

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ
И ВЛИЯНИЕ НА ЭТОТ ПРОЦЕСС УГЛЕРОДА И МАРГАНЦА

*Р. Ф. Витман, Н. Б. Гусева, А. А. Лебедев,
А. А. Ситникова, Ш. Б. Утамурадова*

Изготовление практического любого кремниевого прибора связано с нагревом кремния в широком интервале температур. При этом в объеме кремниевых пластин возможно образование структурных дефектов, вызванное распадом пересыщенного твердого раствора примесей и формированием при этом частиц второй фазы [1], которые оказывают сильное воздействие на параметры приборов. Так как от примесей роста избавиться невозможно, необходимо прогнозировать интенсивность и характер распада их твердого раствора. Цель данной работы — выяснение влияния на этот процесс условий термообработки, соотношения концентраций контролируемых ростовых примесей и присутствия дополнительно введенных примесей.

Наблюдение частиц второй фазы в кремнии, выращенном по методу Чохральского, проводилось методами рентгеновской топографии (РТ) по Лангу, просвечивающей электронной микроскопии и ИК поглощения. Все термообработки проводились при 1100°C на воздухе, охлаждались образцы в режиме печи или закалкой на воздухе.

Результаты, полученные методом РТ, показали, что в отличие от так называемого бескислородного кремния БЗП [2], где при быстром охлаждении от 1100°C для распада твердого раствора примесей достаточны кратковременные выдержки (меньше одного часа), в кислородном Si для формирования второй фазы необходимы длительные выдержки при высокотемпературной обработке (ВТО) порядка нескольких часов. Необходимость продолжительного отжига (5—10 ч) для обнаружения начала распада утверждается и в работах [1, 3]. Изучение роли скорости охлаждения образцов кислородного Si после выдержки при 1100°C обнаружило несущественную роль закалки для образования преципитатов, что является одним из основных отличий этого материала от бескислородного Si. Распад твердого раствора примесей в кислородном кремнии происходит как при быстром, так и при медленном охлаждении.

К интересным результатам привели эксперименты на образцах Si с высоким, близким к предельной растворимости, содержанием кислорода $N_0 = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и низким содержанием углерода $N_C = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При условии, что растворимость кислорода при температуре отжига (около $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [4]) значительно ниже N_0 в исходном кристалле, распад в данном эксперименте идет из сильно пересыщенного во время отжига твердого раствора. В этом случае концентрация оптически активного кислорода N_0^{opt} после ВТО значительно уменьшается (примерно в 2 раза после 70 ч отжига). Следствием этого является формирование дефектов, выявляемых на рентгеновских топограммах. Их концентрация после 10 ч отжига составляет $\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$, а размер дифракционного изображения $\sim 10 \text{ мкм}$. После 120 ч отжига на фоне подобных дефектов наблюдаются крупные размытые деформационные центры (до 100 мкм), равномерно распределенные по объему кристалла. Эти крупные образования, очевидно, результат продолжительного формирования выделений второй фазы при сильном пересыщении раствора кислорода в процессе отжига.

Электронно-микроскопическое исследование образцов из данного слитка обнаруживает после 50 ч отжига комплекс дефектов в виде крупных частиц второй фазы (3000 Å) с четко выраженной огранкой, колоний мелкодисперсных частиц и дислокаций. Предполагается, что крупные частицы — аморфные образования SiO_2 , так как микродифракционные исследования не дали дополнительных отражений на электронограммах. На возможность существования подобных образований указывалось в работе [5]. С увеличением времени отжига концентрация колоний мелкодисперсных преципитатов и крупных частиц растет, образуются большие скопления последних (рис. 1). Важно отметить, что распад, наблюдаемый на данном слитке, аномально интенсивен с точки зрения размера основных концентраторов напряжений и сильно развитой структуры вторичных дефектов. Наличие на рентгеновских топограммах крупных размытых пятен и скоплений крупных аморфных частиц на электронограммах не характерно для тигельного кремния со средней концентрацией кислорода ($N_0 < 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Крупные аморфные частицы SiO_2 были обнаружены в Si с концентрацией углерода N_C подобной его концентрации в нашем слитке [5]. Причина интенсивного распада может заключаться не только в высоком содержании кислорода, но и в очень низкой концентрации

углерода. Относительная концентрация кислорода и углерода оказывает сильное влияние на кинетику дефектообразования при ВТО. При малых значениях N_O/N_C углерод, активно взаимодействуя с кислородом, образует мелкие комплексы типа CO_n и таким образом, снижая концентрацию свободного кислорода в твердом растворе, препятствует образованию других кислородосодержащих комплексов, способных создавать большие напряжения в решетке и генерировать крупные дефекты. При больших значениях N_O/N_C избыточный кислород образует крупные частицы SiO_2 на ростовых зародышевых центрах или комплексах CO_n . Для нашего слитка $N_O/N_C=40$. Это и препятствует взаимной компенсации влияния данных примесей на напряжения в решетке и приводит к образованию крупных дефектов.

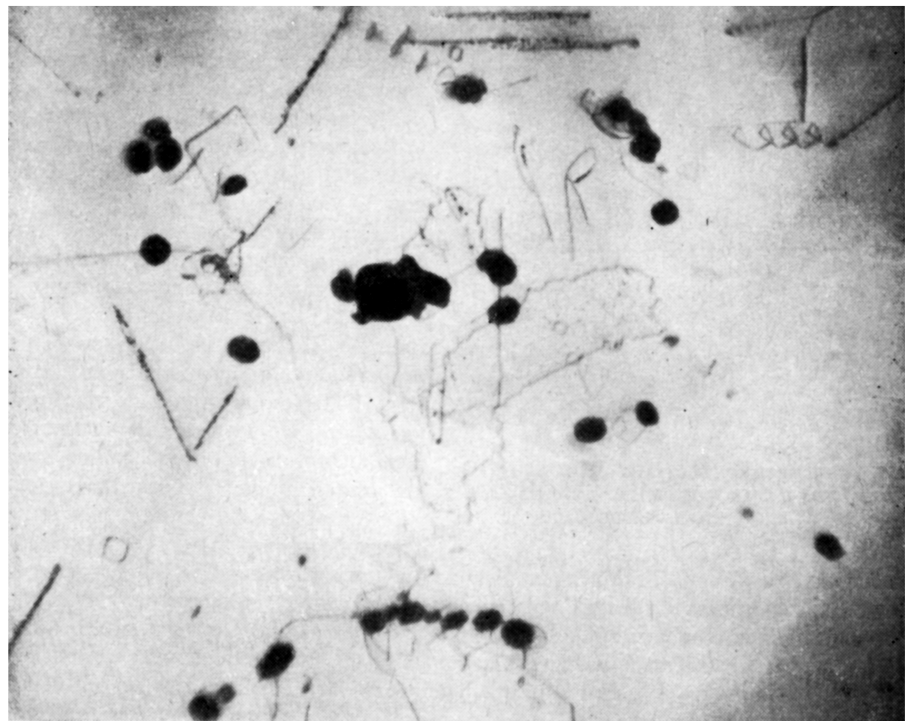


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si при 1100 °C в течение 120 ч. Размер частиц $SiO_2 \sim 5000 \text{ \AA}$.

Для проверки предположения о влиянии углерода на образование преципитатов во время термообработки проводилось сравнение образцов, вырезанных из начала и конца слитка. Начало такого слитка, где $N_O^{пт}=1.16 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $N_C^{пт}=1.66 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($N_O/N_C=7$), характеризуется достаточно интенсивной преципитацией при термообработке. Конец слитка обладает пониженной способностью к распаду, во всяком случае образующиеся комплексы и частицы мелкие. Концентрация кислорода здесь несколько ниже, чем в начале слитка ($N_O^{пт}=8.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), но степень его пересыщения вполне достаточна для активного образования частиц второй фазы SiO_2 при 1100 °C. Однако концентрация углерода здесь в два раза выше, чем в начале слитка, и в результате отношение N_O/N_C меньше 3.2. Этого оказывается достаточно для того, чтобы рентгеновской топографией распад твердого раствора кислорода почти не выявлялся. Такое явление носит устойчивый характер, так как наблюдалось на нескольких слитках.

Роль сближения концентраций кислорода и углерода изучалась также в работе [8], где показано, что компенсация их влияния при определенных условиях может позволить получать монокристаллы, в которых не выявляются свирлевые дефекты. Эти данные подтверждают наши предположения о причине уменьшения размера дефектов при сближении N_O и N_C .

Подобным свойством связывать кислород, препятствуя его преципитации с междоузельными атомами кремния, обладают и некоторые металлические примеси (Mg, Ca, Sr, Ba). При диффузии таких примесей в кремний уменьшается концентрация и размеры дефектов в кристаллической решетке, что объясняется их высоким химическим сродством к кислороду и взаимодействием с ним. Подбирая оптимальную концентрацию вводимых примесей, можно увеличивать термическую стабильность Si [7].

В нашей работе изучалось влияние диффузионно введенного при 1200 °С марганца на изменение структурных свойств Si при ВТО.

Известно, что введение марганца в Si приводит к уменьшению N_0^{opt} на 10–50 % в зависимости от концентрации марганца [8]. Аналогичный эффект обнаружен в поведении оптически активного углерода. Кроме того, существует разница на 1.5–2 порядка между

величиной предельной растворимости марганца в Si, полученной методом нейтронно-активационного анализа, и концентрацией электрически активных атомов марганца, полученной методом DLTS. По-видимому, это различие связано с образованием нейтральных комплексов марганца с кислородом и углеродом.

После диффузии марганца в кристаллах Si электронно-микроскопическим методом обнаружено наличие мелких частиц (~ 500 Å) с концентрацией $\sim 10^{10}$ см⁻³ (рис. 2). В силу малых размеров они не выявляются на рентгеновских топограммах. ВТО такого кремния при 1100 °С показывает, что марганец, связывая кислород, препятствует образованию типичных для такой термообработки дефектов.

Таким образом, определяющими факторами образования структурных дефектов при

высокотемпературной обработке в кислородном кремнии в отличие от бескислородного являются длительность отжига и уровень пересыщения по кислороду. Однако наличие таких примесей, как углерод, марганец и др., в достаточных концентрациях может приводить к снижению концентрации оптически активного кислорода путем создания мелких комплексов или частиц кислород—примесь и таким образом препятствовать образованию крупных колоний преципитатов.

Литература

- [1] Гринштейн П. М., Ильин М. А., Моргулис Л. М. и др. Электронная техника. Сер. Материалы, 1978, № 9, с. 70–74.
- [2] Витман Р. Ф., Гусева Н. Б., Лебедев А. А. Письма в ЖТФ, 1984, т. 10, № 14, с. 837–839.
- [3] Сорокин Л. М., Мосина Г. Н. В сб.: Свойство легированных полупроводников. М.: Наука, 1977, с. 210–215.
- [4] Shimura S., Tsuba H. J. Elektrochem. Soc., 1982, v. 129, p. 1062–1066.
- [5] Tempelhoff K., Speigelberg P., Gloihmann R., Wruck D. Phys. St. Sol., 1979, N 56 (a), p. 213–225.
- [6] Критская Т. В., Неймарк К. Н., Шкляр Б. Л. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1986, т. 22, № 6, с. 1038–1039.
- [7] Рыгалин В. М., Салманов А. Р., Пелипас В. П. и др. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1981, т. 17, № 7, с. 1141–1145.
- [8] Абдураманов К. П., Витман Р. Ф., Далиев Х. С. и др. ФТП, 1985, т. 19, № 6, с. 1158–1159.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 июля 1987 г.