

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 25 19 527 C 3

51 Int. Cl. 3:
C 30 B 31/20
C 30 B 15/00
C 30 B 13/20

21 Aktenzeichen: P 25 19 527.1-43
22 Anmeldetag: 2. 5. 75
43 Offenlegungstag: 4. 11. 76
44 Bekanntmachungstag: 5. 5. 77
45 Veröffentlichungstag: 13. 5. 82

73 Patentinhaber:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

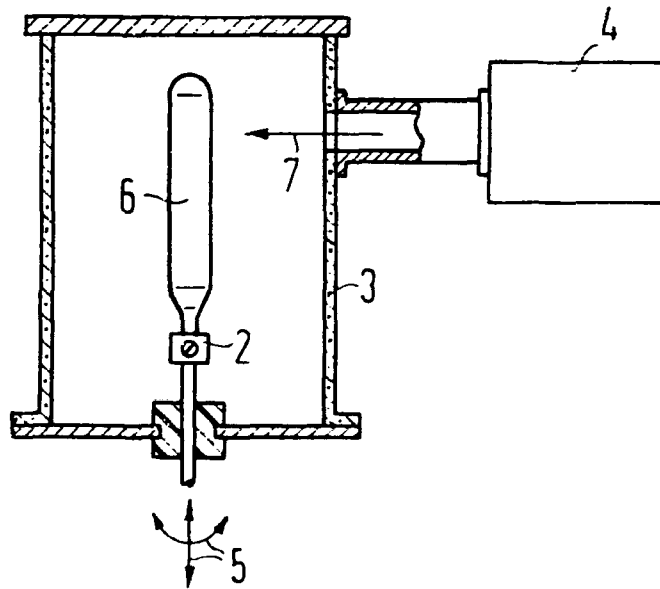
72 Erfinder:
Dietze, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 8000 München, DE

55 Entgegenhaltungen:
NICHTS-ERMITTELT

DE 25 19 527 C 3

54 Verfahren zum Herstellen von homogen-phosphordotiertem einkristallinem Silicium durch Neutronenbestrahlung

DE 25 19 527 C 3



Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von homogen-phosphordotiertem, einkristallinem Silicium durch Neutronenbestrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst in bekannter Weise durch das thermische Abscheideverfahren aus der Gasphase polykristallines Silicium hergestellt wird, daß eine Probe des polykristallinen Silicium zur Messung der Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials in den einkristallinen Zustand übergeführt wird, daß aufgrund der gemessenen Leitfähigkeitswerte der Probe die zur Erzielung der gewünschten Phosphorkonzentration erforderliche Neutronenbestrahlung in bezug auf Zeit, Ort und Intensität der Strahlung berechnet wird, daß dann das polykristalline Silicium entsprechend der berechneten Werte der Bestrahlung mit thermischen Neutronen ausgesetzt wird und daß im Anschluß an die Bestrahlung das polykristalline, bestrahlte und dadurch phosphordotierte Silicium mit Hilfe eines Keimkristalls in den einkristallinen Zustand übergeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Überführung in den einkristallinen Zustand das Tiegelziehverfahren nach Czochralski durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Überführung in den einkristallinen Zustand das polykristalline, dotierte Silicium einem tiegelfreien Zonenschmelzprozeß unterworfen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polykristalline Silicium aus der Gasphase in Stabform hergestellt wird und daß die Stäbe während der Neutronenbestrahlung im Reaktor in Rotation um ihre Längsachse versetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierung des polykristallinen Stabes im Reaktor zonenweise vorgenommen wird, wobei die Dotierungskonzentration über gesteuerte Hubbewegungen des Stabes in bezug auf die Strahlungsquelle eingestellt wird.

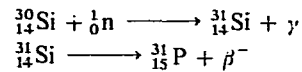
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von homogen-phosphordotiertem, einkristallinem Silicium durch Neutronenbestrahlung ohne Nachtemperung des Kristallmaterials zur Ausheilung der durch die Bestrahlung entstandenen Kristallgitterschäden.

Für die Herstellung von hochqualifizierten Halbleiterbauelementen werden Siliciumstäbe mit definiertem Dotierstoffgehalt benötigt. Dabei soll der Dotierstoff entsprechend der gewünschten Dotierstoffkonzentration möglichst homogen über das Stabvolumen in radialer und axialer Richtung verteilt sein.

Bei den in der Halbleitertechnik bekannten Verfahren wird der Dotierstoff entweder mittels eines Trägergasstromes mit der gasförmigen Halbleiterverbindung vermischt auf den, durch Stromdurchgang erhitzten Halbleiterkristallstab geblasen und dort thermisch zersetzt (C-Prozeß), oder mittels eines Trägergasstromes während des tiegelfreien Zonenschmelzens direkt der Schmelzzone zugeführt. Bei letzterem Verfahren werden als Dotierstoffe die gut zu handhabenden, leicht verdampfbaren Verbindungen von Bor und Phosphor

verwendet. Die Dosierung der Dotierstoffmenge wird hier über Ventile geregelt. Ein großer Nachteil besteht darin, daß die für die Dosierung verwendeten Ventile nicht genau arbeiten. Darunter leidet die Reproduzierbarkeit der Dotierung der so hergestellten Siliciumkristallstäbe. Außerdem liefern diese Verfahren und die dazu verwendeten Vorrichtungen eine mehr oder weniger inhomogene Verteilung der Dotierstoffe.

Aus der DE-PS 12 14 789 ist ein Verfahren zum Herstellen von homogen n-dotierten Siliciumkristallkörpern durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen entsprechend der Gleichungen



bekannt, bei dem die Dotierung erstmals homogen über den Kristall eingestellt werden konnte. Der Siliciumkristallkörper wird dabei so lange der Neutronenbestrahlung ausgesetzt, bis sich in ihm die gewünschte Phosphormenge durch Kernumwandlung gebildet hat. Durch die Neutronenbestrahlung entstehen aber im Kristallgitter Fehlstellen in Form von Deformationen, welche durch eine anschließende Wärmebehandlung durch einen Temperprozeß wieder beseitigt werden müssen, bevor das dotierte Kristallmaterial zu Halbleiterbauelementen weiterverarbeitet werden kann. Das bestrahlte Material muß also entsprechend der Intensität der vorherigen Einwirkung im Neutronenreaktor in einem Temperofen so lange nachbehandelt werden, bis der durch die Bestrahlung entstandene Schaden beseitigt ist und auch die auf Zwischengitterplätzen sitzenden Phosphoratome in ihre substitutionellen Stellungen zurückgeführt sind. Dies erfordert, wie aus der DE-PS 12 14 789 zu entnehmen ist, Temperzeiten von etwa 24 Stunden bei 1000°C.

Die Erfindung beschreitet einen anderen Weg zur Herstellung von homogenphosphordotiertem Silicium durch Neutronenbestrahlung und vermeidet den Temperprozeß dadurch, daß zunächst in bekannter Weise durch das thermische Abscheideverfahren aus der Gasphase polykristallines Silicium hergestellt wird, daß eine Probe des polykristallinen Silicium zur Messung der Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials in den einkristallinen Zustand übergeführt wird, daß aufgrund der gemessenen Leitfähigkeitswerte der Probe die zur Erzielung der gewünschten Phosphorkonzentration erforderliche Neutronenbestrahlung in bezug auf Zeit, Ort und Intensität der Strahlung berechnet wird, daß dann das polykristalline Silicium entsprechend der berechneten Werte der Bestrahlung mit thermischen Neutronen ausgesetzt wird und daß im Anschluß an die Bestrahlung das polykristalline, bestrahlte und dadurch phosphordotierte Silicium mit Hilfe eines Keimkristalls in den einkristallinen Zustand übergeführt wird.

Dabei liegt es im Rahmen der Erfindung, daß zur Überführung des polykristallinen, dotierten Silicium in den einkristallinen Zustand das Tiegelziehverfahren nach Czochralski oder aber auch der bekannte tiegelfreie Zonenschmelzprozeß durchgeführt wird. Da bei diesen Prozessen das Kristallmaterial sowieso geschmolzen und in den einkristallinen Zustand mittels eines Keimkristalls übergeführt wird, kann die bei den bekannten Verfahren erforderliche Temperung entfallen.

In einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, das polykristalline Silicium aus der Gasphase in Stabform herzustellen und dann die Stäbe

während der Neutronenbestrahlung im Reaktor in Rotation um ihre Längsachse zu versetzen. Dadurch wird die Homogenisierung des durch Kernumwandlung erzeugten Dotierstoffes weiter begünstigt.

Gemäß einem Ausführungsbeispiel nach der Lehre der Erfindung wird die Dotierung des polykristallinen Stabes im Reaktor zonenweise vorgenommen, wobei die Dotierungskonzentration über gesteuerte Hubbewegungen in bezug auf die Strahlungsquelle eingestellt wird. Als Strahlungsquelle wird z. B. ein mit einem Neutronenleiter gebündelter Neutronenstrahl, der aus einem Kernreaktor herausgeführt wird, verwendet. Die gewünschte Dotierstoffkonzentration entlang des Stabes wird im wesentlichen durch die über den Antriebsmechanismus auf die Stabhalterung übertragenen gesteuerten Hubbewegungen eingestellt.

In der Figur ist eine Anordnung dargestellt, mittels welcher das Dotierungsmaterial (Phosphor) durch Kernumwandlung des Siliciums mit thermischen Neutronen erzeugt wird. Dabei ist ein mit einer Stabhalterung 2 versehener Rezipient 3 dargestellt, der mit einer Neutronenquelle 4 gekoppelt ist. Im Rezipienten 3 befindet sich ein senkrecht stehender, an seinem unteren Ende in der Halterung 2 eingespannter, axialverschiebbarer und um seine Längsachse drehbarer (s. Pfeil 5), noch undotierter, polykristalliner Siliciumstab 6, der zuvor durch Abscheidung von Silicium aus einer Silicium enthaltenden gasförmigen Verbindung auf einer erhitzten Silicium-Seele hergestellt wurde. Die

Erzeugung der Phosphoratome im Stab 6 erfolgt in der Weise, daß der rotierende Siliciumstab 6 am ruhenden in der Neutronenquelle 4 erzeugten Neutronenstrahl 7 vorbeigezogen wird.

Ausführungsbeispiel

Zur Erzielung eines spezifischen Widerstandes von 200 Ωcm n-Leitfähigkeit längs eines Siliciumkristallstabes von 30 mm Durchmesser sind im polykristallinen Siliciumstab im Reaktor folgende Parameter einzustellen:

Phosphorkonzentration:	200 Ωcm , entsprechend $2,6 \cdot 10^{13}$ Atome cm^{-3}
Therm. Neutronenfluß:	$2 \cdot 10^{12}$ Neutronen cm^{-2} s^{-1}
Vorschub der Stabhalterung:	0,5 cm/h
Rotationsgeschwindigkeit der Stabhalterung:	10 Umdrehungen pro Stunde
Leitfähigkeit des Ausgangsmaterials (aufgrund der Widerstandsanalyse):	2000 bis 3000 Ωcm , n-Typ
Bestrahlungszeit der jeweils bestrahlten Zone:	20 Stunden

Für das anschließende Zonenschmelzen gelten die üblichen Bedingungen.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen