

03,08

Применение диффузионной модели образования ростовых микродефектов для описания дефектообразования в термообработанных монокристаллах кремния

© В.И. Таланин, И.Е. Таланин

Институт экономики и информационных технологий,
Запорожье, Украина

E-mail: v.i.talanin@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2012 г.)

Рассмотрено применение диффузионной модели образования ростовых микродефектов для описания дефектообразования в монокристаллах кремния, прошедших термическую обработку. Показано, что предложенная кинетическая модель дефектообразования дает возможность рассмотреть образование и развитие дефектной структуры во время роста кристалла и его термических обработок с единых позиций. Математический аппарат диффузионной модели может быть положен в основу программного комплекса для анализа и расчета образования ростовых и постростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния. Показано, что диффузионная модель образования ростовых и постростовых микродефектов позволяет определить необходимые условия роста кристалла и режимы его обработок для получения точно определенной дефектной структуры.

1. Введение

Наличие дефектов структуры в бездислокационных монокристаллах кремния определяет физические свойства этих кристаллов и качество приборных структур на основе кремния. Дефекты структуры образуются как в процессе выращивания кристаллов (ростовые микродефекты), так и в процессе изготовления полупроводниковых приборов (постростовые микродефекты).

Нами была разработана диффузионная модель образования ростовых микродефектов во время охлаждения кристалла после выращивания [1]. Она включает в себя физическую модель и математические модели образования преципитатов, дислокационных петель и микропор [2]. В основе физической модели находится установленный факт отсутствия рекомбинации собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации [3]. На основании физической модели впервые была разработана модель высокотемпературной преципитации примеси [4]. Эта модель описывает процесс зарождения, роста и коалесценции преципитатов в температурном диапазоне охлаждения кристалла 1683...300 К. Было показано, что при температурах $T < 1423$ К в зависимости от значения ростового параметра V_g/G (где V_g — скорость роста кристалла; G — осевой температурный градиент) происходит либо гомогенное образование микропор, либо образование междоузельных дислокационных петель под действием деформационного механизма [5]. Недавно мы предложили кинетическую модель образования дислокационных петель во время роста кристалла на основе деформационного механизма [6].

Модель высокотемпературной преципитации совместно с кинетическими моделями образования и роста дислокационных петель и микропор представляют собой математический аппарат, который позволяет теоретиче-

ски описывать процессы образования и трансформации ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния любого диаметра, полученных с помощью методов бестигельной зонной плавки и Чохральского. Основным достоинством математического аппарата диффузионной модели является зависимость характеристик ростовых микродефектов от тепловых условий выращивания кристаллов (скорости роста кристалла, температурных градиентов, скорости охлаждения, диаметра кристалла). Этот факт позволил нам разработать первый программный комплекс для анализа и расчета образования ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния [7].

Программный комплекс осуществляет имитацию реального эксперимента, с максимальной точностью воспроизводящую реальные характеристики процесса выращивания монокристаллов кремния. Он позволяет определять тепловые условия роста кристаллов, прогнозировать и управлять дефектной структурой кристалла. Созданный программный продукт позволяет экономить значительные средства и время, которые уходили на проведение экспериментальных исследований дефектной структуры с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновских методов наблюдения дефектов. Замена экспериментальных исследований структуры адекватными им теоретическими исследованиями с помощью программного комплекса указывают на то, что комплекс является новым виртуальным экспериментальным прибором [7].

Поскольку диффузионная модель позволяет полностью описать образование дефектной структуры во время роста кристалла, то возникает вопрос: а можно ли использовать математический аппарат диффузионной модели образования ростовых микродефектов для описа-

ния образования дефектной структуры приборов на основе кремния? Ведь именно постростовые микродефекты определяют качество кремниевых полупроводниковых приборов. Во время создания приборов основными технологическими воздействиями на кристалл являются термические обработки, которые критическим образом влияют на дефектную структуру кристалла. Представляется логичным утверждать, что образование ростовых и постростовых микродефектов должно описываться с единых позиций.

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в постановке и решении задачи возможности применения диффузионной модели образования ростовых микродефектов для описания образования дефектной структуры во время термической обработки кристалла.

2. Математическая модель образования постростовых микродефектов

В качестве оценки применения диффузионной модели образования ростовых микродефектов для описания образования дефектной структуры термообработанных кристаллов используем гипотетическую модель идеального кристалла. Предположим, что мы имеем бездефектный легированный монокристалл кремния при температуре $T = 300$ К, который был выращен методом Чохральского. Как показывают многочисленные экспериментальные исследования, при нагреве кристалла в интервале температур $623 \dots 823$ К образуются структурные несовершенства, которые представляют собой зародыши преципитатов SiO_2 [8]. Предположим, что $T = 723$ К является минимальной температурой образования структурных несовершенств в бездислокационных монокристаллах кремния. Применим для выбранной модели кристалла диффузионную модель образования ростовых микродефектов.

В соответствии с диффузионной моделью образования ростовых микродефектов определяющим фактором начала процесса дефектообразования является образование комплексов „примесь-собственный точечный дефект“. Следует отметить, что в реальных кремниевых кристаллах концентрации неконтролируемых (фоновых) примесей кислорода и углерода выше, чем концентрации собственных точечных дефектов. Образование комплексов между собственными точечными дефектами и примесями определяется, с одной стороны, тем, что как те, так и другие являются источником внутренних напряжений в решетке (упругое взаимодействие), а с другой — кулоновским взаимодействием между ними (если дефекты и примеси присутствуют в заряженном состоянии). В диффузионной модели в настоящее время учитывается только упругое взаимодействие. Упругие деформации и связанные с ними механические напряжения обуславливают перенос избыточного (недостающего) вещества от преципитата или к нему. Накопление

упругой энергии во время роста преципитата вызывает потерю когерентности с матрицей, когда уже невозможно установить взаимнооднозначное соответствие между атомами по разные стороны границы раздела. Это приводит к структурной релаксации преципитатов, которая происходит с помощью образования и перемещения дислокационных петель.

Поскольку математический аппарат диффузионной модели образования ростовых микродефектов подробно изложен в работах [4,9] и обзоре [2], то в настоящей работе приведем конечные формулы, необходимые для расчетов.

Критический размер преципитатов кислорода (SiO_2) и углерода (SiC) определяется в соответствии с [4,10]

$$r_{\text{O}}^{\text{cr}} = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_o S_i^{-\gamma_i} S_v^{-\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (1)$$

$$r_{\text{C}}^{\text{cr}} = \frac{2\sigma u V_p}{kT \ln(S_c S_i^{\gamma_i} S_v^{-\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad (2)$$

где $S_o = C_o/C_o^{\text{eg}}$, $S_c = C_c/C_c^{\text{eg}}$, $S_i = C_i/C_i^{\text{eg}}$, $S_v = C_v/C_v^{\text{eg}}$ — пересыщения соответственно атомов кислорода, углерода, собственных междоузельных атомов кремния и вакансий; σ — плотность поверхностной энергии интерфейса между преципитатом и матрицей; μ — модуль сдвига кремния; δ и ϵ — линейная и объемная деформации несоответствия преципитата и матрицы; γ_i и γ_v — доли собственных междоузельных атомов кремния и вакансий, приходящиеся на один присоединенный к преципитату атом примеси; V_p — объем молекулы преципитата; $u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)^{-1} \left(\frac{1+\epsilon}{1+\delta}\right)^3$.

Количество атомов примеси в сжатых преципитатах с радиусами r_{O} и r_{C} определяется как [11,12]

$$n_{\text{O,C}} = \frac{4\pi r_{\text{O,C}}^3 (1 + \gamma_i x + \gamma_v x)}{3V_p} \left(\frac{1 + \delta}{1 + \epsilon}\right)^3, \quad (3)$$

где V_p — объем преципитата, $x \leq 2$, $\gamma_i \leq 1/2$, $\gamma_v \leq 1/2$.

Среднее число частиц на центрах зарождения [9]:

$$i(t) = \frac{\sum_{i=0} i N_i}{\sum_{i=0} N_i} = \frac{N(0) - N(t)}{N_c}, \quad (4)$$

где N_i — средняя по объему концентрация центров зарождения, присоединившая i частиц; $N(0)$ — концентрация мономеров в начальный момент времени; $N_c \sum_{i=1} N_i(t)$ — концентрация центров зарождения; t — время.

Изменение концентрации мономеров в процессе распада твердого раствора [13]

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_0 N_c^{1-\alpha} (N(t) - N_E) \times (N(0) + m N_c N(t))^\alpha, \quad (5)$$

где $k_0 = 4\pi R_i D$, m — начальный размер выделений; α — параметр, зависящий от геометрии кластеров; N_E — равновесная концентрация мономеров.

Решая численно уравнение (4) совместно с (5) можно вычислить средний радиус преципитата на этапе роста

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3ai(t)}{4\pi}}, \quad (6)$$

где a — величина порядка расстояния между частицами в преципитате.

Через некоторое время наступает третья стадия процесса, когда частицы возникшей фазы достаточно велики, пересыщение мало, новые частицы уже не образуются, а определяющую роль играет коалесценция, которая сопровождается растворением мелких и ростом крупных частиц. Условием перехода к стадии коалесценции будет выступать отношение $u(t) = \frac{R(t)}{R_{cr}(t)} \approx 1$, где $R_{cr}(t)$ — критический радиус преципитата. При этом условии преципитат находится в равновесии с раствором ($\frac{dR}{dt} = 0$). При $R(t) > R_{cr}(t)$ преципитат растет, а при $R(t) < R_{cr}(t)$ преципитат растворяется.

Средний размер преципитатов на этапе коалесценции пропорционален корню кубическому из времени [14]

$$R_{sr}(t) = \sqrt[3]{R_{cr}^3(t_0) + \frac{4D(T)\beta t}{9}}, \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии атомов примеси; $\beta = (\frac{\sigma\Omega}{kT})N(0)$; $R_{cr}(t_0)$ — начальный критический радиус; σ — поверхностное натяжение границы раздела преципитат — твердый раствор; Ω — атомный объем.

По мере роста преципитата его упругое поле вызывает образование круговой междоузельной дислокационной петли несоответствия, что способствует уменьшению общей упругой энергии системы. В объеме кристалла вытесняемый растущим преципитатом материал матрицы формирует междоузельную дислокационную петлю вблизи преципитата одновременно с формированием петли дислокации несоответствия на самом преципитате [15].

При этом критические размеры преципитатов, при которых энергетически выгоден процесс образования дислокаций, имеют один порядок с критическим размером дислокационных петель [15]. Значение критического радиуса петли [6]

$$R_{crit} = \sqrt[3]{\frac{45(1-\nu)b^2d \ln(\frac{4d}{f} - 2)}{128\pi(1-\nu)\epsilon^2}}, \quad (8)$$

где d — диаметр петли; f — радиус ядра петли; b — величина вектора Бюргерса; ν — коэффициент Пуассона.

Рост радиуса междоузельной дислокационной петли в зависимости от времени процесса термической обработки кристалла можно определить по формуле [6]

$$R(t) = \sqrt{R_{crit}^2 + jD_i(T)t}, \quad (9)$$

где $D_i(t)$ — коэффициент диффузии собственных междоузельных атомов кремния, t — время отжига кристалла, j — коэффициент пропорциональности.

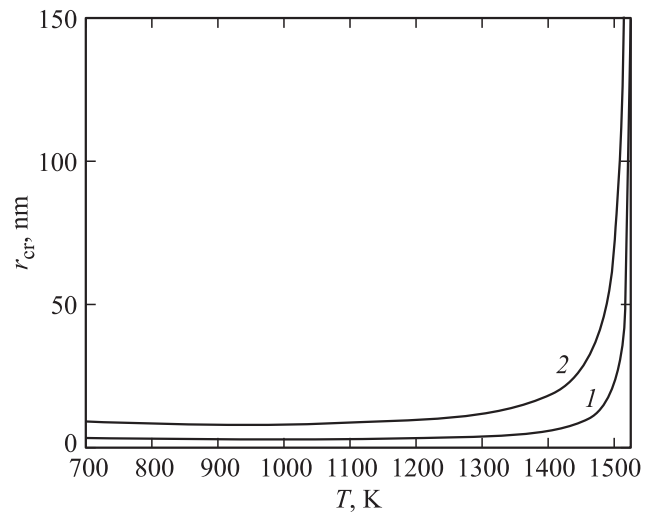


Рис. 1. Зависимость критического радиуса преципитатов кислорода (1) и углерода (2) от температуры термической обработки.

Зависимость концентрации петель от времени термической обработки кристалла [16]

$$n(t) = \frac{M}{10^3 t^{0.8}}, \quad (10)$$

где M — концентрация преципитатов.

3. Экспериментальные результаты

При расчетах использовались следующие данные: $V_p = 4.302 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (SiO_2); $V_p = 2.04 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (SiC); $\sigma = 310 \text{ erg/cm}^2$ (SiO_2); $\sigma = 1000 \text{ erg/cm}^2$ (SiC); $\mu = 6.41 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$; $\delta = 0.3$; $\epsilon = 0.15$; $\gamma_i = 0.4$; $\gamma_v = 0.1$; $k = 8.6153 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$; $a = 0.25 \text{ nm}$; $D_O = 0.17 \exp(-2.54/kT)$; $D_C = 1.9 \exp(-3.1/kT)$; $D_i = 0.19497 \exp[-\frac{0.9(eV)}{kT}] \text{ cm}^2/\text{s}$; $\nu = 0.333$, $f = 0.96 \text{ nm}$; $x = 1.5$; $b = 0.384 \text{ nm}$.

Рассмотрение проводилось в приближении, что рост преципитатов происходит на фиксированном числе центров зарождения при диффузионном механизме роста. Модель рассчитана на однородную по объему преципитацию.

Четыре отдельные группы расчетов (I–IV), которые имитировали процессы преципитации при термической обработке бездефектных нелегированных монокристаллов кремния, выращенных методом Чохральского, были проведены при следующих температурах отжига, K: I — 730, II — 1000, III — 1100, IV — 1510. Для всех четырех групп расчетов $N(0) = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ для концентраций кислорода и углерода, $N(0) = 0.1N_E$ [13], $N_c = 10^{13} \text{ sm}^{-3}$ [9], $a = 1/3$ [13].

На рис. 1 представлены зависимости критического радиуса преципитатов кислорода (1) и углерода (2) соответственно.

Во время термической обработки при $T = 730$ К размер критического зародыша преципитата кислорода (SiO_2) составляет 2.7 нм, а размер критического зародыша преципитата углерода (SiC) около 8.7 нм. Минимальные значения критических радиусов преципитатов достигаются в начальном состоянии при $T = 730$ К и увеличиваются с увеличением температуры. С ростом температуры отжига кристаллов возрастают и размеры критических зародышей преципитатов. Кроме того, с увеличением концентрации кислорода при постоянной температуре отжига уменьшается размер критического зародыша.

Увеличение критического радиуса преципитатов в процессе нагрева кристалла приводит к резкому снижению их скорости роста и соответственно, резкому снижению кинетики их преципитации. Кинетика преципитации при нагреве кристалла аналогична кинетике преципитации во время охлаждения кристалла во время его выращивания. Однако увеличение критического радиуса преципитатов в процессе охлаждения кристалла происходит с понижением температуры от 1682 К до 300 [4]. Такое отличие обусловлено влиянием ростовых параметров V_g и G , которые определяют процессы дефектообразования во время роста кристалла и учитываются в зависимости $T(t) = \frac{T_m^2}{T_m + V_g G t}$, где T_m — температура плавления.

Условием перехода к стадии коалесценции будет $R(t) \approx R_{cr}(t)$, которое выполняется для первых трех групп кристаллов (рис. 2).

При этом, чем выше температура отжига кристалла, тем быстрее наступает условие перехода к стадии коалесценции. Расчеты четвертой группы кристаллов показывают, что во время отжига при $T > 1500$ К стадия коалесценции при реальных временах отжига не наступает.

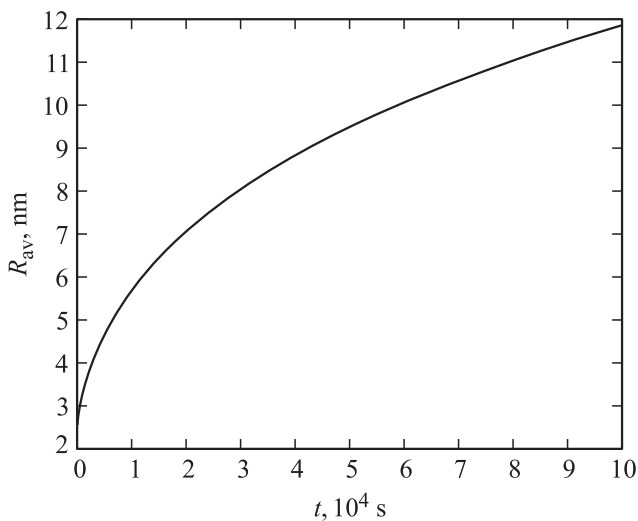


Рис. 2. Зависимость изменения среднего радиуса преципитата кислорода на стадии коалесценции при постоянной температуре отжига $T = 1100$ К.

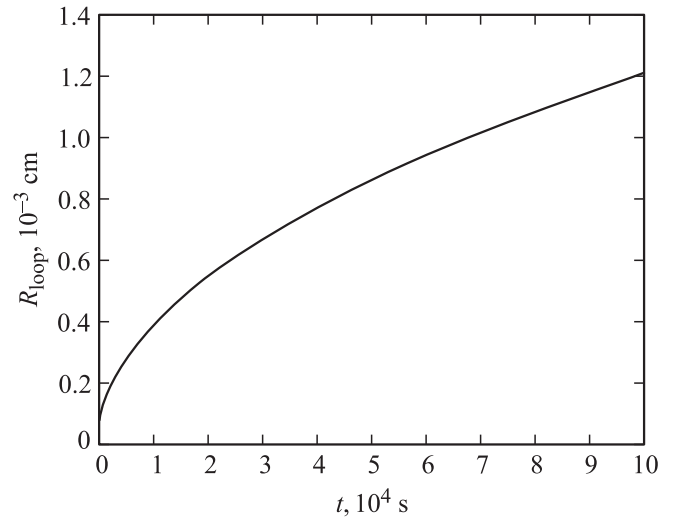


Рис. 3. Изменение радиуса междуузельной дислокационной петли в зависимости от времени процесса термической обработки при $T = 1100$ К.

Условие перехода к стадии коалесценции $R(t) \approx R_{cr}(t)$ при преципитации углерода не выполняется для всех четырех групп кристаллов. Эти результаты расчетов совместно с большим значением размера критического зародыша преципитата углерода по сравнению с размером критического зародыша преципитата кислорода могут свидетельствовать о том, что при термических обработках идет в основном преципитация кислорода. В этом случае при образовании и росте преципитатов кислорода расходуется вакансии, а углерод может идти на образование комплексов кислород–углерод. Кроме того, при росте преципитатов кислорода в твердый раствор точечных дефектов выделяются междуузельные атомы кремния. В результате в кристалле возникает пересыщение по междуузельным атомам кремния и образование микропор при термической обработке не может происходить. Эти расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами, полученными при электронно-микроскопических исследованиях кристаллов с микропорами [17]. Кратковременные термообработки таких кристаллов при $T = 1373$ К приводили к резкому уменьшению размеров микропор или их исчезновению [17–19]. В то же время рост преципитатов и пересыщение по междуузельным атомам кремния способствуют образованию и росту междуузельных дислокационных петель в кристалле.

На рис. 3 приведено изменение радиуса междуузельной дислокационной петли в зависимости от времени процесса термической обработки при $T = 1100$ К.

Рост дислокационной петли во время термической обработки монокристалла кремния происходит как за счет пересыщения по собственным междуузельным атомам кремния, так и за счет растворения малых петель с размерами меньше критических. Результаты вычислительного эксперимента показывают, что максимальное

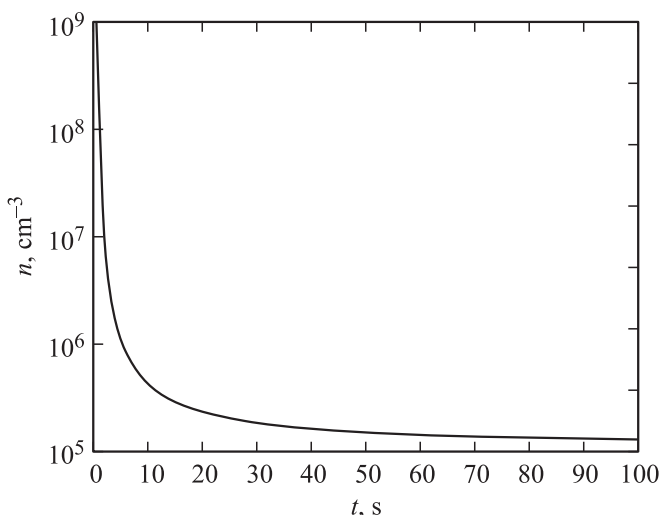


Рис. 4. Изменение концентрации дислокационных петель от времени отжига.

значение радиуса дислокационной петли, рост которой определяется диффузионным механизмом, для кристаллов четырех групп достигается при температуре термической обработки $T = 1510$ К. Увеличение времени термической обработки вызывает увеличение размера петли и понижение их концентрации (рис. 4). Например, при $M = 10^{12}$ см $^{-3}$ концентрация дислокационных петель достигает $6.31 \cdot 10^5$ см $^{-3}$.

4. Заключение

В работе рассмотрена возможность применения математического аппарата диффузионной модели образования ростовых микродефектов к формированию дефектной структуры в гипотетически идеальном нелегированном бездислокационном монокристалле кремния в результате термических обработок. Расчеты показали, что процесс преципитации во время термической обработки кристалла в основном обусловлен преципитацией кислорода. Рост преципитатов вызывает пересыщение кристалла по собственным междоузельным атомам кремния. Этот процесс приводит к образованию и росту междоузельных дислокационных петель. Этот механизм дефектообразования во время термических обработок кристаллов не противоречит многочисленным экспериментальным и теоретическим работам. Следовательно, предложенная кинетическая модель дефектообразования дает возможность описать образование и развитие дефектной структуры во время термических обработок монокристаллов кремния.

Реальные монокристаллы кремния содержат ростовые микродефекты, которые принимают активное участие в процессах дефектообразования. Ростовые микродефекты в основном служат стоками для собственных точечных дефектов и атомов примесей. В результате происходит рост дефектов и трансформация исходной дефектной

структуры. Так как распределение ростовых микродефектов в объеме кристалла неоднородно, то одновременно возможно образование и рост дефектов в результате рассмотренного в настоящей работе механизма. И трансформация исходной дефектной структуры, и образование новых дефектов приводят к пересыщению кристалла собственными междоузельными атомами. Поэтому образования новых микропор не происходит, а микропоры, которые образовались во время роста кристалла, сокращаются в размерах или растворяются [17].

Применение диффузионной модели образования ростовых микродефектов к формированию ростовой и постростовой дефектной структуры позволяет с единой позиции описывать образование дефектной структуры в монокристаллическом кремнии, начиная от роста кристалла до создания прибора. Построение единой (полной) модели дефектообразования обеспечивает прогнозирование особенностей формирования микродефектов на различных этапах технологического процесса. Математический аппарат диффузионной модели может быть положен в основу программного комплекса для анализа и расчета образования ростовых и постростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния [20]. С помощью программного комплекса можно определить необходимые условия роста кристалла и режимы его обработок для получения точно определенной дефектной структуры.

Список литературы

- [1] V.I. Talanin, I.E. Talanin. I.E. In: New research on semiconductors / Ed. T.B. Elliot. Nova Science Publ. Inc. N.Y. (2006). P. 31.
- [2] V.I. Talanin, I.E. Talanin. Open Cond. Matter Phys. J. **4**, 8 (2011).
- [3] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **49**, 450 (2007).
- [4] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **52**, 1925 (2010).
- [5] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **52**, 1751 (2010).
- [6] V.I. Talanin, I.E. Talanin. J. Cryst. Growth **346**, 45 (2012).
- [7] V.I. Talanin, I.E. Talanin, N.Ph. Ustimenko. J. Crystallization Proc. Technol. **1**, 13 (2011).
- [8] Z. Wang, R.A. Brown. J. Cryst. Growth **231**, 442 (2001).
- [9] В.И. Таланин, И.Е. Таланин. ФТТ **53**, 114 (2011).
- [10] J. Vanhellefont, C. Claeus. J. Appl. Phys. **62**, 3960 (1987).
- [11] J. Vanhellefont. Appl. Phys. Lett. **68**, 3413 (1996).
- [12] V.V. Voronkov, R. Falster. J. Appl. Phys. **91**, 5802 (2002).
- [13] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. ФТП **33**, 1281 (1999).
- [14] В.В. Слезов, С.А. Кукушкин. ФТТ **29**, 1812 (1987).
- [15] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов, В.В. Чалдышев. ФТТ **49**, 633 (2007).
- [16] B. Burton, M.V. Speight. Phil. Mag. A **53**, 385 (1985).
- [17] M. Itsumi. J. Cryst. Growth **237–239**, 1773 (2002).
- [18] Y. Yanase, H. Nishihata, T. Ochiai, H. Tsuya. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 1 (1998).
- [19] T. Ueki, M. Itsumi, T. Takeda, K. Yoshida, A. Takaoka, S. Nakajima. Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L771 (1998).
- [20] V.I. Talanin, I.E. Talanin. I.E. In: Advances in Crystallization Processes / Ed. Y. Mastai. InTech, Rijeka (2012) P. 611.