

УДК 546.28: 621.315.592

Д.И. БРИНКЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, В.С. ПРОСОЛОВИЧ

ФОРМИРОВАНИЕ ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КРЕМНИИ, ВЫРАЩЕННОМ ПРИ НАЛОЖЕНИИ НА РАСПЛАВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

The properties of silicon (M-Si) received by Czochralski method from the melts under the influence of vertical magnetic field with intensity 0,05 T are investigated by methods of microindentation, measurements of IR absorption spectra, Hall effect and conductivity. The effect of increase in the interstitial oxygen concentration was found out for M-Si heat treatment. It was shown, that micro-hardness of M-Si is higher (~8 %), than at the silicon grown by the traditional Czochralski method. The features of M-Si behaviour are caused by formation of oxygen-containing impurity-defect complexes in the process of the growth. On heat treatment the specified complexes break up with allocation of interstitial oxygen that promotes suppression of the effect of thermal hardening, characteristic for the silicon monocrystals received by the traditional Czochralski method.

Высокие требования современной микроэлектроники к чистоте и однородности базовых полупроводниковых структур инициируют активные поиски перспективных технологий получения материалов с оптимальными физическими свойствами [1]. Для кремния перспективным является получение монокристаллов при наложении на расплав магнитного поля [2–4]. Изменение условий конвекции в расплаве кремния должно оказывать влияние на состояние всего дефектно-примесного ансамбля в монокристалле [5, 6]. Так, например, наложение на расплав магнитных полей позволяет весьма эффективно управлять процессами сегрегации кислорода и варьировать в широких пределах профили его распределения как по длине, так и по диаметру слитка [3, 4]. Кроме того, выращивание в режиме слабого постоянного вертикального магнитного поля позволяет получать монокристаллы кремния с концентрацией междоузельного кислорода N_o ниже $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [7]. Предполагается, что снижение N_o позволит минимизировать влияние примеси кислорода на процессы термического дефектообразования в кремнии и получать дешевый кремний, сравнимый по своим характеристикам с полученным бестигельной зонной плавкой. Целью настоящей работы было изучение электрофизических, оптических и прочностных свойств монокристаллов кремния, полученных при наложении на расплав слабого вертикального магнитного поля с $B = 0,05 \text{ Тл}$ (M-Si).

Исследовался монокристаллический M-Si, легированный фосфором при выращивании из расплава в направлении $\langle 100 \rangle$. Параметры образцов (удельное сопротивление ρ и его разброс по пластине $\Delta\rho$, время жизни носителей заряда τ и его разброс $\Delta\tau$, концентрация «ростовых» термодоноров N_{TD}^p), измеренные непосредственно после выращивания, приведены в табл. 1. Параллельно анализировались монокристаллы кремния, полученные традиционным методом Чохральского (Cz-Si) в условиях (объем загрузки, температурный режим и т. д.), близких к условиям получения M-Si. Концентрации междоузельного кислорода и углерода N_C в положении замещения определялись по соответствующим по-

лосам ИК-поглощения при 1106 см^{-1} и 607 см^{-1} [8]. Содержание фоновых технологических примесей металлов контролировалось методом нейтронно-активационного анализа [9]. Эффект Холла и проводимость измерялись по стандартной методике в интервале температур $77 \div 300 \text{ К}$ [10], время жизни носителей заряда (τ) при 300 К – по бесконтактной СВЧ-методике [11].

Таблица 1

Параметры исследовавшихся образцов

Кристалл	Положение пластины в слитке	$\rho_{\text{тех}}$, Ом·см	$\Delta\rho$, %	$N_{\text{O}} \cdot 10^{17}$, см^{-3}	$N_{\text{C}} \cdot 10^{16}$, см^{-3}	$N_{\text{ГД}}^{\text{р}} \cdot 10^{13}$, см^{-3}	τ , мкс	$\Delta\tau$, %
Cz-Si	Низ	19	10	9,1	4,2	6,8	60	12
M-Si	Верх	31	7	5,7	1,0	< 0,5	70	7
M-Si	Низ	28	21	3,9	1,0	< 0,5	65	9

Термообработка (ТО) осуществлялась в потоке водорода при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения составляла $\sim 0,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (охлаждение с установкой). С целью исследования особенностей взаимодействия технологических фоновых примесей в M-Si со структурными дефектами и примесью кислорода при высокотемпературном нагреве на поверхность части образцов методом магнетронного распыления наносились пленки вольфрама и золота толщиной $\sim 80 \text{ нм}$. После термообработки в потоке водорода приповерхностный слой, составлявший 50 мкм , сошлифовывался для удаления области, обогащенной Au и W. Отметим, что высокотемпературный отжиг с пленкой вольфрама применяется для очистки пластин кремния от металлических быстродиффундирующих примесей [12].

Микротвердость H измеряли на приборе ПМТ-3 по стандартной методике вдоль направления $\langle 100 \rangle$. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка P на индентор варьировалась в пределах $50 \div 200 \text{ г}$. Выбор нагрузки обусловлен двумя обстоятельствами: 1) глубина проникновения индентора должна быть достаточно большой для исключения влияния поверхности и 2) при индентировании отпечаток не должен разрушаться. При нагрузке 50 г глубина проникновения индентора составляла $\sim 1 \text{ мкм}$, что позволяло минимизировать влияние обработки поверхности. Доля непригодных (разрушенных) для измерения микротвердости отпечатков при максимальной нагрузке не превышала 10% . При каждом измерении на поверхность пластины наносилось не менее 50 отпечатков, измерялись обе диагонали отпечатка и по их усредненному значению рассчитывалась величина H . Результаты измерений обрабатывались с использованием методов математической статистики [13], погрешность измерения составляла $\sim 2 \%$ (с доверительной вероятностью $0,95$). Микрохрупкость Z -пластин оценивали по пятибальной шкале согласно стандартной методике [14] с погрешностью измерений около 5% . Рассчитывались также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ , оцениваемые по длине радиальной трещины согласно формулам [15]:

$$K_{\text{IC}} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{\frac{3}{2}}} \text{ и } \gamma = \frac{K_{\text{IC}}^2}{2E},$$

где E – модуль Юнга (для кремния $1,5 \cdot 10^{11} \text{ Па}$), L – длина трещины. Погрешность измерений не превышала 8% .

В результате исследований было установлено, что длина трещин у отпечатков на M-Si была несколько меньше, а соответственно трещиностойкость и эффективная энергия разрушения несколько выше, чем в кремнии, полученном традиционным методом Чохральского (табл. 2). Существенной зависимости значений микрохрупкости, коэффициента вязкости разрушения и эффективной энергии разрушения от положения пластины в слитке M-Si обнаружено не было. Отметим также, что зона разрушения вокруг отпечатков при индентировании M-Si была в $1,5$ раза меньше, чем у контрольного Cz-Si. При малых нагрузках наблюдались большие разбросы в размерах отпечатков, что свидетельствует о неоднородности приповерхностного слоя M-Si.

Таблица 2

Прочностные характеристики M-Si (нагрузка при индентировании 200 г)

Положение в слитке	Z	$K_{\text{IC}}, 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\gamma, \text{ Па} \cdot \text{м}$
Верх	4,2	1,33	5,91
Середина	3,9	1,37	6,21
Низ	4,1	1,31	5,74
Cz-Si низ	4,5	2,0	11,7

Исследования электрофизических параметров материалов показали, что обнаруженные различия в величине удельного сопротивления в М-Si и Cz-Si (см. табл. 1) обусловлены «ростовыми» термодонорами, генерирующимися при охлаждении слитков. Отметим, что в М-Si концентрация междуузельного кислорода после выращивания была в 2–3 раза ниже, чем в контрольном Cz-Si, и не превышала $5,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ на всем протяжении слитка. Известно [16], что концентрация «ростовых» термодоноров $N_{\text{ТД}}^{\text{р}}$, которые вводились в процессе остывания слитка при вытягивании, существенно зависит от концентрации кислорода. Указанное обстоятельство обуславливает более низкую (более чем в 4 раза) концентрацию $N_{\text{ТД}}^{\text{р}}$ в М-Si (см. табл. 1).

Заметного влияния ни на величину τ , ни на профиль его распределения в радиальном направлении по сравнению с пластинами Cz-Si обнаружено не было (см. табл. 1).

В процессе термообработки во всех образцах М-Si наблюдался рост концентрации междуузельного кислорода (рис. 1). В Cz-Si, наоборот, имело место снижение его концентрации, что широко известно [17]. Геттерирующий отжиг (нагрев с пленкой вольфрама) усиливал переход кислорода в междуузельное положение (кривая 3, рис. 1) по всей длине слитка М-Si и приводил к снижению (в ~ 5 раз) концентрации фоновых металлических примесей (Au, Cu, Na) в объеме монокристалла. Указанное обстоятельство способствовало сохранению высокого времени жизни носителей заряда в пластинах, подвергнутых геттерирующему отжигу. Так, несмотря на то, что в термообработанных образцах τ снижалось до $7 \div 12$ мкс, в геттерированных пластинах величина τ составляла 60 мкс, что близко к времени жизни в исходных нетермообработанных пластинах М-Si ($65 \div 70$ мкс). Проведение диффузии золота подавляло процесс перехода атомов кислорода в междуузельное положение (кривая 4, рис. 1). Отметим также, что в М-Si в процессе диффузии Au изменения удельного сопротивления не наблюдалось, хотя в промышленном кремнии, полученном традиционным методом Чохральского, с близкими параметрами после аналогичной термообработки ρ возрастало до значений $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Отмеченные особенности в поведении исследовавшихся пластин М-Si позволяют утверждать, что в указанном материале имеются ростовые микродефекты, в которых присутствуют кислород, фоновые металлические примеси и, вероятнее всего, структурные дефекты. При этом атомы кислорода стабилизированы примесями металлов. Взаимодействие мелких кислородных преципитатов с атомами металлов широко известно и наблюдалось ранее [18]. На этом эффекте основан, например, процесс внутреннего геттерирования [19–21]. Указанные микродефекты термически не стабильны и распадаются при высокотемпературном нагреве. Возрастание концентрации междуузельного кислорода в процессе термообработки обусловлено распадом микродефектов и переводом связанного на них кислорода в междуузельное положение. Указанные выводы подтверждаются также данными селективного травления в травителе Райта, после чего оптической микроскопией выявлялись микродефекты, концентрация и размеры которых уменьшались в результате термообработки. Более подробный анализ экспериментов по селективному травлению будет представлен в следующей работе. В пластинах с нанесенной на поверхность пленкой W вследствие геттерирующего эффекта распад микродефектов протекает более интенсивно, что ускоряет переход кислорода в междуузельное положение. В то же время при диффузии золото осаждается на этих микродефектах и препятствует их распаду [18–21], что обуславливает замедление роста концентрации междуузельного кислорода при термообработке. Захваченные атомы Au не проявляют электрической активности и не участвуют в электрической компенсации материала [12, 20].

Известно [22], что микродефекты междуузельного типа увеличивают микротвердость монокристаллического кремния. Действительно, согласно полученным экспериментальным данным (рис. 2), микротвердость М-Si по всей длине слитка выше на ~ 8 –15 %, чем у кремния, выращенного традиционным методом Чохральского без наложения магнитного поля. Наличие в монокристаллах ростовых

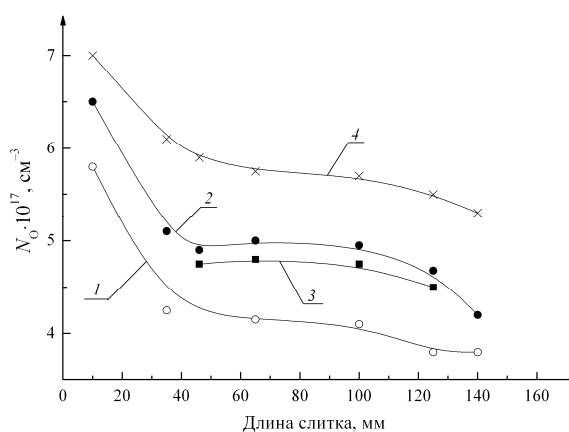


Рис. 1. Распределение кислорода по длине слитка: 1 – исходное; 2 – при термообработке при 900 °C длительностью 5 ч; 3 – геттерирующий отжиг с пленкой W при тех же условиях; 4 – диффузия из пленки золота при тех же условиях

микродефектов способствует также повышению трещиностойкости K_{IC} и эффективной энергии разрушения γ в М-Si. Кроме того, была обнаружена немонотонная зависимость микротвердости от положения пластины в слитке М-Si. Более высокие значения H в пластинах из верхней части слитка обусловлены большей по сравнению с другими частями слитка концентрацией кислорода. Как известно [23], атомы кислорода препятствуют росту и размножению дислокаций при деформации кремния и способствуют упрочнению кремния. В образцах из нижних частей слитка увеличение микротвердости обусловлено, несмотря на низкую концентрацию междуузельного кислорода, повышенной концентрацией фоновых междуузельных технологических примесей [22].

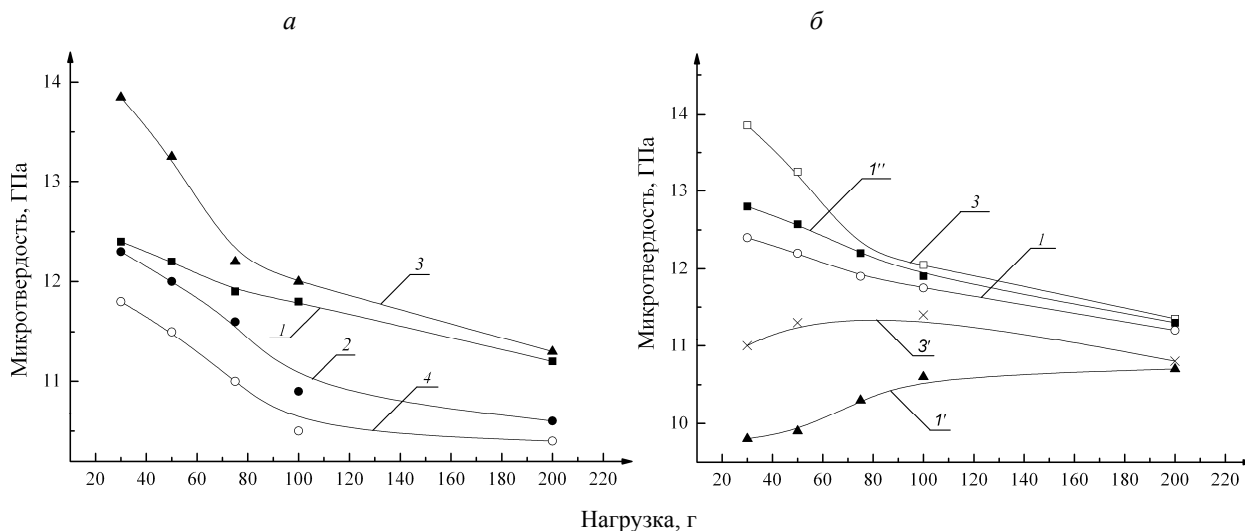


Рис. 2. Зависимости микротвердости М-Si от величины нагрузки для исходных (а) и термообработанных (б) образцов. Положение пластин в слитке: 1 – верх; 2 – середина; 3 – низ; 1', 3' – термообработка при 900 °С, 5 ч; 1'' – геттерирование при тех же условиях с пленкой W; 4 – контрольный Cz-Si из табл. 1

Следует отметить, что, в отличие от традиционного кремния Cz-Si, в котором обычно микротвердость возрастает в процессе термического отжига [7, 12, 17, 22], термообработка М-Si при 900 °С длительностью 5 ч приводила к существенному снижению значений H в приповерхностной области пластины на глубине ~ 1 мкм (при малых нагрузках, в частности 50 г) и практически не изменяла микротвердость при больших нагрузках, когда глубина внедрения индентора достигала 3 мкм (рис. 3).

Полученные экспериментальные результаты указывают на релаксацию в процессе термообработки упругих напряжений в приповерхностной области исследовавшихся монокристаллов М-Si. Об этом также свидетельствует повышение трещиностойкости М-Si в процессе термического отжига: коэффициент вязкости разрушения K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ (см. рис. 3) существенно возросли (особенно при малых нагрузках). Указанный эффект был наиболее выражен в образцах из верхних частей слитка М-Si. При геттерирующей обработке (отжиг с нанесенной на поверхность образцов пленкой вольфрама) описываемые эффекты проявлялись значительно слабее, чем при обычной термообработке. Это обусловлено удалением в результате геттерирования приповерхностного слоя пластины, обогащенного фоновыми металлическими примесями.

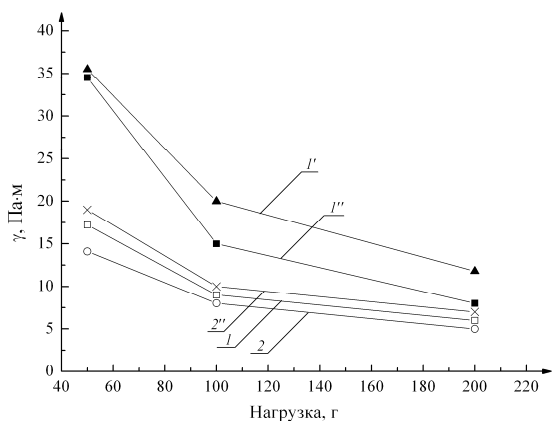


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии разрушения γ от величины нагрузки для исходных (1, 2), геттерированных (1') и термообработанных (1', 2') образцов М-Si. Положение пластин в слитке: 1, 1', 1'' – верх; 2, 2' – низ

Отметим, что образцы М-Si, полученные при других условиях наложения электромагнитных полей (например, при наложении скрещенных вертикального и горизонтального переменных магнитных полей), были близки по своим свойствам к

традиционному Cz-Si и отмеченных выше особенностей не проявляли. Так, величина H в них составляла $\sim 10,5$ МПа и возрастала при термообработке. Кроме того, в указанных образцах, как и в Cz-Si, термообработка приводила к снижению концентрации междуузельного кислорода, т. е. образование ростовых кислородсодержащих микродефектов в таких кристаллах M-Si в процессе выращивания было весьма незначительно или вообще не наблюдалось.

Таким образом, установлено, что микротвердость M-Si, полученного при наложении на расплав вертикального магнитного поля с $B = 0,05$ Тл, выше (на $\sim 8\%$), чем у кремния, выращенного традиционным методом Чохральского без наложения магнитного поля. Термообработка указанных образцов M-Si при 900°C длительностью 5 ч в потоке водорода не приводила к заметным изменениям микротвердости и коэффициента вязкости разрушения (в отличие от традиционного кремния). Обнаружено увеличение концентрации междуузельного кислорода в процессе термообработки M-Si. Показано, что данные особенности поведения M-Si обусловлены формированием кислородсодержащих дефектно-примесных комплексов в процессе выращивания монокристаллов. При термообработке указанные комплексы распадаются с выделением междуузельного кислорода, что способствует подавлению эффекта термического упрочнения, характерного для монокристаллов кремния, полученных традиционным методом Чохральского.

1. Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М., 1986.
2. Vizman D., Friedrich J., Muller G. // J. Crystal Growth. 2001. Vol. 230. № 1-2. P. 73.
3. Kakimoto K. // Ibid. P. 100.
4. Бочкарев Э. П., Борщевский В. В., Бринкевич Д. И. и др. // Весці АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук. 1991. № 3. С. 10.
5. Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией. М., 1969.
6. Пелевин О. В., Гирич Б. Г. // Итоги науки и техники. Металлургия цветных металлов. М., 1989. Т. 19.
7. Сальник З. А. // Неорг. материалы. 1995. Т. 31. № 11. С. 1393.
8. Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. // Завод. лаборатория. 1984. Т. 50. № 1. С. 24.
9. Кузнецов Р. А. Активационный анализ. М., 1974.
10. Кучис Е. В. Методы исследования эффекта Холла. М., 1974.
11. Тарасик М. И., Сидоров Ю. И., Якубеня С. Н., Янченко А. М. // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. 1989. № 1. С. 21.
12. Бринкевич Д. И., Крюков В. Л., Петров В. В. и др. // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1587.
13. Калоша В. К., Лобко С. И., Чикова Т. С. Математическая обработка результатов эксперимента. Мн., 1991.
14. Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттахов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М., 1982.
15. Колесников Ю. В., Морозов Е. М. Механика контактного разрушения. М., 1989.
16. Борщевский В. В., Бринкевич Д. И., Горбачева Н. И. и др. // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 61.
17. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Киев, 1997.
18. Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Вабищевич Н. В. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 5. С. 392.
19. Myers S. M., Seibt M., Schroter W. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. № 7. P. 3795.
20. US Patent 7078357.
21. Дьячков А. М., Литвинов Ю. М., Петров С. В. и др. // Электрон. пром-сть. 2003. № 3. С. 33.
22. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20.
23. Sumino K. // Defects Semiconductors. New York, 1983. P. 307.

Поступила в редакцию 25.09.09.

Дмитрий Иванович Бринкевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Наталья Вячеславовна Вабищевич – старший преподаватель кафедры физики Полоцкого государственного университета.

Владислав Савельевич Просолович – кандидат физико-математических наук, заведующий НИЛ спектроскопии полупроводников кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.