

УДК 539.25 : 548.4

© 1991

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОДЕФЕКТОВ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

*Л. М. Сорокин, А. А. Ситникова, И. Ф. Червоный, Э. С. Фалькевич*

На основе изучения распределения микродефектов по картинам селективного травления в сопоставлении с данными расчета температурного профиля вдоль растущего слитка в зависимости от скорости роста определены температуры образования микродефектов в бестигельных монокристаллах кремния диаметром  $\sim 30$  мм. Предложен механизм образования микродефектов в таком кремнии, основанный на учете взаимодействия преимущественного типа собственных точечных дефектов с остаточными ростовыми примесями (атомами кислорода и углерода).

Микродефекты в бездислокационных монокристаллах кремния представляют значительный интерес в связи с их влиянием на свойства полупроводниковых приборов. Образование микродефектов происходит в процессе роста монокристаллов и связано как с температурными условиями роста, так и с взаимодействием собственных точечных дефектов с атомами примесей. С помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, в том числе и высокоразрешающей, установлена физическая природа микродефектов всех известных типов (*A*-, *B*- и *D*-микродефектов) [1-3]. Однако из-за отсутствия полных данных о температурных условиях образования микродефектов в бестигельном кремнии механизм их генерации в деталях остается не раскрытым. Не ясна до конца и роль атомов кислорода и углерода, присутствующих в таких кристаллах в концентрациях  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ , в образовании микродефектов.

Поэтому в задачу настоящей работы входили проведение дополнительных экспериментов по уточнению температурных условий образования микродефектов, обобщение собственных результатов по изучению природы микродефектов и построение механизма их генерации на основе всех этих данных.

С этой целью при разных скоростях выращивались бездислокационные монокристаллы кремния диаметром  $\sim 30$  мм методом бестигельной зонной плавки в вакууме и среде аргона с использованием одновиткового индуктора диаметром 32 мм. Концентрация кислорода и углерода в них, определенная по ИК-спектрам, составляла  $N_{O_2} < 1 \cdot 10^{16}$  и  $N_C \sim 1.6 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  соответственно. После выращивания монокристалла длиной не менее 100 мм фиксация начальных стадий образования микродефектов осуществлялась путем быстрого охлаждения (закалки) в определенный момент монокристалла методом удаления (декантации) расплавленной зоны.

Характер распределения микродефектов и их тип определялись после селективного травления продольных сечений монокристаллов по плоскости (112), параллельной направлению выращивания [111]. Схематически эти картины распределения изображены на рис. 1, *a*, *б*. Сопоставляя данные расчета распределения температуры вдоль растущего слитка в зависимости от скорости роста  $v_p$  [4], можно определить температуру образования микродефектов различного типа (см. таблицу). Так, для *A*-микродефектов из рис. 1, *a* следует, что температура образования *A*-микродефектов  $T_A \approx$

Температуры образования микродефектов  
различного типа

Скорость выращивания монокристаллов, мм/мин	Тип микродефек- тов	Расстояние от фронта кристаллизации, мм	Температура образования микродефектов, °C
2	<i>B</i>	7	$T_B=1380$
2	<i>A, B</i>	23	$T_A=1100$
3	<i>B</i>	8	$T_B=1380$
3	<i>A, B</i>	25	$T_A=1100$
5	<i>D</i>	26	$T=1150$

$\approx 1100$  °C. Из этих же рисунков следует, что *B*-микродефекты образуются при температурах, близких к температуре плавления. Область, непосредственно прилегающая к фронту кристаллизации, содержит дислокации, введенные при декантации расплавленной зоны, так что определить точно начало образования *B*-микродефектов не удастся. Зона, непосредственно примыкающая к дислокациям и содержащая *B*-микродефекты, имела перед закалкой температуру  $\sim 1380$  °C. Поэтому принимаем, что температура образования *B*-микродефектов  $\geq 1380$  °C.

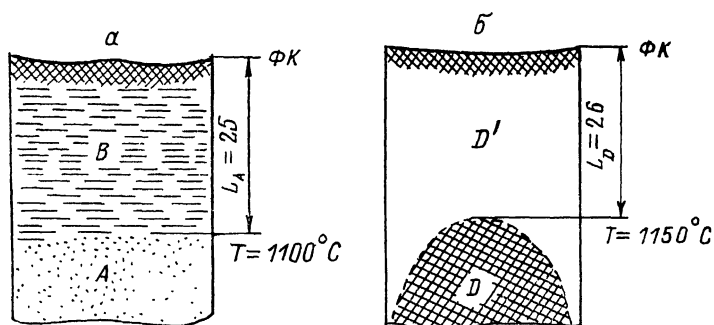


Рис. 1. Схематические изображения продольных сечений протравленных монокристаллов кремния, выращенных со скоростью 3 (а) и 5 мм/мин (б).

Исследование закаленных кристаллов, выращенных при высоких скоростях роста, позволяет определить температуру образования *D*-микродефектов и представить механизм их генерации. На рис. 1, б показано распределение *D*-микродефектов, зафиксированное закалкой. Видно, что между фронтом кристаллизации и линией, соответствующей температуре образования *D*-микродефектов, существует зона, не содержащая микродефектов (по крайней мере тех, что выявляются селективным травлением). Расчет показал, что температура образования *D*-микродефектов составляет  $T_D=1150$  °C. Следует указать, что эта температура соответствует температуре диссоциации ( $T=1140$  °C) *D*-дефектов при in-situ термообработке, как это определено в [5], что подтверждает правильность определения температуры образования микродефектов *D*-типа. «Бездефектная» зона в области от фронта кристаллизации до линии, соответствующей началу образования микродефектов, на самом деле не является бездефектной. Это было выявлено после декорирования медью исследуемых монокристаллов при рентгенотопографическом исследовании. В этой области содержатся малые дефекты (*D'*) с плотностью  $\sim 3.5 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>, в то время как в области с *D*-дефектами их размер в 2 раза больше, а плотность в 3 раза меньше ( $\sim 1.2 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>). Эти микродефекты, по-видимому, являются скоплениями примесных атомов междоузельного кислорода и вакансий и являются комплексами, которые предшествуют зарождению *D*-микродефектов (*D'*-микродефекты).

Итак, что же представляют собой микродефекты в монокристаллах бестигельного кремния?

Наиболее полно объясняющей полученные ранее результаты по образованию микродефектов была модель Воронкова [6], в основу которой положен принцип рекомбинации и диффузии собственных точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) в процессе роста кристаллов. Однако многочисленные экспериментальные данные [1-3, 7], в том числе и приведенные выше, свидетельствуют о решающем влиянии остаточных примесей на образование микродефектов.

Даже в высокочистых монокристаллах кремния, выращенных бестигельной зонной плавкой в вакууме, концентрация кислорода и углерода достаточно высока  $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация остальных примесей на 2—3 порядка меньше, и они оказывают, по-видимому, незначительное влияние на процесс генерации микродефектов.

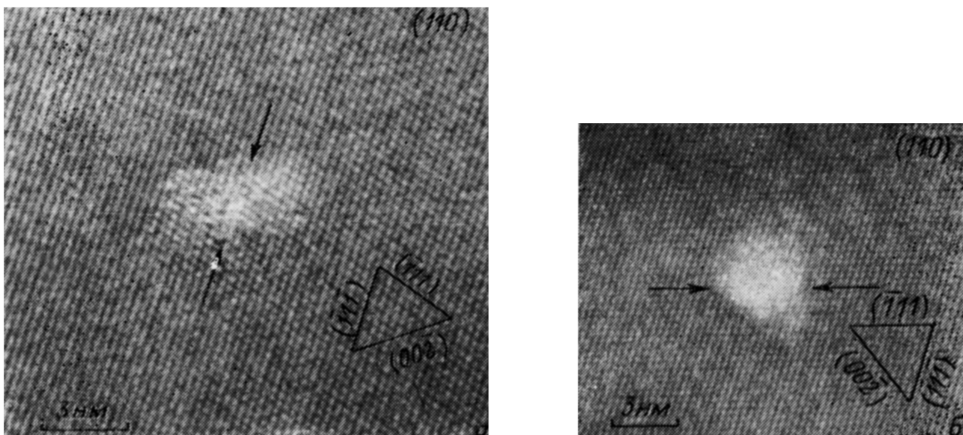


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения кристаллической решетки монокристалла кремния с микродефектами *D*-типа.

*a* — изображение микродефекта с регулярной структурой. Изображение микродефекта имеет более сильный контраст (светлый) в сравнении с остальной частью микрофотографии. Стрелками обозначено сечение микродефекта, лежащего в плоскости (111), поверхностью образца; *b* — изображение микродефекта с аморфной структурой. Стрелками обозначено положение микродефекта, имеющего более сильный (светлый) контраст в сравнении с остальной частью микрофотографии.

Исходя из имеющихся в настоящее время литературных данных и собственных исследований, может быть предложена следующая модель образования микродефектов, которая учитывает как процессы рекомбинации точечных дефектов, так и взаимодействие примесей с определенным типом точечных дефектов.

Согласно [6, 8], при высоких скоростях роста ( $\geq 5 \text{ мм/мин}$ ) имеет место избыток вакансий в кристалле, результатом чего является ускоренный процесс комплексообразования кислородно-вакансионных ассоциатов. Поскольку междоузельные атомы кислорода  $O_i$  очень подвижны при избытке вакансий, то комплексообразование происходит за счет ухода междоузельного кислорода в замещающее положение  $O_s$ . Понижение температуры способствует процессу коагуляции примесных атомов, и атомы кислорода в замещающем положении  $O_s$  играют роль центров микропреципитатов кислорода, которые являются, по-видимому, *D*-микродефектами. Этот процесс начинается при  $T \leq 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , когда в соответствии с диаграммой фазового равновесия в системе кремний—кислород возникает сильное локальное пересыщение по кислороду. Росту микропреципитатов, состоящих в дальнейшем, по-видимому, из молекул  $\text{SiO}_2$ , будет способствовать избыток вакансий при данных условиях роста, ибо при образовании молекул  $\text{SiO}_2$  возникает избыток объема, равный объему одного атома кремния, который будет скомпенсирован путем захвата

вакансии границей раздела между микропреципитатом и матрицей (кремнием).

Подтверждением в пользу предлагаемого механизма является то, что эти дефекты являются дефектами внедренного типа как по данным [1, 2, 7], так и по результатам наблюдений с помощью высокоразрешающего метода электронной микроскопии — метода прямого разрешения кристаллической решетки [3]. С помощью этого метода наблюдались два вида изображений *D*-микродефектов: области размером  $\sim 50 \text{ \AA}$ , отличающиеся по контрасту от остальной части изображения, с относительно регулярной структурой (рис. 2, *a*) и почти с аморфной структурой (рис. 2, *b*). Такие изображения могут давать микропреципитаты, образующиеся в результате взаимодействия вакансий и атомов остаточного кислорода с образованием кристаллической и аморфной фаз  $\text{SiO}_2$ .

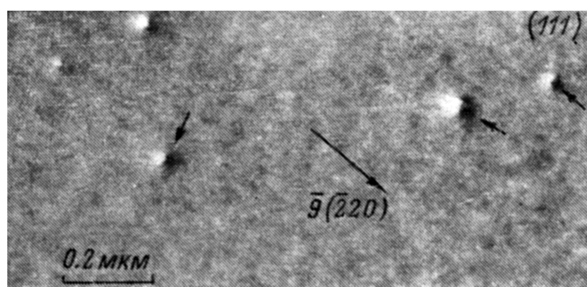


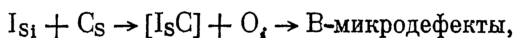
Рис. 3. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение микродефектов *B*-типа.

Стрелками обозначены микродефекты *B*-типа, имеющие черно-белый контраст изображения.

Как следует из приведенных новых данных (рис. 1, *a*), процесс образования *B*-микродефектов происходит в интервале температур  $1400\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$  при выращивании кристаллов со скоростью до  $\leq 3 \text{ мм/мин}$ . В этом случае, согласно критерию Воронкова [6], кристалл пересыщается собственными междоузельными атомами кремния. При этих скоростях выращивания монокристаллов атомы углерода в замещающем положении играют роль катализатора в образовании центров преципитации. Наличие области растяжения около атомов углерода, а также пересыщение по собственным междоузельным атомам кремния способствуют образованию пар  $[\text{C}_s\text{I}]$ -комплексов, состоящих из атома углерода в замещающем положении и междоузельного атома кремния ( $\text{C}_s + \text{I}_{\text{Si}} \rightleftharpoons [\text{C}_s\text{I}]$ ).

Кроме того, пересыщение по междоузельным атомам кремния ( $\text{I}_{\text{Si}}$ ) уменьшает критический радиус  $[\text{C}_s\text{I}]$ -зародышей и ускоряет диффузию атомов углерода в замещающем положении ( $\text{C}_s$ ). Все это вместе приводит к зарождению агломератов  $[\text{C}_s\text{I}]$ . Более того, пересыщение по  $\text{I}_{\text{Si}}$ , ускоряя диффузию  $\text{C}_s$ , может приводить к совместной преципитации  $\text{O}_i$  (атомов кислорода в междоузельном положении) и  $\text{C}_s$  (атомов углерода в замещающем положении) [9].

Таким образом, процесс комплексообразования, приводящего к зарождению *B*-микродефектов, может быть условно описан реакцией



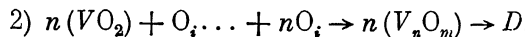
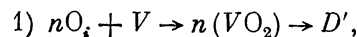
*B*-микродефекты также являются дефектами типа внедрения с размерами  $15\text{--}45 \text{ нм}$  и концентрацией порядка  $10^8\text{--}10^{10} \text{ см}^{-3}$  [1]. Они имеют ромбовидную или квадратную форму со сторонами по направлениям типа  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  и лежат в основном в плоскостях типа  $\{100\}$  (рис. 3). Следовательно, из сказанного можно заключить, что *B*-микродефекты представляют собой преципитаты, состоящие из собственных междоузельных атомов кремния, атомов примесей углерода и кислорода.



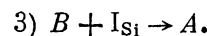
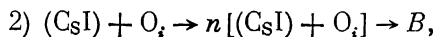
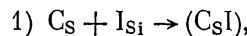
Рост таких комплексов будет приводить к эмиссии собственных междоузельных атомов кремния  $I_{Si}$  в матрицу, и в результате становится возможным образование междоузельных дислокационных петель — микродефектов типа  $A$ . Это происходит при  $T_A = 1100$  °С, когда имеет место значительная преципитация кислорода и, как следствие, возникает избыток  $I_{Si}$ , образующих дислокационную петлю, которая декорируется остаточными примесями, что и наблюдается с помощью просвечивающей электронной микроскопии [1].

Описанный выше механизм образования микродефектов можно представить следующими реакциями:

При избытке вакансий ( $V$ ) для скорости роста  $v_p \geq 5$  мм/мин



при избытке междоузельных атомов кремния ( $v_p \leq 3$  мм/мин)



Таким образом, все типы микродефектов имеют междоузельный характер и образовались в результате взаимодействия точечных дефектов с атомами кислорода и углерода. Из этого следует очень важный вывод о том, что возможно получение в принципе высокосоввершенных («бездефектных») монокристаллов кремния путем использования сверхчистого исходного поликристаллического кремния, проведения процесса бестигельной зонной плавки в сверхвысоком вакууме и подавления процессов взаимодействия избыточных точечных дефектов с атомами остаточных примесей за счет выбора оптимальных технологических параметров при выращивании монокристаллов.

В развитие предложенного механизма необходимо подчеркнуть, что, хотя  $B$ - и  $D$ -микродефекты имеют междоузельную природу, они зарождаются в принципиально различных областях решетки кремния: центром генерации  $D$ -микродефектов являются области сжатия около междоузельных атомов кислорода  $O_i$ , куда устремляются избыточные вакансии и другие  $O_i$ ; центром зарождения  $B$ -микродефектов являются области растяжения около атома углерода в замещающем положении  $C_S$ , куда направляются избыточные междоузельные атомы кремния и междоузельные атомы кислорода.

В заключение следует добавить следующее. По-видимому, неравномерное распределение неравновесных точечных дефектов и их скоплений, создаваемое быстрым охлаждением, может служить причиной возникновения внутренних напряжений, которые неблагоприятно сказываются на электрофизических параметрах материала.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Ситникова А. А., Сорокин Л. М., Таланин И. Е., Малышев К. Л., Шейхет Э. Г., Фалькевич Э. С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1829—1833.
- [2] Sitnikova A. A., Sorokin L. M., Talanin I. E., Sheihet E. G., Falkevich E. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 81. N 2. P. 433—438.
- [3] Ситникова А. А., Сорокин Л. М., Шейхет Э. Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2623—2628.
- [4] Неймарк К. Н., Сахаров Б. А., Чулицкий В. Ф., Осовский М. И. // Сб. «Кремний и германий». М.: Металлургия, 1970. В. 2. С. 32—36.
- [5] Roksnoger R. J. // J. Cryst. Growth. 1984. V. 68. N 3. P. 596—612.
- [6] Voronkov V. V. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 625—642.
- [7] Sitnikova A. A., Sorokin L. M., Talanin I. E., Sheihet E. G., Falkevich E. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 90. P. K31—K33.

- [8] Воронков В. В., Мильвидский М. Г. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 471—477.
- [9] Shimura F., Hockett, Reed D. A., Wayne D. N. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. N 8. P. 794—796.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
21 мая 1991 г.

---