

УДК 621.335

Геттеры в кремнии

© 2018 г. В. А. Харченко^{1,§}

¹*Вычислительный центр им. А. А. Дородницына Федерального исследовательского центра «Информатика и управление» РАН,
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия*

Аннотация. Рассмотрены процессы геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей и дефектов структуры в кремнии, преимущественно используемые в производстве интегральных схем, силовых высоковольтных приборов, ядерно-легированного кремния. Проанализированы геттеры на основе структурных дефектов и газофазные геттеры на основе хлорсодержащих соединений. Отмечено, что для формирования геттеров на основе дефектов структуры требуется создать внутренние источники генерации дислокаций и образования преципитат–дислокационных скоплений. Показано, что дислокации генерируются в устьях микротрещин, которые затем образуют малоподвижную дислокационную сетку на нерабочей стороне пластин. Во втором случае дефекты создаются в области пластины, примыкающей к активному слою электронного компонента. В основе процесса создания внутреннего геттера лежит распад пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии, за счет которого в кристалле формируется сложная дефектная среда состоящая из различного рода преципитат–дислокационных скоплений. Образуются также дефекты упаковки — оксидный преципитат с облаком дислокационных петель Франка. Рассмотрены два варианта создания внутреннего геттера: первый связан с отгонкой примеси кислорода из приповерхностной области пластины, второй — с тонкой регулировкой распределения вакансий по толщине пластины. Проведен анализ влияния геттера как дефектной структуры на снижение механических напряжений начала генерации дислокаций, что в итоге может определять механическую прочность пластин кремния. Рассмотрен также механизм геттерирования примесей и дефектов газофазной средой с добавками хлорсодержащих соединений. Показано, что при повышенных температурах за счет взаимодействия атомов кремния с хлором в приповерхностной области пластины возможно образование вакансий, которые с некоторой вероятностью проникают в объем образца. В результате реализуется случай $\Delta C_v > 0$ и $\Delta C_i \leq 0$, что приводит к изменению состава микродефектов и их плотности. Даны примеры практического применения термообработки в хлорсодержащей атмосфере пластин кремния при нанесении оксидной пленки, в случае целевой необходимости растворения микродефектов и вывода быстро диффундирующих примесей из объема кристалла, а также для предотвращения образования генерационно–рекомбинационных центров в процессе изготовления приборов и при ядерном легировании кремния.

Ключевые слова: кремний монокристаллический, быстро диффундирующие примеси, дефекты структуры, геттеры, источники дислокаций, хлорсодержащая атмосфера

Введение

В современном производстве электронных компонентов на основе кремния широко используют технологический прием геттерирования примесей и структурных дефектов, отрицательно влияющих на электрические параметры приборов [1]. Согласно работам [2, 3], к таким примесям в первую очередь относятся Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag и др. Основными источниками загрязнения пластин кремния указанными примесями являются объемные загрязнения, протекающие в процессах роста монокристаллического кремния и производства пластин, а также микро- и наночастицы, химические элементы и их соединения, остающиеся на поверхности исходных

пластин после их тщательной очистки. Кроме того, быстро диффундирующие примеси эффективно адсорбируются поверхностью пластин из рабочих сред (вакуум, жидкая среда, парогазовая атмосфера). Далее при осуществлении высокотемпературных технологических операций примеси из поверхностного слоя активно проникают в приповерхностную область, причем на достаточно большие глубины. (Коэффициенты диффузии металлических примесей по абсолютной величине на 3—4 порядка превышают значения коэффициентов диффузии легирующих примесей.) Проникшие в рабочую часть пластины кремния металлические примеси образуют совместно со структурными дефектами генерационно–рекомбинационные центры (ГРЦ), которые являются одной из основных причинной воз-растания токов утечки [2, 4, 5]. Это влечет за собой деградацию целого ряда параметров приборов. Другими словами присутствие металлических примесей

Харченко Вячеслав Александрович^{1,§} — доктор техн. наук, введущий научн. сотрудник, e-mail: vakh41@mail.ru

§ Автор для переписки

в кристалле и на поверхности является критичным для целого ряда электронных компонентов. Для некоторых видов применения пластины кремния не должны содержать в объеме, например, Fe более $1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, при этом также и поверхностная концентрация примесей должна быть ограничена (менее $1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$) [1, 6]. Эти требования особенно актуальны для интегральных схем с топологическими нормами на уровне десятков нанометров и менее с малыми значениями рабочих токов и напряжений и крайне малым уровнем собственных шумов. Несмотря на большой объем выполненных исследований по повышению эффективности очистки исходных пластин и технологических сред, а также по обеспечению стерильности проводимых технологических операций, вероятность загрязнения пластин кремния нежелательными быстро диффундирующими примесями остается все еще достаточно высокой. Следует отметить, что создание абсолютно стерильных условий организации технологических процессов электронных структур, особенно высокотемпературных, по техническим и экономическим соображениям является трудно выполнимой задачей. Следовательно, также остается все еще достаточно высокой вероятность образования собственных точечных дефектов и их ансамблей, в том числе и с примесными атомами (например, ГРЦ). Поэтому для предотвращения попадания загрязняющих примесей в объем пластины кремния и образования ГРЦ в рабочей области создаваемой электронной структуры в настоящее время преимущественно используют процесс геттерирования. Ниже рассмотрены технологические приемы формирования геттерирующих центров различной природы, их достоинства и недостатки, а также механизмы перераспределения быстро диффундирующих примесей и структурных дефектов в объеме пластин кремния.

Геттеры на основе дефектов структуры

Внешний геттер. Геттеры на основе дефектов структуры по месту расположения в объеме пластины подразделяют на внешние и внутренние. Ранее, когда диаметр и толщина пластин были не столь велики, как в настоящее время (300 мм и более), активно развивалось направление создания внешних геттеров. Внешний геттер представляет собой структурно нарушенный слой, состоящий в основном из дислокаций. В этом слое при геттерировании из объема локализуется большая часть загрязняющих примесей, которые в дальнейшем уже не влияют на параметры электронных структур. Наиболее эффективным внешним геттером оказался нарушенный слой, представляющий собой развитую малоподвижную дислокационную сетку (рис. 1) [7]. Такая дефектная структура получается шлифовкой поверхности пластины свободным абразивом,

в результате которой в приповерхностной области возникает нарушенный слой с микротрещинами. В устье этих микротрещин из-за высоких механических напряжений затем формируются скопления дислокаций в процессе последующей термообработки в атмосфере аргона при температуре $\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Плотность дислокаций достигает значений порядка 10^9 — 10^{12} см^{-2} . Закрепление дислокаций в виде сетки происходит за счет переползания их при взаимодействии с межузельными атомами кремния, которые, генерируются при той же термообработке в результате локального распада пересыщенного твердого раствора кислорода (концентрация кислорода в кремнии составляет $\sim (7\text{—}9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Эффективны также и другие методы получения нарушенных слоев, например: плазменная обработка поверхности, осаждение пленок различных материалов, осаждение поликристаллического кремния, облучение ионами и др. [1]. Находит также применение оригинальный способ создания нарушенного слоя в нерабочей части пластины за счет облучения ее высокоэнергетическим лазерным излучением [8—11]. После облучения пластины подвергают отжигу для формирования дислокационной структуры с требуемой плотностью дефектов в слое. Максимальный эффект геттерирования наблюдается при глубине нарушенного слоя в пределах 5—10 мкм (при плотности энергии излучения лазера 9—15 Дж/см²).

Внутренний геттер. Внутренний геттер отличается по своей природе от внешнего в первую очередь видом структурных дефектов и его местоположением: он, как правило, отстоит от поверхности рабочей стороны пластины на определенном расстоянии. Нарушенный слой представляет собой

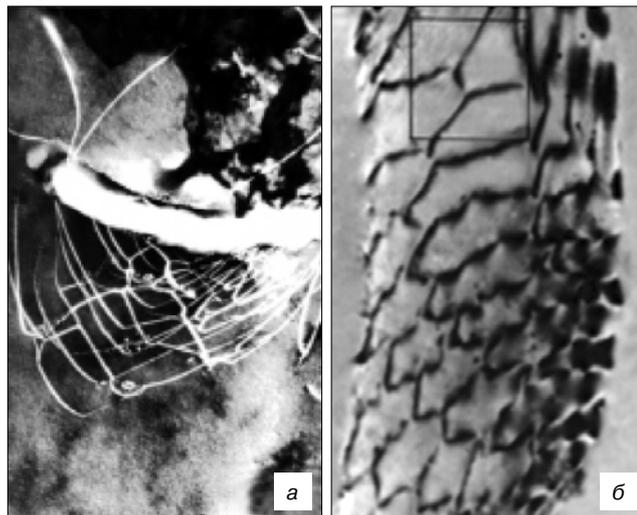


Рис. 1. Дислокационные сетки в пластинах кремния, образующиеся после шлифовки и последующей термообработки [7]:

а — зарождение сетки вблизи устья микротрещины; б — сформировавшаяся гексоганальная сетка дислокаций

Fig. 1. Dislocation grids in silicon wafers, formed after grinding and subsequent heat treatment [7]:
(a) the origin of the grid near the mouth of a microcrack; (b) formed hexagonal dislocation network

набор структурных дефектов в виде кислородных преципитат–дислокационных скоплений и дефектов упаковки. В основе образования нарушенного слоя лежит хорошо изученный процесс распада пересыщенного твердого раствора кислорода, который всегда присутствует в кристаллах, выращенных по методу Чохральского [12]. Типичный технологический процесс формирования нарушенного слоя включает в себя четыре стадии термообработки исходных пластин кремния:

- первая термообработка (1000 °С в течение 15 мин) — обеспечивает за счет диффузии обеднение по кислороду приповерхностного слоя пластины и растворение в объеме мелких «ростовых» преципитатов;

- вторая (650 °С, 16 ч) — гомогенное зародышеобразование оксидных преципитатов;

- третья (800 °С, 4 ч) — рост зародышей с протеканием процесса коалесценции их;

- четвертая (1000 °С, 4 ч) — разрастание преципитатов до требуемых размеров [7, 13].

По достижении размеров преципитатов 60—70 нм на границах пластинчатых преципитатов начинается активное формирование дислокационных петель, распространяющихся от частиц в окружающий объем по плоскостям скольжения путем призматического выдавливания их. Затем эти дислокационные петли образуют сложные трехмерные дислокационные скопления, в том числе и за счет переползания части дислокаций в другие кристаллографические плоскости. Кроме того, в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода также формируются в достаточном количестве дефекты упаковки, представляющие собой дислокационные петли Франка с оксидным преципитатом в центре дефекта. Таким образом, при реализации такого способа создания внутреннего геттера свободной от вводимых дефектов остается приповерхностная область глубиной до 30—50 мкм. При этом объемная плотность преципитатов достигает значений порядка 10^{11} см^{-3} , что вполне достаточно для эффективной работы геттера.

Возможен и другой вариант создания внутреннего геттера, отличающийся тем, что в нем исключена первая высокотемпературная стадия отгонки кислорода из приповерхностной области пластины, а регулирование расположения дефектной области в этом случае осуществляется за счет создания необходимого профиля распределения вакансий [14]. Требуемый профиль создается в результате быстрого термического отжига при температуре 1200 °С длительностью 30 с. Далее геттер формируется в результате термообработки при 800 °С в течение 4 ч и последующей — при 1000 °С в течение 16 ч [7]. Данный способ создания внутреннего геттера основывается на существенной зависимости эффективности распада пересыщенного твердого

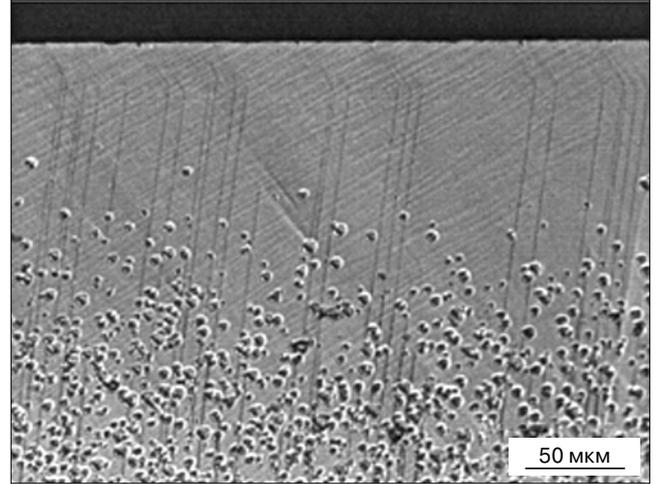


Рис. 2. Распределение микродефектов на поперечных сколах пластин кремния после трехстадийной термообработки в режиме создания внутреннего геттера [18]

Fig. 2. Distribution of microdefects on transverse chips of silicon wafers after a three-stage heat treatment in the creation of an internal getter [18]

раствора кислорода от концентрации вакансий [15—17]. Таким образом в результате быстрого отжига в приповерхностной области пластины концентрация вакансий, как правило, ниже некоторого критического значения ($\leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Следовательно, в этой области распад твердого раствора кислорода будет практически подавлен. В остальном объеме пластины концентрация вакансий существенно выше критической величины, и распад твердого раствора протекает достаточно интенсивно. На рис. 2 показано расположение в объеме пластины внутреннего геттера, сформированного из структурных дефектов, а на рис. 3 распределение плотности дефектов по глубине пластины [18]. При таком способе создания геттера в пластине свободной от дефектов остается приповерхностная область глубиной до 50—80 мкм, а объемная плотность преципитатов достигает зна-

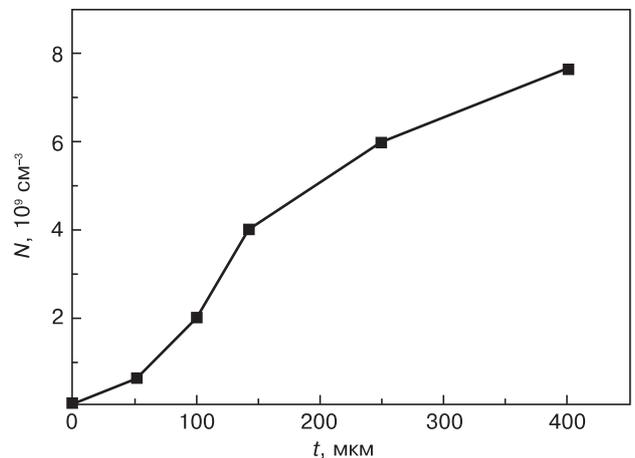


Рис. 3. Зависимость плотности микродефектов N от расстояния от поверхности пластины t при формировании внутреннего геттера [18]

Fig. 3. The dependence of the density of microdefects N on the distance from the surface of the plate t during the formation of the internal getter [18]

чений $8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. В некоторых случаях эффективное геттерирование имеет место и при плотности преципитатов $\sim (3\text{—}8) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Следует отметить, что формирование внутреннего геттера рассмотренными приемами достаточно эффективно осуществляется в пластинах кремния, выращенного методом Чохральского. В случае пластин кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки (**БЗП**), образование кислородных преципитат–дислокационных скоплений необходимой плотности затруднено вследствие недостаточного содержания в таком кремнии кислорода. Поэтому для пластин кремния, выращенного методом БЗП разработана технология введения требуемой концентрации кислорода с использованием ионной имплантации. В частности, в работе [19] показано, что эффективность образования примесных преципитат–дислокационных скоплений значительно возрастает, если предварительно в пластины кремния имплантировать атомы углерода.

Генерация дислокаций. Отметим, что пластины кремния с внешним или внутренним геттером являются неравновесными и характеризуются достаточно большими внутренними механическими напряжениями. Эти напряжения способствуют ускоренному дрейфу примесных атомов и собственных точечных дефектов в места расположения геттеров. Вместе с тем в области геттеров сохраняются разного типа внутренние источники генерации дислокаций. Поэтому при проведении высокотемпературных термообработок или эпитаксии, а также при приложении внешних нагрузок к прибору в процессе его эксплуатации, существенно возрастает вероятность генерации дислокаций в объеме исходной пластины, в том числе и в приборе, что может заметно ухудшить электрофизические характеристики и снизить их механическую прочность. Приведем результаты исследований зависимости генерации дислокаций от размера микродефектов и их структуры, формируемых в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода при разных режимах термообработок, при приложении внешних нагрузок [20]. Величину механических напряжений, вызывающих генерацию дислокаций от внутренних источников, определяли по началу процесса генерации. На рис. 4 [20] показаны результаты измерений механических напряжений генерации дислокаций $\sigma_{\text{ген}}$ от внутренних источников в образцах, отличающихся режимами термообработки при формировании внутреннего геттера. Из рис. 4 следует, что многоступенчатые термообработки в режиме формирования в пластинах кремния внутреннего геттера приводят к заметному разупрочнению пластин. В об-

разцах представленных групп 1—3, 4 и 5 значения сдвиговых механических напряжений $\sigma_{\text{ген}}$ различаются между собой примерно в пять раз, а в группах 4 и 5 эти значения оказались в несколько раз ниже по отношению к исходным образцам. Дополнительные исследования с использованием просвечивающей электронной микроскопии особенностей генерации и движения дислокаций в образцах, термообработанных в режиме формирования геттеров, под воздействием внешних механических нагрузок, показали, что эффект разупрочнения зависит от природы дефектов, их размера и плотности. Наиболее эффективными центрами гетерогенного зарождения дислокаций являются наиболее крупные микродефекты типа дефектов упаковки, дислокационных диполей (рис. 5, а) и линейных дислокационно–

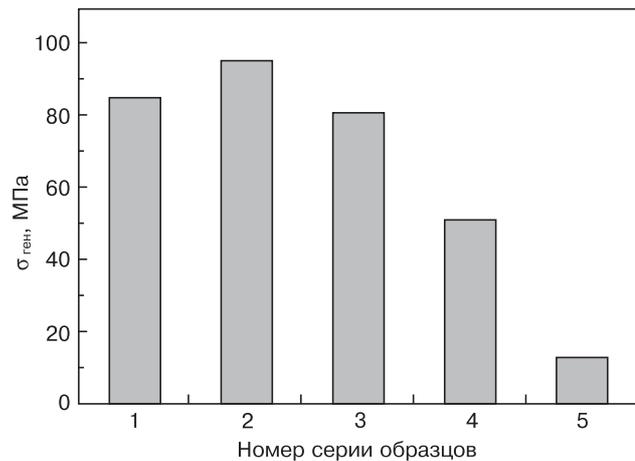


Рис. 4. Значения сдвиговых напряжений начала генерации дислокаций от внутренних источников для образцов кремния, подвергнутых в исходном состоянии различной термообработке [20]:

1 — исходное состояние; 2 — 1000 °С/15 мин + 450 °С/16 ч; 3 — 1000 °С/15 мин + 650 °С/16 ч; 4 — 1000 °С/15 мин + 650 °С/16 ч + 800 °С/4 ч + 1000 °С/4 ч; 5 — 1000 °С/15 мин + 450 °С/16 ч + 650 °С/16 ч + 1000 °С/4 ч

Fig. 4. The values of shear stresses at the beginning of the generation of dislocations from internal sources for silicon samples subjected to different heat treatment in the initial state [20]:

(1) the initial state; (2) 1000 °C/15 min + 450 °C/16 h; (3) 1000 °C/15 min + 650 °C/16 h; (4) 1000 °C/15 min + 650 °C/16 h + 800 °C/4 h + 1000 °C/4 h; (5) 1000 °C/15 min + 450 °C/16 h + 650 °C/16 h + 1000 °C/4 h

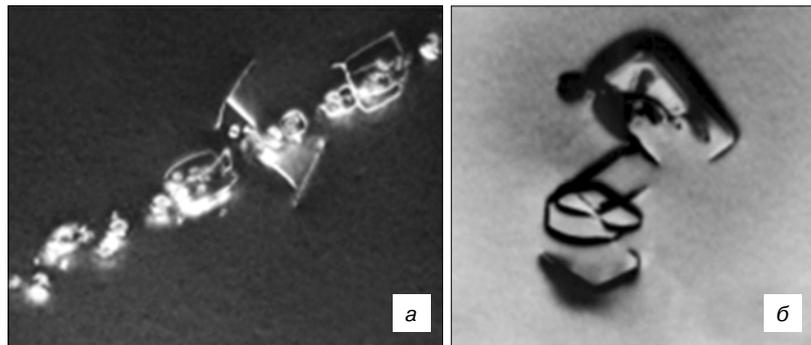


Рис. 5. Микродефекты типа дислокационных диполей, генерирующих петли (а) и глобулярные дислокационно–преципитатные скопления (б) [20]

Fig. 5. Microdefects of the type of dislocation dipoles generating loops (a) and globular dislocation-precipitation clusters (b) [20]

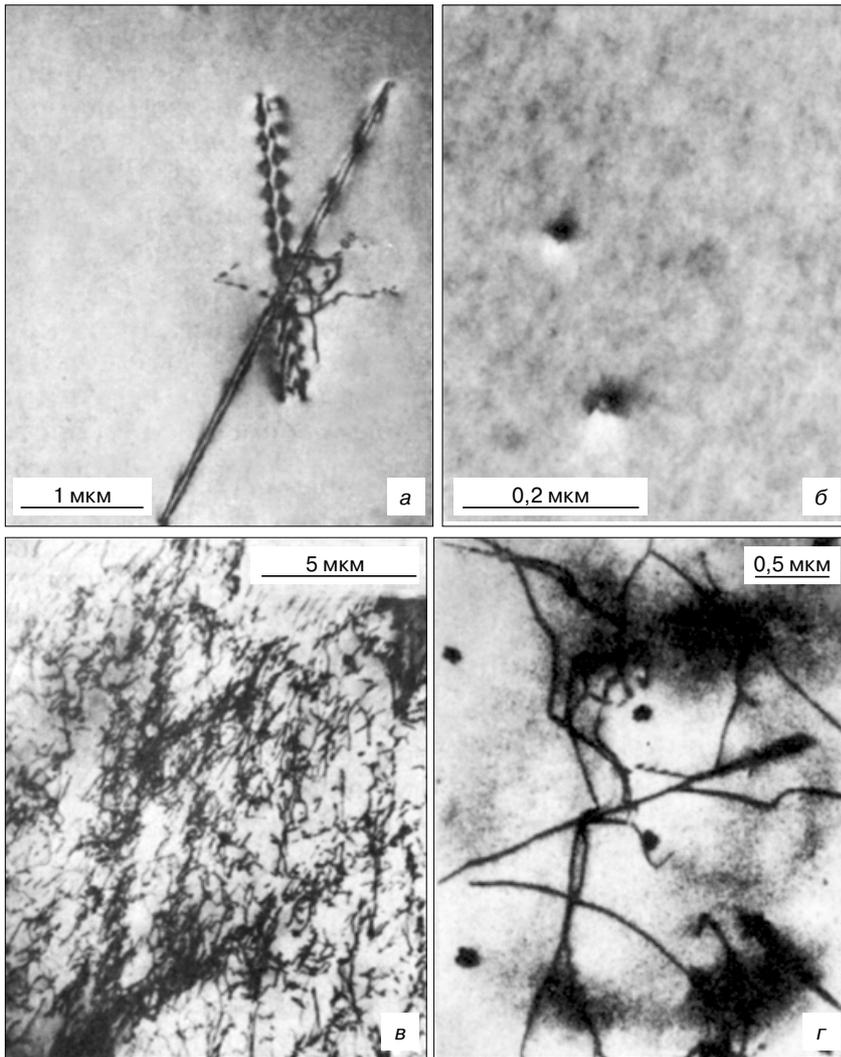


Рис. 6. Микродефекты в монокристаллах кремния (а, б), выращенных методом БЗП, и генерация ими дислокаций под давлением (в, г) [21]: а — микродефекты А-типа; б — микродефекты В-типа

Fig. 6. Microdefects in silicon single crystals (а, б) grown by the FZ-method, and their generation of dislocations under pressure (в, г) [21]: (а) A-type microdefects; (б) B-type microdefects

преципитатных скоплений (рис. 5, б). В результате приложения внешних нагрузок, за счет генерации призматических дислокаций суммарный размер микродефектов может увеличиваться более чем в два раза, а разбег дислокационных петель от этих дефектов происходит на расстояния до нескольких миллиметров [20]. Следует отметить, что эффективными генераторами дислокаций могут выступать и ростовые микродефекты, неизбежно присутствующие в исходных кристаллах (рис. 6) [21]. Таким образом генерируемые дислокации от внутренних источников под сторонним воздействием могут попасть в рабочий объем пластины (или прибора) и вызвать деградацию электрических параметров.

Отметим, что рассматриваемые геттеры при определенных условиях, например при частичной рекристаллизации нарушенного слоя, могут отдавать примесные атомы вновь в объем, т. е. возможно вторичное загрязнение очищенного объема.

Геттеры на основе газообразной фазы

Геттерирование газообразной фазой подразумевает термообработку пластин и объемных образцов в вакууме, инертной и в хлорсодержащей средах. В основе этого метода лежит экстракция точечных дефектов и примесных атомов из объема пластины в газовую фазу или в вакуум.

Наглядным примером геттерирования примеси газообразной фазой является отгонка примеси кислорода из приповерхностной области пластины кремния (см. выше). При этом одновременно идет сублимация поверхностных атомов кремния. По-видимому, система кремний—примесь при испарении теряет в большей степени более легко летучий компонент. Процесс сублимации кремния и примеси сопровождается образованием вакансий на поверхности и в приповерхностной области, за счет чего нарушается равновесие вакансий и межузельных атомов кремния между поверхностью и объемом. В результате возникает диффузия межузельных атомов и примеси к поверхности и далее в газовую среду. При этом сокращается плотность структурных микродефектов, состоящих из межузельных атомов, в том числе и дефектов упаковки, за счет притока на них вакансий. Данный процесс характерен для термообработки пластин при температуре 800—1200 °С в атмосфере аргона. В результате приповерхностный слой становится практически свободным от первичных микродефектов и таким образом подавляется образование окислительных дефектов упаковки при последующем наращивании окисной пленки.

Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере с добавкой HCl

Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) с добавкой хлористого водорода чаще всего используется в процессах термообработки в микроэлектронике для управления составом микродефектов и содержанием примесей в объеме пластин кремния. Рассмотрим эволюцию кластеров точечных дефектов в процессе активного химического травления пластин кремния хлористым водородом.

Согласно работам [22, 23], элементарный процесс травления проходит в несколько стадий:

- хемосорбция HCl в молекулярном виде;
- образование промежуточных поверхностных комплексов типа H—Si—Cl;
- превращение комплексов через образование промежуточного химического соединения SiCl₂ и взаимодействия его с HCl в первичные продукты реакции — тетрахлорид кремния, трихлорсилан, дихлорсилан и др.;
- десорбция первичных продуктов с поверхности кремния.

Химические реакции взаимодействия хлора с кремнием проходят с выделением энергии, что способствует заметному ослаблению связей реагирующих атомов кремния, находящихся в составе кристаллической структуры. При этом присутствующие на поверхности и в приповерхностной области примеси металлов и углерода являются эффективными катализаторами химических реакций образования хлоридов кремния. В свою очередь, металлы также образуют легколетучие хлориды. Отрицательное воздействие на процесс хлорирования оказывают попавшие на поверхность образца кислород и пары воды.

Результатом первичного удаления атомов кремния из поверхностного слоя пластины при травлении HCl является образование вакансий (V), которые с небольшой, но все таки значимой вероятностью диффундируют в объем пластины [24]. Генерация неравновесных вакансий с поверхности приводит к образованию в объеме пересыщенного твердого раствора V, при этом сопутствующим образом появляется разбавленный твердый раствор дефектов другого типа. Согласно работе [25], такая неравновесная ситуация имеет место при условии $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i \leq 0$. В этом случае при взаимодействии V с микродефектами, состоящими из межузельных атомов, уменьшается их размер, вплоть до полного растворения. Более полные представления о взаимодействии точечных дефектов с микродефектами в кремнии приведены в работах [26—28].

Экспериментальное подтверждение аннигиляции микродефектов типа А-кластеров и уменьшения плотности окислительных дефектов упаковки (ОДУ) в образцах кремния после термообработки в ХСА приведены в работах [29—30]. На рис. 7 показано макро- и микрораспределение А-кластеров в исходном и термообработанном в ХСА образцах. В исходном образце А-кластеры имели свирлевое распределение. Термообработку проводили при 1200 °С в течении 8 мин в атмосфере H₂ + HCl. После указанной термообработки селективным травлением А-кластеры в образцах кремния не были выявлены, что дополнительно было подтверждено отсутствием ОДУ после последующего окисления.

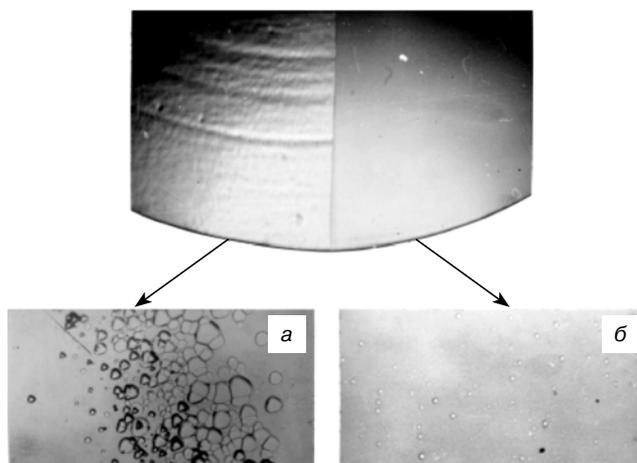


Рис. 7. Макро- (верхняя часть рисунка) и микрораспределение (нижняя часть) дефектов структуры в исходном образце (а) и в образце после термообработки в ХСА (б) [25].

Термообработка: 1200 °С, 8 мин, атмосфера H₂ + HCl

Fig. 7. Macro (upper part of the figure) and micro distribution (lower part) of structural defects in the initial sample (a) and in the sample after heat treatment in CCA (b) [25].

Heat treatment: 1200 °С, 8 min, H₂ + HCl atmosphere

Термообработка в ХСА нашла также практическое применение при выращивании на пластинах кремния оксидных пленок. Отметим, что получаемая термическим окислением пленка SiO₂, например для МОП-структур (металл—оксид—полупроводник), не всегда удовлетворяет жестким требованиям по величинам поверхностного заряда, скорости поверхностной рекомбинации, а также по концентрации объемных ловушек (более 10¹⁶ см⁻³). Показано, что деградация указанных параметров преимущественно связана с загрязнением материала щелочными металлами в процессе высокотемпературного окисления [31, 32]. Удачным оказался вариант исключения влияния щелочных металлов, основывающийся на введении в окислительную среду HCl. Хлор в заметных количествах захватывается растущим оксидом, который затем прочно связывается с подвижными ионами щелочных металлов. Вероятно, в силу большого размера ионы хлора практически неподвижны в матрице SiO₂ и, следовательно, они прочно удерживают около себя подвижные ионы щелочных металлов. На практике качественные пленки SiO₂ толщиной 5—100 нм получают в двухстадийном процессе сухого окисления с добавкой HCl ~1—3 %.

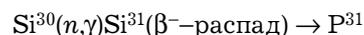
Геттерирование в хлорсодержащей атмосфере на основе CCl₄ (C₂HCl₃)

Геттерирование примесей и дефектов в ХСА на основе CCl₄ находит применение в производстве силовых высоковольтных приборов, для которых в качестве исходного материала используют бездислокационный монокристаллический кремний, полученный методом БЗП. В таком кремнии concentra-

ция примеси кислорода на несколько порядков ниже, чем в кремнии, выращенном методом Чохральского и преимущественно используемом в микроэлектронике. Кроме того, рабочая область силового прибора распространяется на весь объем пластины. Поэтому создание геттеров на основе структурных дефектов в пластинах кремния, полученного методом БЗП и предназначенного для силовых приборов, не представляется возможным. Как оказалось, проблема геттерирования микродефектов и быстро диффундирующих металлических примесей в пластинах кремния, полученного методом БЗП, решается путем применения термообработки в ХСА на основе CCl_4 . В качестве примера на рис. 8 приведены результаты исследований влияния атмосферы термообработки на эволюцию микродефектов в объемных кристаллах кремния, полученных методом БЗП [33]. В исходном состоянии микродефекты распределены в объеме кристалла в виде свирлов (рис. 8, а), а после термообработки в ХСА при температуре 1250°C в течение 40 ч в этих же кристаллах микродефекты обнаружены не были (рис. 8, б). После аналогичной термообработки контрольных образцов на воздухе было выявлено увеличение размеров микродефектов, рост их плотности, расширение свирлевых полос. Это свидетельствует о стоке неравновесных собственных точечных дефектов и атомов примесей на первичные микродефекты, образовавшиеся при росте исходных кристаллов. ХСА в данных экспериментах — это смесь аргона и кислорода с добавкой паров CCl_4 (~1 % молярных). Более подробные исследования эффективности термообработки в ХСА кристаллов кремния, содержащих микродефекты, в том числе и со свирлевым распределением, приведены в работах [34, 35].

Другим примером эффективного использования термообработки в ХСА является отжиг радиацион-

ных дефектов (РД) в процессе производства ядерно-легированного кремния. Исходным материалом для ядерного легирования служит монокристаллический бездислокационный кремний, выращенный методом БЗП. Подготовленные соответствующим образом слитки кремния облучают нейтронами в ядерном реакторе на тепловых нейтронах. Подробное описание процесса ядерного легирования полупроводниковых материалов можно найти в работе [36]. За счет ядерных реакций на тепловых нейтронах



в кремнии образуются атомы фосфора, являющиеся донорной примесью. Наряду с атомами P^{31} в легированных кристаллах кремния возникает большое количество сопутствующих РД в результате облучения осколками деления, быстрыми (высокоэнергетичными) нейтронами, гамма-излучением, а также за счет атомов отдачи. Для устранения негативного влияния РД на электрофизические свойства облученные слитки подвергают высокотемпературному отжигу. Полнота отжига РД контролируется по восстановлению электрофизических параметров, в первую очередь удельного электрического сопротивления ρ и времени жизни неосновных носителей заряда τ . Было установлено, что в результате термообработки при температуре $800\text{—}900^\circ\text{C}$ в течение ~2 ч, как правило, восстанавливается до расчетных значений, а τ всегда оказывалось в несколько раз ниже исходных значений, в некоторых случаях даже ниже допустимых значений. Несмотря на достаточно большое количество исследований (см. [36]) решить проблему восстановления τ долгое время не удавалось, пока не было установлено влияние среды отжига на трансформацию микродефектов и изменение в объеме содержания атомов быстро диффундирующей примеси. В одной из первых работ, посвященных данной тематике, было установлено, что значения τ существенно различаются в зависимости от атмосферы отжига (рис. 9) [37].

Наибольшие значения наблюдаются в образцах, подвергнутых отжигу в ХСА, далее следуют по убывающей воздух, вакуум и аргон. Следует отметить, что величина деградации τ зависит от плотности микродефектов и наличия в кристалле быстро диффундирующих атомов металлической примеси. В качестве примера на рис. 10 показана зависимость τ от плотности микродефектов в образцах ядерно-легированного кремния, прошедших термообработку на воздухе [38], а на рис. 11 распределение τ по объему в зависимости от распределения атомов золота в аналогичных образцах, термообра-

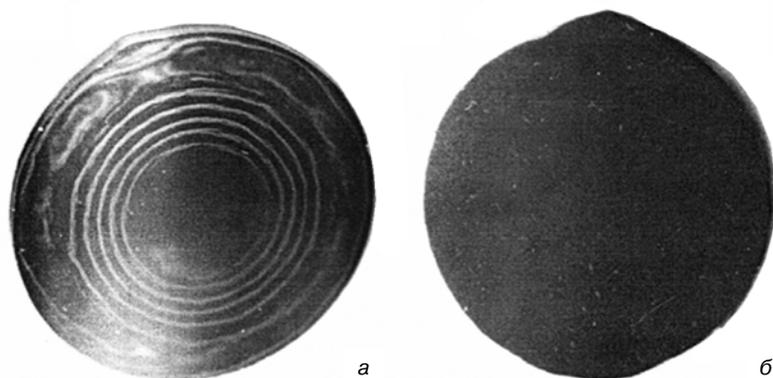


Рис. 8. Селективное вытравливание микродефектов в исходном образце кремния со свирлевым распределением микродефектов (а) и селективное травление образца кремния после термообработки в ХСА (б) при 1250°C в течение 40 ч [33].

Исследуемые образцы были получены методом БЗП

Fig. 8. Selective etching of microdefects in the initial silicon sample with swirl distribution of microdefects (a) and selective etching of the silicon sample after heat treatment in CCA (b) at 1250°C for 40 h [33].

The samples were obtained by the FZ-method

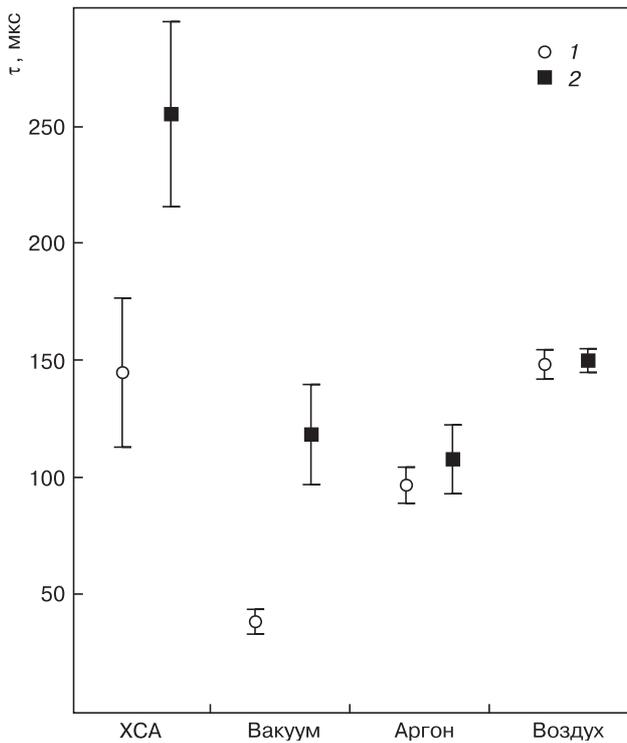


Рис. 9. Влияние среды отжига на время жизни неосновных носителей заряда в образцах ядерно-легированного кремния [37].
 Температура отжига — 850 °С, время отжига — 4 ч
 Fig. 9. The influence of the annealing medium on the lifetime of minority charge carriers in samples of nuclear-doped silicon [37].
 Annealing temperature 850 °С, annealing time 4 h

таных на воздухе и в ХСА [39]. Золото наносили на торец образца после облучения нейтронами перед отжигом. Следует также отметить факт появления микродефектов в некоторых образцах кремния после облучения и отжига на воздухе, характеризующихся малыми значениями τ [40, 41]. В этих слитках в исходном состоянии до облучения микродефекты обнаружены не были, а значение τ было достаточно высоким. Отметим, что τ в образцах, термообработанных в ХСА, монотонно возрастает по глубине (см. рис. 11, б), а начиная с 3 мм резко достигает исходных значений ~ 1000 мкс, в отличие от образцов отожженных на воздухе. В них значение τ в лучшем случае доходит до 200—400 мкс.

Таким образом, геттерирование газообразной фазой решает следующие задачи:

- восстановление τ в образцах кремния термообработкой в атмосфере ХСА до значимых значений в тех случаях, когда исходные значения τ не соответствуют установленным требованиям;
- управление составом и плотностью микродефектов в исходных образцах кремния, предназначенных для процедуры окисления или для иных подобных технологических операций;
- предотвращение образования ГРЦ и попадания атомов металлической примеси в объем образцов кремния, подвергаемых различным термо-

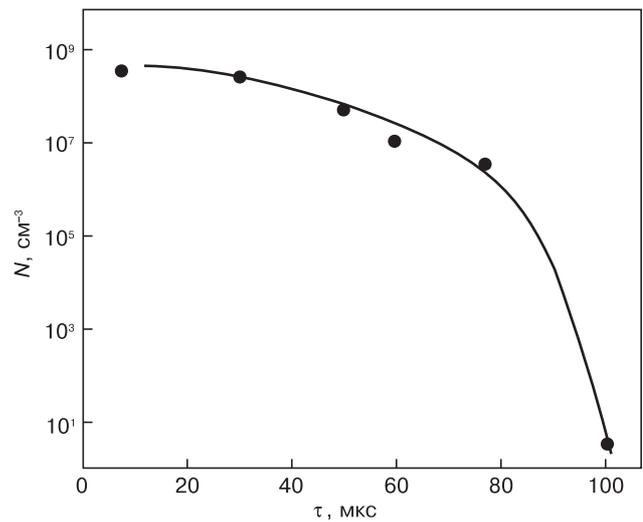


Рис. 10. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от плотности микродефектов в ядерно-легированном кремнии [38]
 Fig. 10. Dependence of the lifetime of minority charge carriers on the density of microdefects in nuclear-doped silicon [38]

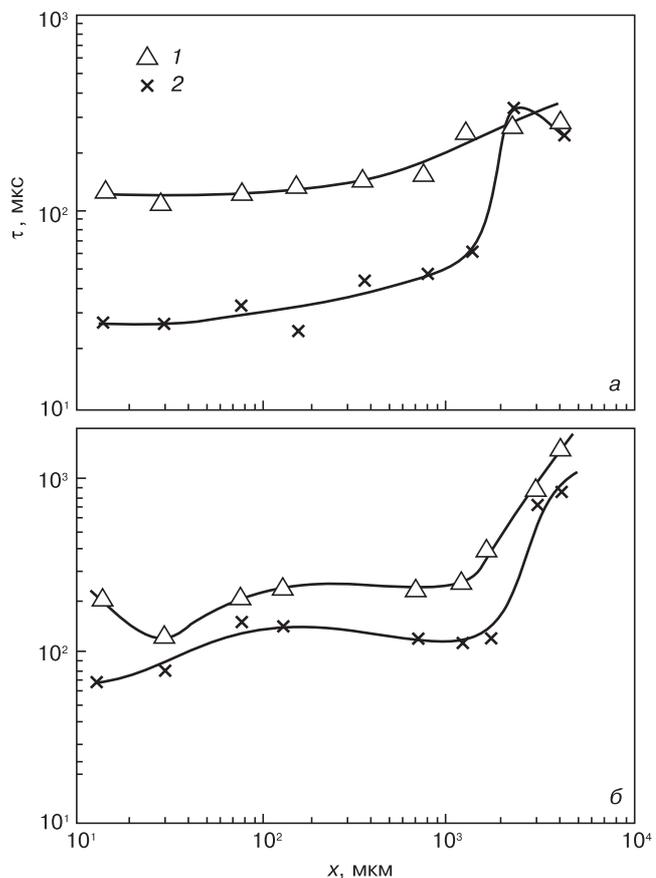


Рис. 11. Распределение времени жизни ннз в зависимости от распределения атомов золота по объему образцов кремния, прошедших термообработку на воздухе (а) и в ХСА (б) [39]:
 1 — «чистый» торец образца; 2 — торец образца с высаженным на него золотом
 Fig. 11. The distribution of the lifetime of minority charge carriers depending on the distribution of gold atoms by volume of silicon samples that have been heat treated in air (a) and in ХСА (б) [39]:
 (1) «clean» end of the sample; (2) sample end with gold plated on it

обработкам в технологических процессах создания электронных приборов, а также при ядерном легировании.

Далее рассмотрим возможные механизмы управления составом микродефектов и восстановления τ .

Механизмы трансформации генерационно–рекомбинационных центров

Ранее было показано, что ГРЦ представляют собой сложные комплексы типа «микродефект + атомы примесей металлов». Причем микродефекты имеют разную размерность и состоят преимущественно из межузельных атомов. Отсюда следует, что если ввести в объем кристалла неравновесную концентрацию вакансий, то за счет взаимодействия их с межузельными атомами в составе микродефектов удастся разрушить ГРЦ. Следует заметить, что при термообработке в кристаллах кремния протекают сложные процессы генерации и рекомбинации собственных точечных дефектов и взаимодействия их с различного вида структурными дефектами. В общем виде к ним относятся следующие:

- высокотемпературная генерация и рекомбинация точечных дефектов в кристаллической решетке кристалла;
- эмиссия и встраивание точечных дефектов в структуру микродефектов;
- генерация и рекомбинация точечных дефектов на поверхности кристалла, обуславливающие возникновение диффузионных потоков объем — поверхность и наоборот;
- образование различных преципитатов за счет взаимодействия точечных дефектов между собой и с примесными атомами;
- генерация и рекомбинация точечных дефектов, образованных при радиационном воздействии.

Наиболее полный анализ взаимодействий в указанной системе выполнен в работе [25]. С учетом данных этой работы рассмотрим конкретные примеры трансформации микродефектов в зависимости от условий термообработки.

Динамика трансформации размеров окислительных дефектов упаковки при термообработке в аргоне и водороде, а также при термическом окислении от времени выдержки представлена на рис. 12 [25]. Из рис. 12 видно, что в процессе отжига в аргоне и водороде (кривые 1 и 2) размер ОДУ медленно уменьшается, причем наблюдаемые изменения зависят от температуры. Из этих данных следует, что при термообработке в аргоне и водороде дефектная структура в образцах кремния в лучшем случае сохраняется близкой к исходной структуре, хотя и имеет место некоторое изменение размеров микродефектов. Это свидетельствует о небольшом пересыщении системы вакансиями.

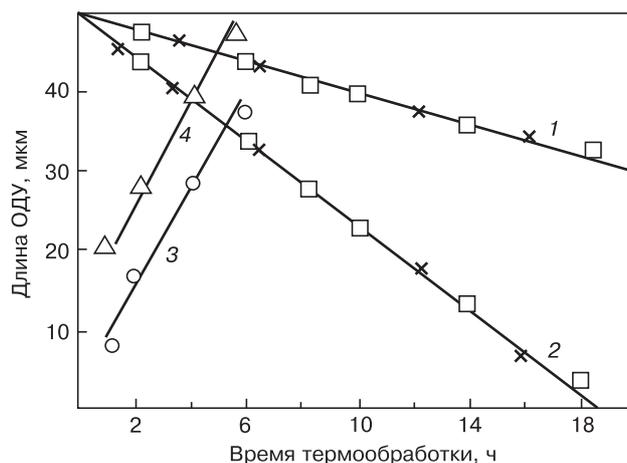


Рис. 12. Динамика изменения размеров ОДУ при термообработке в аргоне (1) и водороде (2) (а), а также при термическом окислении (3, 4) [25].

Термообработка при различной температуре T , °C: 1, 3 — 1100; 2, 4 — 1150

Fig. 12. Dynamics of changes in the size of ODE during heat treatment in argon (1) and hydrogen (2) (a), as well as during thermal oxidation (3, 4) [25].

Heat treatment at different temperatures, °C: (1, 3) 1100; (2, 4) 1150

В свою очередь, при окислении размер ОДУ достаточно резко возрастает (кривые 3 и 4) и этот рост слабо зависит от температуры. Можно предположить, что в системе преобладают междоузлия. Такая неравновесная ситуация отражается соотношением: $\Delta C_v \leq 0$, $\Delta C_i > 0$. Другими словами, генерируемые при окислении межузельные атомы кремния активно конденсируются на микродефектах, при этом растет их размер и увеличивается плотность. Эффективным источником генерации неравновесных междоузлий в данном случае является термически окисляемая поверхность кремния. Похожая ситуация возникает и в ядерно–легированном кремнии при его отжиге на воздухе — в части кристаллов возрастает размер микродефектов и их плотность. Как правило в таких кристаллах наблюдается заниженное время жизни. Заметим, что разрастание микродефектов генетически связано с дефектами–предшественниками, образующимися в процессе роста монокристаллов и имеющими в исходном состоянии небольшие размеры, что слабо сказывается на деформации кристаллической решетки. Учитывая этот факт, в целях предотвращения образования окислительных дефектов в образцах кремния, которые будут подвергаться процедуре окисления, необходимо предварительно растворить дефекты–предшественники. Другими словами в процессе дополнительной термообработки требуется создать в кристалле пересыщенный раствор вакансий: $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i \leq 0$. Такой технологический прием, как указывалось выше, реализуется при термообработке в ХСА, в частности в НСІ.

Более сложен механизм взаимодействия структурных дефектов в ЯЛК, так как он реализуется на

фоне радиационных дефектов, структура которых недостаточно известна. Считая, что при нейтронном облучении не образуются разупорядоченные области с признаками аморфизации, можно с большой долей вероятности предполагать, что в состав радиационных дефектов в основном входят точечные дефекты и их комплексы, в том числе и с атомами примесей, присутствующих в исходных слитках и также образовавшихся за счет ядерных реакций. В данном случае возможна ситуация, когда выполняется условие $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i > 0$. В процессе отжига в ХСА на первом этапе введенные за счет радиации междоузельные атомы частично рекомбинируют с вакансиями и частично за счет более высокого коэффициента диффузии уходят на поверхность образца, а также оседают на поверхности микродефектов. По мере снижения неравновесной концентрации междоузельных атомов на втором этапе за счет химических реакций хлора с кремнием начинает превалировать процесс образования на поверхности кристалла вакансий, которые активно проникают в объем и взаимодействуют с ростовыми микродефектами. В рассматриваемом случае выполняется соотношение $\Delta C_i / \Delta C_v < D_v / D_i$ и, следовательно, наблюдается растворение микродефектов. Таким образом, при отжиге в ХСА образцов кремния, облученных в ядерном реакторе, разрушаются ГРЦ, а освободившиеся атомы металлических примесей, диффундирующие по междоузлиям, стекают к поверхности, где они активно взаимодействуют с атомами хлора. В пользу предложенного механизма отжига дефектов в ХСА свидетельствуют экспериментальные данные, приведенные в работе [39], в которой с использованием радиоактивных меток исследовали эффективность вывода атомов золота и железа из объема образцов кремния, подвергнутых термообработке в разных средах в режиме отжига РД. Экспериментальные образцы с предварительно нанесенными на торцы изотопов золото–195 и железо–59 подвергали в начале термообработке на воздухе, затем в ХСА, и отдельную серию образцов отжигалась только в ХСА. После отжига на воздухе атомы железа и золота проникали в объем на глубину до 40 мкм. В результате последующей термообработки в ХСА на глубине 15 мкм концентрация золота снижается примерно на порядок, а концентрация железа почти на два порядка. В образцах, термообработанных сразу в ХСА, обнаружены только следы радиоактивных элементов. Таким образом, при соблюдении определенных условий подтверждается возможность обратной диффузии металлических примесей из объема монокристаллических образцов кремния.

Заключение

Показано, что в практике создания электронных компонентов на основе монокристаллического

кремния широко используется технологический прием геттерирования быстро диффундирующих металлических примесей и структурных дефектов. Отмечено, что геттеры, образованные на основе структурных дефектах, представляют собой сетку дислокаций в случае внешнего геттера, а внутренний геттер состоит из кислород–преципитатных дислокационных комплексов. Эти геттеры включают в себя достаточно большую плотность центров генерации дислокаций, которые в последующем при эксплуатации приборов за счет несанкционированного приложения внешних нагрузок могут «выплеснуть» дислокации в активную часть приборов. Кроме того, за счет перекристаллизации не исключено «вторичное загрязнение» геттерированными примесями рабочей области прибора. В обоих случаях не исключена деградация параметров приборов.

В свою очередь, газофазные геттеры за счет пересыщения объема образцов кремния вакансиями способствуют растворению микродефектов, разрушению ГРЦ, а также выводу быстро диффундирующих примесей на поверхность, где они образуют легколетучие соединения с хлором. Принципиальное отличие в природе геттеров позволяет надеяться на более высокую надежность приборов, изготавливаемых на пластинах кремния, прошедших термообработку в ХСА.

Библиографический список

1. Пилипенко В. А., Горушко В. А., Петлицкий А. Н., Понарядов В. В., Турцевич А. С., Шведов С. В. Методы и механизмы геттерирования кремниевых структур в производстве интегральных микросхем // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2013. № 2–3. С. 43–57.
2. Графутин В. И., Прокопьев Е. П., Тимошенко С. П. Геттерирование и синергетические подходы в проблеме кремния и материалах на основе кремния. Обзор // *Nanotechnology Research and Practice*. 2014. Т. 1, № 1. С. 4–26. DOI: 10.13187/ejnr.2014.1.4
3. Прокопьев Е. П. О геттерировании и синергетических подходов в проблеме кремния. Обзор // *Научная цифровая библиотека PORTALUS.RU*. URL: http://portalus.ru/modules/science/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1260858000&archive=1480160666&start_from=&ucat=& (дата обращения: 03.09.2018).
4. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 472 с.
5. Sah C.-T., Robert N. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p–n junctions and p–n junction characteristics // *Proceedings of the IRE*. 1957. V. 45, Iss. 9. P. 1228–1243. DOI: 10.1109/JRPROC.1957.278528
6. Дьячков А. М., Литвинов Ю. М., Петров С. В., Селиванова Н. Н., Хохлов А. И., Яковлев С. Л. Процессы геттерирования в технологии производства пластин кремния // *Электронная промышленность*. 2003. № 3. С. 33–40.
7. Мильвидский М. Г. Геттерирование загрязняющих примесей в бездислокационных пластинах кремния // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2009. № 1. С. 6–12.
8. Пляцко С. В. Генерация объемных дефектов в некоторых полупроводниках лазерным излучением в области прозрачности кристалла // *Физика и техника полупроводников*. 2000. Т. 34, вып. 9. С. 1046–1052.
9. Винценц С. В., Зотеев А. В., Плотников Г. С. О порогах возникновения неупругих деформаций в поверхностных слоях Si и GaAs при многократном импульсном лазерном облучении // *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36, № 8. С. 902–906.
10. Коэн М. Г., Каплан Р. А., Артурс Ю. Г. Микрообработка материалов // *Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике*. 1982. Т. 70, № 6. С. 21–29.

11. Hayafuji Y., Yanada T., Aoki Y. Laser damage gettering and its application to lifetime improvement in silicon // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V. 128, Iss. 9. P. 1975—1980. DOI: 10.1149/1.2127778
12. Олиховский С. И., Белова М. М., Кочелаб Е. В. Кинетика образования и роста микродефектов в кристаллах // *Успехи физ. мет.* 2006. Т. 7, № 3. С. 135—171. URI: <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/125801>
13. Falster R., Voronkov V. V. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers // *Mater. Sci. Forum.* 2008. V. 573—574. P. 45—60.
14. Васильев Ю. Б., Везеуб Н. А., Меженный М. В., Просолович В. С., Простомолотов А. И., Резник Р. Я. Особенности дефектообразования в процессе термообработки бездислокационных монокристаллических пластин кремния большого диаметра с заданным распределением в объеме кислородсодержащих геттерирующих центров // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* 2012. № 2. С. 43—50. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-2-43-50
15. Falster R., Voronkov V. V., Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing // *Phys. Status Solidi (b)*. 2000. V. 222, Iss. 1. P. 219—244. DOI: 10.1002/1521-3951(200011)222:1<219::AID-PSSB219>3.0.CO;2-U
16. Falster R. Gettering in silicon: Fundamentals and recent advances // *Semiconductor Fabtech.* 2001. V. 13. P. 187—193.
17. Bhatti A.R., Falster R. J., Booker G. R. TEM studies of the gettering of copper, palladium and nickel in Czochralski silicon by small oxide particles // *Solid State Phenomena.* 1991. V. 19—20. P. 51—56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.19-20.51
18. Патент 2512258 (РФ). Способ формирования эффективного внутреннего геттера в монокристаллических бездислокационных пластинах кремния / М. В. Меженный, В. Я. Резник, 2014.
19. Aleshin A. N., Enisherlova K. L., Kalinin A. A., Mordkovich V. N. The chemical factor and its influence on the formation of defect structures and their gettering properties in layers of silicon implanted with chemical-active ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 1996. V. 112, Iss. 1—4. P. 184—187. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01247-8
20. Меженный М. В., Мильвидский М. Г., Резник В. Я. Особенности генерации дислокаций от внутренних источников в термообработанных бездислокационных пластинах кремния при воздействии внешних нагрузок // *Известия вузов. Материалы электронной техники.* 2007. № 1. С. 11—15.
21. Витман Р. Ф., Гусева Н. Б., Лебедев А. А., Ситникова А. А., Фалькевич Э. С., Червоный Н. Ф. Взаимосвязь структурно-чувствительных свойств с генетическими особенностями монокристаллов кремния // *Физика твердого тела.* 1994. Т. 36, № 3. С. 697—704.
22. Липидус И. И., Коган Б. А., Перепелкин В. В., Карелин В. В., Гельфгат Г. Н., Новиков В. В., Уриванцева В. Б. *Металлургия поликристаллического кремния.* М.: Металлургия, 1971. 144 с.
23. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин В. Н., Салли И. В. *Технология полупроводникового кремния.* М.: Металлургия, 1992. 408 с.
24. Итальянцев А. Г. Генерация вакансий, стимулированная химическим травлением поверхности кристалла // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 1991. № 10. С. 122—127.
25. Итальянцев А. Г. Генерация неравновесных точечных дефектов и сопутствующие ей эффекты при физико-химических воздействиях на поверхность кристаллов. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИПТМ РАН, 2009. 281 с.
26. Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н., Смутьский А. С., Темпер Э. М. Химическая стимуляция перестройки дефектов в кремнии // В сб.: *Всесоюзная конференция по радиационной физике полупроводников и родственных материалов.* Ташкент, 1984. С. 179.
27. Итальянцев А. Г. Взаимодействие собственных точечных дефектов с их кластерами в элементарных полупроводниках при внешних воздействиях // Сб.: *VI Конференция по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок.* Новосибирск, 1982. Т. 2. С. 19—20.
28. Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н. Трансформация размеров кластеров собственных точечных дефектов в полупроводниках // *Физика и техника полупроводников.* 1983. Т. 17, вып. 2. С. 217—222.
29. Смутьский А. С., Итальянцев А. Г., Мордкович В. Н. Новая методика ликвидации ростовых и технологически вносимых дефектов структуры кремния при создании ПЗС // Сб.: *Приборы с зарядовой связью. Технология и применение.* М., 1983. С. 32—33.
30. Смутьский А. С., Итальянцев А. Г., Авдеев И. И., Мордкович В. Н. Термообработка кремния и проблема ликвидации дефектов его структуры при создании полупроводниковых приборов и ИС // *Электронная техника. Сер. 2: Полупроводниковые приборы.* 1983. Вып. 3(162). С. 62—69.
31. Сарач О. Б. *Основы технологии электронной компонентной базы. Конспект лекций.* М.: НИУ «МЭИ», 2012. 250 с.
32. *Технология микроконтроллерной промышленности.* URL: http://zinref.ru/000_uchebniki/02600komputeri/008_00_00_Tekhnologia_mikroelektronnoy_promyshlennosti/000.htm
33. Соболев Н. А., Шек Е. И., Дудавский С. И., Кравцов А. А. Подавление свирль-дефектов при термообработке пластин бесстигельного кремния в хлорсодержащей атмосфере // *Журнал технической физики.* 1985. Т. 55, вып. 7. С. 1457—1459.
34. Курбаков А. И., Рубинова Э. Э., Соболев Н. А., Трунов В. А., Шек Е. И. Исследование кластеров точечных дефектов в монокристаллах кремния с помощью дифракции γ -квантов // *Кристаллография.* 1986. Т. 31, вып. 5. С. 979—985.
35. Kurbakov A. I., Sobolev N. A. Gamma-ray diffraction in the study of silicon // *Mater. Sci. Eng.: B.* 1994, V. 22, Iss. 2—3. P. 149—158. DOI: 10.1016/0921-5107(94)90237-2
36. Харченко В. А., Смирнов Л. С., Соловьев С. П., Стась В. Ф. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций.* LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 262 с.
37. Воронов И. Н., Греськов И. М., Гринштейн П. М., Гучетль Р. И., Мороховец М. А., Соболев Н. А., Стук А. А., Харченко В. А., Челноков В. Е., Шек Е. И. Влияние среды отжига на свойства радиационно-легированного кремния (РЛК) // *Письма в ЖТФ.* 1984. Т. 10, вып. 11. С. 645—649.
38. Греськов И. М., Смирнов В. В., Соловьев С. П., Стук А. А., Харченко В. А. Влияние ростовых дефектов на электрофизические свойства радиационно-легированного кремния // *Физика и техника полупроводников.* 1978. Т. 12, вып. 10. С. 1879—1882.
39. Моисеенкова Т. В., Свистельникова Т. П., Стук А. А., Алонцев С. А., Харченко В. А. Обратная диффузия золота и железа в кремнии при термообработке в среде кислород + хлор // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1990. Т. 26, № 1. С. 5—8.
40. Греськов И. М., Гусева Н. Б., Никитина И. П., Ситникова А. А., Соловьев С. П., Сорокин Л. М., Харченко В. А. Изменение микроструктуры бездислокационных кристаллов кремния при ядерном легировании // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 1982. Вып. 4. С. 7—21.
41. Греськов И. М., Соловьев С. П., Харченко В. А. Влияние облучения реакторными нейтронами и термообработки на микродефекты в бездислокационном кремнии // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1980. Т. 16, № 7. С. 1141—1145.

Статья поступила в редакцию 27 июля 2018 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 1, pp. 5–17.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-1-5-17

The getters in silicon

V. A. Kharchenko^{1,§}

¹ *Dorodnicyn Computing Centre, Federal Research Center
«Computer Science and Control» of Russian Academy of Sciences,
40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia*

Abstract. The processes of gettering of fast-diffusing metal impurities and structure defects in silicon, mainly used in the production of integrated circuits, power high-voltage devices, nuclear-doped silicon, are considered. The getters based on structural defects and gas-phase getters based on chlorine-containing compounds are analyzed. It is noted that for the formation of getters on the basis of structural defects, it is necessary to create internal sources for generation of dislocations and formation of precipitate — dislocation clusters. It is shown that dislocations are generated in the mouths of microfractures, which then form a sedentary dislocation grid on the non-working side of the plates. In the second case, defects are created in the area of the plate adjacent to the active layer of the electronic component. The process of creating an internal getter is based on the decomposition of a supersaturated solid oxygen solution in silicon, due to which a complex defect medium consisting of various precipitate-dislocation clusters is formed in the crystal. The packing defect as oxide precipitate with a cloud of Frank's loops is formed. Two variants of creating an internal getter are considered — first is associated with the distillation of an oxygen impurity from the near-surface region of the plate, the second is associated with a fine adjustment of the distribution of vacancies along the plate thickness. The analysis of the influence of the getter as the defect structure reducing the magnitude of mechanical stress of the beginning of the generation of dislocations, which ultimately can determine the mechanical strength of the silicon wafer.

This paper also considers the mechanism of gas-phase medium impurities and defects gettering with the addition of chlorine-containing compounds. It is shown that at elevated temperatures, due to the interaction of silicon atoms with chlorine in the near-surface region of the plate, it is possible to create vacancies that penetrate the sample volume with some probability. As a result, the case $\Delta C_v > 0$, $\Delta C_i \leq 0$ is realized, that leads to a change in the composition of microdefects and their density. The examples of practical application of heat treatment in chlorine-containing atmosphere silicon wafer during application of the oxide film, in the case of the target the need for dissolution of the microdefects and of the withdrawal of fast diffusing impurities from the crystal volume, and to prevent the formation of generation-recombination centers in the manufacturing process of devices and in a nuclear doping silicon.

Keywords: monocrystal silicon, fast diffusing impurities, structural defects, getters, sources of dislocations, chlorine-containing atmosphere

References

1. Pilipenko V. A., Gorushko V. A., Petlitskiy A. N., Ponaryadov V. V., Turtsevich A. S., Shvedov S. V. Methods and mechanisms of gettering of silicon structures in the production of integrated circuits. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoi Apparature = Technology and design in electronic equipment*, 2013, no. 2–3, pp. 43–57. (In Russ.)
2. Grafutin V. I., Prokop'ev E. P., Timoshenkov S. P. Gettering and synergetic approaches to the problem of silicon and silicon-based materials. Review. *Nanotechnology Research and Practice*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 4–26. (In Russ.). DOI: 10.13187/ejnr.2014.1.4
3. Prokopiev E. P. On gettering and synergistic approaches in the problem of silicon. Review. *Nauchnaya tsifrovaya biblioteka PORTALUS.RU*. URL: http://portalus.ru/modules/science/rus_readme.php?subaction=showfull&id=1260858000&archive=1480160666&start_from=&ucat=& (accessed: 03.09.2018). (In Russ.)
4. Ravi K. V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon. New York: Wiley, 1981, 379 p.
5. Sah C.-T., Robert N. N., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics. *Proc. IRE*, 1957, vol. 45, no. 9, pp. 1228–1243. DOI: 10.1109/JRPROC.1957.278528
6. D'yachkov A. M., Litvinov Yu. M., Petrov S. V., Selivanova N. N., Khokhlov A. I., Yakovlev S. L. Gettering processes in the production technology of silicon wafers. *Elektronnaya promyshlennost*, 2003, no. 3, pp. 33–40. (In Russ.)
7. Milvidsky M. G. Contaminant gettering in dislocation-free silicon wafers. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy*

Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering, 2009, no. 1, pp. 6–12. (In Russ.)

8. Plyatsko S. V. Generation of bulk defects in some semiconductors by laser radiation in the transparency region of the crystal. *Semiconductors*, 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1004–1010. DOI: 10.1134/1.1309406
9. Vintsents S. V., Zoteev A. V., Plotnikov G. S. Threshold of inelastic strain formation in Si and GaAs surface layers under multiple pulsed laser irradiation. *Semiconductors*, 2002, vol. 36, no. 8, pp. 841–844. DOI: 10.1134/1.1500456
10. Cohen M. G., Kaplan R. A., Arthurs E. G. Micro-materials processing. *Proc. IEEE*, 1982, vol. 70, no. 6, pp. 545–555. DOI: 10.1109/PROC.1982.12353
11. Hayafuji Y., Yanada T., Aoki Y. Laser damage gettering and its application to lifetime improvement in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, no. 9, pp. 1975–1980. DOI: 10.1149/1.2127778
12. Olikhovskii S., Belova M. M., Kochelab E. V. Kinetics of nucleation and growth of microdefects in crystals. *Usp. Fiz. Met.*, 2006, vol. 7, no. 3, pp. 135–171. (In Russ.). URI: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/125801>
13. Falster R., Voronkov V. V. Rapid thermal processing and control of oxygen precipitation behavior in silicon wafers. *Mater. Sci. Forum*, 2008, vol. 573–574, pp. 45–60.
14. Vasil'ev Yu. B., Verezub N. A., Mezheny M. V., Prosolovich V. S., Prostomolotov A. I., Reznik V. Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free single-crystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk. *Russian Microelectronics*, 2013, vol. 42, no. 8, pp. 467–476. DOI: 10.1134/S1063739713080155
15. Falster R., Voronkov V. V., Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing. *Phys. Status Solidi (b)*, 2000, vol. 222, no. 1, pp. 219–244. DOI: 10.1002/1521-3951(200011)222:1<219::AID-PSSB219>3.0.CO;2-U

Information about author:

Vyacheslav A. Kharchenko^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher (vakh41@mail.ru)

§ Corresponding author

16. Falster R. Gettering in silicon: Fundamentals and recent advances. *Semiconductor Fabtech*, 2001, vol. 13, pp. 187—193.
17. Bhatti A.R., Falster R. J., Booker G. R. TEM studies of the gettering of copper, palladium and nickel in Czochralski silicon by small oxide particles. *Solid State Phenomena*, 1991, vol. 19–20, pp. 51—56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.19-20.51
18. Pat. 2512258 (RF). *Sposob formirovaniya effektivnogo vnutrennego gettera v monokristallicheskih bezdislokatsionnykh platinakh kremniya* [The method of forming an efficient internal getter in single-crystal dislocation-free silicon wafers]. M. V. Mezheny, V. Ya. Reznik, 2014. (In Russ.)
19. Aleshin A. N., Enisherlova K. L., Kalinin A. A., Mordkovich V. N. The chemical factor and its influence on the formation of defect structures and their gettering properties in layers of silicon implanted with chemical-active ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, vol. 112, no. 1–4, pp. 184—187. DOI: 10.1016/0168-583X(95)01247-8
20. Mezheny M. V., Milvidsky M. G., Reznik V. Ya. Generation of dislocations from internal sources in heat treated dislocation-free silicon wafers under external loads. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2007, no. 1, pp. 11—15. (In Russ.)
21. Vitman R. F., Guseva N. B., Lebedev A. A., Sitnikova A. A., Fal'kevich E. S., Chervonyi N. F. Interrelation of structural-sensitive properties with the genetic features of silicon single crystals. *Fizika tverdogo tela*, 1994, vol. 36, no. 3, pp. 697—704. (In Russ.)
22. Lapidus I. I., Kogan B. A., Perepelkin V. V., Karelin V. V., Gel'fgat G. N., Novikov V. V., Urivantseva V. B. *Metallurgiya polikristallicheskogo kremniya* [Metallurgy of polycrystalline silicon]. Moscow: Metallurgiya, 1971, 144 p. (In Russ.)
23. Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervonyi I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin V. N., Salli I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)
24. Italyantsev A. G. The generation of vacancies, stimulated by chemical etching of the crystal surface. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhronnye i neitronnye issledovaniya*, 1991, no. 10, pp. 122—127. (In Russ.)
25. Italyantsev A. G. The generation of non-equilibrium point defects and its attendant effects during physicochemical effects on the surface of crystals. Diss. of Dr. (Phys.-Math.). Moscow: IPTM RAS, 2009. 281 p. (In Russ.)
26. Italyantsev A. G., Mordkovich V. N., Smulsky A. S., Temper E. M. Khimicheskaya stimulyatsiya perestroiki defektov v kremnii [Chemical stimulation of defect restructuring in silicon]. *V sb.: Vsesoyuznaya konferentsiya po radiatsionnoi fizike poluprovodnikov i rodstvennykh materialov*. Tashkent, 1984, p. 179. (In Russ.)
27. Italyantsev A. G. Vzaimodeistvie sobstvennykh tochechnykh defektov s ikh klasterami v elementarnykh poluprovodnikakh pri vneshnikh vozdeistviyakh [Interaction of Own Point Defects with Their Clusters in Elementary Semiconductors under External Effects]. *V Sb.: VI Konferentsiya po protsessam rosta i sinteza poluprovodnikovykh kristallov i plenok*. Novosibirsk, 1982, vol. 2, pp. 19—20.
28. Italyantsev A. G., Mordkovich V. N. Transformation of cluster sizes of intrinsic point defects in semiconductors. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1983, vol. 17, no. 2, pp. 217—222. (In Russ.)
29. Smulskii A. S., Italyantsev A. G., Mordkovich V. N. Novaya metodika likvidatsii rostovykh i tekhnologicheskii vnosimykh defektov struktury kremniya pri sozdani PZS [A new method for eliminating growth and technologically introduced defects in the structure of silicon when creating a CCD]. *Sb.: Pribory s zaryadovoi svyaz'yu. Tekhnologiya i primenenie*. Moscow, 1983, pp. 32—33. (In Russ.)
30. Smulskii A. S., Italyantsev A. G., Avdeev I. I., Mordkovich V. N. Thermal processing of silicon and the problem of eliminating defects in its structure when creating semiconductor devices and IC. *Elektronnaya tekhnika. Series. 2. Poluprovodnikovye pribory = Electronic Engineering. Series 2. Semiconductor Devices*, 1983, no. 3, pp. 62—69. (In Russ.)
31. Sarach O. B. *Osnovy tekhnologii elektronnoi komponentnoi bazy* [Basics of electronic component technology]. Moscow: NIU «MEI», 2012, 250 p. (In Russ.)
32. Technology microcontroller industry. URL: http://zinref.ru/000_uchebniki/02600komputeri/008_00_00_Tekhnologia_mikroelektronnoy_promyshlennosti/000.htm (In Russ.)
33. Sobolev N. A., Shek E. I., Dudavskii S. I., Kravtsov A. A. Suppression of swirl defects during heat treatment of crucible-free silicon wafers in a chlorine-containing atmosphere. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1985, vol. 55, no. 7, pp. 1457—1459. (In Russ.)
34. Kurbakov A. I., Rubina E. E., Sobolev N. A., Trunov V. A., Shek E. I. Investigation of clusters of point defects in silicon single crystals using γ -ray diffraction. *Kristallografiya*, 1986, vol. 31, no. 5, pp. 979—985. (In Russ.)
35. Kurbakov A. I., Sobolev N. A. Gamma-ray diffraction in the study of silicon. *Materials Science and Engineering: B*. 1994, vol. 22, no. 2–3, pp. 149—158. DOI: 10.1016/0921-5107(94)90237-2
36. Kharchenko V. A., Smirnov L. S., Solov'ev S. P., Stas' V. F. *Legirovanie poluprovodnikov metodom yadernykh reaktiv* [Doping of semiconductors by the method of nuclear reactions]. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017, 262 p. (In Russ.)
37. Voronov I. N., Greskov I. M., Grinshtein P. M., Guchetl R. I., Morokhovets M. A., Sobolev N. A., Stuk A. A., Kharchenko V. A., Chelnokov V. E., Shek E. I. Influence of the annealing medium on the properties of radiation-doped silicon (RLC). *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 1984, vol. 10, no. 11, pp. 645—649. (In Russ.)
38. Greskov I. M., Smirnov B. V., Solov'ev S. P., Stuk A. A., Kharchenko V. A. Effect of growth defects on the electrophysical properties of radiation-doped silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 1978, vol. 12, no. 10, pp. 1879—1882. (In Russ.)
39. Moiseenkova T. V., Svistel'nikova T. P., Stuk A. A., Alontsev S. A., Kharchenko V. A. Inverse diffusion of gold and iron in silicon during heat treatment in an oxygen + chlorine medium. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1990, vol. 26, no. 1, pp. 5—8. (In Russ.)
40. Greskov I. M., Guseva N. B., Nikitina I. P., Sitnikova A. A., Solov'ev S. P., Sorokin L. M., Kharchenko V. A. Changes in the microstructure of dislocation-free silicon crystals during nuclear doping. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenii i radiatsionnoe materialovedenie*, 1982, no. 4, pp. 7—21. (In Russ.)
41. Greskov I. M., Solov'ev S. P., Kharchenko V. A. Effect of irradiation by reactor neutrons and heat treatment on microdefects in dislocation-free silicon. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1980, vol. 16, no. 7, pp. 1141—1145. (In Russ.)

Received July 27, 2018

* * *