

Применение упругого рассеяния света среднего инфракрасного диапазона для исследования процесса внутреннего геттерирования в кремнии, выращенном методом Чохральского

© В.П. Калинушкин, А.Н. Бузынин, Д.И. Мурин, В.А. Юрьев, О.В. Астафьев

Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Получена 27 декабря 1996 г. Принята к печати 25 февраля 1997 г.)

Методом малоуглового рассеяния света среднего инфракрасного диапазона выполнено исследование влияния процесса внутреннего геттерирования на крупномасштабные дефекты в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского и легированном бором. Проведена классификация крупномасштабных дефектов в исходном материале и кристаллах, подвергнутых процедуре внутреннего геттерирования. Показана применимость метода малоуглового рассеяния света как для лабораторных исследований, так и для промышленного контроля операций технологического цикла внутреннего геттерирования.

1. Введение

В настоящее время процесс внутреннего геттерирования стал одной из наиболее важных технологических операций при производстве микроэлектронных приборов на основе кремния, выращенного методом Чохральского. Тем не менее до настоящего времени не было предложено неразрушающего метода, позволяющего производить прямые исследования изменения дефектного состава материала в процессе геттерирования и непосредственный контроль операций его технологического цикла. Цель данной работы состоит в том, чтобы предложить такой метод, разработанный на основе метода малоуглового рассеяния света среднего инфракрасного диапазона (МУРС) [1], который в последнее время успешно применялся для исследования крупномасштабных скоплений электрически активных дефектов (КЭД) в полупроводниковых материалах (см., например, работу [2] и ссылки, приведенные в ней).

Впервые метод малоуглового рассеяния света среднего инфракрасного диапазона был применен для исследования влияния абразивного и внутреннего геттерирования в кристаллах стандартного промышленного кремния, выращенных методом Чохральского и легированных бором, в работе [3]. Основные выводы, сделанные в этой работе, состоят в том, что абразивное геттерирование приводит к значительному понижению концентрации примесей в крупномасштабных примесных скоплениях, содержащихся в объеме кристаллов, а внутреннее геттерирование приводит к появлению в объеме подложек новых дефектов, вклад которых в рассеяние света среднего инфракрасного диапазона становится доминирующим. К сожалению, в работе [3] не были установлены основные параметры этих дефектов.

В настоящей работе проведено более детальное исследование этих дефектов, установлена их связь с дефектами, выявленными в исходном материале в работах [4,5], определены их основные параметры.

Помимо стандартного МУРС в настоящей работе был применен метод малоуглового рассеяния света с объемным фотовозбуждением неравновесных носителей

тока, позволяющий подобно методу наведенного тока (ЕВІС) исследовать крупномасштабные рекомбинационно активные дефекты (КРД) [1,6]. Этим методом были установлены некоторые закономерности в изменении КРД вследствие внутреннего геттерирования.

Кроме того в настоящей работе измерялись температурные зависимости интенсивности рассеяния света, что позволило сделать оценки энергий активации точечных центров, входящих в состав КЭД.

В дополнение к МУРС изменения в дефектном составе материала исследовались методами ЕВІС и селективного травления, что позволило получить оценки концентраций дефектов, необходимые для расчета энергий активации точечных центров, входящих в их состав, из температурных зависимостей МУРС.

2. Методика экспериментов и экспериментальные образцы

В методе МУРС, использованном в данной работе в качестве источника зондирующего излучения применялся непрерывный CO_2 -лазер (длина волны $\lambda = 10.6$ мкм). Подробно детали этой методики описаны в статьях [1,2]. Здесь мы хотели бы напомнить только, что такие параметры КЭД, как их эффективные размеры и произведение их концентраций (C) и квадрата отклонения концентрации свободных носителей (n_{ac}) в их объеме (или квадрата отклонения диэлектрической проницаемости (ϵ_{ac})) $C(\Delta n_{ac})^2$ (или $C(\Delta \epsilon_{ac})^2$), могут быть вычислены из угловых диаграмм рассеяния света, измеряемых в МУРС. Исследование влияния температуры образца на рассеяние им инфракрасного света дает возможность оценить энергии термической активации (ΔE) примесей и дефектов, входящих в состав КЭД: интенсивность рассеяния света КЭД $I_{sc} \sim (\Delta n_{ac})^2$ [2,7–10].

Суть экспериментов по влиянию фотовозбуждения неравновесных носителей тока в объеме материала на рассеяние инфракрасного света состоит в следующем. Если кристалл содержит в своем объеме крупномасштабные центры рекомбинации (например, преципитаты и их

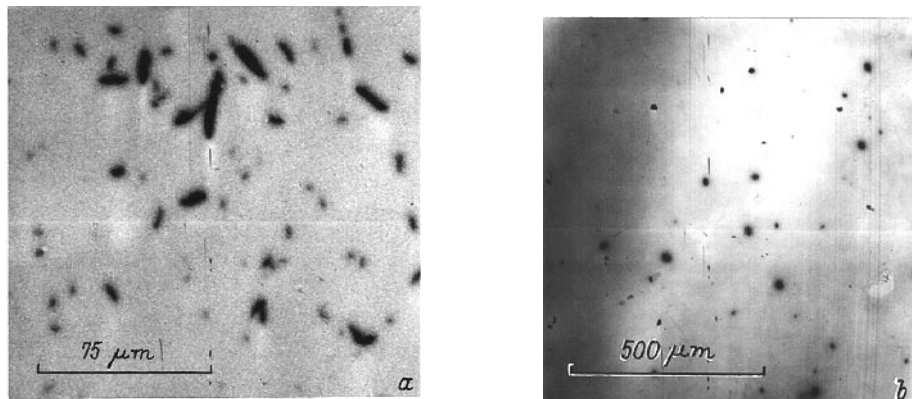


Рис. 1. Типичные микрофотографии дефектов, полученные методом наведенного тока (EBIC): *a* — исходный образец, *b* — после внутреннего геттерирования. $T = 300$ К.

колонии, дефекты упаковки и т. д.), то при возбуждении неравновесных носителей тока вокруг этих центров образуются области с пониженной концентрацией носителей (обедненные области). Эти области рассеивают свет, как обычные неоднородности. Используя амплитудно-модулированное фотовозбуждение и выделяя соответствующую компоненту рассеянного света — пульсирующую на частоте фотовозбуждения, удается зарегистрировать рассеяние света обедненными областями. Затем, применяя обычную для метода МУРС процедуру измерения и обработки угловых диаграмм рассеяния света, легко оценить характерные размеры обедненных областей вокруг крупномасштабных центров рекомбинации [1,6]. В настоящей работе для возбуждения неравновесных носителей тока использовался YAG: Nd³⁺-лазер, генерирующий импульсы длительностью 40 нс, мощностью 1 Вт на длине волны 1.06 мкм с частотой 1 кГц. Использование этой длины волны для фотовозбуждения позволяло практически однородно накачать весь объем исследованного образца, так как поглощение на этой длине волны не слишком сильно, но вполне достаточно для того, чтобы обеспечить эффективную генерацию электронно-дырочных пар. Схема экспериментальной установки для МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей в образце детально описана в работах [1,6].

Помимо МУРС в настоящей работе для выявления дефектов использовались методы EBIC и селективного травления. При приготовлении образцов для EBIC была использована специальная методика, включающая в себя плазменное травление поверхности образцов в специальном режиме перед нанесением барьера Шоттки. Эта методика значительно повышает чувствительность EBIC к КРД в объеме кремния [11].

Всего в работе исследовано 40 пластин бездислокационного кремния. Кристаллы выращивались методом Чохральского и легировались бором до удельного сопротивления $1 \div 40$ Ом · см. Использовался материал, произведенный на трех разных предприятиях и прошедший процедуру внутреннего геттерирования на пяти предприятиях. В настоящей работе обобщаются

данные по влиянию различных режимов геттерирования на дефектный состав образцов.

В измерениях МУРС использовались две следующие схемы экспериментов. В одной из них предварительно исследовались исходные образцы, которые затем проходили обработку в виде цикла внутреннего геттерирования и снова исследовались с помощью МУРС. В другой схеме пластины разрезались на несколько образцов. Часть из них подвергалась процедуре внутреннего геттерирования, остальные использовались в качестве контрольных.

Эксперименты по EBIC и селективному травлению проводились только по второй схеме.

3. Экспериментальные результаты

А. Исходные образцы

Исследованные в настоящей статье исходные образцы содержали стандартный для легированного бором монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского, набор КЭД [4,5,11,12]. В них обнаружены

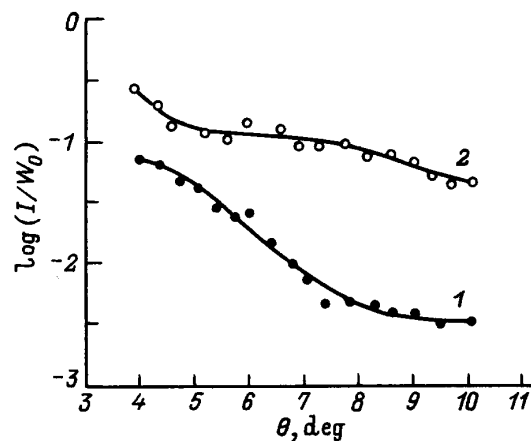


Рис. 2. Характерные диаграммы рассеяния света монокристаллами кремния, снятые без фотовозбуждения: *1* — исходный образец, *2* — после внутреннего геттерирования. $T = 300$ К.

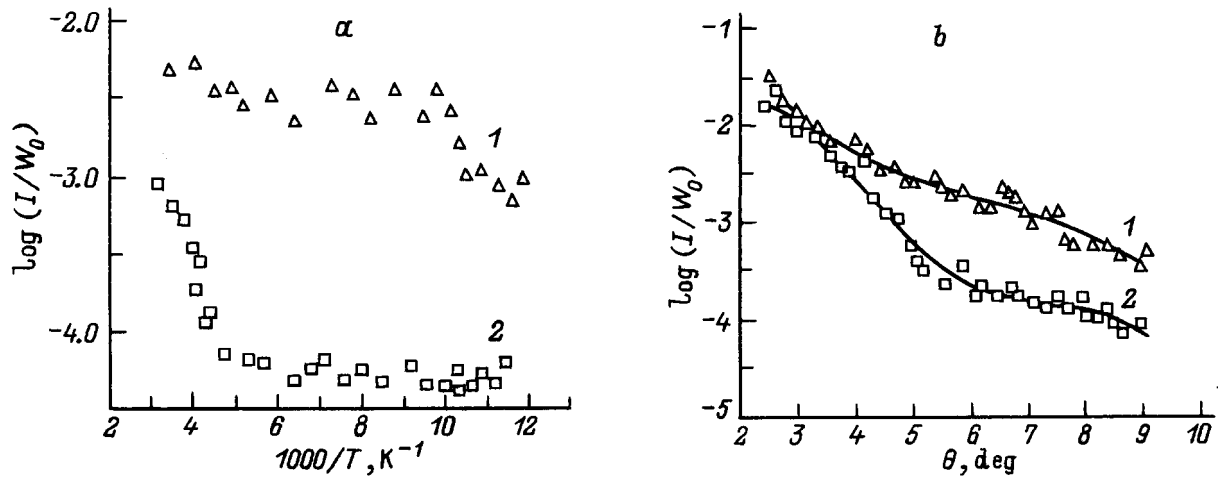


Рис. 3. *a* — температурные зависимости интенсивности рассеяния света исходными образцами кремния: 1 — цилиндрические дефекты, 2 — сферические дефекты. *b* — характерные диаграммы рассеяния света; T, K : 1 — 300, 2 — 110.

так называемые "цилиндрические дефекты" длиной от 15 до 40 мкм и диаметром от 5 до 10 мкм, показанные на микрофотографиях EBIC (рис. 1, *a*). Концентрация этих дефектов колебалась от 10^6 до 10^7 см $^{-3}$. Этим дефектам соответствуют участки диаграмм рассеяния света при углах $\theta < 7^\circ$ (рис. 2, кривая 1). Так называемые "сферические дефекты", концентрация которых не превосходила 10^5 см $^{-3}$, также наблюдались в исходных образцах (рис. 1, *a*). Им соответствуют участки диаграмм рассеяния при $\theta > 7^\circ$. Размеры этих дефектов колеблются от 5 до 20 мкм (рис. 2, кривая 1).

Энергии активации точечных центров, определяющих рассеяния света цилиндрическими и сферическими дефектами, оцененные по температурным зависимостям интенсивности рассеяния света (рис. 3), составляют соответственно $40 \div 60$ мэВ и $120 \div 160$ мэВ [4,5].

Обеденные области вокруг КРД имели в исходных образцах размеры менее 4 мкм и проявлялись в диаграммах рассеяния света, снятых с фотовозбуждением неравновесных носителей тока, как "плато" (рис. 4, кривая 1, $\theta > 5^\circ$). Иногда на диаграммах рассеяния света проявлялись и сферические дефекты (рис. 4, кривая 1, $\theta < 5^\circ$).

Б. Образцы, прошедшие обработку внутреннего геттерирования

Основные результаты, полученные на образцах, прошедших процедуру внутреннего геттерирования, состоят в следующем.

1. В результате внутреннего геттерирования доминирующим типом дефектов становятся сферические КРД с размерами от 10 до 30 мкм (рис. 1, *b*), причем интенсивность обусловленного ими рассеяния света возрастает примерно на 2 порядка по сравнению с рассеянием света, обусловленным дефектами этого типа в исходных образцах (рис. 2, кривая 2). Интенсивность рассеяния света цилиндрическими дефектами возрастает довольно

слабо, в результате этого рассеяние света, обусловленное сферическими дефектами, начинает доминировать в диаграммах рассеяния света для образцов, прошедших процедуру внутреннего геттерирования. Из этого можно заключить, что в результате внутреннего геттерирования концентрация сферических дефектов существенно возрастает (рис. 1, *b*). Рост интенсивности рассеяния света и концентрации сферических дефектов наблюдался во всех образцах, прошедших процедуру внутреннего геттерирования, и не зависел от режима геттерирования. Повышение интенсивности рассеяния света сферическими дефектами коррелировало с появлением геттерированных дефектов, выявляемых с помощью селективного травления, однако прямой пропорциональности между

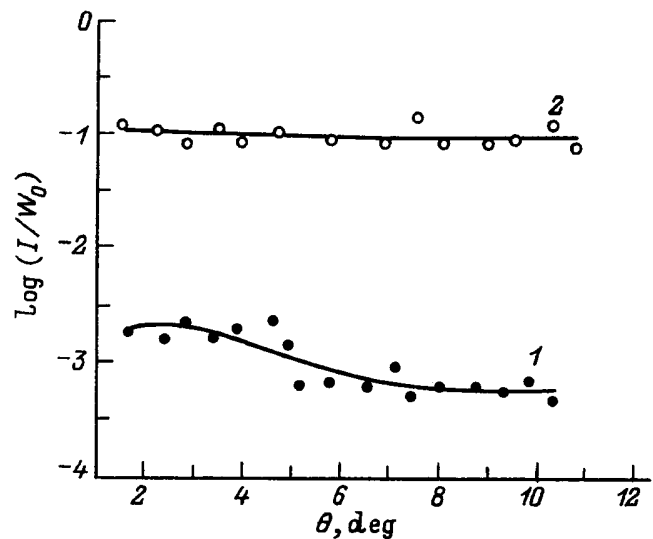


Рис. 4. Характерные диаграммы рассеяния света монокристаллами кремния, снятые с фотовозбуждением неравновесных носителей заряда: 1 — исходный образец, 2 — после внутреннего геттерирования. $T = 300$ К.

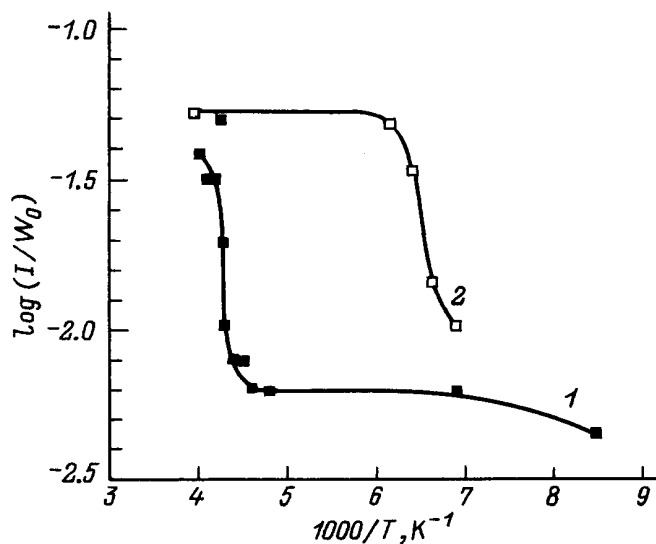


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности рассеяния света сферическими КЭД в двух монокристаллах кремния, выращенных на разных предприятиях и прошедших процедуру внутреннего геттерирования; 1, 2 — номера образцов.

плотностью ямок травления и интенсивностью рассеяния света обнаружено не было.

2. В экспериментах по МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей тока в образцах было установлено, что интенсивность рассеяния света обедненными областями вокруг КРД резко возрастает после внутреннего геттерирования (рис. 4, кривая 2). Была обнаружена сильная корреляция интенсивности рассеяния света с плотностью дефектов, выявляемых селективным травлением.

3. Значения энергий активации центров, доминирующих в сферических дефектах, по всей видимости, определяются условиями выращивания и термической предисторией образцов. В качестве примера на рис. 5 приведены температурные зависимости интенсивности рассеяния света, измеренные на двух образцах, выращенных на разных предприятиях и прошедших процедуру внутреннего геттерирования. Видно, что как температурные зависимости интенсивности рассеяния света, так и значения энергий активации центров, определяющих рассеяние света сферическими КРД при комнатной температуре ΔE различаются в этих образцах: $\Delta E = 130 \div 170$ мэВ для образца 1 и $\Delta E = 60 \div 90$ мэВ для образца 2, т. е. после внутреннего геттерирования в состав сферических дефектов в этих образцах входят разные точечные центры. В настоящее время мы не можем с уверенностью утверждать, какой из следующих факторов определяет состав сферических дефектов после внутреннего геттерирования: исходная загрязненность образцов неконтролируемыми примесями или особенности цикла геттерирования. По нашему мнению, первый фактор должен быть более существенным.

4. Обсуждение результатов и предлагаемая методика

Обобщая сказанное выше, мы можем заключить, что КРД, зарегистрированные в объеме кристаллов, прошедших процедуру внутреннего геттерирования, суть дефекты структуры (скорее всего, преципитаты и их колонии), образовавшиеся в процессе формирования геттера и являющиеся геттерирующими дефектами. Что же касается сферических дефектов, то они, по нашему мнению, представляют собой атмосферы, образованные вокруг геттерирующих дефектов стекшимися к ним примесными атомами¹. Сделанные выводы подтверждаются как корреляцией между интенсивностью рассеяния света обедненными областями вокруг КРД и плотностью ямок травления, так и ростом интенсивности рассеяния света, обусловленного сферическими дефектами, после возникновения большого количества дефектов, выявляемых селективным травлением.

Для любых неоднородностей интенсивность рассеяния света ими пропорциональна произведению $C(\Delta\varepsilon)^2$, где C — их концентрация, а $\Delta\varepsilon$ — отклонение диэлектрической проницаемости в них. В случае КРД, регистрируемых при помощи МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей тока, $\Delta\varepsilon$ определяется в первую очередь концентрацией генерируемых неравновесных носителей. При постоянном уровне фотовозбуждения (концентрации неравновесных носителей) интенсивность рассеяния света обедненными областями вокруг КРД прямо пропорциональна концентрации КРД в кристаллах, поэтому интенсивность рассеяния света обедненными областями в экспериментах по МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей тока является прямой мерой концентрации КРД в кристаллах.

В случае КЭД дело обстоит существенно сложнее. В них величина $\Delta\varepsilon$ определяется многими факторами: средней концентрацией примесей, соотношением между количествами растворенных и преципитировавших примесных атомов, степенью компенсации и т. д. Процесс геттерирования может изменять как концентрацию самих КРД C , так и любой из упомянутых параметров и, следовательно, $\Delta\varepsilon$, что должно приводить к кажущемуся нарушению прямой пропорциональности между интенсивностью рассеяния света и измеряемой концентрацией дефектов. Поэтому в случае сферических дефектов мы вынуждены полагаться лишь на качественную корреля-

¹ Следует заметить, что, согласно предложенной модели, сферические дефекты состоят как минимум из двух компонент: а) растворенных примесей и точечных дефектов (и свободных носителей тока) и б) дефектов структуры, например, преципитатов. В стандартном МУРС — без фотовозбуждения, чувствительном к областям с измененной концентрацией свободных носителей заряда, наблюдается только первая из них. Вторая компонента, будучи рекомбинационно активной, проявляется в МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей тока.

цию между интенсивностью рассеяния света и плотностью ямок травления, установленную в экспериментах².

Основываясь на сказанном выше, мы предлагаем следующую методику для исследования процесса внутреннего геттерирования в кремниевых подложках, состоящую в следующем: с помощью измерений рассеяния света, обусловленного КРД (МУРС с фотовозбуждением неравновесных носителей тока), контролируется наличие геттерирующих дефектов в объеме кристаллов; с помощью измерений рассеяния света, обусловленного сферическими КЭД (стандартный метод МУРС), контролируется наличие и определяются параметры примесных атмосфер вокруг геттерирующих дефектов, т. е. эффективность операции геттерирования.

Заметим, что важным достоинством предложенной методики является ее применимость для входного и пооперационного контроля всего технологического цикла геттерирования. Она дает возможность исследовать эффективность и стабильность геттера после любых высокотемпературных операций. Оборудование, применяемое для измерения МУРС, может быть легко встроено в технологический процесс, уже сейчас оно позволяет быстро (за 1 ÷ 2 мин) тестировать подложки практически любого диаметра.

Наконец, с помощью исследования температурных зависимостей интенсивности рассеяния света можно анализировать состав примесных атмосфер, т. е. определять, какие примеси собираются геттерирующими дефектами из обедненной зоны. В этом случае следует говорить лишь о выборочной проверке или лабораторных исследованиях.

5. Заключение

В заключение мы хотели бы обратить внимание читателей еще на одну, с нашей точки зрения, крайне многообещающую возможность использования метода рассеяния инфракрасного света.

С его помощью можно производить неразрушающий входной и пооперационный контроль присутствия КРД не только в объеме пластин, но и непосредственно в их приповерхностных областях. Предлагаемая методика аналогична методу выявления КРД в объеме подложек, но вместо "объемного" фотовозбуждения электронно-дырочных пар в ней предлагается использовать "поверхностное" фотовозбуждение (например, используя импульсы второй гармоники неодимового лазера, $\lambda = 0.53$ мкм). В этом случае неравновесные носители тока за время измерения будут проникать в приповерхностный слой кремния на 20 ÷ 30 мкм, и именно этот слой будет анализироваться на предмет

² В настоящее время разработана новая методика сканирующей лазерной микроскопии в среднем инфракрасном диапазоне, которая позволяет визуализировать дефекты и более точно оценивать их параметры, прежде всего концентрацию C [13-18]. Эта методика кажется нам чрезвычайно многообещающей для исследования внутреннего геттерирования [19].

присутствия в нем рекомбинационно активных дефектов структуры и примесных преципитатов (в принципе, варьируя длину импульсов и время детектирования, можно варьировать толщину исследуемого слоя). Основной трудностью такого метода является низкая интенсивность рассеянного света, однако предварительные эксперименты показали, что этим методом уже сейчас можно анализировать слои с концентрацией КРД, не превышающей $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-3}$ [20,21]. Эта методика, несомненно, крайне перспективна, так как она позволяет исследовать степень очистки обедненной зоны (в том числе и по времени жизни неосновных носителей тока), а не процессы, происходящие в объеме подложек. Предлагаемым методом можно было бы наблюдать, например, процесс "прорастания" преципитатов в обедненной зоне в течение всего технологического цикла.

Заметим также, что этот метод применим не только для решения проблем, связанных с геттерированием, но и для исследования любых эпитаксиальных и приграничных слоев.

Данная работа была выполнена частично при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-19540), авторы выражают признательность фонду за оказанную поддержку.

Список литературы

- [1] В.П. Калинушкин. Тр. ИОФАН (М.), 4, 3 (1986). [Proc. Inst. Gen. Phys. Acad. Sci. USSR, 4 (*Laser Methods of Defect Investigations in Semiconductors and Dielectrics*) 1 (N.Y., Nova 1988)].
- [2] V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev, O.V. Astafiev. *Proc. 1st Int. Conf. on Materials for Microelectronics* (Barcelona, 1994) [Mater. Sci. Technol., in the press].
- [3] Е.Н. Гулидов, В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, М.Г. Плоппа, А.М. Прохоров, М.В. Шведенко, Б.Л. Эйдельман. *Микроэлектроника*, 14, 130 (1985).
- [4] О.В. Астафьев, А.Н. Бузынин, А.И. Бувальцев, Д.И. Мурин, В.П. Калинушкин, М.Г. Плоппа. *ФТП*, 28, 407 (1994).
- [5] V.P. Kalinushkin, A.N. Buzynin, V.A. Yuryev, O.V. Astafiev, D.I. Murin. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 149, 219 (1996).
- [6] В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, Т.М. Мурина и др. *Микроэлектроника*, 15, 523 (1986).
- [7] V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev, D.I. Murin, M.G. Ploppa. *Semicond. Sci. Technol.*, 7, A255 (1992).
- [8] В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев, Д.И. Мурин. *ФТП*, 25, 798 (1991).
- [9] В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров. *ФТП*, 18, 938 (1984).
- [10] С.Е. Заболотский, В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, Т.М. Мурина, М.Г. Плоппа, А.М. Прохоров. *ФТП*, 21, 1364 (1987).
- [11] А.Н. Бузынин, Н.А. Бутылкина, А.Е. Лукьянов, В.В. Осико, В.М. Татаринцев, А.М. Эйденоз. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 52, 1387 (1988).
- [12] А.Н. Бузынин, С.Е. Заболотский, В.П. Калинушкин, А.Е. Лукьянов, Т.М. Мурина, В.В. Осико, М.Г. Плоппа, В.М. Татаринцев, А.М. Эйденоз. *ФТП*, 24, 264 (1990).

- [13] O.V. Astafiev, V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev. *Mater. Sci. Eng. (B)*, **34**, 124 (1995).
- [14] О.В. Астафьев, В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев. *Микроэлектроника*, **24**, 472 (1995).
- [15] О.В. Астафьев, В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев. *Письма ЖТФ*, **21**, вып. 11, 52 (1995).
- [16] O.V. Astafiev, V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **146**, 775 (1995).
- [17] О.В. Астафьев, В.П. Калинушкин, В.А. Юрьев. *Микроэлектроника*, **25**, 41 (1996).
- [18] O.V. Astafiev, V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **149**, 361 (1996).
- [19] O.V. Astafiev, V.P. Kalinushkin, V.A. Yuryev, A.N. Buzynin, N.I. Bletskan. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **378**, 615 (1995).
- [20] V.P. Kalinushkin, D.I. Murin, V.A. Yuryev, O.V. Astafiev, A.I. Buvaltsev. *Proc. 2nd Int. Symp. on Advanced Laser Technologies* (Prague, 1993) [*Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, **2332**, 146 (1994)].
- [21] О.В. Астафьев, А.И. Бувальцев, В.П. Калинушкин, Д.И. Мурин, В.А. Юрьев. *Поверхность*, вып. 4, 79 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Application of mid-infrared light elastic scattering to investigation of internal gettering process in Czochralski-grown silicon

V.P. Kalinushkin, A.N. Buzynin, D.I. Murin, V.A. Yuryev, O.V. Astafiev

General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
117942 Moscow, Russia

Abstract A study of effect of internal getting process on the large-scale defect aggregates of the Czochralski-grown boron-doped monocrystalline silicon has been made by the low-angle mid-infrared-light scattering technique. A classification of large-scale defects has been carried out in both the as-grown material and the crystals subjected to the internal gettering process. The applicability of the low-angle mid-infrared-light scattering for either laboratory investigations or an industrial inspection of operations of the internal gettering technological cycle has been demonstrated.

E-mail: vyuryev@kapella.gpi.ru or astf@kapella.gpi.ru