

05

О диагностике сильнолегированного кремния, выращенного по методу Чохральского

© Р.Н. Кютт, С.С. Рувимов, И.Л. Шульпина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: R.Kyutt@mail.ioffe.ru

E-mail: Iren.Shulpina@mail.ioffe.ru

Mitsubishi Sumimoto Corporation, Oregon, USA

E-mail: sergei.rouvimov@sumcoUSA.com

Поступило в Редакцию 9 февраля 2006 г.

В окончательной редакции 4 мая 2006 г.

Показаны возможности диагностики сильнолегированных кристаллов кремния в исходном (as-grown) состоянии, выращенных по методу Чохральского с помощью методов, основанных на интерференционных эффектах динамической дифракции рентгеновских лучей — секционного топографического метода Ланга и дифрактометрии на основе эффекта Бормана. Уточнен тест на структурное совершенство кристаллов по наблюдаемости интерференционных полос на секционных топограммах.

PACS: 81.05.-t

По прогнозам экспертов монокристаллический кремний еще на долгие годы останется основным материалом электронной техники. Производство кремния растет во всем мире, на его основе создаются все новые и новые приборы. При этом исследование структурного совершенства и дефектообразования в кремнии остается актуальным, поскольку структурные дефекты оказывают сильное влияние на многие свойства этого материала, а требования к кристаллам изменяются с тенденцией их повышения.

Потребность в кристаллах кремния большого диаметра с низким удельным сопротивлением, выращиваемых по методу Чохральского и используемых в качестве подложек в силовой электронике, заставила увеличить концентрацию легирующих примесей. Достигнутая максимальная концентрация примесей оказывается значительно ниже предела растворимости из-за процесса кластерообразования [1,2]. Это явление

иногда наблюдается в кремнии, получаемом по методу Чохральского уже в процессе роста. Для исследования кристаллов, содержащих точечные дефекты и их кластеры, традиционно используются дифракционные методы — рентгеновская дифрактометрия, топография, электронная микроскопия [3]. Однако многочисленные исследования на эту тему проводились в основном после термических обработок выращенных кристаллов. Известно, что тип, форма, размер и плотность дефектов, образующихся в процессе распада твердых растворов ростовых и вводимых примесей, сильно зависят от концентрации примесей и режимов термообработки. В процессе выращивания эти параметры не очень хорошо известны, и локально возможна начальная стадия распада. При начальной стадии распада твердых растворов примесей, когда дефектов образуется мало или они еще очень малы по размерам и вносят слабые искажения в кристаллическую решетку кремния, обычные методы исследования являются малоэффективными. Необходимо привлечение более чувствительных методов. В настоящей работе обобщается опыт использования для диагностики сильнолегированного кремния в *as-grown* состоянии секционного метода топографии Ланга и дифрактометрии на основе эффекта Бормана [3] — методов, основанных на интерференционных эффектах динамической дифракции рентгеновских лучей. Эти методы обладают высокой чувствительностью к слабым нарушениям кристаллической решетки.

Исследовались кристаллы диаметром 150 mm двух серий — с удельным сопротивлением $0.003 \Omega \cdot \text{cm}$, легированные мышьяком до концентрации $(2.5-4) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (1-я серия) и фосфором до концентрации $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (2-я серия). Они были выращены в Технологическом центре корпорации Sumimoto Mitsubishi (США) по специальной методике, позволяющей монотонно уменьшать концентрацию кислорода в направлении от затравки к концу слитка в пределах 30–16 ppm ($(1.5-0.79) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и обеспечивающей возможность изучать сочетание концентраций кислорода и легирующей примеси в кристаллах, выращиваемых по методу Чохральского. Слитки были разрезаны на круглые пластины, перпендикулярные оси роста [001], толщиной 1.2–0.75 mm и соответствовали конкретным положениям вдоль оси. Затем пластины были препарированы так, чтобы получить образцы для исследований, отвечающие конкретным положениям вдоль диаметра пластин. Их поверхности были приготовлены так, чтобы убрать нарушенный резкой слой.

Исследование образцов проекционными методами рентгеновской топографии (Ланга, аномального прохождения рентгеновских лучей и Брэгга) не выявило в них присутствия дислокаций и каких-либо иных дефектов, хотя фон топограмм иногда несколько отличался от фона, типичного для совершенного кремния. Обычные методы рентгеновской дифрактометрии фиксировали узкие кривые качания, характерные для совершенных кристаллов, а также отсутствие диффузного рассеяния. Измерение параметра решетки кристаллов первой серии демонстрировало изменение параметра от образца к образцу и относительно табличного значения в пределах ошибки измерения. Это означало, что возможные разориентации макроскопических областей не превышали в них 1 угловой секунды, а возможное макроскопическое изменение деформации решетки было меньше 10^{-5} . Исходя из более или менее однородного распределения мышьяка в положении замещения атомов кремния, такие результаты можно было ожидать, поскольку атомные радиусы Si и As имеют близкие значения (1.17 и 1.16 Å соответственно). Данный результат свидетельствовал о том, что основная часть мышьяка находится в решетке кремния в положении атомов замещения. Однако секционные топограммы, полученные в $\text{MoK}\alpha$ -излучении и отражениях 220, 440 и 440, а также измерения аномального прохождения рентгеновских лучей в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при $\mu t > 10$ (где μ — линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения, а t — толщина образца) показали некоторое отличие кристаллов, легированных мышьяком, от действительно совершенных по структуре кристаллов. В частности, интерференционные полосы на секционных топограммах, характерные для совершенных кристаллов, теряли видимость в определенных местах образцов, а в целом имели низкий контраст. В некоторых случаях секционные топограммы демонстрировали изображения дефектов типа кластеров. В любом случае секционные топограммы исследованных образцов отличались по виду от тех, что были получены от кристаллов, выращенных в тех же условиях, но не легированных мышьяком. Данный эффект отчетливее наблюдался в образцах, чье положение в слитках соответствовало большей концентрации кислорода, то есть вблизи затравки и в центре слитков в сравнении с их периферической частью. Известно, что присутствие резко выраженных интерференционных полос на секционных топограммах в условиях малого поглощения рентгеновских лучей ($\mu t / \cos \theta_{\text{В}} < 3$) является качественным тестом на структурное совершенство кристаллов [3]. Считается, что при этом возможна макроскопическая деформация решетки порядка 10^{-6} [4].

Маятниковые полосы или полосы Като на секционных топограммах являются результатом интерференции двух волновых полей, возбуждаемых падающей сферической волной в совершенном кристалле. Их форма зависит от внешнего вида кристалла. Если кристалл имеет форму плоскопараллельной пластинки, полосы имеют вид системы полос определенной периодичности и интенсивности, параллельных линии пересечения падающего пучка с поверхностью кристалла. Приближение сферической падающей волны достигается, когда ширина падающего пучка много меньше основания так называемого треугольника Бормана $\Delta = 2t \operatorname{tg} \theta_B$, где t — толщина кристалла, а θ_B — угол Брэгга используемого отражения [3]. В [5] ширина щели перед кристаллом, необходимая для осуществления приближения сферической волны (при использовании источника излучения больших размеров, чем ширина этой щели) определена более точно: она должна быть сравнима с $\Lambda \operatorname{tg} \theta_B$, где Λ — экстинкционная длина. Рассчитанная таким образом ширина щели совпадает с определенной экспериментально: для кристалла кремния толщиной 0.5–1 mm, отражения 220 и MoK_α -излучения она должна быть около 10 μm , а отражения 224 и 440 около 20 μm .

В наших экспериментах ширина падающего пучка была меньше 20 μm . Использовался набор отражений 220, 400, 440, MoK_α -излучение рентгеновской трубки БСВ-29 мощностью 1 kW с реальными размерами фокуса $8 \times 0.4 \text{ mm}$ и отбором пучка под углом 6° . Толщина образцов была в пределах 0.73–0.83 mm.

Дифрактометрические измерения, проведенные в геометрии Лауэ в 220-отражении (CuK_α -излучение, $\mu t = 17$) показали снижение интенсивности в максимуме, сопровождаемое уменьшением интегральной интенсивности для обоих дифракционных пучков в сравнении с расчетными значениями для идеального случая, то есть наблюдалось подавление эффекта Бормана [6,7], рис. 1.

Интегральная интенсивность аномального прохождения очень чувствительна к малым концентрациям дефектов в кристаллах, особенно когда дефекты образуют кластеры или маленькие ($\leq 1 \mu\text{m}$) дислокационные петли. Увеличение поглощения происходит в результате смещений атомов в пространство между атомными дифракционными плоскостями. Создавая определенные модели конфигураций точечных дефектов и кластеров, можно из экспериментальных измерений аномального поглощения получить информацию о типе, геометрии, размерах и концентрации дефектов в кристаллах.

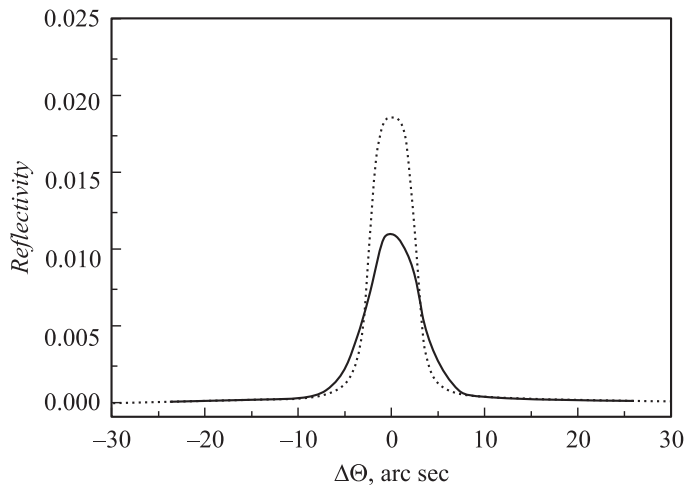


Рис. 1. Двухкристальные кривые качания, полученные в 220-отраженном пучке. CuK_α -излучение, геометрия Лауэ. Экспериментальная кривая — сплошная линия, расчетная для идеального кристалла той же толщины (0.118 mm) — пунктирная.

Из измеренной интегральной интенсивности аномального прохождения было определено значение эффективного коэффициента поглощения μ_{eff} . Для идеального кристалла μ_{eff} определяется главным образом тепловыми колебаниями атомов и выражается через фактор Дебая–Валлера

$$\mu_{eff} = \mu_0(1 - \varepsilon_0 e^{-M}), \quad (1)$$

где μ_0 — линейный коэффициент фотозлектрического поглощения, ε_0 — коэффициент порядка 1 ($\varepsilon_0(220, \text{CuK}_\alpha) = 0.994$, $\varepsilon_0(220, \text{MoK}_\alpha) = 0.997$), e^{-M} — тепловой множитель. Для кристаллов, содержащих точечные дефекты, μ_{eff} состоит из вклада фотозлектрического поглощения μ_{PE} и вклада из-за диффузного рассеяния μ_{DS} . В отсутствие диффузного рассеяния рентгеновских лучей увеличение фотозлектрической части может быть выражено через эффективный статический фактор Дебая–Валлера L [8]:

$$\Delta\mu_{PE} = \mu_0 e^{-M}(1 - e^{-L}). \quad (2)$$

Статический фактор Дебая–Валлера может быть определен несколькими способами. В наших исследованиях он вычислялся из срав-

нения экспериментально измеренной интегральной интенсивности с расчетной для идеального кристалла той же толщины, были получены значения $L = 0.015-1.018$ для разных образцов. Эти значения много больше, чем рассчитанное для равномерного распределения As в Si ($L \sim 10^{-5}$), которое столь мало в связи с очень маленьким объемным изменением, вызванным замещением атомом мышьяка атома кремния. Поэтому можно заключить, что исследованные нами кристаллы содержат некие кластеры с большим объемным изменением на кластер, чем объемное изменение на один атом мышьяка. Наиболее вероятно, что эти кластеры являются некоторым скоплением атомов примеси мышьяка, но не образуют еще выделений новой фазы.

Поскольку дифрактометрические измерения и съемка секционных топограмм проводились параллельно на одних и тех же образцах 1-й серии кристаллов и оба метода указывали на наличие кластеров, можно считать явление кластерообразования в исходном состоянии исследованных кристаллов Si, сильно легированных As, установленным. Кластерообразование в процессе роста кристаллов кремния, связанное с примесью мышьяка, сильнее выражено в областях, обогащенных ростовой примесью—кислородом. При этом можно заключить, что потеря видимости интерференционных полос на секционных топограммах происходит при деформации кристаллической решетки $\Delta d/d \sim 10^{-5}$ и $L > 0.015$. Таким образом, в случае статистически распределенных кластеров качественный до сих пор тест на совершенство решетки кристаллов на основе видимости интерференционных полос на секционных топограммах приобретает количественное выражение через уточненное значение макроскопической деформации решетки и величины фактора Дебая—Валлера.

Аналогичные исследования, проведенные на образцах из слитков, выращенных в тех же условиях, но легированных фосфором до концентрации $1.1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2-я серия), показали отсутствие вышеописанных эффектов: наблюдалась относительно хорошая видимость интерференционных полос на секционных топограммах, эффект Бормана не подавлялся.

Тем не менее на секционных топограммах было обнаружено изображение „макродфекта“, показанное на рис. 2 [9]. Дефект не имел кинематического изображения, не выявлялся проекционными методами топографии, но возмущал интерференционные полосы на секционных топограммах. Его размер определен как 0.25 mm, он

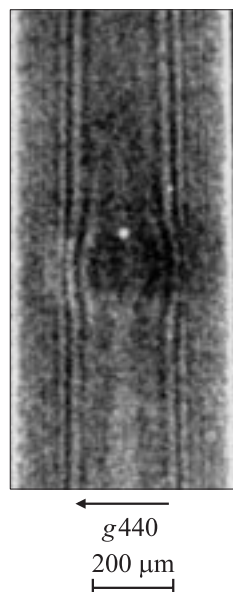


Рис. 2. Фрагмент секционной топограммы с изображением макродефекта в кремнии в as-grown исходном состоянии, сильно легированном фосфором. MoK_α -излучение, отражение 440. Ширина фрагмента $750 \mu\text{m}$.

обнаружен на расстоянии 2.6 mm от боковой поверхности кристалла. По типу изображения он был похож на дефекты, обнаруженные в [10] в бездислокационном кремнии, выращенном по методу Чохральского в вакансионном режиме, специально не легированном, содержащем $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ растворенного кислорода и прошедшем после роста многоступенчатую термообработку. Размер обнаруженных в [10] дефектов достигал 1 cm , они были интерпретированы как стабильные флуктуации концентрации микродефектов (дисперсных кислородсодержащих преципитатов). Отметим отличия в изображении дефекта от наблюдавшихся в [10]: кроме того, что обнаруженный нами дефект в несколько раз меньше по размерам, он вызывал гораздо более слабые искажения кристаллической решетки кремния, что проявлялось в отсутствии сбоев в интерференционных полосах на его границах и лишь в плавном изменении их периода вблизи дефекта. Контраст изображения и самого

дефекта, и интерференционных полос в целом ниже. При смещении кристалла вдоль дифракционного вектора на расстояние, сравнимое с размером дефекта при съемке серии секционных топограмм, изображение дефекта практически пропадает. На большом числе секционных топограмм, полученных как с данного образца, так и с других из того же кристалла были обнаружены дефекты меньшего размера, не вносящие изменения в периодичность интерференционных полос. Учитывая анализ изображения дефектов, произведенный в [10], области образца, отвечающей нашему дефекту, соответствует более совершенная решетка, чем вокруг. Это является серьезным основанием считать, что природа нашего дефекта может быть иной. При этом трудно отказаться от представления, что данный дефект каким-то образом связан с явлением кластерообразования в сильнолегированных кристаллах, выращенных по Чохральскому. Возможно, в области нашего дефекта это явление не реализовалось. Однако при такой версии придется предполагать, что в кремнии, сильно легированном фосфором, в исходном состоянии осуществляется явление кластерообразования, хотя, возможно, в зачаточном состоянии, к которому нечувствителен эффект Бормана. В этом случае хорошо объясняется пониженный контраст секционных топограмм. Кроме того, возникает предположение, что в отношении влияния статистически распределенных микродефектов малой мощности на контраст интерференционных полос чувствительность секционного метода топографии выше, чем мы считали ранее, и что возможно на этом основании определить нижнее значение фактора Дебая–Валлера, характеризующего данный процесс количественно. По-видимому, в кремнии, сильно легированном фосфором, в исходном состоянии возможны флуктуации концентрации микродефектов, но микродефекты имеют меньшую мощность и меньшие размеры, чем в термообработанном кремнии, а также в кремнии, сильно легированном мышьяком.

Таким образом, в исследованном нами кремнии, легированном фосфором, в исходном состоянии также обнаружено явление кластерообразования, но выраженное значительно слабее, чем в кремнии, сильно легированном мышьяком.

Секционный метод Ланга и дифрактометрические измерения в режиме проявления эффекта Бормана могут быть рекомендованы для диагностики сильнолегированных кристаллов кремния в исходном состоянии. Оба метода являются высокочувствительными, неразрушающими и позволяют исследовать образцы достаточно больших размеров.

Итак, показано, что в сильнолегированных кристаллах кремния, выращиваемых по методу Чохральского, возможна начальная стадия распада твердых растворов примесей в виде явления кластерообразования в процессе роста и для диагностики структурного совершенства этого материала в исходном состоянии необходимы более чувствительные дифракционные методы, чем используемые традиционно. Достаточно полную информацию можно получить на основе сочетания секционной рентгеновской топографии и дифрактометрии на основе эффекта Бормана [9]. Для диагностики сильнолегированного кремния после наиболее часто используемых термообработок, как правило, достаточно использования традиционных дифракционных методов [11,12].

Список литературы

- [1] *Chiou H.-D.* // Defects in Silicon 111, Electrochemical Soc. Proc. 1999. V. 99–1. P. 516–520.
- [2] *Ruvimov S., Kyutt R., Kearns J.* et al. // Solid State Phenomena. 2004. V. 95–96. P. 17–22.
- [3] *Боуэн Д.Л., Таннер Б.К.* Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Пер. с англ. СПб.: Наука, 2001. 274 с.
- [4] *Barushel J., Hartwig J.* Basic courses of X-TOP. 2002. Grenoble, France, 2002. P. 1–38.
- [5] *Aristov V.V., Kohn V.G., Polovinkina V.I.* et al. // Phys. stat. sol. (a). 1982. V. 72. N 2. P. 483–491.
- [6] *Kyutt R.N., Shulpina I.L., Mosina G.N.* et al. // Book of abstracts of 7th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging. September 7–10, 2004. Prague. P. 0–33.
- [7] *Kyutt R.N., Shulpina I.L., Mosina G.N.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1–6.
- [8] *Dederichs P.H.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1973. V. 3. P. 471.
- [9] *Шульпина И.Л., Кютт Р.Н.* // Тезисы лекций и докладов 3-й Российской школы ученых и молодых специалистов по физике, материаловедению и технологии получения кремния и приборных структур на его основе. М., 2005. С. 93–95.
- [10] *Мильвидский М.Г., Осипьян Ю.А., Смирнова И.А.* и др. // Поверхность. 2001. № 6. С. 5–11.
- [11] *Сорокин Л.М., Кютт Р.Н., Мосина Г.Н.* и др. // Сборник тезисов конференции „Кремний 2004“. Иркутск, 5–9 июля 2004 г. С. 150.
- [12] *Мосина Г.Н., Кютт Р.Н., Рувимов С.С.* и др. // Там же, С. 77.