

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. Васильев<sup>1</sup>, Н. А. Везуб<sup>2</sup>, М. В. Меженный<sup>3</sup>,  
В. С. Просолович<sup>4</sup>, А. И. Простомолотов<sup>2</sup>, В. Я. Резник<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Интеграл», Беларусь,

<sup>2</sup>Учреждение РАН Институт проблем механики им А. Ю. Ишлинского,

<sup>3</sup>ГНУ «Институт химических проблем микроэлектроники»,

<sup>4</sup>Белорусский 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<sup>-3</sup>). 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<sup>-3</sup> содержание вакансий ниже порогового значения  $\sim 1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, 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  $\sigma_M$ . Опоры приняты абсолютно упругими.

На рис. 1 (см. третью стр. обложки) приведено распределение величины  $\sigma_M$  в нижней плоскости пластины диаметром 200 мм при различном радиальном расположении опор. Максимальные напряжения  $\sigma_M$  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-

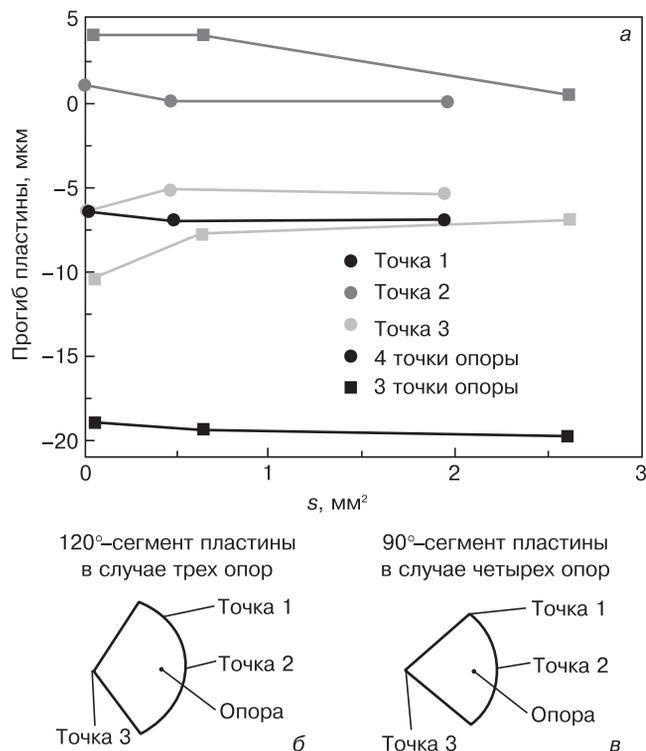


Рис. 4. Графики осевой гравитационной деформации (а) в характерных точках пластины кремния (1–3) в зависимости от площади опор для двух вариантов крепления пластины: на 3 (б) и 4 (в) опорах

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  $T$ :

$$\begin{aligned} D_v &= D_{vm} \exp\left(-\frac{E_{vD}}{kT} + \frac{E_{vD}}{kT_m}\right); \\ D_i &= D_{im} \exp\left(-\frac{E_{iD}}{kT} + \frac{E_{iD}}{kT_m}\right). \end{aligned}$$

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:  $D_{vm} = 4,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{im} = 4,96 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/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:

$$\begin{aligned} C_{ve} &= C_{vm} \exp\left(-\frac{E_v}{kT} + \frac{E_v}{kT_m}\right); \\ C_{ie} &= C_{im} \exp\left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{E_i}{kT_m}\right), \end{aligned}$$

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  $\sigma_{Si}$  — 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;  $\lambda$  — коэффициент поверхностной энергии, связанной с  $\sigma_{Si}$  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  $\rho_{Si}$  — атомная плотность Si ( $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Энергетический параметр  $\lambda$  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  $10^{13} \text{ см}^{-3}$ . 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  $10^{12} \text{ см}^{-3}$  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

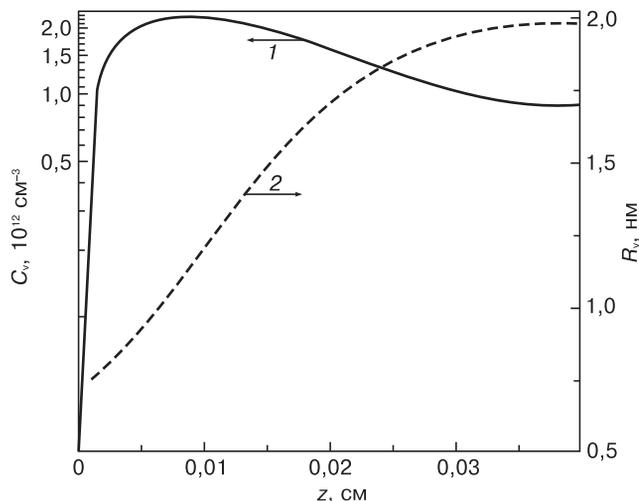


Рис. 5. Расчетные поперечные профили концентрации вакансий  $C_v$  (1) и радиуса кластеров  $R_v$  (2) в пластине кремния, подвергнутой БТО

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 бездислокационного 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

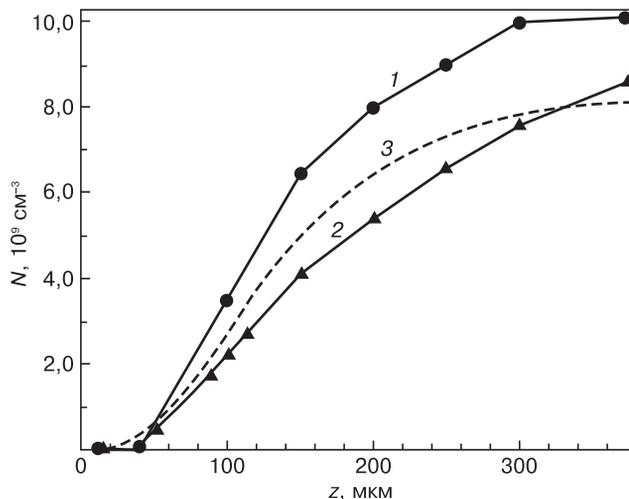


Рис. 6. Сравнение поперечных профилей общей плотности дефектов, измеренной ОМ (1) и ПЭМ (2), и расчетной плотности вакансионных кластеров (3) в пластине кремния, подвергнутой БТО

Таблица 1

**Режимы термообработки, концентрация кислорода исследованных образцов кремния**

Образец	Режим отжига	Концентрация $O_i$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$		$\Delta O_i$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$
		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	$\Delta O_i$ , $10^{17} \text{ см}^{-3}$	Плотность МД, $10^9 \text{ см}^{-3}$
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 ( $\Delta O_i$  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,

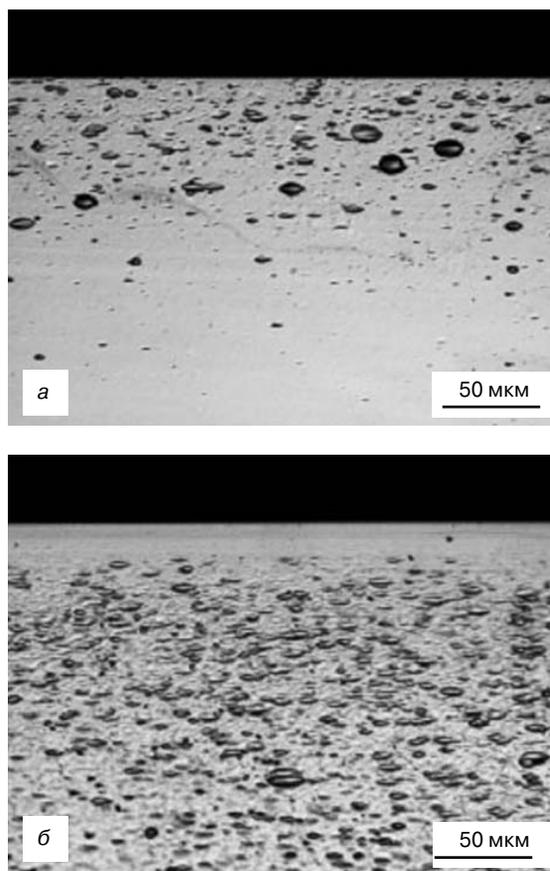


Рис. 7. Типичные фигуры травления на сколах термообработанных пластин кремния после СХТ:  
а — БТО при 1150 °С/10 × 30 с;  
б — 1100 °С/8 ч + 700 °С/24 ч

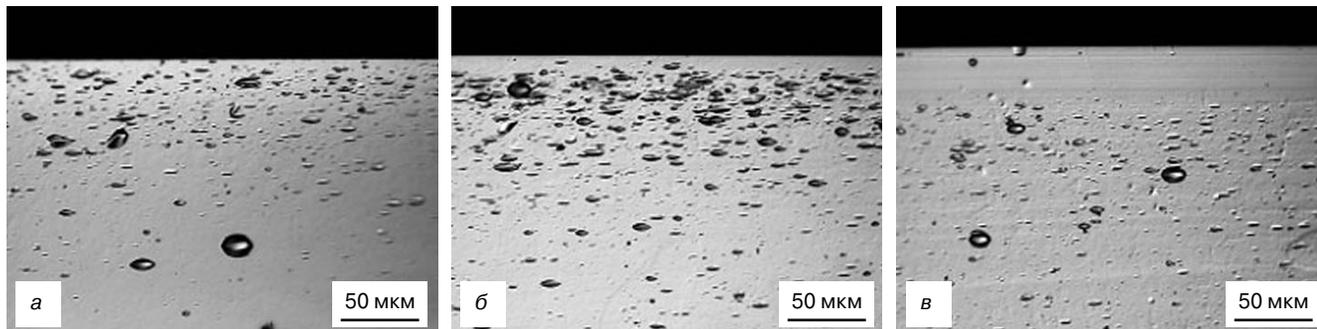


Рис. 8. Типичные ОМ–изображения сколов пластин кремния после изотермического отжига при 1100 °С длительностью от 30 мин до 8 ч и СХТ:

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),

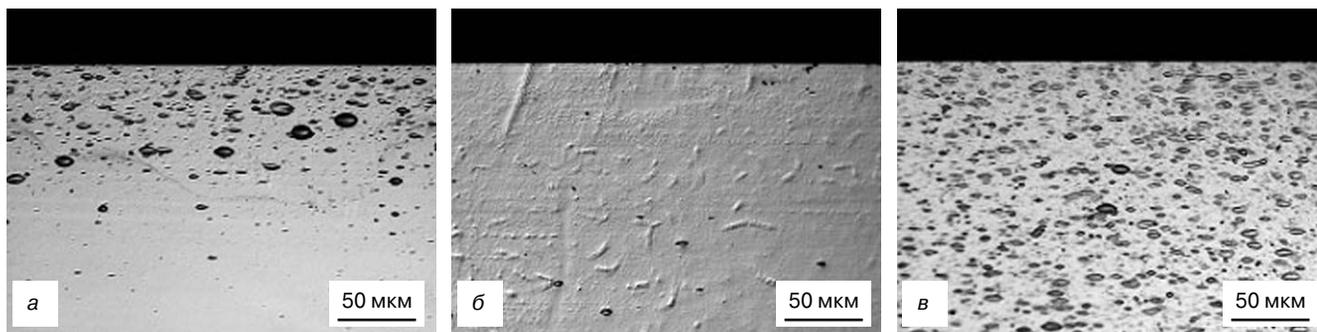


Рис. 9. Типичные фигуры травления на сколах пластин кремния, прошедших БТО, после СХТ различных образцов:

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

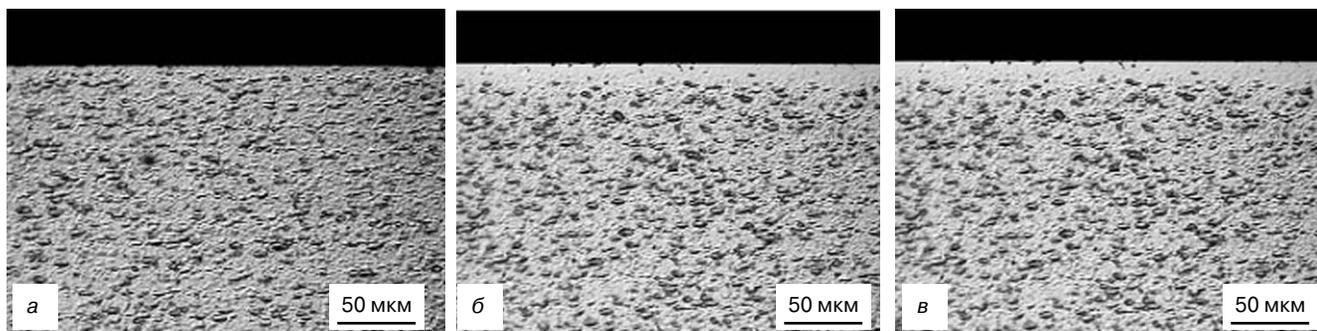


Рис. 10. ОМ–изображения сколов пластин кремния после двухступенчатой термообработки при 1100 °С/(30 мин — 8 ч) + 700 °С/24 ч и СХТ:

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 пластин 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».*