

УДК 621.315.592

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ, ВЫРАЩЕННОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

*канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, д-р физ.-мат. наук В.В. ПЕТРОВ*  
(Белорусский государственный университет, г. Минск),  
*Н.В. ВАБИЩЕВИЧ (Полоцкий государственный университет)*

*Методами измерения спектров ИК-поглощения, эффекта Холла и проводимости исследованы процессы термического дефектообразования в кремнии, выращенном из расплава при наложении комбинированных электромагнитных полей (M-Si). Показано, что M-Si обладает более высокой термостабильностью по сравнению с кремнием, полученным по традиционной методике Чохральского. Установлена корреляция между концентрацией закалочных дефектов и содержанием фоновых технологических примесей в M-Si.*

Высокие требования современной микроэлектроники к чистоте и однородности базовых полупроводниковых структур инициируют активные поиски перспективных технологий получения материалов с целью оптимизации физических свойств последних [1 - 2]. Для кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si), перспективным является получение монокристаллов при наложении на расплав сложных комбинированных электромагнитных полей (M-Si) [2 - 3]. Наложение на расплав сложных электромагнитных полей позволяет весьма эффективно управлять процессами сегрегации кислорода и варьировать в широких пределах профили его распределения как по длине слитка, так и по его диаметру [4]. Помимо этого, изменение условий конвекции в расплаве кремния должно оказывать влияние на состояние всего дефектно-примесного ансамбля в монокристалле кремния. С другой стороны, процессы термического дефектообразования в большой мере определяются взаимодействием кислорода с примесями и дефектами в монокристалле, поэтому целью было исследование указанных процессов в M-Si.

В работе исследовались образцы монокристаллического M-Si, легированного бором и фосфором при выращивании из расплава в направлении [100]. Параметры образцов, измеренные непосредственно после выращивания, приведены в таблице. Образцы 1 - 5 получены при различных условиях наложения магнитного поля. Концентрации междоузельного кислорода ( $N_0$ ) и углерода ( $N_C$ ) в положении замещения определялись по соответствующим полосам ИК-поглощения при  $1106 \text{ см}^{-1}$  и  $607 \text{ см}^{-1}$ . Содержание фоновых технологических примесей (Cu, Au, Ni, Fe и т.д.) контролировалось методом нейтронно-активационного анализа. Измерения эффекта Холла и проводимости проводились по стандартной методике в интервале температур 77 - 300 К. Время жизни носителей заряда ( $\tau$ ) измерялось при 300 К по бесконтактной СВЧ-методике [5].

Термообработка (ТО) осуществлялась на воздухе в диапазоне температур 400 - 1300 °С, а также в протоке водорода при 750 - 900 °С. Часть образцов, подвергавшихся отжигу при температурах 650 и 800 °С, проходили предварительную термообработку (ПТО) при 450 °С длительностью до 110 часов. Скорость охлаждения варьировалась от  $5 \cdot 10^3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  (закалка) до  $0,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$  (медленное охлаждение). На поверхность части образцов, вырезанных из кристалла № 7, методом магнетронного распыления наносились пленки вольфрама и золота толщиной  $\sim 80 \text{ нм}$ , и после термообработки в протоке водорода сошлифовывался приповерхностный слой толщиной 50 мкм для удаления области, обогащенной Au и W.

Обнаруженные различия в величине удельного сопротивления ( $\rho$ ) в M-Si обусловлены «ростовыми» термодонорами, генерирующимися при охлаждении слитков. По данным, полученным в настоящей работе (таблица), концентрация таких термодоноров ( $N_{TD}^P$ ) возрастает при увеличении концентрации кислорода, и в образцах из верхней части слитка всегда выше значения, измеренного для нижней части. Указанный эффект имеет место и в Cz-Si [6] и обусловлен более продолжительным нахождением верхних частей слитков в температурном интервале генерации термодоноров (300 - 500 °С) при выращивании монокристалла. После проведения стабилизирующего отжига (СО) при 650 °С длительностью 30 минут удельное сопротивление для всех кристаллов составляло  $(11 \pm 1) \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Из сравнения образцов с близкими параметрами (3Н и 6Н) видно, что концентрация «ростовых» термодоноров несколько ниже в M-Si. Заметного влияния ни на величину  $\tau$ , ни на профиль его распределения в радиальном направлении по сравнению с пластинами Cz-Si обнаружено не было (таблица).

Параметры исследовавшихся образцов

№ кристалла	№ пластины	$\rho_{\text{иск.}} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$\Delta\rho, \%$	$N_0 \cdot 10^{17}, \text{ см}^{-3}$	$N_C \cdot 10^{16}, \text{ см}^{-3}$	$N_{\text{ТД}}^P \cdot 10^{14}, \text{ см}^{-3}$	$\tau, \text{ мкс}$	$\Delta\tau, \%$
1	1В*	12,51	2	5,2	0,75	2,5	54	19
	1Н	11,77	10	9,8	1,25	1,8	50	17
2	2В	11,81	5	8,7	1,35	2,7	54	27
	2Н	10,92	4	8,1	3,0	1,6	40	27
3	3В	10,28	75	11,2	0,5	10,9	98	27
	3Н	10,50	7	9,2	3,5	3,4	64	6
4	4В	12,20	5	6,7	<1,0	1,0	59	9
	4Н	11,16	4	8,3	1,9	<0,5	38	7
5	5В	12,65	2	4,7	<0,75	2,05	48	16
6 (Cz-Si)	6Н	14,1	10	9,1	4,2	3,8	60	22
7	7В	315	7	5,7	1,0	0,5	70	7
	7Н	283	21	3,9	1,0	0,5	65	9

Индекс В означает, что пластина вырезана из верхней части слитка; Н - из нижней. Кристаллы 1 - 6 легированы бором; 7 - фосфором.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления термодоноров (ТД) в процессе термообработки при 450 °С. Во всех исследовавшихся кристаллах М-Si начальная скорость введения (НСВ) и максимально достижимая концентрация (МДК) термодоноров увеличивались с ростом содержания кислорода в материале. Сравнение кинетик накопления ТД в М-Si и Cz-Si (кривые 3Н и 6Н, см. рис. 1), имеющих близкие значения концентрации кислорода и углерода, позволяет заключить, что генерация термодоноров в М-Si происходит менее эффективно. Во всех образцах М-Si, прошедших стабилизирующий отжиг при 650 °С, начальная скорость введения термодоноров существенно снижалась по сравнению с исходным кристаллом. При увеличении длительности ТО при 450 °С указанное различие уменьшается в результате снижения скорости введения ТД в исходных кристаллах и увеличения ее в прошедших СО образцах. Проведение СО приводило к увеличению МДК в М-Si с  $N_0 \geq 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 1). Указанный эффект, наблюдавшийся и в Cz-Si [7], связан с отжигом в процессе СО центров зарождения термодоноров.

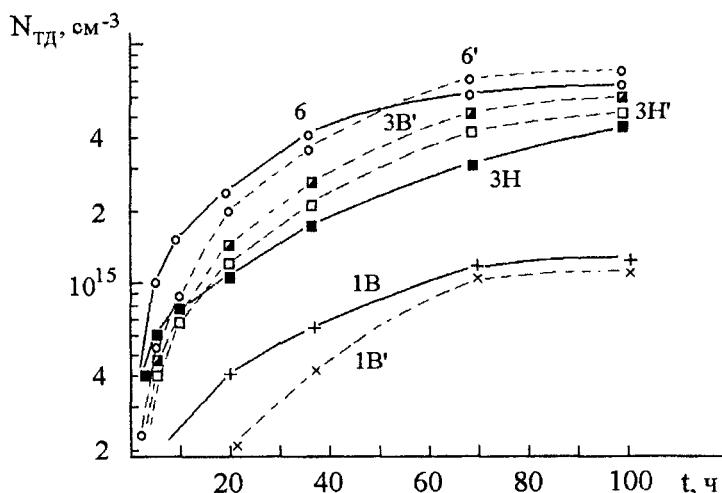


Рис. 1. Кинетические кривые генерации ТД при 450 °С.

Длительность СО образцов при 650 °С:  
1В, 3Н, 6 - 0 мин; 1В', 3Н', 3В', 6' - 30 мин

В кремнии, выращенном при наложении на расплав магнитных полей, при увеличении концентрации кислорода и углерода в материале возрастала и МДК высокотемпературных термодоноров (ВТД), генерируемых при температурах 650 °С, что характерно и для традиционного Cz-Si (рис. 2). В образце 1В концентрация ВТД не превышала предела обнаружения ( $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ). Сравнение кривых накопления в образцах с близкими параметрами (6 и 3Н) позволяет сделать заключение о подавлении генерации высокотемпературных термодоноров в М-Si. В процессе отжига при 800 °С генерации ВТД в кремнии, вы-

ращенном при наложении на расплав магнитных полей, не наблюдалось. В Cz-Si, имевшем аналогичную термическую предысторию, концентрация ВТД достигала значений  $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

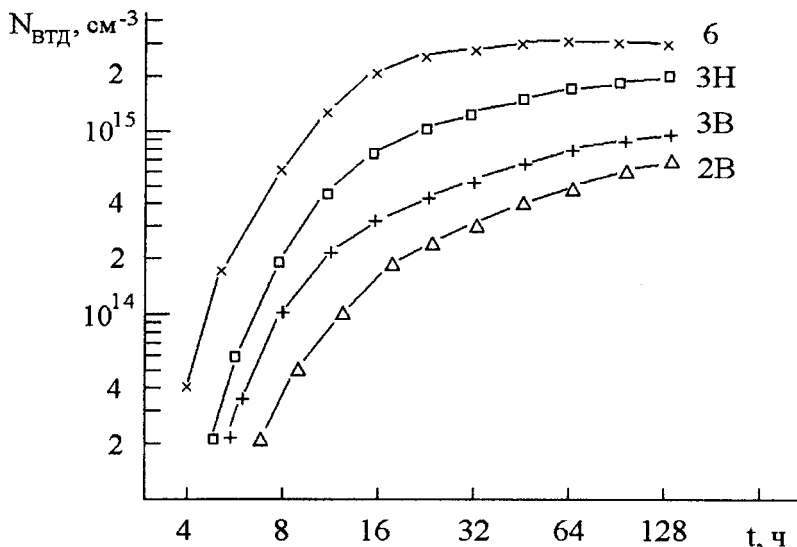


Рис. 2. Кинетические кривые генерации ВТД при 650 °С. Длительность ПТО при 450 °С - 100 ч

Кинетические кривые, характеризующие процесс удаления кислорода из междуузельного положения приведены на рис. 3. В образцах с концентрацией междуузельного кислорода менее  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (кривая 1) изменения концентрации кислорода не наблюдается даже при термообработке длительностью 100 часов. С ростом  $N_0$  скорости удаления кислорода в М-Si (как и в обычном материале, выращенном по методу Чохральского), возрастала. В ходе термообработки концентрация кислорода уменьшается до величины, соответствующей пределу растворимости для данной температуры ( $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [8]. Сравнение кривых 6Н и 3Н (рис. 3) для образцов с близкими параметрами указывает на то, что в М-Si имеет место подавление процессов преципитации кислорода, что, вероятнее всего, связано с более низкой по сравнению с Cz-Si концентрацией структурных нарушений, являющихся зародышами для преципитатов кислорода.

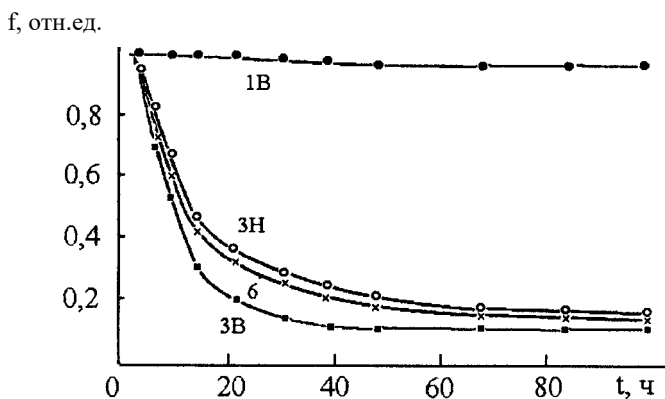


Рис. 3. Кинетические кривые удаления кислорода при 800 °С. Длительность ПТО при 450 °С - 100 ч

Образцы М-Si р-типа с  $\rho \ll 12 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  подвергались закалке от температур 1100 и 1300 °С. Закалочные термодфекты (ЗТД) эффективнее вводились при закалке от 1100 °С, их концентрация при этой температуре была на порядок выше, чем при 1300 °С. Так же как и для Cz-Si [9], для М-Si наблюдалась корреляция между концентрацией закалочных термодфектов ( $N_{ЗТД}$ ) и содержанием фоновых технологических примесей, в частности меди и железа. Технологические примеси углерода и кислорода определяющего влияния на величину  $N_{ЗТД}$  не оказывали.

Кривые изохронного отжига ЗТД приведены на рис. 4. Полный отжиг закалочных дефектов в М-Si происходил после прогрева при 200 °С, а в Cz-Si - после 250 °С. В образцах с  $N_0 > 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (кривые 2, 3)

отжиг ЗТД в М-Si протекал в две стадии. В слаболегированных кислородом образцах ( $N_O \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , кривая 1) стадии отжига при 100 °С не наблюдалось. Это позволяет предположить, что при указанной температуре отжигаются дефекты, в состав которых входит кислород.

Прогрев пластин кремния при 1300 °С в течение 1 часа с последующей закалкой позволяет определить концентрацию кислорода ( $N_O^{\text{II}}$ ), преципитировавшего за время охлаждения монокристалла после выращивания. Как установлено [10], при указанной температуре происходит растворение преципитатов кислорода. Он занимает в основном междуузельное положение и остается в нем при быстром охлаждении. При этом  $N_O^{\text{II}}$  равна разности концентраций междуузельного кислорода до и после закалки. Ее значение в образцах М-Si (5 – 15 % от исходной концентрации междуузельного кислорода) были сопоставимы со значениями, характерными для традиционного Cz-Si.

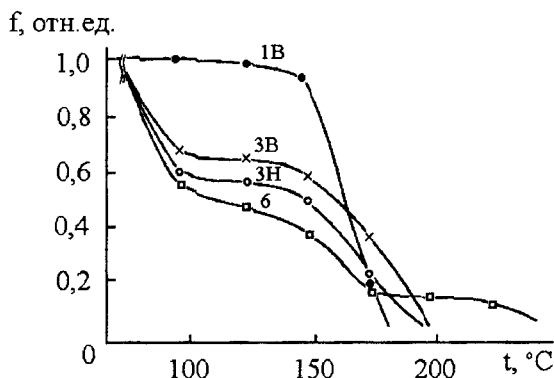


Рис. 4. Кривые изохронного отжига М-Si, закаленного от 1100 °С

Термообработке в протоке водорода при 750 - 900 °С подвергались пластины М-Si n-типа с удельным сопротивлением  $\rho \sim 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (кристалл 7). Во всех образцах в процессе термообработки имело место возрастание концентрации кислорода (рис. 5), что не характерно для остальных кристаллов Cz-Si и М-Si. Следует отметить, что в пластинах с нанесенной пленкой W в ходе ТО наблюдался геттерирующий эффект, т.е. снижалась (примерно в 5 раз) концентрация фоновых технологических примесей (Au, Cu и т.д.) в объеме монокристалла вследствие диффузии их к границе раздела пленка - монокристалл. Обогащенная указанными примесями приповерхностная область после ТО удалялась. В этих пластинах значение времени жизни ( $\sim 50 \text{ мкс}$ ) оставались близкими к исходному, в то время как в пластинах, термообработанных без указанной пленки, они снижались до 7 - 12 мкс. Отметим также, что в М-Si в процессе диффузии Au изменения удельного сопротивления не наблюдалось, хотя в промышленном кремнии с близкими параметрами после аналогичной ТО  $\rho$  возросло примерно до  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

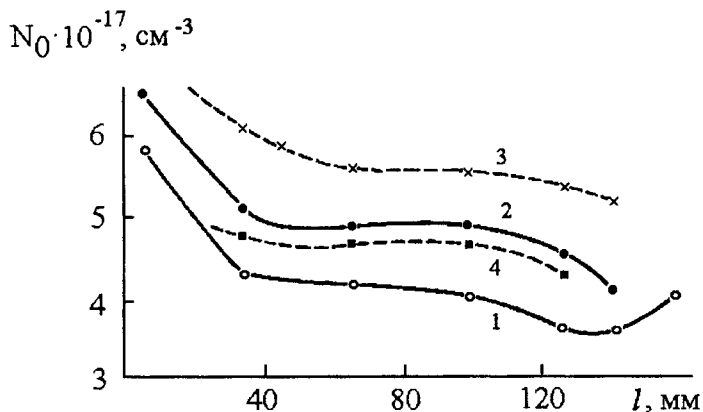


Рис. 5. Распределение кислорода по длине слитка № 7. Номера кривых: 1 – исходный; 2 – ТО 900 °С, 5 ч; 3 – ТО 900 °С, 5 ч с пленкой W; 4 – ТО 950 °С, 5 ч с пленкой Au

Отмеченные особенности в поведении данных пластин М-Si указывают на то, что в этих материалах, вероятнее всего, имеются скопления фоновых технологических примесей (Cu, Au, Fe и т.д.) и структурных дефектов. Возрастание концентрации междуузельного кислорода в процессе термообработки обусловлено распадом этих скоплений и переводом связанного на них кислорода в междуузельное положение. В пластинах с нанесенной на поверхность пленкой W вследствие геттерирующего эффекта распад скоплений фоновых примесей протекает более интенсивно, что ускоряет переход кислорода в междуузельное положение. С другой стороны, Au при диффузии осаждается на примесных скоплениях и дефектах структуры, в связи с чем не проявляет электрической активности. Оно препятствует распаду скоплений примесей и структурных дефектов, что приводит к замедлению роста концентрации междуузельного кислорода (кривая 4, см. рис. 5).

Таким образом, дефектно-примесный состав монокристаллов кремния оказывает существенное влияние на процессы термического дефектообразования. Наложение электромагнитных полей при выращивании кристаллов позволяет активно управлять указанными процессами (генерация термодоноров, преципитация кислорода, генерация ЗТД и т.д.) посредством изменения концентрации и профиля распределения технологических примесей (Cu, Au, C, O т.д.) и структурных дефектов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. - М.: Наука, 1986. - 144 с.
2. Пелевин О.В., Гирич Б.Г. Новое в методах получения полупроводниковых материалов // *Металлургия цветных металлов: Сб. ст. // Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР.* - М.: ВИНТИ, 1988. - Т. 19. - С. 49-107.
3. Vizman D., Friedrich J., Muller G. Comparison of the predictions from 3D numerical simulation with temperature distributions measured in Si Czochralski melts under the influence of different magnetic fields // *J. Crystal Growth.* - 2001. - Vol. 230, № 1 - 2. - P. 73 - 80.
4. Kakimoto K. Oxygen distribution in silicon melt under inhomogeneous transverse-magnetic fields // *J. Crystal Growth.* - 2001. - Vol. 230, № 1 - 2. - P. 100 - 107.
5. Исследование времени жизни неравновесных носителей заряда в кремнии фазовым методом / М.И. Тарасик, Ю.И. Сидоров, С.Н. Якубеня, А.М. Янченко // *Электронная техника. Сер. 6. Материалы.* - М., 1989. - № 1, - С. 21 - 23.
6. Влияние легирования германием и гадолинием на термостабильность монокристаллического бездислокационного кремния / В.В. Борщевский, Д.И. Бринкевич, Н.И. Горбачева и др. // *Высококачественные вещества.* - 1991. - № 4. - С. 61 - 64.
7. Маркевич В.П., Мурин Л.И., Литвинко А.Г. Влияние предварительной термообработки на образование термодоноров в кремнии // *Физика и техника полупроводников.* - 1987. - Т. 21, № 7. - С. 1267- 1270.
8. Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* - 1985. - Т. 21, № 5. - С. 744 - 748.
9. Frank W., Gosele U., Seeger A. Foreign interstitial atoms and their relationships to thermal intrinsic defects in silicon // *Defects and Radiations Effects in Semiconductors.* - 1978. - P. 514 - 520.
10. Jastrzebski L., Zanzucchi P., Thebault D., Lagowski J. Method to measure the precipitated and total oxygen concentration in silicon // *J. Electrochemical Society.* - 1982. - Vol. 129, № 7. - P. 1638 - 1641.