

РОЛЬ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОДЕФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ КРЕМНИИ

В.Е. Бахрушин, С.В. Головань

Гуманитарный университет "Запорожский институт государственного и муниципального управления", г. Запорожье, Украина

Рассмотрены современные модели формирования микродефектов в высококачественных монокристаллах кремния. Показано, что основным недостатком существующих теорий их образования является то, что выводы о механизмах зарождения и начальных этапах роста микродефектов делаются на основе изучения достаточно крупных дефектов, прошедших уже несколько стадий трансформации. Уточнена возможная роль кислорода и других примесей в процессах зарождения и роста микродефектов.

Основным материалом для изготовления современных полупроводниковых приборов и интегральных схем являются бездислокационные монокристаллы кремния, получаемые методами Чохральского и бестигельной зонной плавки (БЗП). Современный уровень развития технологии позволяет выращивать кристаллы практически свободные от дислокаций, малоугловых границ и других обычных дефектов [1, 2, 3]. Вместе с тем при охлаждении кристаллов от температуры выращивания из-за изменения равновесных концентраций точечных дефектов в них появляются избыточные междоузельные атомы и вакансии. В высококачественных монокристаллах из-за отсутствия стоков внутри кристалла основным стоком для точечных дефектов становится поверхность. Однако по мере увеличения размеров выращиваемых монокристаллов усугубляется проблема, связанная с тем, что за время охлаждения точечные дефекты не успевают достичь поверхности или рекомбинировать. Поэтому происходит их конденсация с образованием различного рода микродефектов, которые представляют собой различного рода кластеры собственных и примесных точечных дефектов. В настоящее время такие микродефекты являются основными типами структурных дефектов в монокристаллах кремния, предназначенных для изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем. Природа и механизмы их образования исследованы пока недостаточно. Основная проблема связана с тем, что из-за отсутствия надежных экспериментальных методик исследования ранних стадий формирования микродефектов, выводы о механизмах их зарождения и формирования делаются на основе результатов исследования уже сформировавшихся микродефектов. Задачей данной статьи является анализ роли примесных атомов в процессах формирования микродефектов в полупроводниковом кремнии.

Основные экспериментальные данные о микродефектах в кремнии сводятся к следующему.

Наиболее крупные из них представляют собой дислокационные петли внедренного типа размером от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров. Среди более мелких дефектов также имеются дислокационные петли внедренного типа. Кроме того, имеются вакансионные поры, непорядоченные дефекты и дефекты, структура которых не может быть выявлена современными методами анализа. Присутствуют дефекты как междоузельного, так и вакансионного типа. Преобладающий тип дефектов определяется соотношением градиента температуры в зоне кристаллизации и скорости роста кристалла. При высокотемпературных обработках и технологических процессах, как правило, дефекты вакансионного типа исчезают, а дефекты междоузельного типа увеличиваются в размерах. Наиболее полно изучены следующие типы дефектов.

Дефекты А-типа - это декорированные примесями призматические дислокационные петли внедрения и их скопления в плоскостях $\{111\}$ или $\{110\}$, имеющие вектор Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$ и расположенные в областях, удаленных от поверхности кристалла [2, 4, 5]. Обычно они имеют размеры $1...20$ мкм, а их концентрация может составлять $10^3...10^9$ см⁻³ [2, 6]. Авторы [7] отмечают возможность декорирования А-дефектов дислокационными петлями внедренного типа размером до 30 нм, существование петель, содержащих дефекты упаковки с вектором Бюргерса $a/3\langle 111 \rangle$ и сложных систем запутанных петель.

Микродефекты В-типа - дефекты междоузельного типа, которые являются скоплениями точечных дефектов, возможно, преципитатами, состоящими из собственных междоузельных атомов кремния, кислорода и углерода [2, 8, 9]. Они равномерно распределены по объему кристалла, имеют размер $0,01...0,1$ мкм и концентрацию $10^{16}...10^{17}$ см⁻³. Согласно [4] микродефекты В-типа могут представлять собой мелкие дислокационные петли, декорированные примесными атомами. Такое предположение подтверждается тем, что

характер их травления схож с результатами травления в аналогичных условиях дислокаций, декорированных быстро диффундирующими примесями [8]. С другой стороны, в [5] отмечается недислокационная природа дефектов В-типа.

По данным [8, 9] формирование микродефектов А-типа протекает, как минимум, в две стадии: 1) образование трехмерных скоплений из междоузельных атомов кремния и их рост (В-кластеры); 2) переход трехмерных скоплений в дислокационные петли междоузельного типа и их рост в результате коалесценции более мелких петель. Образование А-кластеров может инициироваться осаждением на дислокационных петлях быстро диффундирующих примесей, вероятнее всего, меди и железа. Согласно [4] микродефекты В-типа зарождаются гетерогенно, например, на скоплениях атомов углерода. С понижением температуры они растут и, достигая критического размера, коалесцируют с образованием дефекта упаковки, окруженного сдвигшей дислокацией типа $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$. В

дальнейшем петли с дефектами упаковки по реакции $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle + \frac{1}{6} \langle 11\bar{2} \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ превращаются в призматические петли, образуя микродефект А-типа.

Данные о влиянии легирования на образование микродефектов противоречивы. Согласно [2] введение сурьмы, фосфора и мышьяка при концентрациях более 10^{17} см^{-3} подавляет формирование микродефектов А-типа, а введение бора и галлия - микродефектов В-типа. Легирование бездислокационных кристаллов кремния бором, мышьяком, сурьмой и германием при концентрациях $10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-3}$ позволяет [10] на порядок снизить концентрацию микродефектов и в 2-3 раза уменьшить их размеры по сравнению с нелегированными кристаллами. С другой стороны, по данным [11] нет видимых различий концентраций микродефектов между кристаллами, выращенными различными методами и имеющими разные уровни легирования ($1 \cdot 10^{13} \dots 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Микродефекты D-типа имеют диаметр около 0,005 мкм и, как показывают электронно-микроскопические исследования, подразделяются на три разновидности - дефекты вакансионного типа, а также упорядоченные и аморфные дефекты внедренного типа [12]. Их считают микропреципитатами кристаллической или аморфной фаз оксида кремния [2]. По мнению В.В. Воронкова [12], эта точка зрения ошибочна, так как из-за недостаточно высокого коэффициента диффузии кислорода в кремнии преципитаты наблюдаемого размера не должны успевать формироваться за время охлаждения кристалла. Он предполагает, что в данном случае происходит преципитация

различных быстро диффундирующих примесей. Следует учитывать вместе с тем и то, что коэффициент диффузии кислорода в кристалле, пересыщенном собственными точечными дефектами, может быть существенно выше значений, определяемых традиционными методами в "равновесном" материале. Согласно [13] микродефекты D-типа могут представлять собой малые дислокационные петли внедренного типа с векторами Бюргера $1/2[100]$ и $1/2[110]$. Это согласуется с выводами [14] о том, что микродефекты D-типа существуют в виде плоских скоплений точечных дефектов в плоскостях $\{100\}$ и в виде малых дислокационных петель в плоскостях $\{111\}$. Рост плоских скоплений при термических обработках приводит к генерации дислокационных петель в плоскостях $\{110\}$ вследствие действия механизма призматического вытеснения. Авторы делают вывод о том, что микродефекты D-типа при отжиге могут трансформироваться в микродефекты В- и А-типов по схеме $D \rightarrow V \rightarrow A$. Этот вывод согласуется с аналогичной последовательностью смены типов доминирующих микродефектов при уменьшении скорости роста кристалла [15].

Согласно [8] формирование макрокартины дефектов, наблюдающихся в бездислокационных кристаллах кремния, может быть объяснено в рамках следующей модели. Примеси, коэффициенты распределения которых отличаются от единицы, образуют неоднородности, воспроизводящие форму фронта кристаллизации. Равновесные концентрации собственных точечных дефектов при понижении температуры экспоненциально снижаются. В бездислокационных кристаллах большого диаметра неравновесные точечные дефекты не успевают диффундировать к поверхности и формируют равномерно распределенные по объему кристалла кластеры. Выделение примесных преципитатов происходит при более низких температурах, поскольку для большинства примесей растворимость в кремнии имеет ретроградный характер. Преципитаты в первую очередь выделяются в области примесных неоднородностей, где пересыщение твердого раствора максимально. Конденсация неравновесных собственных точечных дефектов происходит в однородном кристалле. В рамках такой модели наблюдаемое распределение дефектов объясняется тем, что видны только декорированные примесями микродефекты. По нашему мнению, необходимо учитывать также роль кислорода и углерода, которые, во-первых, имеют отличные от единицы коэффициенты распределения и, следовательно, могут образовывать примесные неоднородности; во-вторых, имеют неретроградный характер растворимости и, следовательно, должны выпадать из твердого раствора по тем же закономерностям, что и собственные дефекты. Присутствие кислорода и углерода,

кроме того, должно понижать равновесные концентрации собственных точечных дефектов, так как эти атомы эффективно взаимодействуют с ними и являются центрами их конденсации. Поэтому существует вероятность того, что А-кластеры распределены в кристалле неравномерно, а их плотность коррелирует с концентрациями кислорода и углерода. Это не противоречит возможности обогащения зоны свирл-дефектов быстродиффундирующими примесями, распределение которых в кристалле должно отражать не только особенности фронта кристаллизации, но и распределение медленно диффундирующих примесей и собственных точечных дефектов. Существенная роль кислорода и углерода в формировании микродефектов А- и В-типов отмечается в [4, 16, 17]. В частности, согласно [4] повышение концентрации углерода в кристаллах БЗП кремния приводит к повышению плотности микродефектов В-типа, предельной скорости роста кристалла, для которой еще наблюдается формирование В-дефектов, а также расширению пространственной области их существования. Влияния кислорода на характеристики В-дефектов в БЗП кремния не наблюдается. Однако есть заметные различия между кристаллами, выращенными методами бестигельной зонной плавки и Чохральского.

В бездислокационных кристаллах кремния вблизи ростовых микродефектов могут концентрироваться примеси, что приводит к уменьшению концентраций, содержащихся в твердом растворе кислорода, углерода, фосфора и других примесей после термических обработок [18]. Формирование примесных атмосфер и их состав оказывают также влияние на характер эволюции микродефектов при деформации кристалла и его термических обработках [19]. Наиболее вероятными примесями, участвующими в декорировании А-кластеров точечных дефектов, являются быстродиффундирующие примеси, так как только они обладают достаточно высокой подвижностью в области температур ниже температурного предела устойчивости кластеров, составляющего около 1070 К [8]. Отмечается некоторое различие в способности различных примесей декорировать микродефекты. В частности, по данным [11] атомы меди одновременно декорируют микродефекты А- и В-типов, а золото - только микродефекты А-типа. Согласно [16] отжиг пластины кремния толщиной 0,5... 6 мм при 1520 К в течение 20 мин на воздухе, в водороде или аргоне с последующим быстрым (20 К/с) охлаждением приводит к полному (для концентраций дегрирующей примеси менее 10^{17} см⁻³) или частичному (при больших концентрациях) растворению микродефектов А-типа. Микродефекты В-типа при такой обработке сохраняются. Вывод о растворении микродефектов авторы делают на основании данных рентге-

новской топографии по Лангу и селективного травления. По нашему мнению, растворение микродефектов А-типа (дислокационных петель) при любых термических обработках маловероятно. Однако отжиг может приводить к диссоциации или изменению состава примесных атмосфер на микродефектах. Это, в свою очередь, может изменить условия декорирования и травления микродефектов.

Микродефекты в кремнии могут оказывать существенное влияние на его электрические и механические свойства. Они создают напряжения в кристаллической решетке, снижают время жизни неравновесных носителей заряда, увеличивают токи утечки и изменяют вольт-амперные характеристики р-п-переходов [2]. Согласно [4] в области свирл-дефектов кристаллов, которые не подвергались термической обработке, наблюдается уменьшение удельного электросопротивления и генерационного времени жизни неравновесных носителей заряда. Влияние микродефектов различного типа на рекомбинационные свойства бездислокационных монокристаллов кремния исследовано в [20 - 22]. Согласно данным [22] микродефектам А-типа соответствует акцепторный уровень $E_c + 0,41$ эВ, и концентрация соответствующих центров составляет $10^{10} \dots 10^{11}$ см⁻³. Микродефектам В-типа соответствует акцепторный уровень $E_c + 0,30$ эВ. Наибольшую активность проявляют микродефекты А-типа, а наименьшую - дефекты D-типа [20, 21]. Это обусловлено различием взаимодействия различных микродефектов с быстродиффундирующими примесями. В кристаллах, содержащих микродефекты А- и В-типов, при низких температурах примесные атомы находятся в неактивном состоянии (в составе примесных атмосфер на микродефектах). После отжига при 570...770 К с последующей закалкой на воздухе (начальная скорость охлаждения 100 К/с) они становятся рекомбинационно активными, а после такого же отжига с последующим медленным (0,1...0,5 К/с) закаливанием они неактивны. В зависимости от скорости охлаждения время жизни неравновесных носителей заряда в термообработанных кристаллах может существенно различаться. В кристаллах с микродефектами D-типа один из видов центров рекомбинации находится в активном состоянии уже при комнатной температуре, что обуславливает более низкое время жизни неравновесных носителей заряда.

Присутствующие в монокристаллах кремния вакансионные и вакансионно-примесные кластеры вследствие градиентов напряжения, возникающих при термических обработках, могут испускать дислокационные петли, которые в дальнейшем образуют полосы и линии скольжения [23]. Микродефекты А-, В- и D-типов начинают генерировать дислокации при эффективных касательных

напряжениях 2,6, 1,9 и 4,5 кГ/см² соответственно (при T = 970 К) [5]. При этом микродефекты А-типа генерируют по механизму Франка-Рида скользящие дислокационные петли. Микродефекты В-типа являются источниками Бардина - Херинга. Они иницируют геликондальные дислокации, звенья которых в процессе скольжения могут отделяться и превращаться в отдельные призматические и скользящие петли. В процессе охлаждения монокристалла с А-кластерами при температурах 1320...1370 К на А-кластерах образуются дислокации [24]. Их размножение на макроскопическом уровне становится заметным, когда А-кластеры достигают размеров 100 мкм и более. Если содержание кислорода в кристалле превышает его предельную растворимость, то генерация дислокаций будет происходить на его преципитатах, а не на микродефектах.

Существующие теории зарождения микродефектов предполагают, что основными стадиями этого процесса являются прямая рекомбинация точечных дефектов и последующая гетерогенная либо гомогенная агрегация выживших дефектов в трехмерные или плоские скопления. Как показано выше, имеются многочисленные экспериментальные подтверждения того, что примесные атомы могут существенно влиять на формирование и эволюцию микродефектов. Наиболее существенным обстоятельством является сходство картин пространственного распределения основных примесей и микродефектов. Этот факт является одним из основных экспериментальных доказательств гетерогенных моделей зарождения микродефектов. Существенную роль на начальном этапе их формирования может играть также то, что концентраций многих примесей, в том числе кислорода, углерода, некоторых быстродиффундирующих металлов, как правило, существенно выше концентраций собственных точечных дефектов. Серьезным недостатком существующих моделей является то, что для их обоснования используются лишь косвенные данные о составе и эволюции дефектной структуры уже выращенных кристаллов. В связи с этим имеющиеся экспериментальные данные могут быть объяснены в рамках существующих различных подходов. В частности, для объяснения того факта, что наиболее типичным и стабильным типом дефектов в кристаллах являются дислокационные петли внедренного типа, обычно делается предположение, что доминирующим типом собственных точечных дефектов у фронта кристаллизации являются равновесные или неравновесные междоузельные атомы кремния, которые из-за удаленности стоков конденсируются с образованием дислокационной петли. Такое предположение не подкреплено прямыми экспериментальными данными, а теоретические оценки равновесных концентраций собственных

точечных дефектов дают близкие значения, погрешность которых составляет около одного порядка. Ситуация усложняется еще и тем, что вакансии и междоузельные атомы в кремнии могут иметь несколько стабильных состояний, различающихся зарядом дефектов. Это приводит к тому, что равновесные концентрации собственных точечных дефектов существенно зависят от типа и концентрации легирующей примеси. Вместе с тем исчезновение вакансионных дефектов можно объяснить и иначе. Известно, что на микродефектах образуются атмосферы примесных атомов. При этом наиболее устойчивые атмосферы формируются примесями внедрения - кислородом и быстродиффундирующими металлами. Появление атмосфер может приводить к таким эффектам, как изменение знака деформации решетки в области микродефекта и выделение микропреципитатов, вблизи которых формируются вторичные дислокационные петли внедренного типа. В обоих случаях будет наблюдаться исчезновение вакансионных или появление междоузельных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Навельский. Технология полупроводниковых материалов. М.: «Металлургия», 1987, 336 с.
2. Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульвер, И.Ф. Червоный и др. Технология полупроводникового кремния. М.: «Металлургия», 1992, 408 с.
3. Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ. Под ред. С. Зи. М.: «Мир», 1986, 404 с.
4. К. Рейви. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: «Мир», 1984, 475 с.
5. Н.Б. Гусева, И.Л. Шульпина, Э.Г. Шейхет. Микродефекты в бестигельном кремнии. Проблема типов и их трансформации //Электронная техника. Материалы. 1991, № 6, с. 74-76.
6. А.В. Бригинец, В.И. Хрупа. Рентгеновский дифрактометрический анализ интегральных характеристик микродефектов в толстом слабоискаженном кристалле //Металлофизика та новітні технології. 1994, т. 16, № 12, с. 28-32.
7. А. Зегер, Х. Фельд, В. Франк. Собственные междоузельные атомы, вакансии и их скопления в кремнии и германии //Точечные дефекты в твердых телах. М.: «Мир», 1979, с. 163-186.
8. Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: «Радио и связь», 1982, 240 с.
9. H. Foll, U. Gosele, B.O. Kolbersen. On the Formation of Swirl Defects in Silicon by Agglomeration of Self Interstitials //J. Cryst. Growth. 1977, v. 40, N 1, p. 90-108.

10. В.Г. Постолюк, В.Т. Бублик, Э.К. Ковьев, Ю.М. Литвинюк. Влияние легирования на поведение микродефектов в бездислокационном кремнии //Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1987, № 11, с. 1765–1768.
11. С.Н. Горин, С.И. Каложная, Ю.А. Сидоров и др. Влияние степени легирования на образование и распределение микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния большого диаметра //Легированные полупроводниковые материалы. М.: «Наука», 1985, с. 162–168.
12. В.В. Воронков. Агрегация точечных дефектов в кристаллах кремния, растущих из расплава //Рост кристаллов. М.: «Наука», 1990, т. 18, с. 183–197.
13. Н.И. Строительева. Структурные преобразования и токовые флуктуации в кремнии с различными видами дефектов: Автореф. дис.... канд. физ. - мат. наук. Запорожье: ЗГУ, 1994, 17 с.
14. В.І. Таланін, І.С. Таланін, Д.І. Левінзон. Трансформація мікродефектів у процесі технологічних впливів //Український фізичний журнал. 2001, т. 46, № 1, с. 74–76.
15. Н.В. Весселовская. Влияние условий выращивания бездислокационных кристаллов кремния на образование микродефектов: Автореф. дис....канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1984, 19 с.
16. Л.С. Милевский, В.В. Высоцкая, Ю.А. Сидоров. Растворение микродефектов в бездислокационном кремнии //Легирование полупроводников. М.: «Наука», 1982, с. 137–139.
17. Л.С. Милевский, Ю.А. Сидоров, Т.М. Ткачева и др. Распределение микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского //Легирование полупроводников. М.: «Наука», 1982, с. 152–158.
18. С.П. Батюта, В.К. Дубовой, П.Г. Литовченко, Г.Г. Шматко. Взаимодействие примесей и сложных дефектов в нейтронно легированном кремнии //Свойства легированных полупроводниковых материалов. М.: «Наука», 1990, с. 202–206.
19. И.Л. Шульмина, В.В. Шайнман, Н.Б. Гусева, А.Л. Трайнин. Влияние примесей на дислокационную активность растущих микродефектов в бестигельном кремнии //Тезисы докладов I Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. М.: МИСиС, 1996, с. 66.
20. В.Ф. Латышенко. Исследование электрической активности микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния и приборных структурах на его основе: Автореф. дис....канд.физ. - мат. наук. Черновцы: ЧГУ, 1987, 16 с.
21. И.И. Колковский, В.Ф. Латышенко, П.Ф. Лугаков, В.В. Шуша. Рекомбинация носителей заряда в термообработанном кремнии с различными типами ростовых микродефектов //Физика и техника полупроводников. 1992, т. 26, вып.1, с. 176–180.
22. Л.А. Казакевич, П.Ф. Лугаков. Рекомбинация носителей заряда в бездислокационном кремнии, содержащем ростовые микродефекты различных типов //ФТП. 1998, т. 32, № 2, с. 129–131.
23. Н.И. Четвериков, В.С. Полутин. Материаловедение в микроэлектронике. М.: «Знание», 1979, 64 с.
24. A.J.R. De Kock, P.J. Roksnoer, P.J.T. Boonen. The introduction of dislocations during the Growth of Float-Zone Silicon Crystals as Results of Point Defect Condensation //Journal of Crystal Growth. 1975, v. 30, N 2, p. 279–294.

SOLUTES EFFECT ON PROCESSES OF MICRODEFECT FORMATION IN SEMICONDUCTOR SILICON

V.E. Bakhrushin, S.V. Petrova
University of Humanities "Zaporizhja Institute of State and Municipal Government"
Zaporizhja, Ukraine

Models of microdefect formation in high-perfect silicon monocrystals are discussed. It is shown that one of the main problems of modern microdefect formation theories is that the conclusions on microdefect nucleation and initial growth stages mechanisms are made on the basis of investigation of relatively large defects which have passed several stages of transformation. The possible role of oxygen and other impurities in microdefects nucleation and growth is refined.