МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ НЕАКТИВНЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРЕЦИПИТАТОВ КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА В КРЕМНИИ

К.П.Абдурахманов

Мақолада таркибида кислород бўлган кремнийнинг тузилмавий хусусиятлари ҳамда кислород киришмалари ҳосил бўлишининг баъзи жараёнлари келтирилган. Кремний монокристалларида улар ўстирилганидан сўнг, келгусида ўтказиладиган температурали қайта ишлашларда электроактив нуқсонларнинг ҳам, преципитатларнинг ҳам ҳосил бўлишида муҳим роль ўйнайдиган дастлабки даракчилар - яширин куртакларнинг мавжудлиги аниқланган. Кислород киришмалари яширин куртакларининг ядролари сифатида тақсимот коэффициентлари бирдан кичик бўлган, кристалл панжара тугунларини эгаллаб оладиган, углеродга ўхшаш киришмалар бўлиши мумкин. Углерод ёки кичик сегрегация коэффициентига эга, панжара тугунини эгаллаб турган бошқа киришмалар атомлари асосида гетероген нуқсон ҳосил бўлиши кислород преципитатлари ва киришмаларининг ҳосил бўлиш механизми ҳисобланади.

Калит сўзлар: *кремний, электр актив нуқсонлар, преципитат, нуқсон ҳосил бўлиш жараёни, лазер интрограммаси.*

В статье приведены структурные свойства кислородсодержащего кремния и некоторые явления зародышеобразования примесных включений. Установлено, что в монокристаллах кремния после выращивания имеются предвестники – скрытые зародыши, играющие существенную роль в

образовании как примесных комплексов, так и преципитатов при термообработке. Ядрами скрытых зародышей являются примеси замещения с коэффициентами распределения меньше единицы, каковым является углерод. Показано, что механизмом образования кислородных преципитатов и включений является их гетерогенное объединение на основе атомов углерода или других примесей замещений с меньшим коэффициентом сегрегации.

Ключевые слова: *кремний, электрически активные дефекты, преципитат, дефектообразование, лазерная интрограмма.*

The article describes structural properties of some oxygen-silicon and oxygen impurities nucleation phenomena. It was found that the silicon single crystals after growth are harbingers - latent buds that play an essential role in creation as impurities complex and precipitates during subsequent heat treatments. Hidden germ nuclei of oxygen impurities are substitutional impurities with smaller distribution coefficients less than unity, which is carbon. Since oxygen has considerable ability to form double bonds such as COn - mechanism of formation of oxygen precipitates and inclusions are heterogeneous defect formation on the basis of carbon or other impurities substitution with a lower coefficient of segregation.

Keywords*: silicon, electrical defects, precipitate, the defect formation, the laser introgramma.*

Введение

В процессе изготовления полупроводниковой структуры с определенным комплексом электрических параметров в кристалл вводятся различные дефекты, обусловленные соответствующими термическими обработками.

При термических обработках полупроводниковых пластин происходят процессы взаимодействия дефектов между собой, движущей силой которых является стремление рассматриваемой системы к минимальному значению ее термодинамического потенциала. Кинетика этих процессов может изменяться в широких пределах, но ее определяют, прежде всего, точечные дефекты, характеризующиеся максимальной подвижностью в решетке.

Точечные структурные дефекты решетки – единственный вид дефектов всегда существующих в кристалле и концентрация которых в условиях термодинамического равновесия всегда равна их предельной растворимости [1]. Именно поэтому процессы формирования и эволюции дефектной структуры кристалла в основном должны быть связаны с ними.

Технологические примеси в силу высокой химической активности при высокотемпературной обработке способны перестраиваться в решетке кристалла, переходя из одного состояния в другое, и изменять энергетический спектр полупроводника взаимодействуя с другими дефектами решетки. Однако, ясного понимания механизма влияния электрически нейтральных комплексов кислорода и углерода с металлическими примесями на электрические свойства материала до сих пор нет, и поэтому эти вопросы требуют дополнительных глубоких исследований.

Основная часть

Каждая примесь, введенная в кристалл, имеет свою предельную растворимость в нем. Поэтому можно считать, что растворимость, прежде всего, характеризует кристаллохимическое соответствие примесного атома с решеткой кристалла.

Изовалентный элемент второго периода – углерод – обладает наилучшим электронным соответствием с атомом кремния. С другой стороны, атом углерода из-за существенно меньшего ковалентного радиуса $r_k^C \sim 0{,}77$ по сравнению с $r_k^{Si} \sim 1{,}17$ трудно растворяется в кремнии, хотя он является примесью замещения и имеет наибольшее электронное соответствие.

Для примесного атома кислорода не выполняется условие $r_k^O = r_k^{Si}$, поэтому он не может образовать раствор замещения в кремнии и, трудно внедряясь в решетку кремния, имеет меньшую предельную растворимость. Т.е., имеет наихудшие электронное и размерное соответствия с решеткой кремния.

Примесные атомы с наихудшими кристаллохимическими соответствиями с решеткой кристалла в большинстве случаев имеют на диаграмме состояния с кремнием точку эвтектики или вторую фазу. Например, вторую фазу имеет углерод при ~ 2930°C и 1408°C (SiC), кислород – при 1408°C (SiO_2). Таким образом, атомы примеси внедрения, вне зависимости от значения предельной растворимости, находясь в расплаве, не могут участвовать в формировании решетки матричного кристалла, растущего из расплава. Поэтому, в отличие от примесей замещения, внедренные атомы всецело входят в состав дефектной структуры кристалла и находятся в электрически нейтральном состоянии.

Кислород и углерод в кремнии появляются в результате растворения материала тигля в процессе роста монокристалла, а также за счет диффузии. По имеющимся к настоящему времени данным максимальная растворимость кислорода и углерода в кремнии составляет значения, ~ 1,8 x 10^{18} $см^{-3}$ и ~ 5 x 10^{17} $см^{-3}$ при температуре плавления кремния (1430^0 С). Типичный диапазон концентрации кислорода в слитке лежит в пределах (5 ÷ 8) x 10^{17} $см^{-3}$[1]. Коэффициент сегрегации углерода очень мал – 0,07, кислорода в кремнии. составляет ~0,65 [2]. Экспериментальное измерение коэффициента сегрегации кислорода в кремнии с помощью активационного анализа показывает величину 1,25 [2], по инфракрасному поглощению в области 9,1 мкм находится в пределах 0,5 ÷ 1 [3].

В выращенном кристалле 95% атомов кислорода находятся в междуузельном положении. В этом состоянии концентрация кислорода определяется по линии поглощения в ИК – области спектра на длине волны, соответствующей 9,1 мкм. Остаток кислорода объединяется в комплексы, подобные SiO_4, SiO_2. Имеется предположение, что 1/16 часть растворенного кислорода находится в узельном состоянии, которое вызывает поглощение в ИК – области спектра на длине волны, 19 мкм [4]. Узельный кислород имеет коэффициент сегрегации близкий к ~ 0,25.

Кислород проявляет значительную способность образовывать двойные полимерные связи с углеродом - CO, CO_2. Необычную устойчивость цепей из атомов кислорода и углерода по сравнению с Si – Si связью можно понять, если учесть, что энергии связи C – C, C –O, Si–O и Si–Si составляют 83, 84, 88 и 52 ккал/моль соответственно. Отсюда видно, что термическая устойчивость цепей из атомов углерода C – C – C является высокой.

Рассмотрим структурные свойства кислородсодержащего кремния, а также некоторые явления зародышеобразования кислородных включений. На рис. 1 приведены различные состояния кислорода и температурные области возникновения кислородных включений в Si.

В свежевыращенном кремнии кислород не только присутствует в растворенном виде O_i и O_S, но также и в виде преципитатов SiO_X, CO_n. Если кислород вводится при температуре T_2 с максимальной концентрацией растворимости этой примеси, то при резком охлаждении до более низкой температуры T_1 в решетке возникает состояние пересыщения. Степень пересыщения определяется как отношение концентрации примеси, введенной при T_2, к пределу растворимости при T_1. Кристалл возвращается в равновесное состояние путем выделения кислорода, превышающее уровень растворимости, во вторую фазу (преципитат).

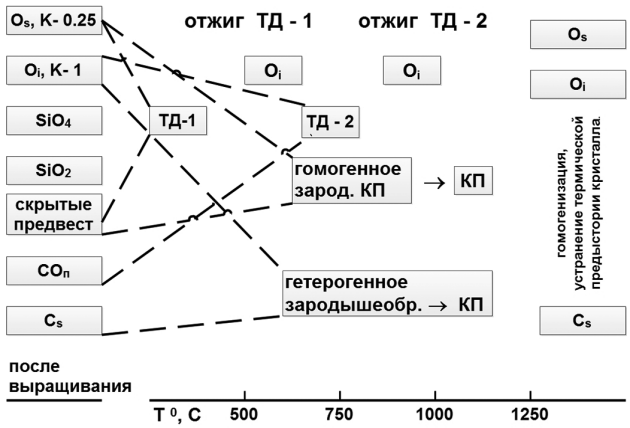

Рис.1. *Возможные состояния кислородных и углеродных примесей в кремнии при различных температурах. КП - кислородная преципитация.*

В исходных монокристаллах кремния имеются предвестники – скрытые зародыши, играющие существенную роль в образовании как электрических дефектов, так и преципитатов при дальнейших термообработках. Ядрами скрытых зародышей кислородных включений являются примеси замещения с меньшими коэффициентами распределения меньше единицы, каковым является и углерод, состоящий из двух или более атомов. Поэтому механизмом образования кислородных преципитатов и включений является гетерогенное дефектообразование на основе атомов углерода или других примесей замещений с меньшим коэффициентом сегрегации. Следует указать, что кислород проявляет значительную способность образовывать двойные связи типа CO_n.

Вероятно, имеется и другой механизм дефектообразования кислородных преципитатов – гомогенное на основе узельного кислорода.

Кислородсодержащие термодоноры образуются в результате распада твердого раствора кремния-кислорода при 350-500°C и связаны с взаимодействием углерода и кислорода.

В температурном интервале > 500°C идет отжиг кислородсодержащих термодоноров, а также в области 500-800°C гетерогенное зародышеобразование кислородных преципитатов.

При температурах выше 950°C гомогенное выделение становится пренебрежимо малым и центры зарождения растворяются. При температурах выше 1000°C в кремнии наблюдаются термически индуцируемые микродефекты большого размера и малой плотности.

При использовании гомогенизационной термообработки при температурах >1270°C с последующим быстрым охлаждением можно устранить термическую предысторию пластин.

Ниже приводятся результаты исследования развития дефектной структуры кристалла при одно- и многоступенчатых термообработках.

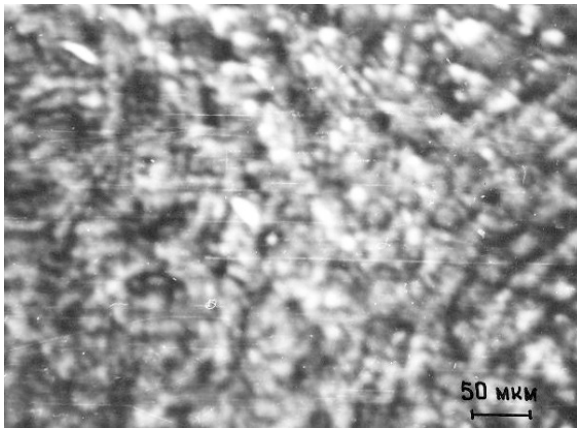

Рис.2. *ИК-лазерная интрограмма исходного n-кремния. ρ = 500 Ом·см*

Были использованы кислородсодержащие монокристаллы кремния, выращенные методом Чохральского с удельным сопротивлением 500 Ом.см., диаметром 100 мм. Концентрация кислорода измерялась на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker» и составляла ~ 7x10^{17}см$^{-3}$. Образцы кремния размерами 6x18 мм^2 подвергались термообработке на воздухе в течение 1 часа на каждой ступени термообработки. Для реализации вышеуказанных целей были использованы методы лазерной ИК-интроскопии и рентгеновского микроанализа.

На лазерной интрограмме исходного образца кремния видна мелкозернистая структура изображения со светлопольными центрами в виде кругов диаметром от 10 до 30 мкм, равномерно распределенными по всей засвечиваемой ИК – излучением (на длине λ = 1,15 мкм) площади (рис.2). Результаты лазерной интроскопии показали, что исходные кристаллы кремния являются совершенными материалами без каких-либо крупных дефектов и деформаций. Светлопольные центры связываются [5] с изображениями скоплений растворенного в Si оптически активного кислорода. Наблюдаемая на лазерной интрограмме мелкозернистая структура изображения связана с равномерным распределением сравнительно мелких дефектов в Si.

На лазерной ИК-интрограмме кремния, прошедшего термическую обработку при 600° C, наблюдаются мелкозернистые структуры с размером дефектов ~ 10 мкм. Рентгеновская топограмма этого образца показала наличие дефекта в виде «апельсиновой кожуры» с плотностью более 10^6 см$^{-2}$.

На рис. 3 приведена лазерная интрограмма кремния, прошедшего термообработку при температуре 900°C и охлажденного вместе с печью. Из рисунка видно, что при этом образуются темнопольные дефекты концентрического вида с диаметрами ~ 50-100 мкм.

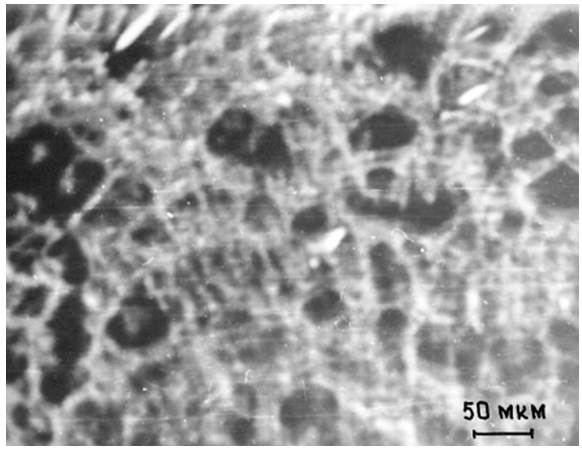

Рис. 3. *ИК-лазерная интрограмма n-Si, термообработанного при T = 900°C. Охлаждение образца вместе с печью.*

Термообработка кремния при температуре 1100°C и охлажденного вместе с печью не приводит к существенному изменению дефектной структуры кремния. На лазерной интрограмме наблюдается примерно равная плотность мелкозернистых структур дефектов светлопольного и темнопольного характера, термообработана n-Si при 600°C - 900°C и охлажденного вместе с печью показала заметное уменьшение мелкозернистых структур с размерами ~ 10 мкм.

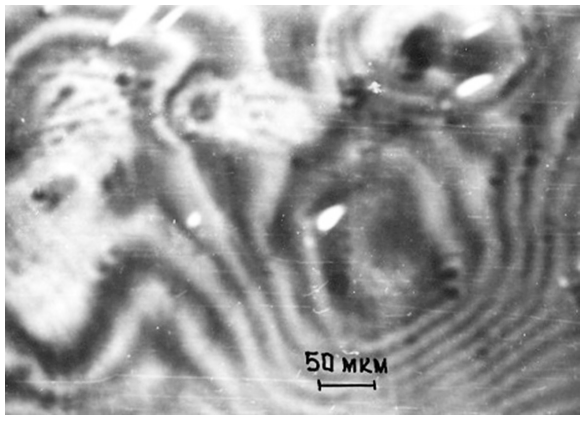

Рис.4. *ИК-лазерная интрограмма n-Si после ступенчатого отжига по циклу 600°C + 1100°C.*

Термообработка по двухступенчатому отжигу 600°С+1100°С (рис.4) с последующей резкой закалкой приводит к укрупнению светлопольных дефектов с незначительным полем упругого напряжения. Однако плотность темнопольных дефектов резко уменьшается, т.е. происходит отжиг темнопольных дефектов.

В конце термоциклирования 600°С + 900°С + 1100°С (рис.5) в термообработанном кремнии образуются колонии дефектов концентрического вида размерами от 20-30 до 100-120 мкм, и вокруг них наблюдается муаровая картина, связанная с возникновением упругого напряжения.

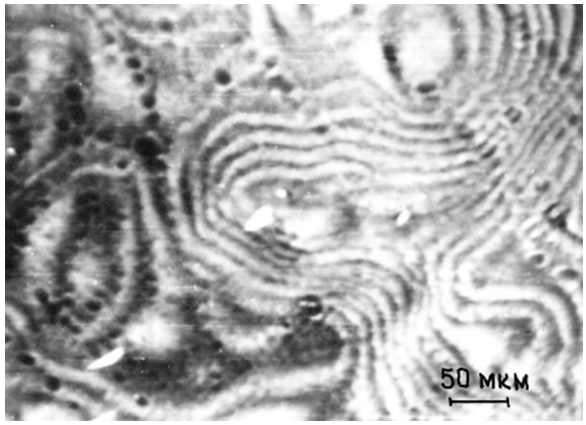

Рис.5. *ИК-лазерная интрограмма n-Si, после ступенчатого отжига по циклу 600°С + 900°С + 1100°С.*

Распределение упругих напряжений коррелирует с распределением темнопольных дефектов концентрического вида, т.е. с распределением углеродных комплексов в кремнии. При этом в промежутке темнопольных дефектов располагаются светлопольные дефекты.

Рентгеновские топограммы кремния, термообработанного по циклу 600°С + 900°С + 1100°С, показывают, что дефекты имеют форму линзы и их плотность уменьшается, а размеры дефектов увеличиваются: при температурах 600 – «апельсиновая кожура»; 900 – $5x10^5 см^{-2}$, *d*5-10 мкм; 1100 – $4x10^4 см^{-2}$, *d*~ 15-20 мкм.

З а к л ю ч е н и е

Установлено, что в монокристаллах кремния после выращивания имеются предвестники – скрытые зародыши, играющие существенную роль в образовании как примесных комплексов, так и преципитатов при термообработке. Ядрами скрытых зародышей кислородных включений являются примеси замещения с коэффициентами распределения меньше единицы, каковыми являются атомы углерода. Механизмом образования кислородных преципитатов и включений является гетерогенное дефектообразование на основе атомов углерода или других примесей замещения с меньшими коэффициентами сегрегации.

Результаты исследований изучения лазерных ИК-интрограмм кремния, термообработанного по одно-, двух- и трехступенчатым термообработкам, показали развитие процессов образования термически индуцируемых, электрически нейтральных микродефектов и возможность управления их формами.

Литература:

1. Абдурахманов К.П., Назиров Д.Э. Термодинамика собственных дефектов решетки кремния. // ТАТУ хабарлари.- №1.- 2007.- Б.94-98

2. З и С. Технология СБИС: Пер. с анг. –М.: Мир, 1986.- 404 с.

3. Jaccordine R.J., Pearse C.W. The segregation coefficient of oxygen in silicon. InProceedings: DefectSi. 1985, p.612/

4. Ф.Коттон., Дж.Уилкинсон. Современная неорганическая химия.- М.: Мир, 1969. – 494 с.

5. Абдурахманов К.П. Влияние дефектной структуры кристалла на энергетический спектр кремния. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.- Воронеж, 1991.

Тошкент ахборот технологиялари университети,
2015 йил 12 декабрда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. С.Зайнобидинов)