

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ГЕТЕРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КИСНЕВО-КРЕМНІЄВИХ ПРЕЦИПІТАТІВ В ОПРОМІНЕНОМУ КРЕМНІЇ

В. І. Варніна, А. А. Гроза, П. Г. Литовченко, М. І. Старчик, Л. А. Полівцев,
Г. Г. Шматко, Л. С. Марченко

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Отримано, що нейтронне опромінення прискорює дефектоутворення та преципітацію кисню в кремнії, що вирощений методом Чохральського під час відпалу при температурі 700 °С. Показано можливість зниження температури обробки кремнію для утворення киснево-кремнієвої фази, що використовується для гетерування шкідливих домішок при виготовленні приладів на основі кремнію.

Присутність домішки кисню в кремнії може відігравати позитивну чи негативну роль у приладах, що виготовляються на масивних зразках кремнію чи на його епітаксіальних шарах. Дефекти, що наводяться при преципітації кисню в активній зоні приладів у процесі їх виготовлення, особливо коли вони декоруються домішками важких металів, суттєво зменшують вихід приладів. Але якщо дефекти, що супроводжують преципітацію кисню в кремнії, утворюються в об'ємі, вони можуть бути місцями гетерування домішок і точкових дефектів і створення „чистих“ зон у матеріалі.

Для успішного використання внутрішнього гетерування необхідно контролювати кількість кисню, що йде на преципітати, морфологію преципітатів та їх розподіл у кремнії. Все це впливає на ефективність гетерування домішок і дефектів.

При кімнатній температурі пересичення по кисню в кремнії є високим і стабільним, а атоми кисню малорухомі. Подальша термообробка кремнію при підвищених температурах призводить до дифузії атомів кисню, їх агрегації та формування преципітатів SiO_2 . Частинки SiO_2 , що утворюються в бездислокаційному кремнії в процесі післяростового відпалу, можуть бути „стоками“ для швидко дифундуючих атомів домішок металів – заліза, міді тощо [1], які вводяться при технології виготовлення приладів на основі кремнію. Це дуже корисно, бо, наприклад, залізо взаємодіє в кремнії з атомами легуючих домішок, що призведе до утворення сіліцидних сполук, які можуть бути в електричних схемах місцями закороту. Відтягування атомів металів преципітатами SiO_2 називають ефектом внутрішнього гетерування.

Формування частинок SiO_2 як нової фази при преципітації надлишкового кисню в кремнії – складний процес. Він вимагає народження одного міжвузловинного атома кремнію для зняття локального збільшення пружного напруження, що утворюється в ґратці для кожних двох атомів кисню, що приєднуються до преципітату. Таким чином, треба брати до уваги, що два процеси йдуть паралельно: дифузія O_i і I_{Si} . Останній процес призводить до кластерування міжвузловинних атомів кремнію та можливості взаємодії $\text{I}_{\text{Si}}\text{-O}_i$, що мусить бути досліджено. Треба зважати й на те, що число частинок фази n (Т), що формуються при даній температурі, буде зростати в присутності вуглецю, бору, азоту: поряд з гомогенним зародженням преципітатів окисної фази буде мати місце й гетерогенне зародження. Із вищенаведеного випливає, що при вимірюванні швидкості виходу кисню із твердого розчину треба обов'язково контролювати число частинок, що преципітують.

Інтерес до цих досліджень не втрачається досі тому, що й далі зростає об'єм використання кремнію у виготовленні інтегральних схем при зменшенні розміру їх елементів (~0,18 мкм) і збільшенні складності. Вивчення утворення і зростання розміру окисних частинок у кремнії необхідне й для використання їх для гетерування дифундуючих домішок металів, що забруднюють кремній при технології виготовлення приладів.

Процес преципітації кисню в кремнії був би повністю описаний, якби швидкість агрегації (збирання в купу) атомів кисню визначалася тільки дифузією (D_{OxY}), а рушійною

силою процесу було лише пересичення по кисню. Експериментально показано, що звичайна дифузія визначається поодинокими атомними стрибками (перескоками) атома кисню як при високих, так і при низьких температурах нагріву кремнію. Дифузія кисню в кремнії для інтервалу температур $1325 \geq T \geq 350$ °C (точка розплаву кремнію 1420 °C) і має вигляд [2]

$$D_{O_{XY}} = 0,13 \exp(-2,53 \text{ eV} / kT) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

Якщо отримані результати по $D_{O_{XY}}$ більші за вказані вище, дифузія кисню вважається прискореною. І такі дані було отримано для температур 450÷650 °C [2]. Було запропоновано, що це прискорення зумовлено взаємодією атомів кисню і власних міжвузловинних атомів кремнію з вакансіями чи з самими атомами кисню (з утворенням O_2), з швидко дифундуючими атомами металів, вуглецю, азоту чи водню. Що стосується взаємодії кисню з воднем (чи дейтерієм), а також результатів впливу e^- -опромінення (~2 MeV), n^0 , p^+ -опромінення, що водночас генерують прості дефекти (вакансії та міжвузловинні атоми кремнію), а також їх комплекси в ґратці кремнію, на преципітацію кисню – ці дані ще повинні бути перевірені й доведені експериментально й теоретично. Механізми прискорення ще не повністю зрозумілі, але вони дуже важливі для контролю агрегації кисню, особливо при низьких температурах (≥ 650 °C) і в разі опромінення.

На даний час вважається, що при використанні гетерування на окисних преципітатах у кремнії рекомендовано проводити три стадії відпалу кремнію:

- 1) високотемпературна стадія (~1150 °C), коли розчиняються ростові преципітати та їх зародки;
- 2) низькотемпературна стадія (~750 °C), коли формуються зародки нових преципітатів (тривалість цієї стадії визначає швидкість наступної преципітації);
- 3) стадія росту преципітатів (~1000÷1050 °C).

Отримані нами дані про преципітацію кисню в кремнії, опроміненому високоенергетичними частинками (n^0 , p^+), показали, що за допомогою опромінення можна суттєво впливати на всі три стадії. Так, створені за допомогою опромінення нові зародкові місця для преципітації кисню можуть відігравати більшу роль, ніж ростові зародки [3]. Кількість створених додаткових зародків преципітатів можна змінювати за допомогою флюенсу опромінення. Оптимальна температура преципітації кисню в опроміненому кремнії також може бути суттєво знижена (до ~700°C) [5].

Усе це необхідно брати до уваги при використанні нейтронно-легованого кремнію для виготовлення приладів. Крім цього, кожен із вищевказаних факторів може бути використаним для впливу на процес гетерування домішок і дефектів на окисних преципітатах.

На опроміненіх високоенергетичними частинками зразках кремнію преципітація надлишкового кисню при високотемпературній обробці (700÷1000 °C) прискорюється порівняно з неопроміненим кремнієм [3 - 5]. Зміна концентрації міжвузловинного кисню в опроміненому кремнії при наступній термообробці зумовлена таким чином: відразу після опромінення зразків кремнію в них спостерігається зменшення концентрації міжвузловинного кисню, яке відбувається через утворення радіаційних дефектів, до складу яких входять атоми кисню. При термообробці кремнію атоми кисню будуть вивільнюватись із радіаційних дефектів, концентрація міжвузловинного кисню при цьому зростатиме, але після досягнення максимуму вона починає знижуватись, що зумовлено преципітацією надлишкового (за даної температури) міжвузловинного кисню й утворенням киснево-кремнієвої фази. При довготривалій термообробці концентрація міжвузловинного кисню прямує до насичення, значення якої відповідає розчинності кисню в кремнії при температурі відпалу [6]. Більш швидке зменшення концентрації міжвузловинного кисню з часом відпалу, що спостерігалось нами, у зразках кремнію, опроміненіх нейтронами реактора та високоенергетичними протонами (порівняно з неопроміненіми), свідчить про прискорення преципітації надлишкового кисню в опроміненіх зразках кремнію.

Проведені порівняльні дослідження ІЧ-спектрів поглинання кремнію, опроміненого нейтронами реактора й високоенергетичними протонами ($E_p^+ = 50 \text{ MeV}$), дозволили отримати інформацію про типи дефектів, що виникають в опроміненних кристалах в обох випадках опромінення. Ці дослідження показали, що ефективність уведення дивакансій і складних дефектів, типу областей розупорядкування при рівних флюенсах нейтронів n^0 і протонів p^+ однакова. Проте ефективність уведення точкових дефектів, наприклад А-центрів, при протонному опроміненні на два-три порядки вища [7]. Ці результати дозволили нам зробити висновок про вплив певних типів радіаційних дефектів на кінетику преципітації та участь у формуванні нових зародків преципітатів.

Дослідження спектрів поглинання кремнію після термообробки показало, що в неопроміненому кремнії утворюється більше видів його окислів, ніж в опроміненому. Ці дослідження показали також, що структура переважаючої киснево-кремнієвої фази в опроміненних зразках визначається, в основному, концентрацією точкових дефектів типу А-центрів, що прямим чи непрямым чином беруть участь у формуванні зародків аморфної киснево-кремнієвої фази [3]. Спектральні дослідження показують, що при малих флюенсах опромінення ($<10^{16} \text{ н/см}^2$ і $<10^{15} \text{ р}^+/\text{см}^2$) у кремнії при термообробці ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) утворюється кристалічна киснево-кремнієва фаза (кристобаліт), а при великих ($2 \cdot 10^{19} \text{ н/см}^2$ і $5 \cdot 10^{16} \text{ р}^+/\text{см}^2$) – аморфний кварц [3].

Прискорення преципітації кисню в опроміненому кремнії пов'язуємо, у першу чергу, з участю вакансій або їх комплексів в утворенні й стабілізації зародків нової фази.

Електронномікроскопічні дослідження підтверджують дані про різну структуру фаз, що утворюються в термооброблених кристалах, опроміненних великими й малими флюенсами нейтронів і протонів [3]. У неопроміненних зразках кремнію та опроміненних малими флюенсами нейтронів і протонів (10^{16} н/см^2 і $<10^{15} \text{ р}^+/\text{см}^2$) після відпалу ($T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) спостерігаються киснево-кремнієві преципітати пластинкового типу й колонії мікропреципітатів з дислокаційними петлями. В опроміненних флюенсами $\geq 10^{17} \text{ н/см}^2$ та $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ р}^+/\text{см}^2$ зразках пластинкові частинки не спостерігаються, основні дефекти – колонії мікропреципітатів з дислокаційними петлями та дефекти пакування міжвузловинного типу [3].

У даній роботі зосереджено увагу на процесах, що відбуваються при термообробці Cz-Si при температурі $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Аналіз кінетичних кривих (рис. 1) преципітації надлишкового кисню в зразках кремнію при термообробці ($T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$) [4] показав, що концентрація преципітатів в опроміненому кремнії в 5-25 разів більша, залежно від флюенсу опромінення ($10^{15} \div 10^{18} \text{ см}^{-2}$), ніж в неопроміненому, а варіація флюенсу опромінення дозволяє наблизити механізм преципітації кисню в кремнії до гомогенного. Дослідження такого кремнію структурними методами дозволило отримати дані про вигляд дефектів, що супроводжують преципітацію кисню, та їх просторовий розподіл.

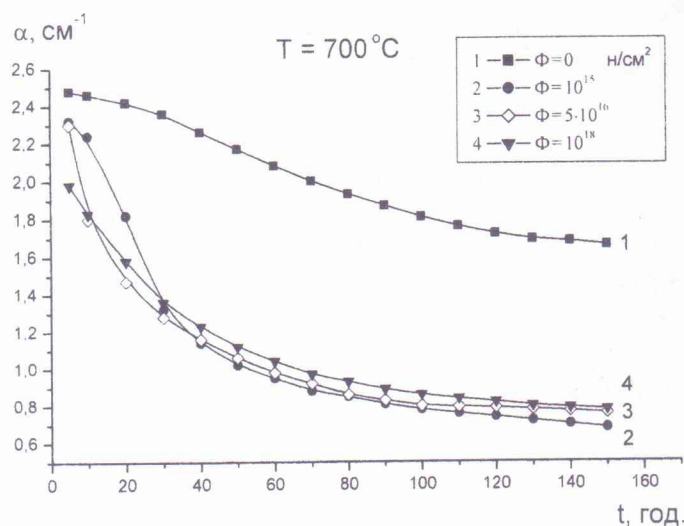


Рис. 1. Залежність диференціального коефіцієнта поглинання α в максимумі смуги 1110 см^{-1} для кремнію, опроміненого різними флюенсами (Φ) швидких нейтронів, від часу відпалу (t , год) при температурі $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 і 3 наведено дані структурних досліджень опроміненого й неопроміненого кремнію після термообробки. Виявлені дефекти пов'язані з преципітацією надлишкового кисню в кремнії. Ідентифікацію дефектів описано в роботі [6]. Нами проведено порівняння рентгенівської топографії, вибіркового травлення, растрової електронної мікроскопії площин (110) поверхні вихідних й опроміненних нейтронами зразків кремнію, які було виготовлено зі зливків, вирощених у напрямках $\langle 100 \rangle$ і $\langle 111 \rangle$. На рис. 2 показано структуру зразків кремнію після високотемпературної обробки при 1000 °С (температури найшвидшої преци-

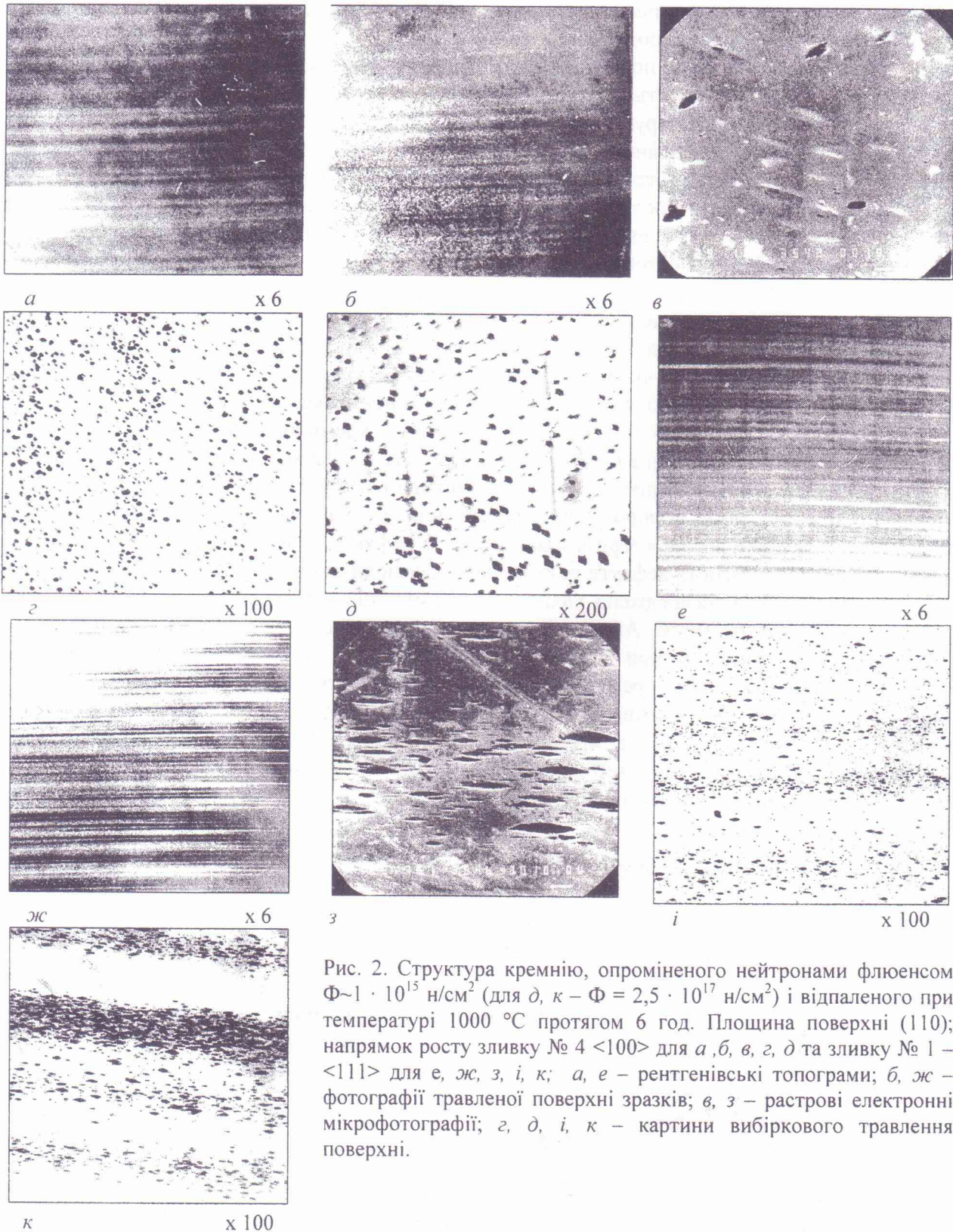


Рис. 2. Структура кремнію, опроміненого нейтронами флюенсом $\Phi \sim 1 \cdot 10^{15}$ н/см² (для д, к – $\Phi = 2,5 \cdot 10^{17}$ н/см²) і відпаленого при температурі 1000 °С протягом 6 год. Площина поверхні (110); напрямок росту зливку № 4 $\langle 100 \rangle$ для а, б, в, г, д та зливку № 1 – $\langle 111 \rangle$ для е, ж, з, і, к; а, е – рентгенівські топограми; б, ж – фотографії травленої поверхні зразків; в, з – растрові електронні мікрофотографії; г, д, і, к – картини вибіркового травлення поверхні.

пітачії кисню) протягом 6 год. Такий відпал приводить до $\sim 25\%$ преципітації надлишкового кисню в кремнії [3], що достатньо для виявлення структурних змін. З рисунка видно, що розподіл кисню й утворення дефектів, що супроводжують преципітацію кисню, має шаруватий характер. Проте для зливку, вирощеного в напрямку $\langle 111 \rangle$, шаруватий розподіл дефектів виражений чіткіше. При зниженні температури відпалу неопроміненого кремнію до $700\text{ }^\circ\text{C}$ дефекти, пов'язані з преципітацією кисню, не виявлено навіть після 50 год нагріву. З метою їх виявлення проведено високотемпературний ізометричний ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) відпал таких зразків тривалістю до 10 год з інтервалом в 1 год. На рис. 3 показано порівняльні характеристики картин травлення неопромінених та опромінених нейтронами зразків кремнію після різних інтервалів відпалу. Видно, що для опроміненого кремнію не потрібна високотемпературна обробка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ для виявлення дефектів. Дефекти, пов'язані з преципітацією кисню, уже при відпалі ($T = 700\text{ }^\circ\text{C}$) суттєво більші за розміром, ніж у неопромінених зразках. Чисті від дефектів області (між шарами дефектів) утворюються внаслідок гетерування киснево-кремнієвими преципітатами домішок і дефектів. З цих даних випливає, що для гетерування окисних частинок в опроміненому кремнії достатня температура нагріву $\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, у той час як для неопромінених зразків необхідна додаткова обробка при температурі $\sim 1000 - 1050\text{ }^\circ\text{C}$ для досягнення позитивного ефекту.

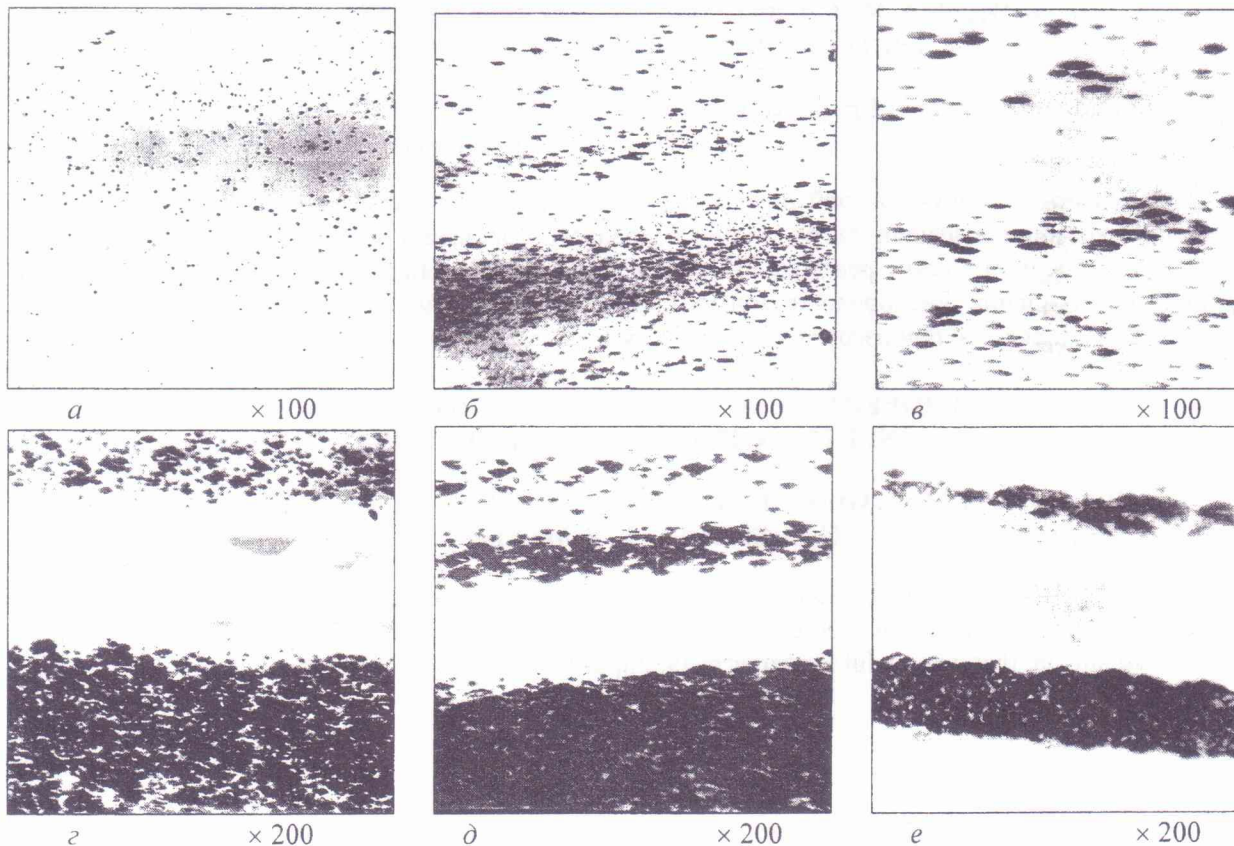


Рис. 3. Картини вибіркового травлення поверхні (110) зразків кремнію: *a, б, в* – неопроміненого та відпаленого при температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$ (50 год) + $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (2, 7, 9 год) відповідно; *z, д, е* – опроміненого нейтронами ($\Phi \sim 5 \cdot 10^{16}\text{ н/см}^2$) і відпаленого при температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$ (15, 20, 30 год) відповідно.

При використанні гетерувальної дії киснево-кремнієвих преципітатів треба врахувати й напрямок вирощування злиwkів кремнію. З рис. 2 *д, к* видно, що кремній, вирощений у напрямку $\langle 111 \rangle$, краще використовувати для отримання “очищених шарів” у зразках. Для кремнію, вирощеного в напрямку $\langle 100 \rangle$, характерним є більш рівномірний за об'ємом розподіл киснево-кремнієвих преципітатів і дефектів, що їх супроводжують.

Висновок

Високоенергетичне опромінення кремнію дозволяє:

- а) суттєво прискорити преципітацію кисню;
- б) знизити оптимальну температуру цього процесу;
- в) скоротити час термообробки кремнію для отримання ефекту гетерування домішок і дефектів на окисних преципітатах, змінювати концентрацію останніх.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Hiesmair H., Istratov A.A., McHugo S.A. et al.* Semiconductor Silicon 1998: Proc. of the 8th Int. Symp. on Silicon Materials Science and Technology. Vol. 98-1. - Pennington, NJ: Electrochem. Soc., 1998. - P. 1127.
2. *Newman R. C.* // J. Phys.: Condens. Matter. - 2000. - Vol. 12. - P. R335 - R365.
3. *Гроза А. А., Варнина В. И., Литовченко П. Г. и др.* // International Conference on Radiation Material Science, РМ-90. - Харьков, 1990. - Т. 4. - С. 127 - 133.
4. *Гроза А. А., Варнина В. И., Литовченко П. Г. и др.* // УФЖ. - Т. 46, № 2. - С. 205 - 209.
5. *Groza A. A., Nikolaeva L. G., Starchik M. I. et al* // Phys. Stat. Sol. (a). - 1982. - Vol. 70. - P. 763.
6. *Borghesi A., Priva cB., Sassela A., Stella A.* // J. Appl. Phys. - 1995. - Vol. 77. - P. 4169 - 4230.
7. *Гроза А. А., Литовченко П. Г., Куц В. І., Хіврич В. І.* // ФТП. - 1989. - Т. 23, Вып. 6. - С. 965 - 967.

СВОЙСТВА КИСЛОРОДО-КРЕМНИЕВЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ КРЕМНИИ

**В. И. Варнина, А. А. Гроза, П. Г. Литовченко, М. И. Старчик, Л. А. Поливцев,
Г. Г. Шматко, Л. С. Марченко**

Получено, что облучение нейтронами реактора ускоряет дефектообразование и преципитацию кислорода в кремнии, выращенном по методу Чохральского во время отжига при температуре 700 °С после облучения нейтронами реактора. Показана возможность снижения температуры обработки кремния для создания кислородо-кремниевой фазы, которая используется для геттерирования нежелательных примесей при изготовлении приборов на основе кремния.

PROPERTIES OF OXYGEN PRECIPITATES IN NEUTRON IRRADIATED Cz SILICON

**V. I. Varnina, A. A. Groza, P. G. Litovchenko, M. I. Starchik, L. A. Polivtsev,
G. G. Shmatko, L. S. Marchenko**

It was received the acceleration of defect formation and oxygen precipitation in neutron irradiated and annealed (700 °C) Cz silicon. The possibility of oxygen precipitation temperature decrease was shown for irradiated silicon, that was useful for getter metal impurities by oxide precipitates.

Надійшла до редакції 02.03.04,
після доопрацювання – 20.05.04.