

Über Versetzungsichte und Lebensdauer zonengezogener Silicium-Einkristalle in Abhängigkeit von Ziehgeschwindigkeit und Temperbehandlungen

Von O. BÖTTGER und E. RICHTER

Aus dem AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main
(Z. Naturforsch. 17 a, 526—529 [1962]; eingegangen am 28. März 1962)

Der Zusammenhang zwischen Ziehgeschwindigkeit, Krümmung der Wachstumsfront, Versetzungsichte und Lebensdauer der Minoritätsträger an zonengezogenen Silicium-Einkristallen wurde untersucht. Der Einfluß einer Temperung auf die Volumenlebensdauer nach vorangegangenen verschiedenen Oberflächenbehandlungen des Kristalles konnte als Eindiffusion von Rekombinationszentren bildenden Verunreinigungen bzw. als Erhöhung der Versetzungsichte nachgewiesen werden.

Sowohl die Ziehbedingungen bei der Herstellung der Silicium-Einkristalle im tiegelfreien Zonenziehen als auch eine nachfolgende Temperbehandlung der Kristallstücke im Verlauf der Elementherstellung können die Kristalleigenschaften wesentlich beeinflussen. Vor allem interessieren der Einfluß auf die Versetzungsichte und auf die Lebensdauer der Minoritätsträger, sowie ein eventueller Zusammenhang zwischen Versetzungsichte und Lebensdauer, da hierüber bisher keine eindeutigen Angaben vorliegen. Von den Ziehbedingungen wurde insbesondere der Einfluß der Ziehgeschwindigkeit untersucht, da die übrigen Parameter beim Zonenschmelzverfahren meist als Apparaturkonstanten festliegen.

Die Änderung der für die Versetzungsichte maßgeblichen Wachstumsbedingungen bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten wird besonders deutlich, wenn man die Form der Wachstumsflächen betrachtet.

Abb. 1 zeigt die durch angeätzte pn-Übergänge sichtbar gemachten Wachstumsfronten, wie sie während des tiegelfreien Zonenziehens bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten vorliegen. Darunter ist die Durchbiegung d der Erstarrungsfronten über der Ziehgeschwindigkeit aufgetragen. Bei 6 cm/h Ziehgeschwindigkeit beträgt die Durchbiegung über 3 mm, bei 30 cm/h sind es nur 0,7 mm.

Die fast ebenen Wachstumsfronten, die sich bei den höheren Ziehgeschwindigkeiten einstellen, sind

ein Zeichen für einen über den Querschnitt nahezu konstanten und parallel zur Ziehachse verlaufenden Temperaturgradienten, der wiederum ein gleichmäßiges und weitgehend spannungsfreies Wachstum mit geringer Versetzungsichte erwarten läßt.

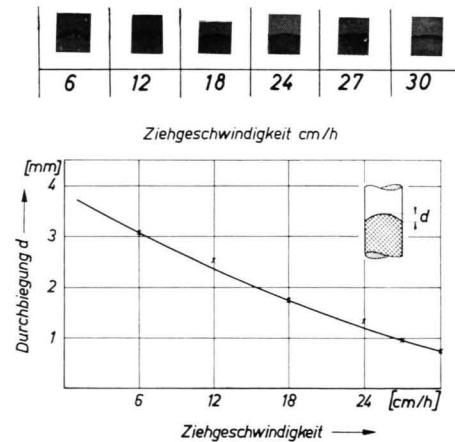


Abb. 1. Form der Wachstumsfront in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit.

In Abb. 2 ist der Zusammenhang zwischen Versetzungsichte¹ und Ziehgeschwindigkeit wiedergegeben, der bis zu einem Minimum einen Abfall der Versetzungsichte mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit zeigt. Entsprechend den übrigen Ziehbedingungen (z. B. ob mit oder ohne Nachheizer gezogen wurde), insbesondere entsprechend dem Verhältnis Durchmesser der HF-Spule zu Kristall-

¹ Die Versetzungsichte wurde als *etch-pit*-Dichte (epd) bestimmt, nachdem sichergestellt war, daß andere Untersuchungsmethoden mit anomaler RÖNTGEN-Absorption die gleichen Ergebnisse lieferten. Für die Bestimmung der

etch-pit-Dichte und der Versetzungsichte mit anomaler RÖNTGEN-Absorption danken wir Herrn Dr. W. THEIS und Herrn R. BUCKSCH.



durchmesser, ergibt sich für jede Ziehapparatur und für jeden Kristalldurchmesser eine bestimmte optimale Ziehgeschwindigkeit mit kleinster Versetzungs dichte; im vorliegenden Fall sind es etwa 24 cm/h für 20 mm Kristalldurchmesser. Bei Verwendung eines sehr guten Impflings oder nach sehr starker Verringerung des Kristalldurchmessers ist unter Umständen die Versetzungs dichte geringer als es dem Minimum in Abb. 2 entspricht. Dies scheint aber ein „labiler“ Zustand zu sein, denn nach wenigen Zentimetern Ziehlänge bei 20 mm Kristalldurchmesser stellt sich im allgemeinen sehr schnell die normale Versetzungs dichte entsprechend Abb. 2 ein.

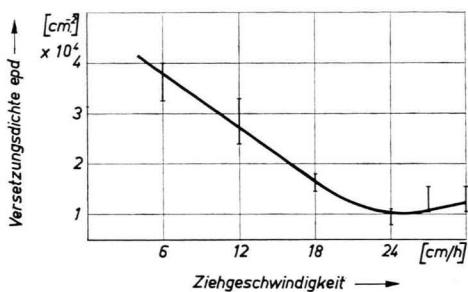


Abb. 2. Versetzungs dichte in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit.

Bei höheren Ziehgeschwindigkeiten als 30 cm/h ist ein vollständiges Durchschmelzen des gesamten Kristalles nicht ohne weiteres möglich, so daß unter Umständen kleine nichtaufgeschmolzene Bereiche in Achsen nähre stehen bleiben und zu Wachstumsstörungen führen. Dieser Effekt deutet sich schon bei Ziehgeschwindigkeiten über 24 cm/h in einer Erhöhung der Versetzungs dichte an (s. Abb. 2).

Die Möglichkeit, die Versetzungs dichte durch die Ziehgeschwindigkeit zu variieren, wurde weiter dazu benutzt, um an einem hochreinen p-Siliciumkristall den eventuellen Zusammenhang zwischen Versetzungs dichte und Lebensdauer zu ermitteln.

Die Versetzungs dichte und die Lebensdauer² sind in Abb. 3 über der Kristallänge aufgetragen unter Angabe der Bereiche mit den verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten. Wieder liegt ein deutlicher Anstieg der Versetzungs dichte mit kleiner werdender Ziehgeschwindigkeit vor, sogar ausgeprägt stufenweise, entsprechend dem Umschalten auf die nächste Zieh-

geschwindigkeit. Bei der geringen Ziehgeschwindigkeit von 6 cm/h treten bereits mehrere Kleinwinkelkorngrenzen auf, deren *etch-pits* mit ausgezählt werden müssen, da sonst eine zu kleine mittlere *etch-pit*-Dichte resultiert (siehe gestrichelten Kurvenanteil). Beim Übergang zu einer wieder größeren Ziehgeschwindigkeit von 27 cm/h (am Ende des Kristalles) verschwinden die Kleinwinkelkorngrenzen sehr rasch und die mittlere *etch-pit*-Dichte nimmt ab. Die Lebensdauer zeigt ein zur Versetzungs dichte gegenläufiges Verhalten, das sogar am Kristallende besonders ausgeprägt ist.

Um zu untersuchen, ob der gefundene Zusammenhang zwischen Versetzungs dichte und Lebensdauer noch wesentlich durch andere Effekt beeinflußt wird – z. B. durch Änderung der Einbaukonstanten oder der Diffusionseffekte mit der Ziehgeschwindigkeit – wurde in weiteren Versuchen durch Temperung hochreiner Siliciumstäbe das bisherige Ergebnis nachgeprüft; insbesondere, weil der steile Anstieg der Lebensdauer am Kristallende (in Abb. 3) nicht allein durch die verminderte Versetzungs dichte zu erklären ist.

Bei diesen Versuchen wurden hochreine, auf ca. 50 – 100 Ω cm p-Leitung dotierte Siliciumkristalle von etwa 25 cm Länge und 20 mm Durchmesser in der Ziehmaschine unter Hochvakuum mit der zum Zonenziehen benutzten HF-Spule bei etwa 1250 °C Oberflächentemperatur an der heißesten Stelle ca. 3 Stunden lang in der Kristallmitte getempert. Durch die bei der Temperung auftretenden thermischen Spannungen sollte insbesondere im mittleren Kristallbereich die Versetzungs dichte variiert werden. Außerdem aber sollten diese Versuche zeigen, wie sich eine Oberflächenbehandlung der Kristalle bei nachfolgender Temperung auf die Lebensdauer auswirkt, da bei der Elementherstellung solche Behandlungen nicht zu umgehen sind (z. B. Ätzen und Spülen der Siliciumscheiben mit nachfolgendem Diffusions- oder Legierungsprozeß).

Abb. 4 zeigt die bei Zimmertemperatur als Funktion des Ortes gemessene Lebensdauer getempelter Kristalle bei verschiedener Vorbehandlung.

Die Kurve a) ist das Ergebnis einer Temperung im Hochvakuum direkt im Anschluß an den Ziehprozeß, ohne jeden Einfluß von außen. Der gestri-

² In dieser Arbeit handelt es sich in allen Fällen um die reine Volumenlebensdauer der Minoritätsladungsträger. Zum Meßverfahren und zur Auswertung s. z. B. M. ZERBST

u. W. HEYWANG, in: Halbleiter und Phosphore, F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1958, S. 392.

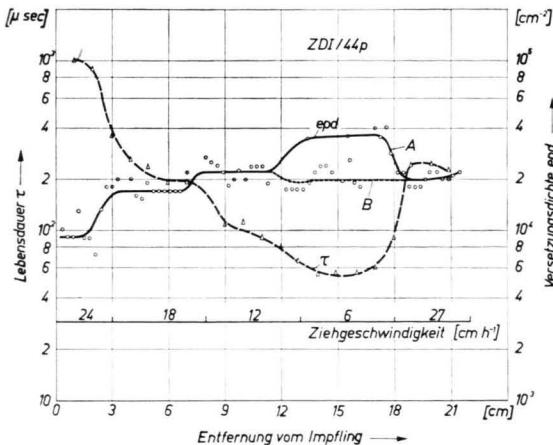


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Ziehgeschwindigkeit. A mit, B ohne Auszählen von Kleinwinkelkörngrenzen.

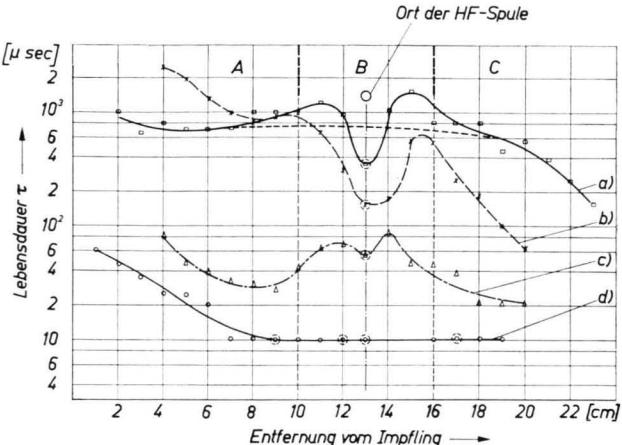


Abb. 4. Lebensdauer bei Zimmertemperatur nach Temperung bei verschiedenen Vorbehandlungen. a) ohne Vorbehandlung, b) Belüftung vor dem Tempern, c) Spülen mit bidestilliertem Wasser, d) Behandlung mit Superätzre. Durch Traps beeinflußte Meßwerte sind mit einem gestrichelten Kreis umgeben.

chelte Teil der Kurve gibt den Verlauf der Lebensdauer wieder, wie er ohne Temperung bei solchen Kristallen (nach ca. 15 Zonendurchgängen) vorliegt.

Die Kurve b) zeigt den Lebensdauerverlauf nach einer vor der Temperung liegenden Belüftung des Rezipienten.

Eine vor der Temperung liegende Spülung³ mit bidestilliertem Wasser bringt den Kurvenverlauf c).

Die Kurve d) erhält man, wenn der Kristall vor der Temperung einer Ätzbehandlung mit einem Gemisch aus analysenreiner Salpetersäure und Flußsäure bei nachfolgendem mehrmaligem Spülen mit analysenreinem Methanol unterworfen wird.

Die Kurven a) und d) wurden nacheinander am gleichen Kristall gewonnen.

Der Bereich C soll wegen der Nähe des Kristallendes und einer möglichen Beeinflussung durch rückdiffundierte Verunreinigungen außer Betracht bleiben. Aus dem *Anfangsbereich* (A) ist zu entnehmen, daß eine Temperung im Hochvakuum keine Auswirkung auf die Lebensdauer hat, während eine Temperung nach vorangegangener Oberflächenbehandlung die Lebensdauer um 1–2 Zehnerpotenzen herabsetzt, entsprechend dem Abstand von der Aufheizstelle, das heißt, entsprechend der Temperatur, die während der Temperung an der betreffenden Stelle vorlag⁴. Am stärksten ist die Erniedri-

gung der Lebensdauer nach der Ätzbehandlung. Wird der Rezipient vor der Temperung nur belüftet, so ist selbst bei vorsichtigem Lufteinlaß eine Verunreinigung der Kristalloberfläche durch mitgerissene Partikel möglich.

Da Untersuchungen auf *etch-pits* eine Änderung der Versetzungsichte im Bereich A ausschließen, und ebenso eine Rückdiffusion von Verunreinigungen hier nicht in Frage kommt, zeigten diese Versuche, daß sogar Behandlungen mit reinsten Chemikalien, wie sie in der Halbleitertechnik Verwendung finden, auf die Siliciumoberfläche hinreichend viel Verunreinigungen aufbringen. Diese können bei einer nachfolgenden Temperbehandlung eindiffundieren und dann als Rekombinationszentren die Lebensdauer erniedrigen. Im wesentlichen dürfte es sich um metallische Verunreinigungen mit hoher Diffusionsgeschwindigkeit – insbesondere um Kupfer und Gold – handeln.

Zur Analysierung des *Bereiches B* wurde für einen anderen, gleichbehandelten Kristall die Versetzungsichte über die ganze Länge bestimmt, die – wie beabsichtigt – nur im Bereich B um über eine Zehnerpotenz angestiegen war.

Der Zusammenhang zwischen Versetzungsichte und Lebensdauer in diesem Gebiet ist in Abb. 5 wiedergegeben.

³ Ausgeführt in der Ziehmaschine ohne anderweitige Berührung des Kristalls.

⁴ Die Temperatur fiel von ca. 1250 °C an der Temperstelle auf etwa 800 °C nach 6 cm und ca. 300 °C an den Kristallenden.

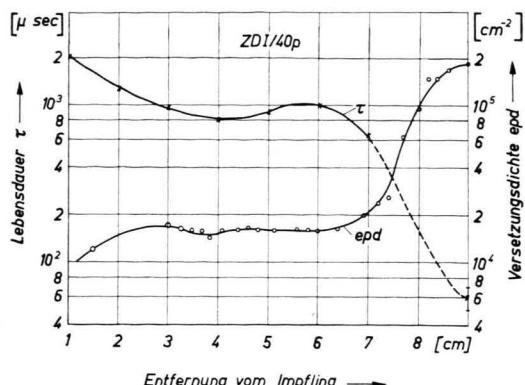


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Versetzungsdichte nach Temperung.

Aufgetragen sind Lebensdauer und Versetzungsdichte (epd) über der Kristallänge; die Stelle der HF-Spule liegt dabei am rechten Rand. Da der Ein-

fluß metallischer Verunreinigungen in diesem Falle unwesentlich ist, besteht hier eine deutliche Korrelation zwischen Versetzungsdichte und Lebensdauer, wie sie bisher u. W. nur am Germanium gefunden und am Silicium aus Verwandtschaftsgründen vermutet wurde.

Die beschriebenen Versuche haben also gezeigt, daß es bei sonst festliegenden Ziehbedingungen eine optimale Ziehgeschwindigkeit mit minimaler Versetzungsdichte gibt,

daß bei hochreinen Silicium-Kristallen ein wesentlicher Einfluß der Versetzungsdichte auf die Lebensdauer vorliegt,

und daß bei den üblichen Oberflächenbehandlungen die aufgebrachten Verunreinigungen bei einer nachfolgenden Temperbehandlung eindiffundieren und die Lebensdauer stark herabsetzen.

Über die Lebensdauer an zonengezogenen und metalldotierten Silicium-Einkristallen

Von O. BÖTTGER und E. RICHTER

Aus dem AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main
(Z. Naturforsch. 17 a, 529—532 [1962]; eingegangen am 28. März 1962)

Es wird berichtet über Messungen des Temperaturganges der Ladungsträgerlebensdauer an zonengezogenen hochreinen und mit Cu oder Au dotierten Silicium-Einkristallen. Über eine Variation der Versetzungsdichte konnte nachgewiesen werden, daß die Lebensdauer bei hochreinem Material im wesentlichen von der Versetzungsdichte bestimmt wird. Durch Einbringen von Rekombinationszentren bildenden Metallen (Cu, Au) konnte die Lebensdauer so weit erniedrigt werden, daß der Einfluß der Metalle dominierend wird. Mit einer Überlagerung der beiden Einflüsse kann jede Temperaturabhängigkeit zwischen diesen Grenzfällen erklärt werden.

An zonengezogenen Silicium-Einkristallen erhält man bei kleiner Rekombinationszentrendichte und geringer Injektion eine Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer, die nach der SHOCKLEY-READSchen Theorie^{1a} durch

$$\tau = \frac{n+n_1}{r_p N_r(n+p)} + \frac{p+p_1}{r_n N_r(n+p)} \quad (1)$$

wiedergegeben wird. Dabei bedeuten N_r die Rekombinationszentrendichte, r_n und r_p die Rekombinationskoeffizienten bezüglich der Elektronen und Löcher, n und p die Gleichgewichtsdichten von Elektronen bzw. Löchern und n_1 und p_1 folgende Abkürzungen:

$$n_1 = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_r}{kT}\right); \quad p_1 = N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_r - E_v}{kT}\right).$$

^{1a} W. SHOCKLEY u. W. F. READ JR., Phys. Rev. 87, 835 [1952].

Hierin sind N_c und N_v die Zustandsdichten des Leitungsbandes bzw. des Valenzbandes und $E_c - E_r$ bzw. $E_r - E_v$ die energetischen Abstände ΔE_r der Rekombinationszentren vom Leitungs- bzw. vom Valenzbandrand. Bei genügend hohen Temperaturen, aber noch unterhalb der Eigenleitung, wird entweder n_1 oder p_1 bestimmd, so daß der bestimmende energetische Abstand ΔE_r der Rekombinationszentren vom entsprechenden Bandrand ermittelt werden kann.

Wird ein Kristall einer hinreichend häufigen Zonenreinigung unterworfen, dann geht ΔE_r gegen einen Grenzwert von ca. 0,16 eV, der bei weiterem Reinigen nicht mehr geändert wird. Bei weniger häufig gezogenen Kristallen erhält man Werte zwischen 0,5 und 0,16 eV, die sich bei weiterem Reinigen dem Grenzwert von 0,16 eV nähern. Es liegt