

УДК 546.28: 621.315.592

Д. И. БРИНКЕВИЧ¹, С. А. ВАБИЩЕВИЧ², Н. В. ВАБИЩЕВИЧ²,
 А. Н. ПЕТЛИЦКИЙ³ В. С. ПРОСОЛОВИЧ¹

**КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ДЕФЕКТЫ, ФОРМИРУЮЩИЕСЯ
 ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ
 В СЛАБОМ ВЕРТИКАЛЬНОМ ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

¹Белорусский государственный университет

²Полоцкий государственный университет

³ОАО «Интеграл»

(Поступила в редакцию 09.12.2011)

Введение. Высокие требования современной микроэлектроники к чистоте и однородности базовых полупроводниковых структур инициируют активные поиски перспективных технологий получения полупроводниковых материалов с целью оптимизации их эксплуатационных параметров. Для кремния перспективным является получение монокристаллов по методу Чохральского при наложении на расплав магнитного поля (M-Si) [1, 2], что позволяет весьма эффективно управлять процессами сегрегации кислорода и варьировать в широких пределах профили его распределения, как по длине, так и по диаметру слитка [2, 3]. Так, например, выращивание при наложении на расплав слабого постоянного вертикального магнитного поля позволяет получать монокристаллы кремния с концентрацией междоузельного кислорода (N_O) ниже $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [4]. Интерес к такому материалу обусловлен тем обстоятельством, что снижение N_O дает возможность минимизировать влияние примеси кислорода на процессы термического дефектообразования и получать достаточно дешевый кремний, сравнимый по своим характеристикам с монокристаллом, полученным по методу бестигельной зонной плавки.

В работе [5] обнаружено увеличение концентрации междоузельного кислорода в процессе термообработки в потоке водорода M-Si, полученного при наложении на расплав вертикального магнитного поля с $B = 0,05 \text{ Тл}$. Авторами этой работы высказано предположение о формировании в процессе выращивания указанных монокристаллов кислородсодержащих дефектно-примесных комплексов. Однако прямых экспериментальных доказательств данного предположения приведено не было.

Целью настоящей работы являлось установление природы дефектно-примесных комплексов, формирующихся при выращивании монокристаллов Si в слабом вертикальном магнитном поле, и исследование их влияния на прочностные свойства монокристаллов.

Методика эксперимента. В работе исследовались образцы монокристаллического M-Si, легированного фосфором в процессе выращивания из расплава при наложении вертикального магнитного поля с $B = 0,05 \text{ Тл}$. Параметры образцов, измеренные непосредственно, как после выращивания, так и после термообработки с пленкой вольфрама, приведены в табл. 1. Концен-

Таблица 1. Параметры исследованных образцов M-Si

Положение пластины в слитке	$\rho_{\text{исх}}$, Ом·см	$\Delta\rho$, %	$N_O \cdot 10^{17}$, см ⁻³		$N_C \cdot 10^{16}$, см ⁻³	Плотность ямок травления, см ⁻²	
			исх	гетт. ТО		исх	гетт. ТО
Верх	310	7	4,2	6,3	< 1,0	$3,2 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$
Середина	300	8	3,0	5,9	< 1,0	$3,0 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$
Низ	290	12	2,9	5,4	1,0	$17 \cdot 10^2$	$15 \cdot 10^2$

трации междоузельного кислорода (N_O) и углерода (N_C) в положении замещения определялись по соответствующим полосам ИК поглощения при 1106 см^{-1} и 607 см^{-1} на образцах толщиной $\sim 2 \text{ мм}$ [6]. Селективное травление проводилось при комнатной температуре в травителе Райта длительностью 5 мин.

Микротвердость (H) измерялась 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 на индентор варьировалась в пределах 50–200 г. Величина H определялась по максимуму частотных характеристик (случайного распределения) при выборке не менее 100 отпечатков каждого образца. Для каждой точки проводилось усреднение по 5–7 образцам. Погрешность измерения микротвердости составляла 2,5% (с доверительной вероятностью 0,95). Микрохрупкость (Z) определялась по стандартной методике [7] с погрешностью 7%. Рассчитывался также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) K_{IC} , оцениваемый по длине радиальной трещины согласно формуле:

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

где E – модуль Юнга (для кремния $1,5 \cdot 10^{11} \text{ Па}$), L – длина трещины [8]. Погрешность определения K_{IC} составляла 10 %.

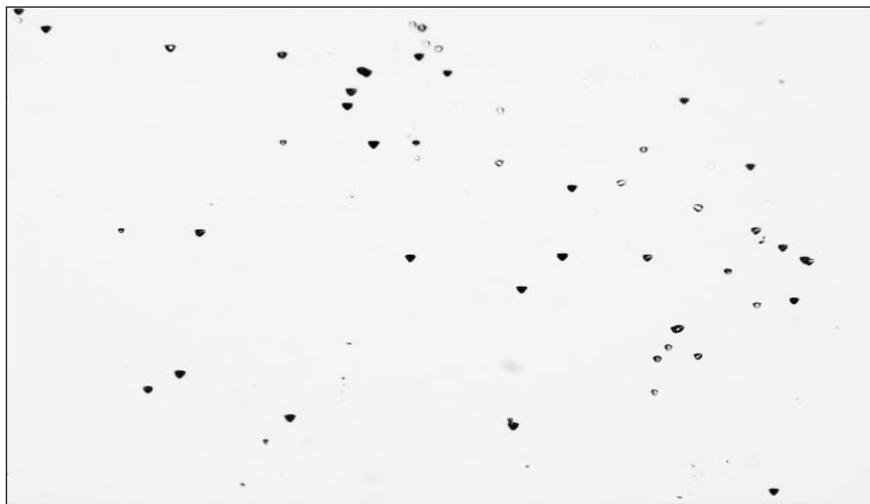
Термообработка (ТО), имитирующая один из этапов технологического процесса изготовления полупроводниковых приборов, осуществлялась в протоке водорода при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Средняя скорость охлаждения составляла $\sim 0,5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (охлаждение с установкой). На поверхность части образцов методом магнетронного распыления наносилась пленка вольфрама толщиной $\sim 80 \text{ нм}$. После термообработки приповерхностный слой толщиной 50 мкм сошлифовывался для удаления области, обогащенной W. Отметим, что высокотемпературный отжиг с пленкой вольфрама применяется для очистки пластин кремния от металлических быстродиффундирующих примесей [9].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Проведенными исследованиями установлено, что изменения удельного сопротивления ρ и концентрации углерода в положении замещения были ниже погрешности измерения использовавшихся экспериментальных методик. Селективным травлением во всех исследованных образцах M-Si были выявлены микродефекты (рис. 1). Наблюдалось два вида ямок травления – крупные (размер $\sim 1 \text{ мкм}$) по форме близкие к треугольным, плотность которых возрастала к низу слитка (см. табл. 1), и мелкие бесформенные (с размерами менее $0,5 \text{ мкм}$), наблюдавшиеся преимущественно в нижней части слитка. Их плотность достигала $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ и была существенно выше, чем плотность крупных микродефектов (МД). Оба вида ямок травления распределены по поверхности пластины очень неоднородно (рис. 1, б), причем в области, где отсутствовали крупные ямки травления, проявлялись мелкие ямки.

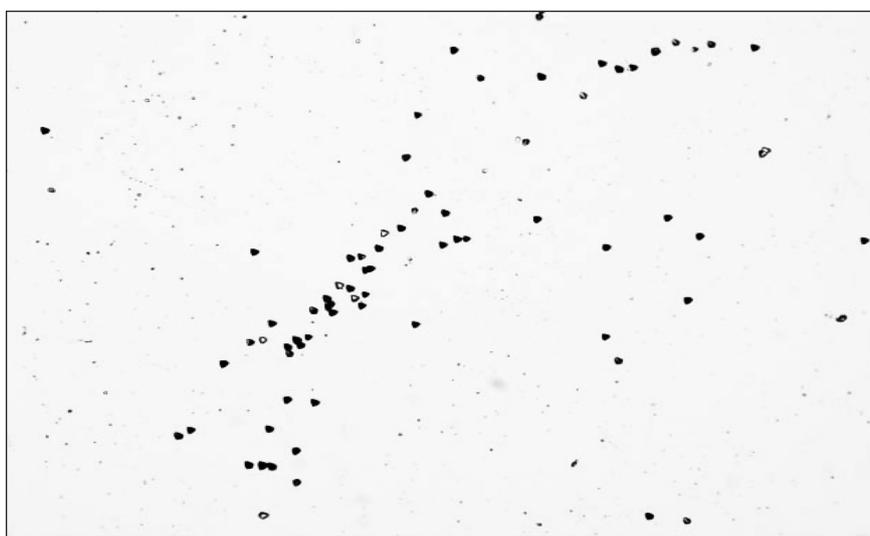
В процессе термообработки микродефекты, ответственные за мелкие ямки травления, исчезали практически полностью по всей длине слитка (рис. 2, а). Термообработка приводила также к существенному уменьшению размеров крупных ямок травления по всей длине слитка и уменьшению их плотности (на 20–25%) в верхней и средней частях слитка. В нижней части слитка плотность крупных микродефектов после ТО снижалась незначительно (на $\sim 5\%$).

Воздействие геттерирующей обработки (рис. 2, б) было значительно более эффективным. Растворение микродефектов наблюдалось даже в нижней части слитка, где исчезало до 15% микродефектов, ответственных за крупные ямки травления. Причем часть из них уменьшалась в размерах, а сами ямки становились бесформенными.

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с представлениями об образовании и активации дефектно-примесных облаков (ДПО), развитых в работах [10–12]. Согласно этим представлениям, ДПО представляют собой локальные области с повышенным содержанием кислорода, активированные быстродиффундирующими примесями. При термообработке происходят процессы обмена быстродиффундирующими примесями



a



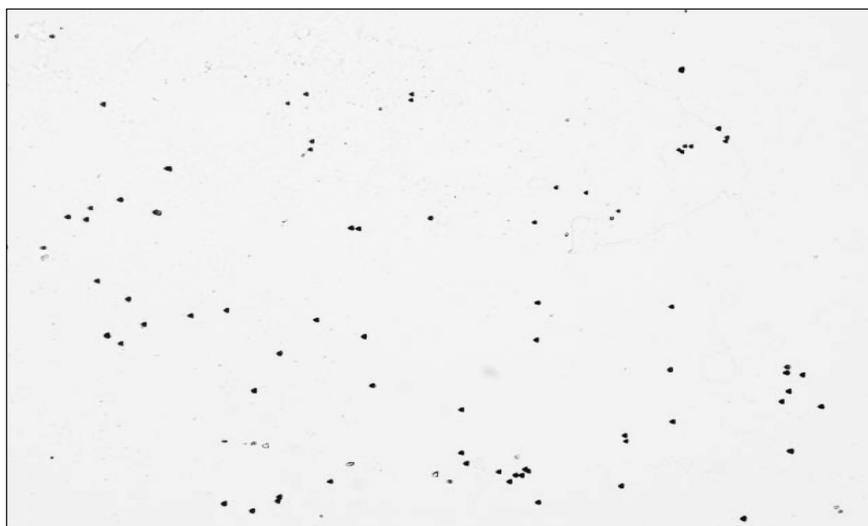
б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности исходных пластин M-Si, вырезанных из верхней (*a*) и нижней (*б*) частей слитка после селективного травления

между примесными облаками и объемом монокристалла (активация ДПО и их распад). Отметим, что взаимодействие мелких кислородных преципитатов с атомами быстродиффундирующих примесей широко известно и наблюдалось ранее [13]. На этом эффекте основан, например, процесс внутреннего геттерирования [14].

В процессе выращивания слитка вследствие подтравливания тигля возможно формирование областей (капель) расплава, обогащенных кислородом. При наложении вертикального магнитного поля не исключен перенос такой капли расплава от дна тигля к фронту кристаллизации и захват ее растущим кристаллом. Поскольку часть примесных атомов кислорода попадает в кристалл в составе ДПО, измеряемая методом ИК поглощения концентрация междуузельного кислорода N_O в M-Si (табл. 1) может быть существенно ниже, чем в монокристаллах, выращенных традиционным методом Чохральского (обычно $7-8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

В монокристалле при селективном травлении ДПО проявляют себя как мелкие размытые ямки травления. При определенных условиях они могут разрастаться за счет быстродиффундирующих фоновых примесей (Fe, Cu, Ni и т. д.) и генерировать вокруг себя дислокации. В этом случае наблюдаются крупные ямки травления с четкими краями. Это объясняет тот экспериментальный факт, что концентрация ямок травления возрастает к низу слитка, где концентрация быстродиффундирующих фоновых примесей существенно выше. К тому же, в верхней части



a



б

Рис. 2. Микрофотографии поверхности термообработанной (*a*) и прошедшей геттерирующую обработку с пленкой W (*б*) пластин после селективного травления (вырезались из нижней части слитка)

слитка кислород диффундирует из ДПО в процессе остывания слитка, что приводит к размыванию границ ямок травления.

Можно также предположить, что мелкие бесформенные ДПО являются центрами зарождения дефектов, ответственных за крупные ямки травления. Крупные ДПО растут за счет разрастания мелких дефектов и являются более стабильными. Повышенная концентрация микродефектов в нижней части слитка объясняется более высокой концентрацией в ней фоновых междоузельных металлических примесей, что обусловлено процессами их сегрегации. Преимущественное формирование микродефектов в нижней части слитка объясняется также и более коротким временем пребывания при высоких температурах по сравнению с верхней частью слитка (большинство микродефектов в ней либо растворяется, либо трансформируется в другие структурные дефекты, не выявляемые селективным травлением).

В процессе термообработки имеет место диффузия кислорода из ДПО, что проявляется в экспериментах как увеличение концентрации междоузельного кислорода. Переход атомов кислорода из ДПО в междоузельное положение приводит к снижению величины полей упругих напряжений вокруг ДПО, уменьшению размеров крупных ямок и исчезновению размытых мелких ямок травления. В пластинах с нанесенной на поверхность пленкой W вследствие геттерирующего эффек-

та («ухода» из ДПО на геттер стабилизирующих быстродиффундирующих фоновых примесей) распад ДПО протекает более интенсивно, что снижает плотность крупных ямок травления.

Следует отметить, что форма наблюдавшихся крупных ямок травления сходна с ямками травления дислокаций в Si с ориентацией (111) [15]. Однако дать однозначное заключение о природе этих микродефектов на основании полученных экспериментальных данных не представляется возможным, поскольку отсутствует дополнительная подтверждающая информация, получить которую вследствие весьма низкой концентрации микродефектов достаточно сложно. Так, нами в спектрах ИК поглощения исследовавшихся образцов M-Si не наблюдалась полоса в области 1030 см^{-1} , обычно связываемая с кислородом в атмосфере дислокаций [16]. Не были также получены однозначные данные и методом просвечивающей электронной микроскопии.

Было установлено, что ДПО оказывают существенное влияние на прочностные свойства монокристаллов. Микротвердость исследовавшихся образцов M-Si была выше (на $\sim 8\text{--}15\%$ по всей длине слитка), чем у кремния, выращенного традиционным методом Чохральского без наложения магнитного поля. Причем величина H коррелирует с плотностью ямок травления: значения микротвердости и плотность МД выше в образцах, вырезанных из нижних частей слитка.

Наличие ростовых микродефектов способствует также повышению трещиностойкости K_{IC} и снижению микрохрупкости Z в исследовавшихся образцах M-Si (табл. 2). Длина трещин около отпечатков в M-Si была несколько меньше, а, соответственно, трещиностойкость и эффективная энергия разрушения несколько выше, чем в кремнии, полученном традиционным методом Чохральского. Существенной зависимости значений коэффициента вязкости разрушения K_{IC} 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.

Таблица 2. Прочностные характеристики M-Si (нагрузка при индентировании 100 г)

Положение пластины в слитке	Z		$K_{IC}, 10^6 \text{ Па}\cdot\text{м}^{\frac{1}{2}}$		$\theta, \text{ ГПа}$		
	исх	ТО	исх	ТО	исх	ТО	гетт. ТО
Верх	2,9	1,5	2,1	1,9	11,3	11,3	11,1
Середина	3,0	1,3	2,2	1,6	11,4	11,5	11,2
Низ	1,8	1,2	2,25	1,8	12,2	12,2	11,5

Наблюдавшееся в экспериментах упрочнение M-Si не может быть обусловлено дислокациями, поскольку при плотности $\sim 10^3\text{ см}^{-2}$ они не оказывают существенного влияния на микротвердость монокристаллического кремния [17]. Наиболее вероятной причиной упрочнения M-Si могут быть ДПО, которые являются дефектами междоузельного типа. Как известно [18], при индентировании кремния вынос материала из-под индентора осуществляется за счет точечных дефектов, предположительно собственных междоузельных атомов (I). ДПО снижают концентрацию стоков для I, что должно приводить к снижению скорости выноса материала из-под индентора и, соответственно, к возрастанию микротвердости. Рост H при увеличении концентрации междоузельных дефектов в кремнии отмечался в работе [19], упрочняющее влияние ДПО в кремнии наблюдалось также авторами работы [10]. Следовательно, можно однозначно утверждать, что упрочнение M-Si обусловлено ДПО.

Логично предположить, что распад ДПО при термообработке должен приводить к снижению величины микротвердости в объеме монокристалла. Это действительно наблюдалось в образцах, прошедших геттерирующую ТО (см. табл. 2). Наиболее сильно это проявилось в образцах, вырезанных из нижних частей слитка, где концентрация быстродиффундирующих примесей высока и распад ДПО при термообработке протекает значительно интенсивнее. Отсутствие изменений H в объеме пластины при обычной (не геттерирующей) термообработке обусловлено следующими причинами. В процессе термообработки исследовавшихся образцов M-Si наблюдалось увеличение концентрации междоузельного кислорода [5], атомы которого, как известно [20], упрочняют монокристаллы кремния, что должно частично компенсировать снижение H при распаде ДПО. Другим фактором, компенсирующим разупрочняющий эффект при распаде ДПО,

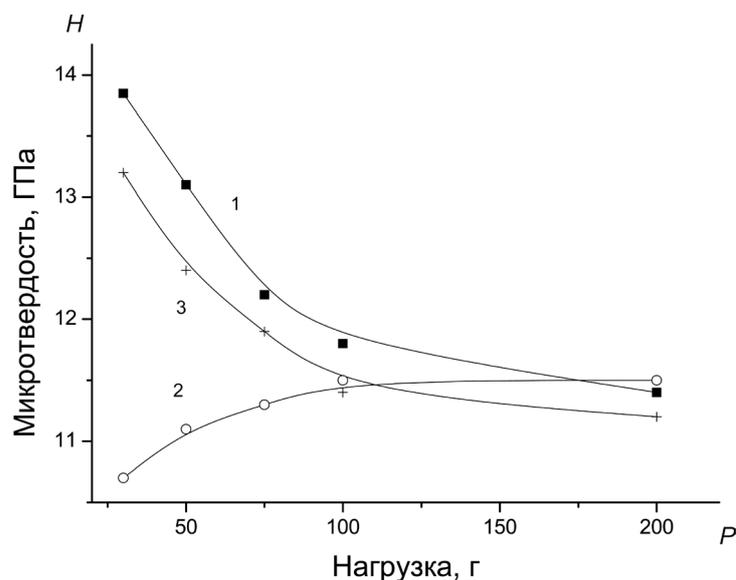


Рис. 3. Зависимость микротвердости H от нагрузки P для образцов, вырезанных их нижней части слитка: 1 – исходный; 2 – термообработанный, 3 – прошедший геттерирующую ТО с пленкой W

является формирование в процессе ТО упрочняющих монокристалл термодиффектов междуузельного типа, в состав которых не входят атомы кислорода [19].

Приповерхностное разупрочнение M-Si при термообработке (рис. 3, кривая 2) обусловлено двумя причинами. Во-первых, после механической полировки в приповерхностной области (глубиной до нескольких микрон) имеет место нарушенный слой, что приводит к формированию полей упругих напряжений, способствующих упрочнению Si. Полученные нами экспериментальные результаты позволяют предположить, что термообработка приводит к релаксации упругих напряжений в приповерхностном слое. В эксперименте это проявлялось, как увеличение дисперсии случайного распределения микротвердости ΔH . Однако одна релаксация упругих напряжений не может обеспечить снижение значений H ниже величины микротвердости, характерной для объема Si. Данное снижение может быть обусловлено тем, что ТО в восстановительной атмосфере водорода приводит к пересыщению по вакансиям приповерхностной области пластины [21]. Вакансии являются центрами аннигиляции для собственных междуузельных атомов I, что уменьшает пересыщение по ним в области индентирования и должно приводить к ускорению выноса материала из-под индентора и, соответственно, к снижению микротвердости.

Отсутствие эффекта приповерхностного разупрочнения Si при геттерирующей термообработке обусловлено следующими факторами: во-первых, отсутствием пересыщения по вакансиям в приповерхностном слое вследствие наличия металлической пленки W [21]; во-вторых, сошлифовкой пленки W после ТО, что приводит к повторному формированию механических напряжений вблизи поверхности.

Отметим также, что образцы, 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. Это указывает на то, что образования рассматриваемых ростовых микродефектов в существенных концентрациях в таких кристаллах не происходит вследствие иных условий конвекции и массопереноса в расплаве в процессе выращивания.

Заключение. На основании полученных экспериментальных результатов, можно заключить, что в монокристаллах M-Si, полученных при наложении на расплав слабого вертикального магнитного поля с $B = 0,05$ Тл, формируются дефектно-примесные скопления, в состав которых входят атомы кислорода и быстро диффундирующих фоновых примесей (Fe, Cu, Ni и т. д.). Дефектно-примесные скопления упрочняют монокристаллы M-Si. Термообработка указанных образцов M-Si при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ длительностью 5 ч приводит к распаду данных скоплений.

Литература

1. Vizman D., Friedrich J., Muller G. // J. Crystal Growth. 2001. Vol. 230, N 1–2. P. 73–80.
2. Kakimoto K. // J. Crystal Growth. 2001. Vol. 230, N 1–2. P. 100–107.
3. Бочкарев Э. П., Бринкевич Д. И., Борщевский В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 5. С. 1117–1120.
4. Сальник З. А. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 11. С. 1393–1399.
5. Бринкевич Д. И., Вабищевич Н. В., Просолович В. С. // Вестник БГУ. Сер. 1. Физика, математика, информатика. 2010. № 1. С. 41–45.
6. Ильин М. А., Коварский В. Я., Орлов А. Ф. // Заводская лаборатория. 1884. Т. 50, № 1. С. 24–32.
7. Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттахов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М., 1982.
8. Колесников Ю. В., Морозов Е. М. Механика контактного разрушения. М., 1989.
9. Бринкевич Д. И., Крюков В. Л., Петров В. В. и др. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29, № 12. С. 1587–1589.
10. Березина Г. М., Кориунов Ф. П., Мурын Л. И. // Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 4. С. 683–696.
11. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В. и др. // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13, № 5. С. 846–853.
12. Воронков В. В., Воронкова Г. И., Калинушкин В. П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1983. Т. 17, № 12. С. 2137–2142.
13. Бринкевич Д. И., Просолович В. С., Вабищевич Н. В. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, № 5. С. 392–395.
14. US patent 6686620, primary class 438/473, publication 3.02.2004 / R. J. Falster, M. J. Binns, H. W. Korb; MEMC Electronics Materials, Inc
15. Тетельбаум Д. И., Курильчик Е. В., Менделева Ю. А. // Поверхность. 2009. № 3. С. 94–103.
16. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Киев, 1997.
17. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Столяров О. Г., Шлякова Д. Б. // Физика металлов и металловедение. 1965. Т. 20, № 1. С. 150–151.
18. Farber V. Ya., Orlov V. I., Nikitenko V. I., Heuer A. H. // Philosophical Magazine A. 1998. Vol. 78, N 3. P. 671–677.
19. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20–22.
20. Harada H., Sumino K. J. // Appl. Phys. 1982. Vol. 53, N 7. P. 4838–4842.
21. Выжигин Ю. В., Соболев Н. А., Грессеров Б. Н., Шек Е. И. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25, № 8. С. 1324–1331.

D. I. BRINKEVICH, S. A. VABISHCHEVICH, N. V. VABISHCHEVICH, A. N. PYATLITSKI, V. S. PROSOLOVICH

OXYGEN-CONTAINING DEFECTS FORMED AT SILICON SINGLE CRYSTALS GROWN IN A WEAK VERTICAL CONSTANT MAGNETIC FIELD

Summary

The impurity-defect structure of silicon (M-Si) obtained by the Czochralski method from the melts under the influence of a vertical magnetic field with an intensity of 0.05 T were investigated by selective etching, IR absorption spectra measurements and microindention methods. It was established that impurity-defect clusters are formed in M-Si single crystals during the growth. Their structure includes atoms of oxygen and fast diffusing background impurities (Fe, Cu, Ni, etc.). Impurity-defect clusters strengthen the M-Si single crystals. Heat treatment of M-Si samples at 900 °C within 5 hours in hydrogen atmosphere leads to disintegration of the specified complexes.