

2 Grundlagen der Protonendotierung

Wasserstoff in Silizium wird nicht nur bei der Protonenimplantation große technische Bedeutung zugemessen. Folglich gibt es eine Vielzahl an diesbezüglichen Studien in der Literatur. Abschnitt 2.1 gibt einen Überblick über den Einfluss des Wasserstoffs auf elektrische Parameter von kristallinem Silizium sowie über dessen Migrationsverhalten. Die Implantation von Protonen hat speziell für Leistungshalbleiterbauelemente einige Anwendungsgebiete. Abschnitt 2.2 stellt einige hiervon vor, wobei bevorzugt auf Anwendungen der wasserstoffkorrelierten Donatorenkomplexe eingegangen wird. Im folgenden Abschnitt 2.3 wird ein Überblick über den aktuellen Stand der Literatur bezüglich der hier untersuchten wasserstoffkorrelierten Donatorenkomplexe gegeben. Dabei werden die Eigenschaften dieser Donatoren sowie verschiedene Möglichkeiten zu deren Erzeugung dargelegt. Für die Bildung der untersuchten Donatorenkomplexe ist eine vorhergehende Schädigung des Siliziumkristalls unerlässlich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese Schädigung ausschließlich durch die Implantation leichter Ionen erzeugt. In Abschnitt 2.4 wird die Abbremsung der implantierten Ionen und der hierbei stattfindende Energieübertrag auf Gitteratome des Siliziumkristalls hergeleitet. Aus diesem Verständnis ergeben sich die charakteristische Tiefenverteilung der induzierten Defekte sowie die Eindringtiefe der Ionen. Im abschließenden Abschnitt 2.5 wird die Bildung von Primärdefekten aus der bei der Implantation an den Kristall übertragenen Energie und deren Weiterreaktion zu Sekundärdefekten anhand des aktuellen Standes der Literatur erläutert.

2.1 Wasserstoff in Silizium

Wasserstoff kann durch verschiedene technische Prozesse gewollt oder ungewollt in den Siliziumkristall eingebracht werden. Im Silizium vermag der Wasserstoff die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters auf vielfältige Weise zu beeinflussen. Dabei kann der Wasserstoff Einfluss auf die Konzentration der freien Ladungsträger nehmen sowie deren Lebensdauer verändern. Bei der Migration des Wasserstoffs durch den Siliziumkristall kann dessen Ladungszustand von Bedeutung sein. Zudem ist die Löslichkeit des Wasserstoffs stark von der Ordnung des Siliziumkristallgitters abhängig.

2.1.1 Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften

Offene Valenzbindungen an Grenzflächen, etwa zwischen kristallinem Silizium und einer aufgewachsenen amorphen Oxidschicht, können Zustände zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband erzeugen und somit als Rekombinations- oder Generationszentren fungieren. Hierdurch können derartige Grenzflächen einen nachteiligen Einfluss auf das Verhalten eines Halbleiterbauelementes nehmen. Wasserstoff vermag derartige offene Bindungen chemisch abzusättigen und somit elektrisch inaktiv zu machen [12]. Neben Grenzflächendefekten kann der Wasserstoff auch mit einer Vielzahl von intrinsischen und extrinsischen Defekten im Siliziumkristall wechselwirken. In der Regel geht der Wasserstoff hierbei, wie bei Grenzflächendefekten, eine chemische Bindung mit nicht vollständig abgesättigten Valenzbindungen der Kristalldefekte ein. Durch die Dekoration mit Wasserstoff werden die Lagen der Energieniveaus der Kristalldefekte verschoben, wobei sie in der Regel gänzlich aus dem verbotenen Band entfernt werden [13–16]. Aufgrund seiner Fähigkeit, eine Vielzahl von elektrisch aktiven Kristalldefekten zu passivieren, kann Wasserstoff benützt werden, um etwa in multikristallinem Silizium oder in sonstigen Siliziumsubstraten mit vergleichsweise geringer Reinheit, eine bereits vom Grundmaterial vorgegebene niedrige Ladungsträgerlebensdauer zu erhöhen. Da derartige

Passivierungen durchaus wünschenswert sein können, wird Wasserstoff oftmals gezielt während einer Temperung bei etwa 400 °C bis 500 °C unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Regel unter Formiergas, oder aus einem Wasserstoffplasma in das Substrat eingebracht.

Wasserstoff kann in Silizium amphoterisches Verhalten zeigen, kommt also neben einem neutralen Zustand auch als Proton H^+ oder Anion H^- vor. Durch die Änderung seines Ladungszustandes ist der Wasserstoff im Stande ionische Bindungen mit ionisierten Dopanden, wie dem substitutionellem Bor [17, 18], Aluminium, Gallium oder Indium [19] sowie, in geringerem Umfang, auch mit Phosphor [20], Arsen oder Antimon [21] einzugehen. Diese ionische Bindung bewirkt eine Passivierung des jeweiligen Akzeptor- oder Donatoratoms und vermindert entsprechend die Konzentration der verfügbaren Ladungsträger. Die so gebildeten ionischen Komplexe weisen allerdings nur geringe Bindungsenergien auf [22], weswegen sie bei relativ niedrigen Temperaturen, bereits unter 150 °C, instabil werden und der kompensierende Effekt des Wasserstoffs auf die Dotierung verschwindet [17, 23].

Eine weitere Eigenschaft des Wasserstoffs ist es, die Sauerstoffdiffusion in Silizium zu fördern. In Silizium mit erhöhter Sauerstoffkonzentration bilden sich während Temperungen bei moderaten Temperaturen Sauerstoffagglomerate, die Elektronen mit geringer Ionisationsenergie an das Leitungsband abgeben können [24, 25]. Durch eine effektive Erhöhung der Sauerstoffdiffusion durch einen Paardiffusionsmechanismus mit dem Wasserstoff wird die diffusionsbegrenzte Bildung dieser thermischen Sauerstoffdonatoren signifikant gefördert [26–28].¹

2.1.2 Beweglichkeit und Vorkommen

Aufgrund des technisch relevanten Verhaltens von Wasserstoff in Silizium besteht ein begründetes Interesse, das Diffusionsverhalten

¹Die Bildung von thermischen Sauerstoffdonatoren und der mögliche Einfluss von Wasserstoff auf deren Bildung wird in Abschnitt 4.5 ab Seite 165 der vorliegenden Arbeit ausführlicher besprochen.

von Wasserstoff in Silizium zu verstehen. Entsprechend existiert zu diesem Thema eine große Zahl an experimentellen sowie theoretischen Arbeiten.

Die im Hochtemperaturbereich oberhalb von 900°C von van Wieringen und Warmoltz [29] bestimmte Diffusionskonstante des Wasserstoffs in kristallinem Silizium mit einer Aktivierungsenergie von $0,48\text{ eV}$ ist in der Literatur gut akzeptiert. Im Bereich moderater Temperaturen hingegen streuen die experimentell ermittelten Werte für die Diffusion des Wasserstoffs um etwa sechs Größenordnungen. Die ermittelten Diffusionskonstanten liegen dabei in der Regel unter oder auf der Extrapolation der Werte von van Wieringen und Warmoltz, nicht aber darüber.² Wenngleich in vielen Experimenten eine temperaturabhängige Diffusion des Wasserstoffes gemäß eines Arrhenius-Gesetzes bestätigt wird, weichen die Ergebnisse untereinander deutlich von einer einzigen Arrhenius-Geraden ab. In einigen Fällen weichen selbst die Werte innerhalb einer Arbeit von einer einzigen Arrhenius-Geraden ab [13].

Zur Messung der Migration von Wasserstoff in Silizium wurden in der Vergangenheit vielfältige Ansätze verfolgt. Im ersten publizierten Experiment zur Bestimmung der Wasserstoffdiffusionskonstante in Silizium maßen van Wieringen und Warmoltz 1956 den Gasdurchgang von Wasserstoff durch eine dünne Siliziumschicht [29]. Ichimiya und Furuichi bestimmten 1968 aus der Ausdiffusion von Tritium aus einer hiermit angereicherten Siliziumprobe eine Aktivierungsenergie von $0,57\text{ eV}$ für die Wasserstoffdiffusion im Temperaturbereich zwischen 400°C und 500°C [30]. Es folgten weitere Publikationen, die auf physikalische Messmethoden zur Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffs zurückgriffen. So nutzten beispielsweise Johnson, Biegelsen und Moyer [31] sowie Wilson [32] Sekundärionen-Messungen oder Ji, Shi und Wang [33] sowie Fink *et al.* [34] resonante Kernreaktionen.

²In Abbildung 4.8 auf Seite 103 sind einige Diffusionskonstanten aus der Literatur übersichtlich zusammengestellt.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Silizium fällt bei moderaten Temperaturen jedoch rasch unter die Nachweisgrenze derartiger physikalischer Messverfahren. So extrapolieren sich die von van Wieringen und Warmoltz [29] und von Binns *et al.* [35] bestimmten Wasserstofflöslichkeiten in Silizium in dem Bereich moderater Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 800 °C auf Werte unterhalb von 10^{10} cm^{-3} . Eine geringere Nachweisgrenze versprechen indirekte elektronische Messungen der Wasserstoffverteilung, die sich die zuvor besprochenen Eigenschaften des Wasserstoffs zunutze machen, die elektrischen Eigenschaften des Siliziums zu beeinflussen. Die Passivierung von flachen Dopanden etwa lässt sich unter anderem mittels Kapazitäts-Spannungsmessungen, wie sie zum Beispiel Tavendale, Alexiev und Williams [36] sowie Schmalz und Tittelbach-Helmrich [37] nutzten, oder mit Ausbreitungswiderstandsmessungen, unter anderen angewandt von Mogro-Campero, Love und Schubert [38] sowie Pankove, Magee und Wance [39], profilieren. Letztere Methode ermöglicht eine Profilmessung bis in den Bereich von Millimetern. Die verstärkte Bildung von thermischen Sauerstoffdonatoren erlaubt einen anderen, vergleichsweise neuartigen und mit wenig Aufwand verbundenen Ansatz, die Wasserstoffdiffusion wiederum durch Ausbreitungswiderstandsmessungen zu bestimmen [40–42]. Hierbei liegt die Nachweisgrenze für Wasserstoff, je nach Temperaturbereich [43], bei extrem niedrigen Konzentrationen bis hinab zu 10^8 cm^{-3} [44].

Die starke Streuung der Diffusionskonstanten des Wasserstoffs über mehrere Größenordnungen in der publizierten Literatur ist auf die ausgeprägte Empfindlichkeit der Wasserstoffmigration auf das Siliziumsubstrat zurückzuführen. So tritt ein deutlicher Unterschied zwischen der Diffusion von Wasserstoff in elektronenleitendem Silizium und in löcherleitendem Silizium auf [39, 45, 46]. Dieser Unterschied ist auf das amphoterische Verhalten des Wasserstoffs zurückzuführen, nach dem der Wasserstoff in Abhängigkeit der Lage des Fermi-niveaus in unterschiedlichen Ladungszuständen auftreten kann. Ein Nachweis der Beteiligung geladener Spezies an der Wasserstoffdiffusion lässt sich über den Einfluss eines elektrischen Felds führen. So zeigen

beispielsweise Tavendale, Alexiev und Williams [36] einen Einfluss des elektrischen Feldes auf die Migration von H^+ in Diodenstrukturen und Huang *et al.* [47] in unstrukturiertem Silizium mittels eines externen elektrischen Feldes. Johnson und Herring [48] beobachten eine Umwandlung von relativ mobilem H^+ in H_2^0 beim Durchlaufen eines *pn*-Übergangs aufgrund der lokal veränderten Majoritätenspezies. Capizzi und Mittiga [49] erklären experimentelle Messungen von diffundiertem Wasserstoff in den Arbeiten von Johnson [50] sowie Pankove, Magee und Wance [39] mit der simultanen Beteiligung einer positiv geladenen und einer neutralen diffundierenden Spezies. Je nach Ladungszustand ist die energetisch günstigste Lage des Wasserstoffs im Siliziumkristallgitter eine andere, wodurch sich auch die Migrationsbarriere der Spezies nach theoretischen Untersuchungen unterscheidet [51–53]. Während die negative Wasserstoffspezies H^- bevorzugt zwischen zwei benachbarten Siliziumatomen vorkommt, sind für die neutrale H^0 und die positive H^+ -Spezies tetraedrisch koordinierte Zwischengitterplätze energetisch günstiger [54]. Neben dem Vorkommen in verschiedenen Ladungszuständen findet sich der Wasserstoff im Silizium bevorzugt als elektrisch inaktives Dimer [55–57]. Die Wahrscheinlichkeit des Wasserstoffs als Dimer im Silizium vorzukommen ist eine starke Funktion seiner Konzentration. Dabei liegt der Wasserstoff in molekularer Form, als H_2 , oder als metastabiler Komplex aus einem Wasserstoff auf einem tetraedrisch koordinierten Zwischengitterplatz und einem zweiten zwischen zwei regulären Gitterplätzen vor [22, 58]. Die Migrationsbarriere der Wasserstoffdimere liegt dabei deutlich über der der Monomere [22, 59].

Störstellen im Siliziumgitter, wie sie beispielsweise in der vorliegenden Arbeit aufgrund der induzierten Strahlenschäden auftreten, vermögen die lokale Löslichkeit des Wasserstoffs deutlich zu erhöhen [38, 60], wodurch auch die Migration des Wasserstoffs beeinflusst wird. In protonenimplantierten Proben befindet sich der Wasserstoff nach Diffusionsschritten im Temperaturbereich bis etwa 550 °C nur in der strahlengeschädigten Schicht in Konzentrationen oberhalb der Detektionsgrenze von Sekundärionen-Messungen [3, 32, 34]. Die Verteilung

des Wasserstoffs ist dabei gut mit der errechneten Tiefenverteilung des Schadens korreliert [7] und die beobachtete Ausdiffusion des Wasserstoffs in mehreren Stufen lässt sich mit dem Ausheilen des Schadens in Verbindung bringen [32]. Zudem zeigen Antonova *et al.* [61] in einem Eindiffusionsexperiment, dass Wasserstoff nur in eine zuvor per Neutronenbestrahlung geschädigte Probe eindringt. Ji, Shi und Wang [33] zeigen, dass sich implantierter Wasserstoff nach einem Migrationsschritt auch in Schichten sammelt, die durch eine zusätzliche Implantation von Argonionen erzeugt wurden und vor der Temperung folglich kein Wasserstoff enthielten. Srikanth und Ashok [62], Ma *et al.* [63] sowie Huang *et al.* [64] zeigen, dass eine mit Argonionen beziehungsweise mit einem Wasserstoffplasma erzeugte, vergrabene Defektschicht durch den Wasserstoffefang effektiv als Diffusionsbarriere für diesen fungiert. Ulyashin *et al.* [65] allerdings weisen nach, dass eine solche Schadensschicht für die geringe Menge Wasserstoff, die zur geförderten Bildung thermischer Sauerstoffdonatoren benötigt wird, keine ausreichende Barriere darstellt. Eine vergrabene Defektschicht mit erhöhtem Wasserstoffgehalt, wie sie durch eine Argonionenimplantation mit anschließender Wasserstoff eindiffusion aus einem Plasma erzeugt werden kann, wirkt bei einer späteren Anhebung der Substrattemperatur, bei der die Löslichkeit im ungeschädigten Teil des Kristalls zunimmt, als Wasserstoffquelle [62].

2.2 Verwendung der Protonenimplantation

Die Implantation von Protonen in Silizium findet mehrere Anwendungen, die sich nach der implantierten Dosis ordnen lassen. Niedrige Protonendosen zwischen etwa $10^9 \text{ p}^+ \text{cm}^{-2}$ und $10^{13} \text{ p}^+ \text{cm}^{-2}$ gefolgt von Temperungen bis etwa 200°C werden zur Einstellung der Ladungsträgerlebensdauer durch gezieltes Erzeugen von Rekombinationszentren eingesetzt. Im Bereich mittlerer Dosen ab etwa $10^{13} \text{ p}^+ \text{cm}^{-2}$ bis

hinauf zu einigen $10^{15} \text{ p}^+ \text{ cm}^{-2}$, in dem sich auch die in der vorliegenden Arbeit verwandten Implantationsdosen bewegen, können, nach einer entsprechenden Temperung zwischen etwa 350°C und 500°C , zusätzliche, elektronendotierende Defekte erzeugt werden. Bei über einige $10^{16} \text{ p}^+ \text{ cm}^{-2}$ hinausgehenden Protonendosen schließlich, kann eine Spaltung des Substrates an dem Ort der maximalen Schädigung durch die Protonen hervorgerufen werden. Im Folgenden werden diese drei Dosisbereiche einzeln ausführlicher behandelt.

2.2.1 Niedrige Dosen: Lebensdauereinstellung

Im Bereich niedriger Dosen bis etwa $10^{13} \text{ p}^+ \text{ cm}^{-2}$ werden Protonenimplantationen genutzt, um gezielte Schädigungen in den Halbleiterkristall einzuführen. Durch die Bestrahlung werden lokalisiert Rekombinationszentren erzeugt, wodurch sich die dynamischen Eigenschaften von Bipolarbauelementen beeinflussen lassen. Dabei wirkt der durch die Protonenimplantation eingebrachte Wasserstoff zwar aufgrund der vorangehend besprochenen Passivierung der Bildung lebensdauerreduzierender Kristalldefekte entgegen, die Konzentration der durch die Bestrahlung verursachten Kristallschäden überwiegt aber diesen Effekt.

Leistungshalbleiterbauelemente müssen im Sperrbetrieb Spannungen bis zu einigen Kilovolt aufnehmen können. An beidseitig hoch dotierten Diodenübergängen treten dabei im Sperrbetrieb sehr hohe Spitzenfeldstärken auf. Um bei einer durch das Siliziumsubstrat auf einige 100 kV cm^{-1} begrenzten Durchbruchfeldstärke ausreichend hohe Sperrspannungen aufnehmen zu können, weisen Leistungshalbleiterbauelemente üblicherweise eine vergleichsweise niedrige Dotierung im Bereich einiger 10^{13} cm^{-3} bis zu einigen 10^{14} cm^{-3} in ihrer Driftregion auf. Die Ausdehnung der Raumladungszone eines sperrenden, asymmetrischen pn -Übergangs geht dabei invers proportional zur Wurzel der Dotierstoffkonzentration. Folglich muss die Weite der niedrigdo-

tierten Driftregion entsprechend groß sein, um ein Durchstoßen der Raumladungszone zu vermeiden.³

Bipolarbauelemente mit einer niedrig dotierten Driftregion nutzen, orthogonal zur Stromrichtung an die Driftregion angrenzende, hoch dotierte Emitterschichten, um die niedrig dotierte Zone im Durchlassbetrieb mit freien Ladungsträgern zu überschwemmen. Hierdurch kann die Gleichgewichtskonzentration der freien Ladungsträger um mehrere Größenordnungen überschritten werden, wodurch die Leitfähigkeit der Driftregion signifikant erhöht wird. Beim Übergang in den sperrenden Betrieb müssen nun eben diese Ladungsträger wieder aus der Driftregion entfernt werden. Bei hohen Ladungsträgerlebensdauern geschieht dies zwangsläufig vornehmlich durch ein Abfließen der überschüssigen Ladungsträger. Durch die hohe Zahl verfügbarer Ladungsträger in der Driftregion ist das Bauteil hiermit im Stande, einen nennenswerten Strom in Sperrrichtung zu liefern und bis zur Erschöpfung der Überschussladungsträger aufrecht zu erhalten. Neben den hierdurch in der Diode verursachten Verlusten wird der Rückwärtsstrom einer Freilaufdiode in einer Halbbrückenschaltung zusätzlich zum Laststrom in den schaltenden IGBT⁴ eingepreßt, was zu erhöhten Einschaltverlusten des IGBTs führt.

In Bauelementen mit einer geringen Ladungsträgerlebensdauer erfolgt der Abbau der Überschussladungsträger zu einem signifikanten Anteil über Rekombination der Ladungsträger untereinander, wodurch diese nicht mehr für einen Rückwärtsstrom zur Verfügung stehen. Bereits 1966 schlugen Sixtus und Gerlach [67] vor, die Ladungsträgerlebensdauer in einem Gleichrichter durch Goldeindiffusion zu reduzieren und somit dessen Schaltverhalten zu modifizieren. Gold bildet, wie das heute in der Regel an dessen Statt verwendete Platin, ein effektives Rekombinationszentrum im Silizium. 1977 erkannten Bartko und Sun [68] durch Teilchenbestrahlung eingebrachte Rekombinationszentren als weitere Möglichkeit die Schaltzeiten von Halbleiterbauelementen zu

³Eine ausführliche Behandlung aktueller Leistungshalbleiterbauelemente findet der geneigte Leser beispielsweise in Referenz [66].

⁴IGBT steht kurz für engl. *insulated gate bipolar transistor*.

verkürzen. Die Nutzbarkeit von eindiffundiertem Gold sowie Platin oder die Bestrahlung mit Elektronen zur Optimierung des Schaltverhaltens von Halbleiterbauelementen wurde bereits früh untersucht [69]. Die Gegenwart von Rekombinationszentren beeinflusst neben dem Ausräumen der vorhandenen Ladungsträger im dynamischen Fall allerdings auch das Verhalten des Bauelements im statischen Sperr- oder Durchlassbetrieb. Durch eine erhöhte Rekombination der Überschussladungsträger im Durchlassbetrieb werden die Durchlassverluste erhöht. Die im Sperrbetrieb als Generationszentren wirkenden Defekte erzeugen zudem einen unerwünschten Leckstrom und somit Sperrverluste im Bauelement. Für Anwendungen müssen hiernach die Einflüsse der Trägerlebensdauereinstellung auf den statischen und auf den dynamischen Betrieb gegeneinander abgewogen werden. Durch eine in Stromrichtung lokal begrenzte Verteilung der Rekombinationszentren lässt sich das dynamische Schaltverhalten verbessern bei zugleich signifikant verringertem Einfluss auf die statischen Verluste im Vergleich zu einer gleichförmigen Verteilung der Rekombinationszentren [70].

Die Implantation von leichten Ionen stellt ein alternatives Werkzeug zur Erzeugung von Rekombinationszentren dar [71] und wird in einer Vielzahl verfügbarer Leistungshalbleiterbauelemente aktuell eingesetzt [72–75]. Dabei lässt sich die Eigenschaft der Ionenimplantation zunutze machen, ein Schadensprofil mit einem ausgeprägten Maximum in einer durch die Eintrittsenergie der Ionen bestimmten Tiefe auszubilden [76, 77] (siehe hierzu auch nachfolgenden Abschnitt 2.5.1). Hierdurch lassen sich in axialer Richtung definierte Regionen mit verminderter Lebensdauer der Minoritätenladungsträger an nahezu beliebiger Position im Bauelement platzieren [78, 79]. Dabei weisen Protonen den Vorteil der größten Eindringtiefe bei einer gegebenen Energie aller Ionen auf. Das erforderliche thermische Budget zur stabilen Lebensdauereinstellung durch Strahlenschädigung ist dabei erheblich geringer, als es bei der Eindiffusion von etwa Gold oder Platin ist.

Bei erhöhten Protonendosen ab etwa einiger $10^{12} \text{ p}^+ \text{ cm}^{-2}$ können in Silizium die in der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig unter-

Protonendotierung von Silizium

Untersuchung und Modellierung protoneninduzierter
Dotierungsprofile in Silizium

Laven, J.G.

2014, XVII, 314 S. 77 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-07389-3