международной конференции / Министерство науки высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет [и др.]; под науч. ред. В. А. Исаева, А. В. Лебедева. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. – С. 100-104;

5.5. Моделирование теплового поля градиентного нагревателя для термомиграции жидких зон в кремнии / Б. М. Середин, Н. Ю. Архипова, **А. Н. Заиченко**, П. Б. Середина // Новые материалы и технологии их получения: материалы IX Международной научно-практической конференции, г. Новочеркасск, 15 октября

2015 г. / Южно-Российский государственный технический университет (НПИ). – Новочеркасск : ЮРГПУ (НПИ), 2015. – С. 66-73.

5.6. Прецизионное легирование кремния акцепторами методом термомиграции / Б. М. Середин, В. В. Кузнецов, А. А. Ломов [и др.] // ФизикА.СПб : тезисы докладов международной конференции, 22-24 октября 2019 года. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 375-376;

5.7. Электрические свойства кремниевых высоковольтных фотопреобразователей на основе сквозных термомиграционных каналов / Б. М. Середин, А. А.Ломов, А. Н. Заиченко [и др.] // Физика.СПб : тезисы докладов международной конференции, 18–22 октября 2021 года – Санкт-Петербург : Политех-Пресс, 2021. – С. 456-458;

5.8. Эффективная структура кремниевого фотоэлектрического преобразователя / Б. М. Середин, В. П. Попов, А. В. Малибашев [и др.] // Физика.СПб : тезисы докладов международной конференции, 17–21 октября 2022 года. — Санкт-Петербург : Политех-Пресс, 2022. — С. 386-387;

5.9. Применение локальной перекристаллизации кремния алюминием в фотовольтаике / Б. М. Середин, В. П. Попов, А. В. Малибашев [и др.] // Мокеровские чтения : 14-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 24–25 мая 2023 года : сборник трудов / Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ». – Москва : НИЯУ МИФИ, 2023. – С. 146-147.

Личный вклад соискателя в опубликованных в соавторстве работах состоит в: проведении и систематизации натурного эксперимента по получению термомиграционно легированных микрообластей [1.1-1.3, 2.1-2.2, 5.1-5.9]; разработке, описании и реализации методик формирования жидких зон [1.3, 2.1, 4.2]; компьютерном моделировании теплового поля с использованием программы Termomeander и разработанной анализе результатов [5.5], составлении алгоритма расчета конфигурации теплового поля И [3.2]; разработке программирования структуры высоковольтного фотоэлектрического преобразователя [3.1, 5.8], проведении металлографического анализа и электрофизических исследований [5.1–5.4, 5.6, 5.7].

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения:

ТМ – термомиграция

ПК – пористый кремний

ОПК – окисленный пористый кремний

ФЭП – фотоэлектрический преобразователь

КДО – кривые дифракционного отражения

Условные обозначения:

а – ширина полосы нагревательного элемента

А – ширина щели контейнера

*b* – толщина нагревательного элемента

с-толщина утонённой части нагревателя

С<sub>1</sub><sup>L</sup> – концентрация вещества 1 в расплаве

*C*<sup>*S*</sup><sub>1</sub> – концентрация вещества 1 в твёрдой фазе

*d*<sub>*TM*,*D*</sub> – ширина канала

*d* – межплоскостное расстояние

*D* – коэффициент диффузии металла растворителя в расплаве

*D*<sub>*mв*</sub> – коэффициент диффузии лигатуры в твёрдой фазе

*D*<sub>*K*</sub> – внутренний диаметр охранного кольца

*f*- ширина охранного кольца

 $F_{TT}$  – сила поверхностного натяжения на границе твёрдое тело – газ

 $F_{\mathcal{W}T}$  – сила поверхностного натяжения на границе жидкость – твёрдое тело

 $F_{\mathcal{K}\Gamma}$  – сила поверхностного натяжения на границе жидкость – газ

*F*<sub>γ</sub> – результирующая сила поверхностного натяжения

*F*<sub>*T*</sub> – термическая сила

 $F_{\uparrow\downarrow}$  – сила, обусловленная испарением или конденсацией

*G<sup>S</sup>* – градиент температуры в твёрдой фазе

*G<sup>L</sup>* – градиент температуры в жидкой фазе

 $G^{L^*}$  – градиент температуры в зоне, соответствующий ликвидусу диаграммы состояния

- *h* глубина канала
- $J_{sc}$  ток короткого замыкания
- *l* толщина зоны
- $l_{\it F}-$ ширина зоны/ширина канавки
- *l*<sub>i</sub> длина утонённого фрагмента кольца
- *L* толщина кремниевой пластины
- М молярная масса
- n<sub>i</sub> относительные количество дефектов і-го типа
- N<sub>i</sub> общее количество дефектов данного типа
- *Р* давление паров
- *r* расстояние от центра пластины
- *R* универсальная газовая постоянная
- *t* времени испарения металла из жидкой зоны
- *t*<sub>D</sub> время формирования канала
- *t*<sub>*TM*</sub> длительность процесса ТМ
- *T* температура
- *U* скорость испарения металла
- *U*<sub>oc</sub> напряжение разомкнутой цепи
- $\upsilon$  скорость
- $\Delta S$  изменение энтропии при фазовом переходе
- $\theta$  угол
- $\lambda^{S}$  теплопроводность твёрдой фазы
- $\lambda^L$  теплопроводность жидкой фазы
- *т* время контакта расплава из контейнера с поверхностью кремниевой пластины во вскрытом окне
- ω частота гармоники Фурье

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красников, Г. Я. Общая теория технологий и микроэлектроника / Г. Я. Красников, Е. С. Горнев, И. В. Матюшкин. – Москва : Рекламно-издательский центр "ТЕХНОСФЕРА", 2020. – 434 с.

2. Лозовский, В. Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В. Н. Лозовский, Л. С. Лунин и В. П. Попов // Москва : Металлургия, 1987. – 232 с.

 Пфанн, В. Дж. Зонная плавка / В.Дж. Пфанн. – Моска : Металлургиздат, 1960. -272 с.

4. Patent US № 2813048. Temperature gradient zone-melting / Pfann, W. G. ; Convention date 24.06.54 ; Accepted date 12.11.57.

 Тиллер, В. А. Перемещение жидкой зоны через твердое тело / В. А. Тиллер
 // Зонная плавка: сб. перевод. ст. / под ред В. Н. Вигдоровича - Москва : Металлургия. – 1966. – С. 110–117.

6. Hurle, D. T. J. Thin alloy zone crystallization / D. T. J. Hurle, J. B. Mullin, E. R. Pike // Journal of Materials Science. – 1967. - Vol. 2. - P. 46-62.

7. Cline, H. E. High-speed droplet migration in Silicon / H. E. Cline, T. R. Anthony // Journal of Applied Physics. – 1976. - Vol. 47, № 6. - 2325-2331

8. Cline, H. E. Thermomigration of aluminium-rich liquid wires through silicon / H.
E. Cline, T. R. Anthony // Journal of Applied Physics. – 1976. - Vol. 47, № 6. - 2332-2336.

9. Гегузин, Я. Е. Движение макроскопических включений в твердых телах / Я.
Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз. – Москва : Металлургия, 1971. – 344 с.

 Гершанов, В.Ю. Миграция жидких включений в твердом теле под воздействием асиметичных колебанийтемпературы. /В.Ю. Гершанов, С.И. Гармашов, И.Ю. Носулева //Кристаллография. – 2000 – Т.45 – N2. – С/ 357-363.

11. Князев, С. Ю. Компьютерное моделирование процессов, определяющих миграцию жидкого включения в поле температурного градиента / С. Ю. Князев,

А. В. Малибашев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2005. – № S10. – С. 67-70.

Patent US № US2770761A. Semiconductor translators containing enclosed active junctions / Pfann, W.G.; convention date: 1954.12.16; accepted date: 13.11.1956
 Долгинов, Л. Н. Зонная плавка с градиентом температуры и ее применение в технологии полупроводниковых приборов / Л. Н. Долгинов, А. Я. Нашельский. – Москва : Цветметинформация, 1966. - 36 с.

14. Seidensticker R. G. Kinetic Effects in Temperature – Gradient – Zone melting / R. G. Seidensticker // Journal of the Electrochemical Society. - 1966. – Vol. 113, № 2.
- P. 152.

 Зайденстикер Р. Устойчивость поверхности раздела фаз при зонной плавке с градиентом температуры / Р. Зайденстикер // Проблемы роста кристаллов : сб. тр. – Москва : Мир, 1968. – С. 197-205.

Mullins, W. W. Stability of a planar interface during solidification / W. W.
Mullins, R. F. Sekerka // Journal of Applied Physics. – 1964. – Vol. 35, № 2. – P. 444 – 451.

17. Лозовский, В. Н. О стабильности фронта роста при кристаллизации методом движущегося растворителя / В. Н. Лозовский, В. П. Попов // Кристаллография. – 1970. – Т. 15, Вып. І. – С. 149–155.

 Лозовский, В. Н. О стабильности процесса зонной плавки с градиентом температуры / В. Н. Лозовский, В. П. Попов // Кристаллография. – 1972. – Т. 17, Вып. 6. – С. 1232-1237.

19. Лозовский, В. Н. Зонная плавка с градиентом температуры / В. Н. Лозовский. – Москва : Металлургия, 1972. – 240 с.

20. Thermomigration processing of isolation grids in power structures / T. R. Anthony, V. K. Boah, M. F. Chang, H. E. Cline // IEEE Transactions on Electron Devices. -1976. - Vol. 23,  $N_{2}$  8. – P. 818-823.

Cline, E. H. The Thermomigration of Liquid Droplets through grown boundaries in Solids / E. H. Cline, T. R. Anthony // Acta Metallurgica. – 1975. – Vol. 19. - P. 491 - 495.

Cline, E. H. Thermomigration of aluminum- rich Liquid Droplets in Solids / E.
H. Cline, T. R. Anthony // Applied Physics. – 1972. - Vol. 43, № 11. - P. 3380 – 3387.
Cline, E. H. Thermomigration of aluminum- rich Liquid wires through Silicon /
E. H. Cline, T. R. Anthony // Applied Physics. – 1976. - Vol. 47, № 6. - P. 2332 – 2338
Patent US № US38959776A. Manufacture of semiconductor devices / Anthony
T. R., Cline H. E.; accepted date:. 1975.

25. Patent US № US4001047A. Temperature gradient zone melting utilizing infrared radiation / Josin K. ; convention date: 19.05.75; accepted date: 01.04.77

26. French application №FR2312112A1. Method and apparatus for doping semiconductor bodies by a temperature gradient zone fusion method; convention date: 19.05.76; accepted date: 17.12.76.

27. Patent US № US4012236A. Uniform thermal migration utilizing noncentrosymmetric and secondary sample rotation / Anthony T. R., Cline H.E. ; ; convention date: 31.12.75 ; accepted date: 15.03.77.

28. French application, №FR2337422A1. Migration process of a melted zone through a semiconductor body / Chang M. F., Anthony T. R., Cline H. E. ; convention date: 23.12.76 ; accepted date: 29.07.77.

29. Patent US № US4035199A. Process for thermal gradient zone melting utilizing a guard ring radiation coating / Anthony T. R., Cline H. E. ; convention date: 08.30.76; accepted date: 12.07.77.

30. Patent US №US3910801A. High velocity thermal migration method of making deep diodes / Inventor: Harvey E. C., Thomas R. A.; convention date: 30.10.1973; accepted date: 07.10.1975.

31. Patent US №US2332801A. Method of manufacturing semiconductor devices / Anthony T. R., Cline H. E. ; convention date: 1977.

32. Patent US № US4021269A. Post diffusion after temperature gradient zone melting / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 26.11.1975; accepted date: 03.05.1977.

33. Patent US № US635368A. Diffusion process after zone melting in the presence of a temperature gradient / Anthony T. R., Cline H. E. ; convention date: 1977.

34. French application, № 2.269201. Dispositif semiconducteur à plusieurs jonctionsp-n et procédé de fabrication; date du congrès: 1975.

35. Patent US № US3998653A. Method for cleaning semiconductor devices / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 09.03.1976; accepted date: 21.12.1976.

36. Patent US №US4042448A. Post TGZM surface etch /Inventor: Chang M. F.; convention date: 26.11.1975; accepted date: 16.08.1977.

37. Patent US №US3897277A. High aspect ratio P-N junctions by the thermal gradient zone melting technique / Inventor: Blumenfeld M.S.; convention date: 29.07.1975; accepted date: 29.07.1975.

38. Patent US №US3998661A. Uniform migration of an annular shaped molten zone through a solid body /Inventor: Chang M. F., Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 31.12.1975; accepted date: 21.12.1976.

39. Patent US №US3899362A. Thermo-migration of metal-rich liquid wires through semiconductor m /Inventor: Cline H. E., Anthony T. R. / convention date: 30.10.1973; accepted date: 12.08.1975.

40. French application FR2333347A1. Process for manufacturing semiconductor devices for temperature gradient zone fusion / Inventor: Chang M.F.; convention date: 22.11.1976; accepted date: 24.06.1977.

41. French application № FR2337423A1. Perfected process for manufacturing semiconductor devices by zone fusion by thermal gradient / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; date du congrès: 23.12.1976; date d'acceptation: 29.07.1977.

42. Patent US №US3998662A. Migration of fine lines for bodies of semiconductor materials having a (100) planar orientation of a major surface / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E., Houston D. E.; convention date: 31.12.1975; accepted date: 21.12.1976.

43. Patent US №US3902925A. Deep diode device and method / Inventor: Anthony
T. R., Cline H. E. / convention date: 30.10.1973; accepted date: 02.09.1975.

44. French application № FR2249437A1 Procédé de production de dispositifs semiconducteurs par fusion de bande avec gradient de température / AnthonyT. R., ClineH.
E. ; date du congrès: 1975. 45. Patent US № US3977910A. Deep finger diodes / Inventor: Anthony T. R., Cline
H. E.; convention date: 30.01.1975; accepted date: 31.08.1976.

46. Patent US №US3898106. High velocity thermomigration method of making deep diodes / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 30.10.1973; accepted date: 05.08.1975.

47. Patent US №US4011582A. Deep power diode / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 11.05.1976; accepted date: 08.03.1977.

48. Patent US №US3899361A. Stabilized droplet method of making deep diodes having uniform electrical properties / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 30.10.1973; accepted date: 12.08.1975.

49. Patent US №US3901736A. Method of making deep diode devices / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 30.10.1973; accepted date: 26.08.1975.

50. Patent US №US3988757A. Deep diode zeners / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 17.04.1975; accepted date: 26.10.1976.

51. Patent US №US3988770A. Deep finger diodes / Inventor: Anthony T. R., Cline
H. E.; convention date: 17.03.1975. accepted date: 26.10.1976.

52. Patent US №US4024566A. Deep diode device / Inventor: Anthony T. R., Cline
H. E.; convention date: 03.03.1975. accepted date: 17.05.1977.

53. Patent US №US4032955A. Deep diode transistor /Inventor: Anthony T. R., Cline H.E.; convention date: 09.08.1976; accepted date: 28.06.1977.

54. Patent US №US4040171A. Deep diode zeners /Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 22.04.1976; accepted date: 09.08.1977.

55. Patent US №US3988767A. High voltage deep diode power semiconductor switch / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 10.03.1975; accepted date:26.10.1976.

56. Patent US №US3988760A. Deep diode bilateral semiconductor switch / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 26.02.1975; accepted date: 26.10.1976.

57. Patent US №US3988768A. Deep diode silicon controlled rectifier / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 28.02.1975; accepted date: 26.10.1976.

58. Patent US №US3956024A. Process for making a semiconductor varistor embodying a lamellar structure / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 29.11.1974; accepted date: 11.05.1976.

59. Patent US №US4032965A. Semiconductor varistor embodying a lamellar structure / Inventor: Cline H.E., Anthony T.R.; convention date: 19.04.1976; accepted date: 28.06.1977.

60. Patent US №US3956026A. Making a deep diode varactor by thermal /Invector: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 29.11.1974. accepted date: 11.05.1976.

61. Patent US №US3982270A. Deep diode varactors /Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 27.02.1975; accepted date: 21.09.1976.

62. Patent US №US3975213A. High voltage diodes /Inventor: Anthony T.R., Cline H.E.; convention date: 30.01.1975; accepted date: 17.08.1976;

63. Patent US №US3988769A. High voltage diodes / Inventor: Anthony T. R., Cline
H. E.; convention date: 10.03.1975; accepted date: 26.10.1976.

64. Patent US №US3972742A. Deep power diode / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 22.11.1974; accepted date: 03.08.1976.

65. Patent US №US3956023A. Process for making a deep power diode by thermal migration of dopant / Inventor: Cline H.E., Anthony T.R.; convention date: 30.10.1974; accepted date: 11.05.1975.

66. Patent US №US4030116A. High aspect ratio P-N junctions by the thermal gradient zone melting technique / Inventor: Samuel M., Blumenfeld M.; convention date: 16.05.1975; accepted date: 14.06.1977.

67. Patent US №US3988764A. Deep diode solid state inductor coil / Inventor: Cline
H. E., Anthony T. R.; convention date: 23.04.1975; accepted date:26.10.1976.

68. Patent US №US4024565A. Deep diode solid state transformer / Inventor: Cline
H. E., Anthony T. R.; convention date: 27.02.1975; accepted date: 17.05.1977.

69. Patent US №US3904442A. Method of making isolation grids in bodies of semiconductor material / Inventor: Anthony T.R., Cline H.E.; convention date: 30.10.1973; accepted date: 09.09.1975.

70. Patent US №US4040868A. Semiconductor device manufacture / Inventor: Chang M. F., Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 09.03.1976; accepted date: 09.08.1977.

71. Patent US №US4006040A. Manufacture of a semiconductor device /Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 31.12.1975; accepted date: 01.02.1977.

72. Patent US №US3988762A. Minority carrier isolation barriers for semiconductor devices / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R., Kokosa R. A., Wolley E. D. / convention date: 28.05.1974; accepted date: 26.10.1976.

73. Patent US №US4032960A. Anisotropic resistor for electrical feed throughs / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 30.01.1975; accepted date: 28.06.1977.

74. Patent US №US3982268A. Deep diode lead throughs / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E. / convention date: 14.03.1975; accepted date: 21.09.1976.

75. Patent US №US3990093A. Deep buried layers for semiconductor / Inventor: Cline H. E., Anthony T. R.; convention date: 26.02.1975; accepted date: 02.11.1976.

76. Patent US №US3988766A. Multiple p-n junction formation with an alloy droplet
/ Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 29.04.1974; accepted date: 26.10.1976.

77. Patent US №US3972741A. Multiple p-n junction formation with an alloy droplet / Inventor: Anthony T. R., Cline H. E.; convention date: 30.01.1975; accepted date: 03.08.1976.

78. Лозовский, В. Н. Физические аспекты выбора термомиграции в качестве метода локального легирования кристаллов. / В. Н. Лозовский, Б. М. Середин // Фундаментальные исследования. - 2015. - № 3. – С. 111-118.

79. Физические основы процессов формирования полупроводниковых материалов с заданной субструктурой в градиентном тепловом поле / В. Н. Лозовский, Б. М. Середин, В. А. Благин, В. В. Ануфриева [и др.] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2015. - №3. - С. 108-114

80. Середин, Б. М. Физико-технические основы технологии силовых кремниевых приборов с использованием метода термомиграции жидких зон

[Текст] : дис. ... док. техн. наук : 05.27.06 Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники : 14.12.17 / Середин Борис Михайлович. – Санкт-Петербург, 2017. – 296 с. – EDN ZEICFP.

81. Лозовский, В. Н. Влияние характера движения жидкой алюминиевой зоны на электрические параметры стабилитрона Д-818А, Д-818Е / В. Н. Лозовский, В. П. Попов, А. С. Сущик // Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы. – 1969. - Вып.3. - С. 41 – 48

Лозовский, В. Н. Многопредельный стабилитрон в интегральном исполнении / В. Н. Лозовский, В. П. Попов, Н. И. Даровский // Известия вузов.
 Радиоэлектроника. – 1972. – Т. 15, № 3. – С. 327-332

83. Лозовский, В. Н. Многопозиционный способ вертикальной жидкостной эпитаксии / В. Н. Лозовский, Н. И. Даровский, А. В. Балюк // Электронная техника.
Сер. 7. Технология и организация производств и оборудования. - 1983. - Вып. 3 (118). - С. 13-14.

84. Cline, H. E. The migration of liquid droplets in solids / H. E. Cline, T. R. Anthony // Journal of Crystal Growth. – 1972. - Vol. 14/15, № 5. - P. 965-969.

85. Blunt, P. Reliable thuristors and truacs in TO-220 plastik packages / P. Blunt // Electronic components and aplication. - 1979. - Vol. 2, № 1. – P. 53-57

86. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции. В. Н. Лозовский, Б. М. Середин, А. С. Полухин, А. И. Солодовник. // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. - 2015. - №5 (239). - С.65-76.

87. Лозовский, В. Н. Основы технологии силовых кремниевых приборов с использованием термомиграции / В. Н. Лозовский, А. С. Полухин, Б. М. Середин.
- Ростов-на-Дону : ТЕРРА, 2016. – 113 с.

88. Полухин, А. С. Использование термомиграции в технологии структур силовых полупроводниковых приборов / А. С. Полухин, Т. К. Зуева, А. И. Солодовник // Силовая электроника. - 2006. - № 3. – С. 110-112

89. Полухин, А. С. Термомиграция неориентированных линейных зон в кремниевых пластинах (100) для производства чипов силовых полупроводниковых приборов / А. С. Полухин // Компоненты и технологии. 2008.
- № 11. – С. 97-100

90. Полухин А. С. Анализ технологических факторов процесса термомиграции
/ А. С. Полухин // Силовая электроника. – 2013. - № 5. - С. 118–120.

91. Morillon, B. Etude de la thermomigration de l'aluminium dans le silicium pour la réalisation industrielle de murs d'isolation dans les composants de puissance bidirectionnels. Micro and nanotechnologies / B. Morillon // Microelectronics. -2002. -222 p.

92. Bin Lu. Réalisation de périphéries innovantes de TRIAC par thermomigration d'aluminium et insertion de silicium poreux par / Bin Lu // Tours. – 2017. - 227 p.

93. Pat. N2919299 U.S. High voltage photoelectric converter or the like / МорисЭ. Парадайз ; Convention date: 29.12.59 ; assepted date: 29.12.76

94. Высоковольтный многопереходный фотоэлектрический преобразователь солнечной энергии / В. Г. Дорошенко, М.Б. Закс, В.А. Калашьян, В.Н. Лозовский [и др.] // Гелиотехника. -1979. - № 4. - С. 14-18.

95. US Patent, US007649141B2. Emitter wrap-through back contact solar cells on thin silicon wafers / Schmit R. R., Gee J. M. ; Convention date: 29.06.04 ; assepted date: 19.01.10

96. Патент на полезную модель № 215917 U1 Российская Федерация, МПК H01L 31/00. Полупроводниковый фотоэлектрический преобразователь / Попов В. П., Середин Б. М., Заиченко А. Н., Гаврус И. В. ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Российский государственный политехнический университет. - № 2022127342 ; заявл. 21.10.22 ; опубл. 10.01.23, Бюл. № 1

97. US Patent №US005361760A. Impact inserter mechanism for implantation of a biomedical device / NormannR. F., Rousche P. J., Horch K. W., Schmidt S. P.; Convention date 19.01.93 ; Accepted date 08.11.94

98. Bionictech :Официальный сайт. – URL :http://www.bionictech.com/

99. Patent US № US6661086B2. Three-dimensionally embodied circuit with electrically connected semiconductor chips / Zelsacher R. ; convention date: 09.12.03 ; accepted date: 09.11.20

100. А.с. СССР № 279727. Способ соединения элементов полупроводниковых интегральных схем / Сеченов Д.А., Даровский Н.И., Колесов Л.Н., Лозовский В.Н.; опубл. 31.03.69.

101. Patent US №US005361760A. Impact inserter mechanism for implantation of a biomedical device / Normann, R. A. Rousche, P. J., Horch, K. W. Schmidt, S. P.; convention date: 19.01.93 ; accepted date: 08.11.94

102. Красников, Г. Я. Конструктивно-технологические принципы создания СВЧ элементной базы нового поколенияна основе объемных технологий современной кремниевоймикроэлектроники / Г. Я. Красников, П. В. Панасенко, А. В. Волосов // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. – 2016. – № 3(163). – С. 10-22

103. Chung, C. C. Thermomigration-based junction isolation of bulk silicon MEMS devices / C. C. Chung, M. G. Allen // Journal of Microelectromechanical Systems. – 2006. - Vol. 15,№ 5. -P. 1131-1138

104. Чернов, А. А. О движении включений в твёрдых телах / А. А. Чернов, Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1956. - Т. 31, №. 5. - С. 709-804

105. Pfann, W.G. Zone-melting / W. G. Pfann // New York : John Wiley and Sons, 1958. - 236 p.

106. Лозовский, В. Н. К теории движения жидких включений в кристаллах под действием градиента температуры / В. Н. Лозовский // Известия вузов. Физика. – 1971. - № 12. - С. 24-29.

 Лозовский, В. Н. Основные закономерности кристаллизации кремния при зонной плавке с градиентом температуры / В. Н. Лозовский, В. Ю. Гершанов, А. И. Калинюк, Е. А. Николаева [и др.] // Кристаллизация и фазовые переходы. -Минск, 1971. - С. 91-97.

108. Попов, В.П. Неконсервативная жидкофазная эпитаксия полупроводников

[Текст] : дис. ... докт. физ.-матем. наук / Попов Виктор Павлович. – Новочеркасск, 1988. – 435 с.

109. Объёмные и межфазные явления при выращивании кристаллов методом движущегося растворителя / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, В. Ю. Гершанов, Е. И. Киреев [и др.] // Рост кристаллов. – 1975. - Т. 2. – С. 147-154.

110. Лозовский, В. Н. Зонная плавка с градиентом температуры в системе кремний-олово / В. Н. Лозовский, А. И. Калинюк, В. И. Буддо // Кристаллизация и свойства кристаллов : сб. тр. - Новочеркасск, 1970. - С. 50-54.

111. Лозовский, В. Н. Рост кремния из слоя движущегося растворителя, обогощённого редкоземельными металлами / В. Н. Лозовский, А. И. Колесниченко // Известия вузов. Физика. – 1982. – Т. 1. - С. 13-17.

112. Константинова Г.С. О кинетике ЗПГТ в системекремний-алюминий // Кристаллизация и свойства кристаллов : сб. тр. – Новочеркасск, 1971. – Т. 239. – С. 155-158.

113. Реньян, В. Р. Технология полупроводникового кремния [Текст] / Пер. с англ.
Б. М. Туровского [и др.] ;под ред. Ю. М. Шашкова. - Москва : Металлургия, 1969.
- 335 с. : ил.; 21 см.

114. Диаграммы состояний двойных металлических систем: справочник в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. - Т. 1. – 992 с.

115. А. с. 118461 СССР. Способ изготовления локальных металлических зон[Текст] / Майстренко В. Г., Лозовский В. Н., Скоков Ю. В., Даровский Н. И. - № 3700944; заявл. 16.02.84; опубл. 27.04.06, Бюл.12

116. Liquid phase epitaxy of silicon at very low temperatures/ B. Girault, F. Chevrier,
A. Joullie, G. Bougnot // Journal of Crystal Growth. -1977. – Vol. 37(2). – P. 169–177.
doi:10.1016/0022-0248(77)90079-3

117. Разработка методики очистки металлургического кремния до кремния марки "солнечный" / И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Саникович, И. Б. Широков // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2015. – Т. 18, № 3. – С. 189-194.

118. Благин, А. В. Кристаллизация многокомпонентных полупроводников в

градиентном температурном поле и их свойства [Текст]: дис. ... докт. физ.-матем. наук : специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" / Благин Анатолий Вячеславович. – Новочеркасск, 2002. – 363 с.

119. Lozovskii, V. N. Liquid-Solidinterfacestability / V. N. Lozovskii, A. N. Ovcharenko, V. P. Popov// Progress in Crystal Growth and Characterization. - 1986.– Vol.13.– P. 145-162.

120. Лозовский, В. Н. Особенности погружения точечных зон в кристалл при зонной плавке с градиентом температуры / В. Н. Лозовский, В. П. Попов // Кристаллизация и свойства кристаллов : сб. тр. – Новочеркасск, 1971. – Т. 239. – С. 28-34.

121. Лозовский, В.Н. Стартовая нестабильность линейных и точечных зон при зонной плавке с градиентом температуры // В. Н. Лозовский, В. П. Попов, Н. И Даровский // Кристаллизация и свойства кристаллов : сб. тр. – Новочеркасск, 1970. – Т. 208. – С. 39–43

122. Попов, В. П. Влияние температурных условий на форму жидкого включения в акцепторном кристалле / В. П. Попов, Л. Я. Малибашева // Известия Северо-Кавказского Научного центра высшей школы. Естественные науки. – 1975. – № 2. – С. 40-42

123. Кристаллические дефекты в фотопреобразователях, полученных методом термомиграции / В. Н. Лозовский, А. А. Ломов, Л. С. Лунин, Б. М. Середин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51, Вып. 3. - С. 297-301

124. Установка для получения полупроводниковых структур методом зонной перекристаллизации градиентом температуры/Тарасов В.А., Калинин Э.Ф., Рагулин А.И. [и др.] // Электронная техника. Сер.7. Технология и организация производства и оборудования. – 1980. – № 6(108). – С.40-42.

125. ГОСТ Р ИСО 25178-2-2014 Геометрические характеристики изделий (gps).
Структура поверхности. Ареал. Часть 2. Термины, определения и параметры структуры поверхности. – введ. 2016-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2015
126. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики (с Изменением N 1). – введ. 1917-01-10. – Москва : Стандартинформ, 2018

127. Технология СБИС. В 2-х кн. Кн.1. Пер.с англ. / под ред. С. М. Зи. – Москва: Мир, 1986. - 404 с.

128. Середин, Б. М. Формирование дискретных зон на основе алюминия для их термомиграции в кремнии / Б. М. Середин, В. П. Попов, **А. Н. Заиченко** // Вестник Северо-Кавказского федерального университета. – 2017. – № 1(58). – С. 7-13.

129. Середин, Б. М. Исследование кинетики термомиграции при введении добавок Ga в зонообразующий материал Si – Al / Б. М. Середин // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. - 2014. - № 3. - С. 103 – 109.

130. Uhlir, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon / A. Uhlir //The Bell System Technical Journal. - 1956. - Vol. 35, № 2. - P. 333–347.

131. Локальное легирование галлием кремния методом термомиграции / Б. М. Середин, А. Н. Заиченко, А. А. Ломов, С. Г. Симакин // Оптика спектроскопия конденсированных сред : материалы XXV Международной конференции, Краснодар, 22–28 сентября 2019 года / под научной редакцией В.А. Исаева, А.В. Лебедева. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2019. – С. 100-104.

132. Microstructure and formation mechanism of porous silicon/M.I. Beale, N.G. Chew, M.I. Vren, A.G. Cullis, I.D. Benjamin//Appl. Phys. Lett. – 1985. – V. 46, № 1 133. Формирование и структура термомиграционных кремниевых каналов, легированных Ga/ A. A. Ломов, Б. М. Середин, С. Ю. Мартюшов, **А.Н. Заиченко** [и др.] // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, № 3. – С. 467-474. *Англ. перевод:* The Formation and Structure of Thermomigration Silicon Channels Doped with Ga / A. A. Lomov, B. M. Seredin, A. N. Zaichenko, S.Y. Martyushov [et al.] // Technical Physics. – 2021. – Vol. 66, No. 3. – P. 453-460.

134. Лозовский, В. Н. Экспериментальные исследования кинетики зонной плавки с градиентом температуры в системе Si-Al-Sn/ В. Н. Лозовский, А. И. Калинюк, Н. Ф. Политова // Кристаллизация и свойства кристаллов : сб. тр. - Новочеркасск, 1970. - С. 34-39.

135. Лозовский, В. Н. Концентрационная зависимость скорости движения зоны состава Si-Al-Au при ЗПГТ / В. Н. Лозовский, В. Ю. Гершанов, Е. И. Киреев //

Известия. АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. - Т. 8, № 2. – С. 2213-2214.

136. Исаченко, В. П. Теплопередача : учебник для теплоэнерг. спец. втузов / В.
П. Исаченко, В. А. Омпова, А. С. Сукомел. - 4-е изд., перераб. и доп. - Москва : Энергоиздат, 1981. - 417 с.

137. Структурное совершенство и состав легированных галлием термомиграционных слоев кремния / А. А. Ломов, Б. М. Середин, С. Ю. Мартюшов, А. Н. Заиченко [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46, № 6. – С. 27-30.

138. Sze, S. M. Physics of semiconductor devices / Simon M. Sze, Yiming Li, KwokK. Ng // A. John Wiley and Sons. Inc. Publishing, 2021.- 944 p.

139. Sah, C. T. Carrier Generation and Recombination in p-n Junction and p-n Junction Characteristics / C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley. - Proceedings of the IRE. – 1957.
- Vol. 45, Is. 9. – P. 1228-1243

140. Anthony, T. R. Lamellar devices processed by thermomigration / T. R. Anthony,
H. E. Cline. // Journal of Applied Physics. – 1977. – Vol. 48. - P. 3943-3949

141. Середин, Б.М. Электрические свойства кремниевых высоковольтных фотопреобразователей на основе сквозных термомиграционных каналов / Б. М. Середин, А. А.Ломов, А. Н.Заиченко, И. В.Гаврус [и др.] // Физика.СПб: тез. докл. Междунар. конф., г. Санкт-Петербург, 18-22 окт. 2021 г. / Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе. - Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2021. - С. 456-458. 142. Determination of Al content in Al/Si thermomigration fabricated structures by X-ray diffraction / A. Lomov, A. Yu. Belov, B. Seredin, A. Tatarintsev [et el.] // Book of Abstracts of the ICMNE. – Moscow-Zvenigorod, Russia, 2018. – P. 139

## Приложение. Акты об использовании материалов диссертации

«Утверждаю» енеральный директор АО «ВЗПП-Микрон» С.А. Волков 2023 года

#### Акт использования

### результатов диссертационных исследований

Заиченко Александра Николаевича, старшего преподавателя кафедры физики и фотоники Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Настоящим актом свидетельствуем о том, что в Акционерном обществе «ВЗІШ-Микрон» использованы результаты исследований соискателя ученой степени кандидата технических наук Заиченко Александра Николаевича на тему «Физико-технологические основы термомиграционного легирования микрообластей в объёме кремния акцепторными примесями», включающие: методики формирования жидких зон; диапазоны температур процесса их формирования; зависимости скорости термомиграции зон от температуры и их толщины при локальном легировании кремниевых подложек; методики контроля качества перекристаллизованных областей кремния; термическое оборудование для реализации метода термомиграции.

Акционерное общество «ВЗПП-Микрон» не имеет финансовых обязательств, а Заиченко Александр Николаевич не имеет материальных претензий по поводу использования вышеупомянутых решений по разработке технологического процесса серийного изготовления кремниевых структур со сквозными каналами *p*-типа с использованием метода термомиграции.

Главный конструктор – начальник КТО

Старший преподаватель кафедры

физики и фотоники ЮРГПУ (НПИ)

Согласовано:

Скиданов А.А.

Заиченко А.Н.

#### 130





## АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертационной работы Заиченко Александра Николаевича, старшего преподавателя кафедры физики и фотоники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Результаты исследований, полученные Заиченко А.Н. в диссертационной работе «Физико-технологические основы термомиграционного легирования микрообластей в объёме кремния акцепторными примесями», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук, были рассмотрены в «САТУРН», одобрены и приняты к использованию на предприятии в производстве кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП).

В частности: научные исследования, проведённые Заиченко А.Н., позволяют усовершенствовать методику и специализированное термическое оборудование для реализации процесса термомиграции жидких зон сложного состава Si-Al-Ga, которые в совокупности позволяют достичь более высокой эффективности преобразования солнечной энергии.

Заместитель генерального директора по научной работе



А.Ф. Скачков