

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ БИЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА С ЗАДАНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ В ОБЪЕМЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТТЕРИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ

© 2012 г. Ю. Б. Васильев¹, Н. А. Везуб², М. В. Меженный³,
В. С. Просолович⁴, А. И. Простомолотов², В. Я. Резник³

¹ОАО «Интеграл», Беларусь,

²Учреждение РАН Институт проблем механики им А. Ю. Ишлинского,

³ГНУ «Институт химических проблем микроэлектроники»,

⁴Белорусский государственный университет, Беларусь

Проанализированы возможности получения бездефектного слоя в пластинах бездислокационного монокристаллического кремния при быстром термическом отжиге (БТО). С помощью математического моделирования трехмерного напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния большого диаметра при проведении БТО рассмотрены различные способы крепления пластин и определены возможности снижения напряженно-деформированного состояния пластины кремния. Для описания процессов дефектообразования при БТО предложена математическая модель, учитывающая диффузионно-рекомбинационные процессы вакансий и межузельных атомов кремния, а также образование вакансионных кластеров. На основе этой модели определены температурно-временные параметры процесса БТО (режим нагрева, время выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения пластины), соответствующие требуемому (обедненному у поверхности) профилю концентрации вакансий, плотности и размеру вакансионных кластеров по толщине пластины. Результаты расчетов верифицированы на тестовых образцах с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ОМ и ПЭМ).

Ключевые слова: кремний, микродефект, математическое моделирование, геттер, вакансия, межузельный атом.

Введение

Управление процессами преципитации кислорода в пластинах кремния, выращенного по методу Чохральского (CZ-кремний), при создании геттерирующих сред является одной из наиболее сложных задач полупроводникового материаловедения последних десятилетий. Надежный и эффективный внутренний геттер предполагает формирование устойчивой приповерхностной бездефектной зоны (свободной от оксидных преципитатов) и наличие достаточно высокой плотности оксидных частиц (объемная плотность геттерирующих центров должна быть не ниже 10^8 – 10^9 см⁻³). Наибольшей эффективностью геттерирования быстродиффундирующих металлических примесей обладает дефектная среда, в которой превалируют преципитатно-дислокационные скопления и дефекты упаковки [1].

Один из возможных подходов к формированию внутреннего геттера основан на резкой зависимости интенсивности распада пересыщенного твердого раствора кислорода от концентрации присутствующих в кристалле вакансий. Известно, что если в кристаллах CZ-кремния

с концентрацией кислорода в диапазоне $(5$ – $8) \cdot 10^{17}$ см⁻³ содержание вакансий ниже порогового значения $\sim 1 \cdot 10^{12}$ см⁻³, то при используемых в настоящее время температурно-временных режимах многоступенчатой термообработки распад твердого раствора кислорода в них практически не происходит [2].

Цель работы — показать некоторые наиболее узкие проблемы, возникающие при создании приповерхностной обедненной зоны в бездислокационных пластинах кремния большого диаметра с помощью быстрого термического отжига (БТО) и последующего формирования в их объеме эффективной внутренней геттерирующей среды.

Моделирование напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния при быстром термическом отжиге

Важной проблемой применения БТО являются большие напряжения вблизи игольчатых опор крепления пластины кремния, а также деформация пластины под действием силы тяжести в случае использования пластин большого диаметра. Процесс

термической обработки пластин осуществляется в установках как с резистивным нагревом [3—5], так и с использованием галогенных ламп накаливания [6]. Последние наиболее часто используют при проведении процессов БТО. Как правило, в процессе отжига пластины лежат горизонтально на трех симметрично расположенных опорах. Известны и другие способы крепления пластин: использование четырех симметрично расположенных опор и размещение пластин на кольцевых опорах. В работе [7] в одномерном приближении проведены оценки максимальных сдвиговых напряжений в пластинах кремния диаметром 200 и 300 мм, обусловленных действием гравитационных сил, для перечисленных выше способов крепления пластин.

С целью снижения негативного влияния такого способа крепления исследованы различные виды опор и их расположения, а также влияние площади и материала опор.

Анализ различных способов крепления пластин.

Для характеристики общего напряженного состояния пластины использовали напряжения Мизеса σ_M . Опоры приняты абсолютно упругими.

На рис. 1 (см. третью стр. обложки) приведено распределение величины σ_M в нижней плоскости пластины диаметром 200 мм при различном радиальном расположении опор. Максимальные напряжения σ_M наблюдаются вблизи точки опоры. При расположении опор на расстоянии $0,7R$ от центра пластины максимальные напряжения составляют $\sigma_M = 1,73$ МПа, при $0,6R$ — $\sigma_M = 1,37$ МПа, при $\sim 0,5R$ — $\sigma_M = 2,76$ МПа. Из приведенных данных отчетливо видно, что пластина в целом наименее напряжена

при расположении опор на расстоянии $(0,6—0,7)R$ от центра пластины. При этом в большей части пластины напряжения не превышают $\sim 10^{-3}$ МПа. В основной области пластины действующие напряжения малы, а область пластины, прилегающая к опоре, является наиболее напряженной, и в ней наиболее вероятна генерация дислокаций.

На рис. 2 представлены рассчитанные картины изгиба пластины вдоль оси Z (характеризующие прогиб пластин) под действием гравитационных сил при расположении опор на расстоянии $0,5R$ и $0,7R$. Из рис. 2 видно, что характер деформации пластины при радиальном смещении точки опоры существенно меняется: по мере увеличения расстояния между опорами положительная (относительно нейтральной линии) деформация в центральной части пластины меняется на отрицательную и изменяет свое значение. Одновременно в краевой области пластины в участках, где отрицательная деформация минимальна, также происходит изменение знака деформации, и она становится положительной. При расположении опор на расстоянии $0,6R$ практически вся пластина имеет отрицательные смещения за окрестности контакта опоры с пластиной.

Значения деформаций вдоль оси Z с различным радиальным расположением опор приведены на рис. 3 (см. третью стр. обложки).

Максимальные деформации, соответствующие наиболее удаленной от опор точке на краю пластины, уменьшаются по мере удаления опоры от центра пластины (деформация с положительным знаком направлена против действия силы тяжести — изгиб пластины вверх по отношению к нейтральной плоскости).



Рис. 2. Иллюстрация осевого гравитационного изгиба пластины кремния при различном расстоянии опор от центра: а — $0,5R$; б — $0,7R$

Общая картина деформации мало меняется при изменении числа опор, но имеет сложный характер. Был проведен расчет значений деформаций вдоль оси Z для пластины, расположенной на опорах квадратного сечения различной площади. Для анализа выбраны три характерные точки пластины, в которых при изменении радиального положения опор наблюдаются максимальные изменения.

На рис. 4 приведены графики зависимости деформации в характерных точках от площади опоры для случая расположения пластины на трех и четырех опорах. Для каждого из вариантов расположения опор значения деформаций в выбранных характерных точках пластины мало зависят от площади контакта опоры с пластиной. Увеличение числа опор с 3 до 4 позволяет существенно уменьшить величину прогиба пла-

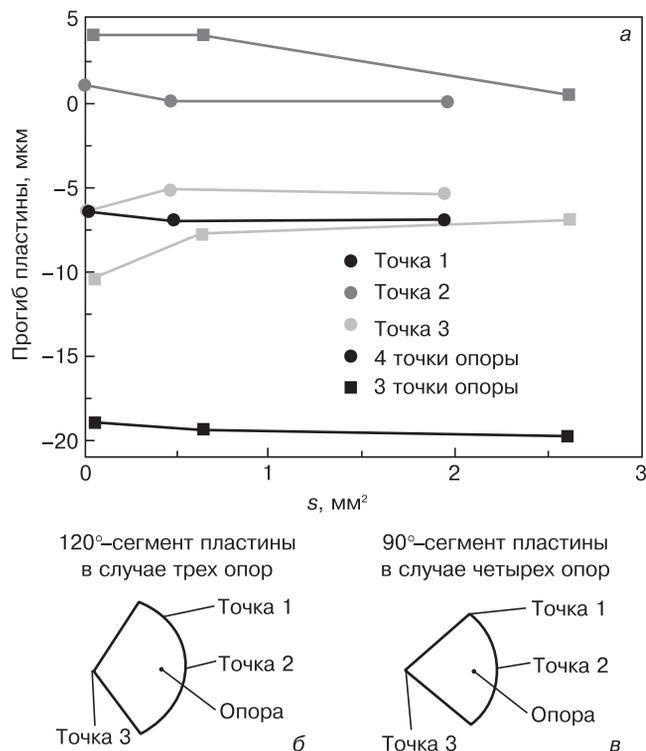


Рис. 4. Графики осевой гравитационной деформации (а) в характерных точках пластины кремния (1–3) в зависимости от площади опор для двух вариантов крепления пластины: на 3 (б) и 4 (в) опорах

стины, особенно в точке 1, расположенной на краю пластины на наибольшем удалении от опоры. Таким образом, переход к расположению пластин кремния на четырех опорах (по сравнению с трехточечным вариантом) позволяет значительно уменьшить как уровень максимальных напряжений в области контакта (более чем в 2 раза), так и уровень напряжений в целом по пластине. При этом максимальный прогиб пластины также существенно уменьшается (приблизительно в 3 раза).

Подход к математическому моделированию процессов дефектообразования. Создание требуемого профиля концентрации вакансий позволяет управлять распределением кислородных преципитатов по глубине пластины. Такой прием геттерирования получил название MDZ-отжиг (*Magic Denuded Zone Annealing*) и представляет собой БТО с использованием мощных импульсных ламп [8]. С помощью методов математического моделирования была выполнена оптимизация температурно-временных режимов отжига и охлаждения пластин. Предложенный метод математического моделирования [9] позволил рассчитать распределение концентрации вакансий и вакансионных микродефектов, образующихся в процессе БТО. БТО проводили при кратковременной выдержке (25 с) пластины кремния при высокой температуре (1250 °С) с последующим ее медленным охлаждением (77 с) до 500 °С. Диффузия вакансий из пластины позволяет создавать MDZ-зону (*Magic denuded zone*), обедненную кислородными преципитатами глубиной ~100 мкм. Механизм такого воздей-

ствия объясняется корреляцией между плотностью кислородных преципитатов и концентрацией вакансий C_v . Ввиду значительной разницы удельных объемов кремния и оксидных преципитатов процесс образования последних является энергетически выгодным при условии либо эмиссии ими межузельных атомов Si_i в матрицу кристалла, либо поглощения вакансий.

Образование MDZ-зоны рассматривается с помощью двухмерной модели вакансионно-межузельной кинетики с учетом образования вакансионных кластеров. Убыль концентрации вакансий C_v происходит за счет их диффузии к образующимся вакансионным кластерам. Общий поток Q_v получается в результате интегрирования потоков для пор различного размера (радиуса R_v):

$$Q_v = 4\pi D_v(C_v - C_{ve})N_v \langle R_v \rangle = 4\pi D_v(C_v - C_{ve}) \int I_v(t')R_v(t', t)dt'$$

Здесь t и t' — период времени (от t до t') формирования вакансионных кластеров; N_v — текущая плотность; $\langle R_v \rangle$ — средний радиус; $I_v(t')$ — скорость роста в момент времени $t' > t$; $R_v(t', t)$ — радиус. Концентрации вакансий $C_v(r, z, t)$ и межузельных атомов $C_i(r, z, t)$ удовлетворяют диффузионно-рекомбинационным уравнениям с учетом формирования вакансионных кластеров:

$$\begin{aligned} \partial C_v / \partial t &= \text{div}(D_v \nabla C_v) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}) - Q_v; \\ \partial C_i / \partial t &= \text{div}(D_i \nabla C_i) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}). \end{aligned} \tag{1}$$

Коэффициенты диффузии вакансий D_v и межузельных атомов кремния D_i зависят от температуры T :

$$D_v = D_{vm} \exp\left(-\frac{E_{vD}}{kT} + \frac{E_{vD}}{kT_m}\right);$$

$$D_i = D_{im} \exp\left(-\frac{E_{iD}}{kT} + \frac{E_{iD}}{kT_m}\right).$$

Здесь $T_m = 1683$ К — температура кристаллизации кремния; k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \times 10^{-16}$ эрг/К ($8,625 \cdot 10^{-5}$ эВ/К). Коэффициенты диффузии при T_m равны: $D_{vm} = 4,0 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $D_{im} = 4,96 \cdot 10^{-4}$ см²/с, энергетические барьеры при диффузии — $E_{vD} = 0,35$ эВ, $E_{iD} = 0,2$ эВ. Равновесное распределение концентрации вакансий и межузельных атомов можно задать в виде:

$$C_{ve} = C_{vm} \exp\left(-\frac{E_v}{kT} + \frac{E_v}{kT_m}\right);$$

$$C_{ie} = C_{im} \exp\left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{E_i}{kT_m}\right),$$

где значения концентрации при T_m составляют $C_{vm} = 8,48 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $C_{im} = 6,05 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, энергетические барьеры — $E_v = 4,5 \text{ эВ}$ и $E_i = 4,6 \text{ эВ}$. Коэффициент рекомбинации задается выражением

$$K_{iv} = A_{iv}(D_v + D_i) \exp\left(-\frac{E_{rec}}{kT}\right),$$

где $A_{iv} = 4\pi r_{cap} (r_{cap} = 3,0 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ — радиус; $E_{rec} = 1,5 \text{ эВ}$ — энергия рекомбинации). Его оценка ($K_{iv} \approx 8,16 \cdot 10^{-4} \exp(-3,19/kT) \text{ см}^3/\text{с}$) соответствует приближению быстрой рекомбинации.

Стационарное выражение для I_v хорошо описывает образование пор в кремнии благодаря высокой диффузии вакансий и, следовательно, быстрому их вхождению в кластер:

$$I_v = \sigma_{Si} D_v C_v \left(\frac{16\pi}{3F_v^* kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{F_v^*}{kT}\right),$$

здесь σ_{Si} — поверхностная энергия поры ($\sigma_{Si} \approx 900 \text{ эрг}/\text{см}^2$); F_v^* — энергетический барьер образования поры; $F_v^* = (4/27)\lambda^3/\mu^2$, где $\mu_v = (kT)\ln(C_v/C_{ve})$ — химический потенциал вакансий; λ — коэффициент поверхностной энергии, связанной с σ_{Si} и зависящей от формы поры. Для октаэдрической поры $F_v^* = \sigma_{Si}^3(16)3^{1/2}/(\rho_{Si}\mu)^2$, так как $\lambda = \sigma_{Si}(36)^{1/3}3^{1/2}/\rho_{Si}^{2/3}$, где ρ_{Si} — атомная плотность Si ($5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Энергетический параметр λ принят равным 2,5 эВ и может рассматриваться как настраиваемый параметр модели.

Применим упрощенный алгоритм, когда средний радиус вакансионных кластеров $\langle R_v \rangle$ заменяется величиной $\langle R_v^2 \rangle^{1/2}$. Это значение не является точным, но достаточно близко к $\langle R_v \rangle$. Выражение для $\langle R_v^2 \rangle$ запишем в виде

$$\langle R_v^2 \rangle = \int I_v(t') \frac{R_v^2(t', t) dt'}{N_v},$$

где текущая плотность кластеров N_v рассчитывается как интеграл скорости нуклеации:

$$N_v = \int I_v(t') dt' + N_{v0},$$

а ее начальная величина принимается как $N_{v0} = 0$. Обозначив

$$U_v = \int I_v(t') R_v^2(t', t) dt',$$

можно записать: $\langle R_v^2 \rangle = U_v/N_v$, а в системе (1) вакансионный поток к кластерам как

$$Q_v = 4\pi D_v (C_v - C_{ve})(U_v N_v)^{1/2}.$$

Тогда система (1) дополняется двумя следующими уравнениями:

$$\frac{\partial U_v}{\partial t} = \frac{2}{\rho_{Si}} D_v (C_v - C_{ve}) N_e; \quad \frac{\partial N_v}{\partial t} = I_v(r, t). \quad (2)$$

Система (1)—(2) дополняется начальными и граничными условиями, которые будут обсуждены ниже. Результат решения этой системы состоит в определении пространственно-временного изменения концентрации вакансий и межузельных атомов, плотности вакансионных кластеров и их среднего радиуса.

Результаты моделирования процессов дефектообразования и их верификация. Формирование гетте-рирующей среды основано на сильной зависимости процесса преципитации кислорода от концентрации вакансий. Исходные параметры для моделирования процессов дефектообразования при БТО пластин были следующие: диаметр пластины 200 мм, толщина $H = 0,76 \text{ мм}$. Начальные концентрации вакансий и межузельных атомов задавали как их равновесные значения (C_{ve}, C_{ie}) при $T = 1300 \text{ К}$. На границах расчетной области задавали условия Роббина:

$$\frac{\partial C_v}{\partial z} = \xi(C_v - C_{ve}); \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = \xi(C_i - C_{ie}).$$

Здесь $\xi = \pi r_s r_s \Delta z = 0,16 \text{ см}^{-1}$, где $\rho_s = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — оценка плотности вакансий вблизи поверхности; $r_s = 10^{-8} \text{ см}$ — геометрический масштаб; $\Delta z = 1,6 \times 10^{-3} \text{ см}$ — толщина рассматриваемого приповерхностного слоя (шаг по z). Систему (1)—(2) решали конечно-разностным методом. Для аппроксимации по времени использовали схему Кранка—Николсона.

Анализ результатов расчетов показал, что при охлаждении пластины в диапазоне 250—1000 °С концентрация вакансий в центре пластины постепенно снижается до 10^{13} см^{-3} . В это время преобладают диффузионно-рекомбинационные процессы. При 1050—1000 °С происходит быстрый рост плотности вакансионных кластеров. При дальнейшем охлаждении пластины до 900 °С концентрация вакансий резко падает до 10^{12} см^{-3} за счет быстрого роста размеров вакансионных кластеров до 2 нм.

Окончательные зависимости концентрации вакансий C_v и радиуса вакансионных кластеров R_v от толщины пластины показаны на рис. 5. Распределение концентрации вакансий имеет W-образную форму с уменьшением ее значений от $2,2 \cdot 10^{12}$ до $1,7 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ вблизи поверхности и минимальным значением, равным $0,9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, в центре пластины. Размер вакансионных кластеров уменьшается от 2 нм в центре до 0,8 нм вблизи поверхности пластины.

Методами оптической (ОМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали особенности дефектообразования в пластинах кремния, подвергнутых БТО. В качестве образцов использовали пластины, вырезанные из монокристалла CZ-кремния диаметром 200 мм с ориентацией (100), p -типа проводимости, удельным сопротивлением 12—14 Ом·см и содержанием кислорода $[O_i] = (5\div 6) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. БТО проводили в атмосфере аргона при температуре 1250 °С в течение 25 с. Далее пластины

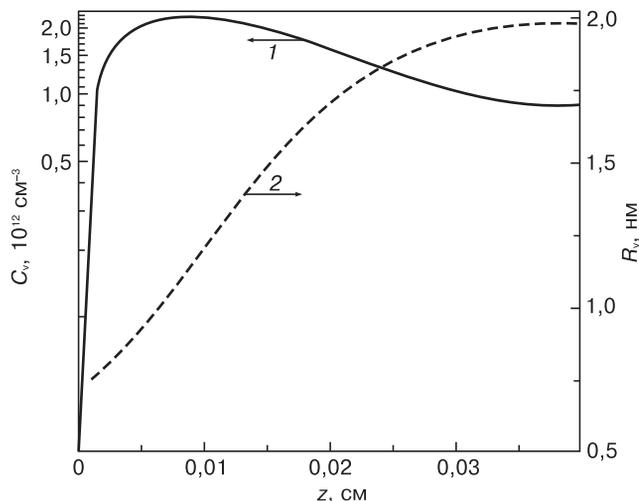


Рис. 5. Расчетные поперечные профили концентрации вакансий C_v (1) и радиуса кластеров R_v (2) в пластине кремния, подвергнутой БТО

выдерживали при 800 °С (4 ч) и при 1000 °С (16 ч). При изготовлении тонких фольг для исследований вначале проводили химическую полировку поверхности образцов, удалявшую слой кремния требуемой толщины. Было изготовлено 8 тонких фольг, соответствующих как поверхности исследуемых пластин, так и слоям, отстоящим от нее на 50, 100, 150, 200, 250, 300 и 375 мкм.

Определение плотности и распределения кислородсодержащих преципитатов и сопутствующих дефектов осуществляли путем анализа фигур травления после избирательного травления сколов пластин в растворе Янга в течение 5 мин. Изучение микродефектов после селективного травления проводили с помощью ОМ в режиме интерференционного контраста по Номарскому. Исследования микродефектов с помощью ПЭМ выполняли на микроскопе JEM 200–СХ в дифракционном режиме с ускоряющим напряжением 200 кВ. На изображениях образцов, полученных с помощью ОМ и ПЭМ в распределении дефектов наблюдается приповерхностная бездефектная зона протяженностью ~50–70 мкм и насыщенная преципитатами центральная область пластин. Граница, разделяющая эти области, несколько размыта, так что наблюдается переходная область с нарастающей плотностью преципитатов. Значение суммарной плотности дефектов в центральной области пластины составляет $\sim 8,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. На рис. 6 приведены экспериментальные зависимости суммарной плотности дефектов по толщине пластины для образцов, подвергнутых БТО и последующим термообработкам, полученные разными методами, и расчетный профиль плотности вакансионных кластеров.

Как следует из представленных на рис. 6 данных, ОМ дает более высокие значения в центре пластины, чем ПЭМ. В приповерхностном слое эти различия исчезают. Распределение расчетной плотности вакансионных кластеров достаточно хорошо

соответствует экспериментальным данным в приповерхностном слое. Этот результат получен с использованием условий Роббина. Заметим, что условия Дирихле дают заниженную концентрацию вакансий в приповерхностном слое. В центре пластины расчетные данные ближе к результатам, полученным с помощью ПЭМ.

Экспериментальное изучение дефектной структуры пластин кремния, подвергнутых быстрому термическому отжигу и последующей многоступенчатой термообработке

Для исследований были выбраны образцы без-дислокационного кремния, прошедшие термообработку по режимам, указанным в табл. 1. Методами ОМ и ПЭМ проведены исследования по выявлению дефектов, формирующихся в кремниевых пластинах в процессе многоступенчатой термообработки, включающей БТО, а также измерения их объемной плотности. Исходные пластины были вырезаны из кристалла, выращенного методом Чохральского (диаметр 200 мм, направление выращивания <001>, р-тип проводимости, удельное сопротивление 10–12 Ом · см, концентрация кислорода $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Указанные пластины были термообработаны на минском НПО «Интеграл». Параметры полученных образцов и значения концентрации кислорода, измеренной до и после проведения высокотемпературных отжигов, приведены в табл. 1.

Для изучения закономерностей дефектообразования в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии (изотермический отжиг и БТО) методами ОМ были исследованы поперечные сколы кремниевых пластин (плоскость скола соответствовала кристаллографической плоскости типа {110}). Исследовали морфологию и распределение фигур травления, наблюдаемых на поперечных

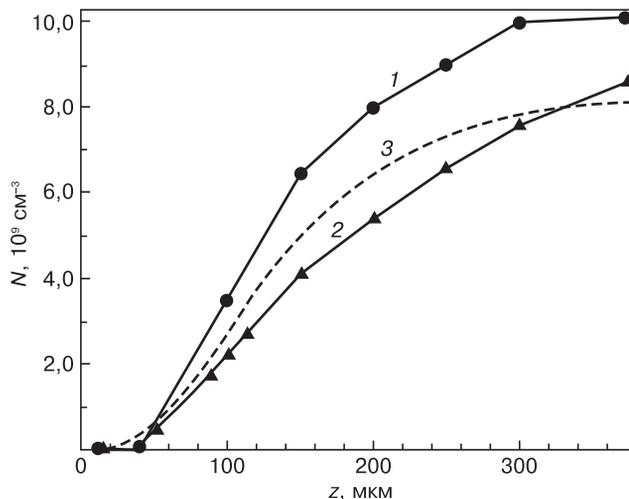


Рис. 6. Сравнение поперечных профилей общей плотности дефектов, измеренной ОМ (1) и ПЭМ (2), и расчетной плотности вакансионных кластеров (3) в пластине кремния, подвергнутой БТО

Таблица 1

Режимы термообработки, концентрация кислорода исследованных образцов кремния

Образец	Режим отжига	Концентрация O_i , 10^{17} см^{-3}		ΔO_i , 10^{17} см^{-3}
		исходная	после отжига	
07	1100 °С, 8 ч + 700 °С, 24 ч	7,51	7,12	0,39
08	1100 °С, 8 ч (O_2+N_2)	7,31	6,97	0,34
09	1100 °С, 2 ч + 700 °С, 24 ч	7,39	7,21	0,18
10	1100 °С, 2 ч (O_2+N_2)	7,4	7,22	0,18
11	1100 °С, 30 мин + 700 °С, 24 ч	7,34	7,24	0,1
12	1100 °С, 30 мин (O_2+N_2)	7,38	7,25	0,13
13	1150 °С, 10 × 30 с + 700 °С, 24 ч	7,35	7,29	0,06
14	1150 °С, 10 × 30 с	7,36	7,35	0,01
15	1150 °С/10 × 30 с	6,6	6,6	0

Примечание. Здесь и далее: диаметр пластин кремния 200 мм, МЕМС; образец № 15 изготовлен из Si КЭФ–4,5, остальные образцы из Si КДБ–12.

Таблица 2

Плотность микродефектов (МД) исследованных образцов кремния

Образец	Режим отжига	ΔO_i , 10^{17} см^{-3}	Плотность МД, 10^9 см^{-3}
07	1100 °С/8 ч + 700 °С/24 ч	0,39	18
08	1100 °С/8 ч (O_2+N_2)	0,34	7,1
09	1100 °С/2 ч + 700 °С/24 ч	0,18	23
10	1100 °С/2 ч (O_2+N_2)	0,18	7,5
11	1100 °С/30 мин + 700 °С/24 ч	0,10	38
12	1100 °С/30 мин (O_2+N_2)	0,13	6,1
14	1150 °С/10 × 30 с (O_2)	0,01	12
13	1150 °С/10 × 30 с + 700 °С/24 ч	0,06	7,4
15	1150 °С/10 × 30 с (O_2)	0	1,3

сколах пластин после селективного химического травления (СХТ) в травителе Янга в течение 10 мин и определяли объемную плотность выявленных дефектов. Структурные характеристики исследованных образцов представлены в табл. 2.

В результате СХТ на сколах пластин методом ОМ в режиме интерференционного контраста по Нормарскому наблюдали фигуры травления с различной морфологией (рис. 7). Типичными для всех образцов были ямки травления, имеющие форму двояковыпуклой линзы. Крупные линзовидные ямки имели размер 10–12 мкм, размер мелких ямок колебался в пределах 3–5 мкм. Подобные фигуры травления различных размеров соответствуют оксидным преципитатам и вторичным дислокационным дефектам, возникающим на более поздних стадиях распада твердого раствора кислорода в кремнии.

Рассмотрим результаты формирования дефектной структуры в пластинах кремния в процессе изотермических отжигов различной длительности. На рис. 8 представлены изображения скола пластин после проведения отжига при температуре 1100 °С длительностью от 30 мин до 8 ч. Анализ приведенных изображений и результатов измерений плотности дефектов в соответствующих образцах показал, что с увеличением длительности отжига от 30 мин до 2 ч наблюдается рост объемной плотности дефектов (от $6,1 \cdot 10^9$ до $7,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$), сопровождающийся более быстрым уменьшением концентрации межузельного кислорода (ΔO_i изменилась от $0,13 \cdot 10^{17}$ до $0,18 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (см. табл. 2). При этом в приповерхностной области пластины, отожженной в течение 2 ч, появляется зона, свободная от дефектов, шириной ~15 мкм (см. рис. 8, б), в то время как в случае образца, отожженного в течение 30 мин, такая зона не образуется (см. рис. 8, а). Дальнейшее увеличение длительности отжига до 8 ч приводит, с одной стороны, к незначительному уменьшению объемной плотности дефектов (до $7,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$), а с другой — к весьма существенному уменьшению концентрации межузельного кислорода (до $0,34 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и одновременному росту ширины бездефектной зоны (до 35–40 мкм). Подобный неожиданный результат,

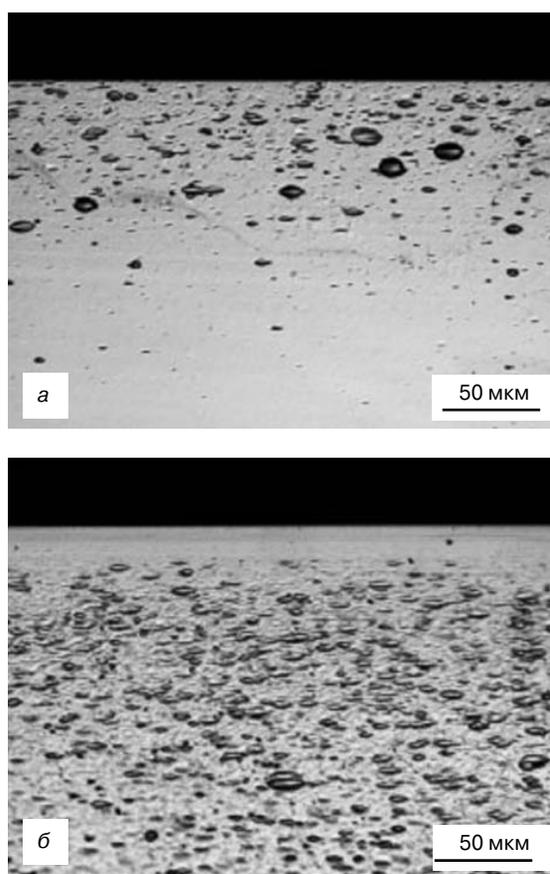


Рис. 7. Типичные фигуры травления на сколах термообработанных пластин кремния после СХТ:
а — БТО при 1150 °С/10 × 30 с;
б — 1100 °С/8 ч + 700 °С/24 ч

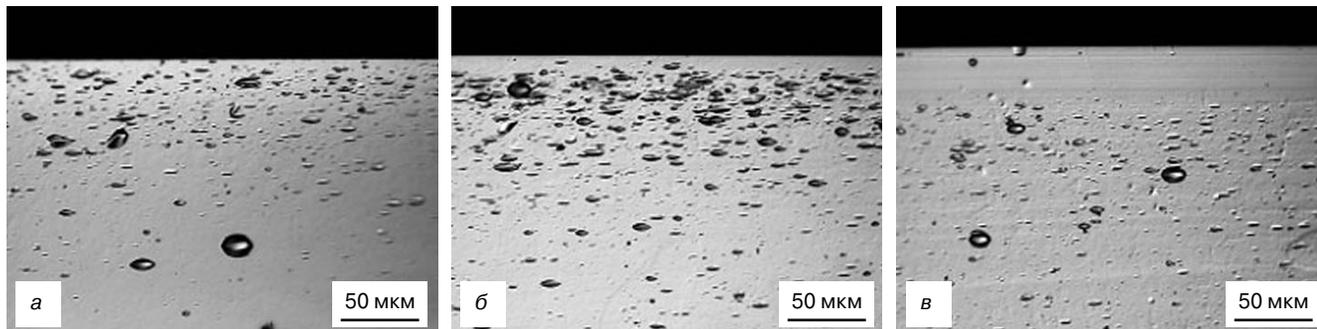


Рис. 8. Типичные ОМ–изображения сколов пластин кремния после изотермического отжига при 1100 °С длительностью от 30 мин до 8 ч и СХТ:

а — образец № 12, длительность отжига 30 мин; б — образец № 10, длительность отжига 2 ч;
в — образец № 08, длительность отжига 8 ч

возможно, связан с окислительной атмосферой, при которой проходила данная термообработка, в результате чего часть межзельного кислорода могла покинуть приповерхностный слой образца в результате *out diffusion* — интенсивной диффузии кислородных атомов из кристаллической решетки кремния в окружающую образец газовую среду.

На рис. 9 приведены изображения дефектной структуры, возникающей на поперечных сколах пластин после проведения БТО при 1150 °С/10 × 30 с (образцы № 14 и 15) и последующего отжига образца № 14 при 700 °С в течение 24 ч (образец № 13). Сравнение дефектной структуры, наблюдаемой на рис. 9, а и 8, показало, что проведение БТО в течение 30 с оказывает на формирование дефектов в пластинах КДБ12 более мощное воздействие, чем более длительные изотермические отжики при 1100 °С.

Плотность дефектов в образце № 14 составляет $1,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и превышает значения плотности дефектов в образцах, отожженных в течение 2 и 8 ч. В то же время аналогичная обработка пластин марки КЭФ–4,5 (образец № 15) практически не вызывает появления на сколах линзовидных фигур травления (плотность дефектов составляет $1,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$). Последующий отжиг образца № 14 при 700 °С в течение 24 ч (образец № 13) приводит к снижению исходно высокой плотности дефектов до значения $7,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Следует обратить внимание на то, что использование в качестве начальной стадии многоступенчатого БТО практически не изменяет убыль межзельного кислорода в процессе дефектообразования (см. табл. 2).

На рис. 10 представлены ОМ–изображения дефектной структуры, наблюдаемой в пластинах, отожженных при 1100 °С (образцы № 08, 10 и 12),

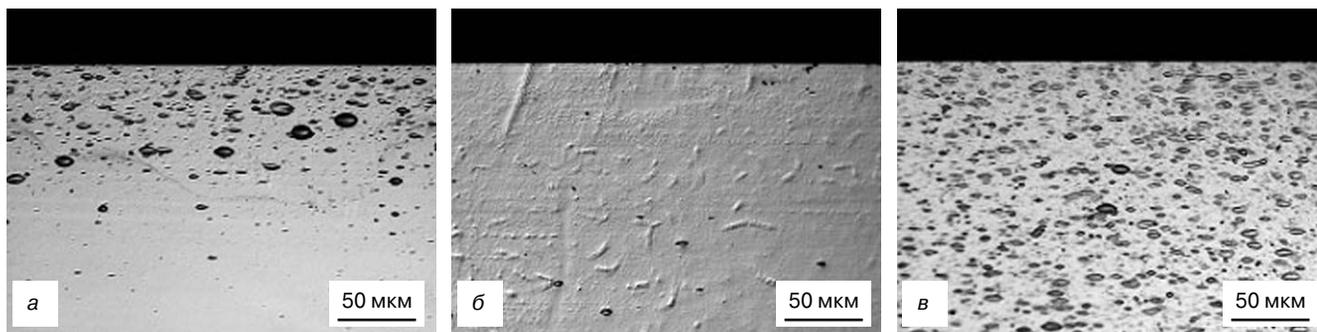


Рис. 9. Типичные фигуры травления на сколах пластин кремния, прошедших БТО, после СХТ различных образцов:

а — образец № 14, БТО 1150 °С/10 × 30 с; б — образец № 15, БТО 1150 °С/10 × 30 с;
в — образец № 13, БТО 1150 °С/10 × 30 с + 700 °С/24 ч

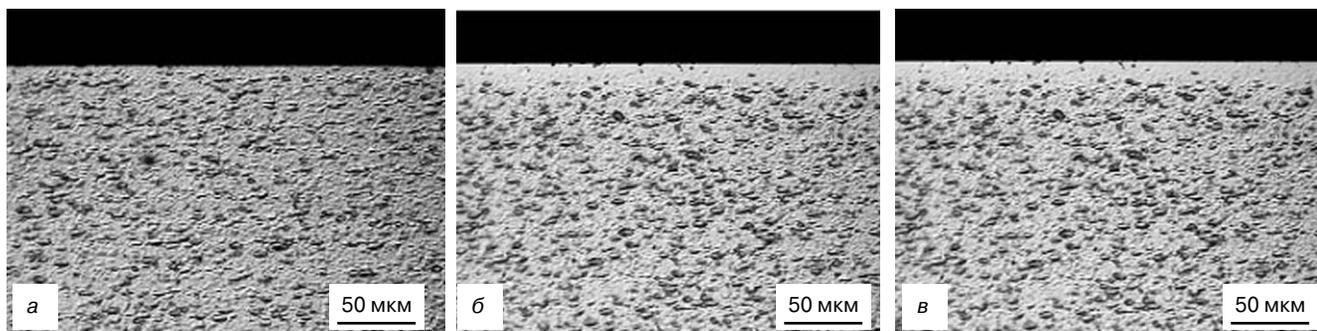


Рис. 10. ОМ–изображения сколов пластин кремния после двухступенчатой термообработки при 1100 °С/(30 мин — 8 ч) + 700 °С/24 ч и СХТ:

а — образец № 12, длительность отжига при 1100 °С — 30 мин.; б — образец № 10, 2 ч; в — образец № 08, 8 ч

после проведения второго этапа многоступенчатой обработки при 700 °С/24 ч в атмосфере азота (образцы № 07, 09 и 11). Анализ результатов изображений сколов пластин после СХТ и данных по измерению плотности дефектов в этой серии образцов показал, что дополнительный отжиг приводит к существенному увеличению плотности дефектов (см. табл. 2). При этом, как видно из приведенных выше микрофотографий, образование дефектов наблюдается как в объеме пластин, так и в приповерхностной бездефектной зоне, сформировавшейся в пластинах на первом этапе обработки. Как и в случае с образцами, подвергнутыми изотермическому отжигу при 1100 °С, оказывается непонятным изменение значений концентрации межзельного кислорода в процессе проведения второго этапа отжига при 700 °С/24 ч. Методом ПЭМ в полученных образцах была измерена объемная плотность выявленных дефектов. Значения объемной плотности дефектов, оцененные из результатов анализа микрофотографий, соответствующих режиму двухлучевой дифракции, отличались от данных ОМ менее чем на 10 %, что не превышает пределов допустимой ошибки измерения.

Заключение

Установлено, что использование БТО при проведении многоступенчатых термообработок с целью формирования в пластинах эффективного внутреннего геттера обеспечивает несомненные преимущества по сравнению с традиционным режимом многоступенчатой геттерирующей термообработки. Эти преимущества особенно наглядно проявляются в случае проведения приемов внутреннего геттерирования на образцах со сравнительно невысоким содержанием кислорода. Показано, что ключевым моментом в переходе к эффективному геттерированию в системах с внутренним геттером является не размер преципитатов, а морфологическая трансформация скрытых частиц из исходного ненапряженного (и поэтому неактивного) состояния не выявляемых структурными методами преципитатов в напряженное (активное) состояние оксидных пластинок. В ходе изучения геттерирующих систем было обнаружено, что подобные морфологические изменения

происходят не одновременно со всей совокупностью растущих исходных преципитатов, а протекают внутри скопления частиц с некоторой скоростью. Существенно, что скорость превращения находится в сильной зависимости от концентрации кислорода, плотности растущих преципитатов и температуры роста.

С помощью математического моделирования трехмерного напряженно-деформированного состояния и процессов дефектообразования в пластинах кремния большого диаметра при проведении БТО проанализированы различные способы крепления пластин и определены возможности снижения напряженно-деформированного состояния пластины кремния.

Для описания процессов дефектообразования при БТО предложена математическая модель, учитывающая диффузионно-рекомбинационные процессы вакансий и межзельных атомов кремния, а также образование вакансионных кластеров. На основе этой модели определены температурно-временные параметры процесса БТО (режим нагрева, время выдержки при максимальной температуре, скорость охлаждения пластины), соответствующие требуемому (обедненному у поверхности) профилю концентрации вакансий, плотности и размеру вакансионных кластеров по толщине пластины.

Библиографический список

1. Falster, R. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers / R. Falster, V. V. Voronkov // Mater. Sci. Forum. – 2008. – V. 573—574. – P. 45—60.
2. Мильвидский, М. Г. Современное состояние технологии полупроводникового кремния / М. Г. Мильвидский / Материаловедение. – 2006. – № 11. – С. 15—26.
3. Pat. USA N 6250914 / H. Katsumata, H. Ito, H. Takahashi, T. Ohashi, S. Tobashi, K. Iwata; 2000.
4. Pat. USA N 6032724 / M. Hatta; 1997.
5. Pat. USA N 5791895 / H.-S. Kyung, W.-S. Choi, J.-H. Shin; 1996.
6. Pat. USA N 6002109 / K. E. Johnsgard, B. S. Mattson, J. McDiarmid; 1995.
7. Fisher, A. Slip-free processing of 300 mm silicon batch wafers / A. Fisher, G. Richter, W. Kurner, P. Kucher // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 87. – P. 1543.
8. Kulkarni, M. S. Dynamics of point defects and formation of microdefects in Czochralski crystal growth: modeling, simulation and experiments / M. S. Kulkarni, V. Voronkov, R. Falster // Electrochem. Soc. Proc. – 1998. – V. 98-1. – P. 468.
9. Prostomolotov, A. Thermal optimization of Cz bulk growth and wafer annealing for crystalline dislocation-free silicon / A. Prostomolotov, N. Verezub, M. Mezheny, V. Resnik // J. Cryst. Growth. – 2011. – V. 318, N 1. – P. 187—192.

Исследования с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии распределений и морфологии микродефектов в экспериментальных пластинах кремния, подвергнутых различным режимам БТО и многоступенчатой термообработки, проведены в Белорусском НПО «Интеграл».