

Исследование процесса формирования кислородных преципитатов в кремнии

© И.В. Антонова, А. Мисюк*, В.П. Попов, С.С. Шаймеев

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

*Институт электронной технологии, Варшава, Польша

(Получена 18 июля 1996 г. Принята к печати 6 февраля 1997 г.)

Проведено исследование начальной стадии формирования кислородных преципитатов в кремнии с использованием методов DLTS, селективного травления в инфракрасной спектроскопии. Установлено, что формирование кислородных преципитатов при $T_a = 600 \div 960^\circ\text{C}$ идет путем возникновения локальных областей, обогащенных межузельным кислородом. С ростом времени отжига размеры этих областей уменьшаются, а локальная концентрация кислорода в них возрастает и начиная с некоторой критической концентрации кислорода происходит переход к фазе SiO_2 . Гидростатическое давление, используемое на стадии формирования, приводит к образованию более мелких преципитатов и ускоряет переход к фазе SiO_2 .

Известно, что при формировании кислородных преципитатов (КП) существует так называемое время задержки появления КП [1], т.е. появлению кислородного преципитата как включения фазы SiO_2 в кремнии предшествует стадия возникновения зародышей. Экспериментальное исследование стадии зародышеобразования затруднено, так как практически все методики, применяемые обычно при исследовании КП, из-за методических особенностей и(или) недостаточной чувствительности не могут давать информацию об этой стадии. Поэтому в настоящее время существуют в основном лишь теоретические описания процесса зародышеобразования, где рассматриваются как гомогенные [2–4], так и гетерогенные [5–7] механизмы. Под зародышами КП обычно подразумеваются локальные скопления атомов кислорода, включающие в себя фазу SiO_2 или нет — в зависимости от модельных представлений (см., например, [1]). В качестве основных параметров теорий, описывающих зарождение КП, используется степень пересыщения твердого раствора кислорода в кремнии, критический радиус зародыша r_c , достижение которого необходимо для дальнейшего роста КП, и время, необходимое для формирования зародышей. Эти параметры, полученные на основе различных теорий, сильно отличаются друг от друга. Так, например, согласно модели работы [8] $r_c = 1$ нм, тогда как по данным работы [9] минимальный размер равен объему одной молекулы SiO_2 . В опубликованных работах предполагается, что атомы кислорода в твердом растворе распределены равномерно, а локальные флуктуации концентрации подчиняются нормальному распределению. Получение экспериментальных данных для стадии зародышеобразования позволило бы отдать предпочтение тем или иным теоретическим разработкам и внести ясность в процессе формирования зародышей КП.

В работе [10] предложен способ исследования характера распределения атомов кислорода в окрестностях КП, предусматривающий предварительное формирование электрически активных комплексов с участием межузельного атома кислорода (А-центр), что позволяет

проводить электрофизические измерения, в частности использовать метод DLTS. Применение такого подхода дает возможность определять параметры локальных скоплений глубоких центров [11,12].

Цель данной работы — исследование начальной стадии формирования кислородных преципитатов и выяснение физических механизмов, ответственных за данный процесс.

Методика эксперимента

В качестве исходного материала был использован кремний *n*-типа проводимости, выращенный методом Чохральского с концентрацией носителей заряда $(7 \div 15) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Концентрация кислорода в данном материале определялась методом инфракрасной (ИК) спектроскопии и составляла $N_O = (6 \div 17) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Формирование зародышей КП происходило в процессе долговременных термообработок при $600 \div 900^\circ\text{C}$ (см. таблицу). В качестве инструмента, позволяющего влиять на процессы формирования КП, было использовано гидростатическое давление, максимальная величина которого составляла 1.0 ГПа. Кристаллы, прошедшие термообработку, подвергались облучению электронами

Концентрации кислорода в исходном кремнии и режимы обработки кристаллов

$N_O, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	Режимы термообработки: температура / время / давление
6.5	$600^\circ\text{C} / 1 \text{ ч}, 5 \text{ ч}, 10 \text{ ч}, 19 \text{ ч}, 96 \text{ ч} / 10^{-4} \text{ ГПа}$ $650^\circ\text{C} / 10 \text{ ч} / 10^{-4}, 10^{-2}, 0.1, 0.6, 1.0 \text{ ГПа}$ $600^\circ\text{C} / 10 \text{ ч} / 10^{-4}, 1.0 \text{ ГПа}$ $650^\circ\text{C} / 96 \text{ ч} / 10^{-4} \text{ ГПа}$
8	$650^\circ\text{C} / 96 \text{ ч} + 650^\circ\text{C} / 5 \text{ ч} / 10^{-4}, 10^{-2}, 1.0 \text{ ГПа}$ $960^\circ\text{C} / 5 \text{ ч} / 10^{-4}, 10^{-2}, 1.0 \text{ ГПа}$
13	$720^\circ\text{C} / 8 \text{ ч}$
15	$720^\circ\text{C} / 8 \text{ ч}$
17	$720^\circ\text{C} / 8 \text{ ч}$

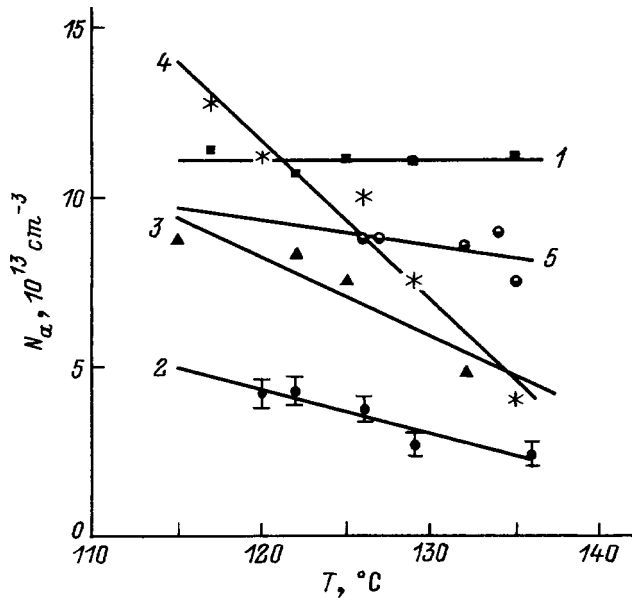


Рис. 1. Изменение концентрации А-центров в зависимости от температуры максимума соответствующего пика DLTS для исходного кремния (1) и кремния, отожженного при 600°C (2–5). Время отжига, t , ч: 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 19.

с энергией 2.5 МэВ и дозой $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В облученных образцах основными электрически активными дефектами являлись А-центры (комплекс кислород–вакансия) с уровнем $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ в запрещенной зоне. Метод DLTS применялся для исследования однородности распределения введенных А-центров. Измерения проводились на частоте 10 МГц. Параметры временного окна t_1 и t_2 варьировались в интервале $(0.1 \div 2.2) \cdot 10^{-3} \text{ с}$ и $(0.11 \div 2.2) \cdot 10^{-2} \text{ с}$ соответственно, отношение t_1/t_2 при этом оставалось постоянным. Длительность заполняющего импульса составляла $\tau = 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Из серии кривых DLTS, снятых при разных временных окнах, извлекалась зависимость концентрации А-центров от температуры измерения. Как показано в [10–12], появление зависимости концентрации А-центров N_a от температуры T позволяет сделать вывод о присутствии в кристалле локальных скоплений А-центров и, следовательно, межзельного кислорода. Из зависимости $N_a(T)$ (рис. 1) рассчитывались параметры кислородных скоплений: 1) характерный размер скоплений R и 2) полная концентрация кислорода в локальном скоплении. Поскольку природа локальных скоплений межзельного кислорода неизвестна в том смысле, являются ли они результатом распада исходных метастабильных агломератов кислорода или диффузионного собирания на локальных неоднородностях решетки, выбор функции определяется с точностью до численного множителя. В качестве исходного приближения полагалось, что распределение атомов кислорода в скоплениях сферически симметрично и описывается функцией Гаусса (R — параметр функции) и что константа взаимодействия вакансии и кислорода одна и та же как в кристаллической матрице, так и в скоплениях ато-

мов кислорода. Кроме того проводились исследования зависимости концентрации А-центров от длительности заполняющего импульса, величина которого в этих экспериментах варьировалась в пределах $5 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-3} \text{ с}$. Для определения концентрации уже сформированных КП использовался метод селективного травления кремния. Исходная концентрация растворенного межзельного кислорода в кристаллах (N_0) определялась методом ИК спектроскопии.

Экспериментальные результаты

Как показали исследования, в исходном материале отсутствует зависимость амплитуды пика DLTS, связанного с А-центром, от температуры. Уже после 1 ч отжига при $T_a = 600^\circ\text{C}$ зависимость появляется. Следовательно, в исходном материале межзельный кислород распределен однородно, а после длительных отжигов при $T_a = 600^\circ\text{C}$ в кристалле образуются локальные области, обогащенные кислородом. На рис. 2 приведены зависимости расчетных значений полной концентрации А-центров в локальных скоплениях (N_i) (рис. 2, а) и характерного размера (R) этих скоплений (рис. 2, б) от длительности термообработки t . Отношение величины N_i к измеряемой концентрации А-центров N_a в исходном

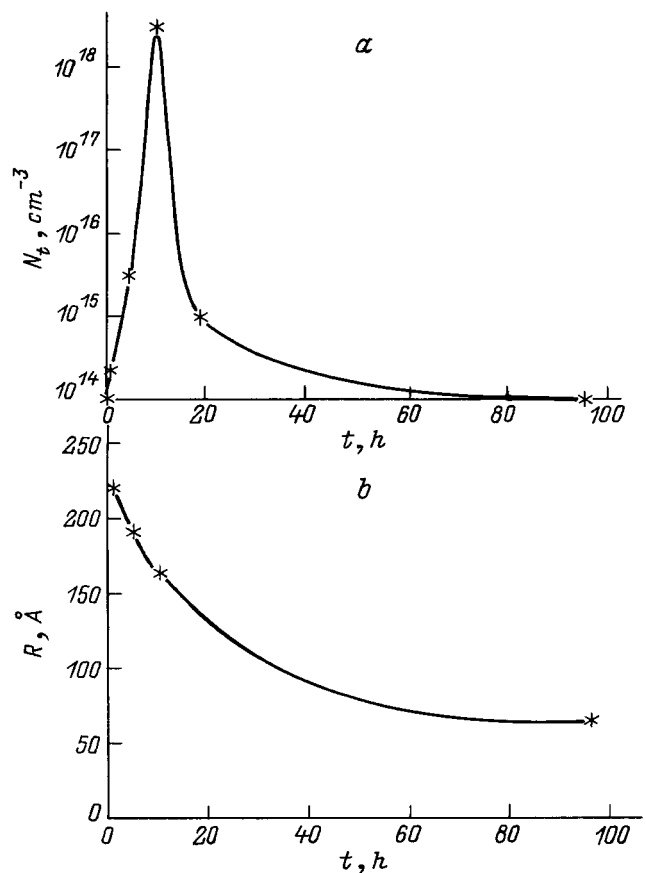


Рис. 2. Изменения полной концентрации А-центров в скоплениях N_i (а) и характерного размера скопления R (б) в кристалле в зависимости от времени отжига t при 600°C .

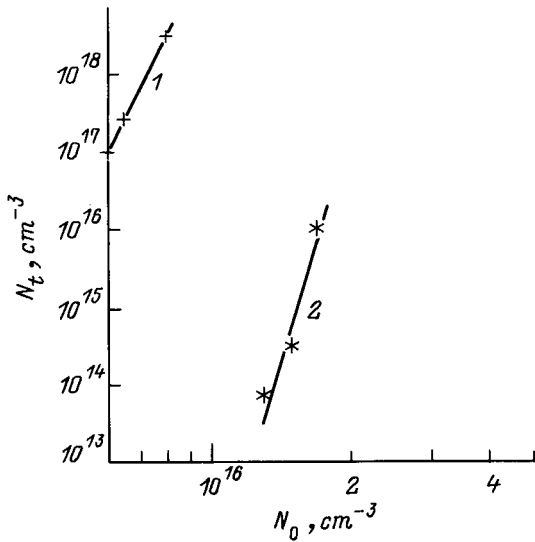


Рис. 3. Изменение полной концентрации А-центров в скоплении N_t в зависимости от содержания кислорода N_0 в кристалле для двух режимов отжига: 1 — 600°C , 10 ч; 2 — 720°C , 8 ч.

материале ($N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) характеризует, во сколько раз концентрация кислорода в скоплении превышает среднюю концентрацию кислорода в кристаллической матрице. Атомы кислорода, входящие в состав фазы SiO_2 , не принимают участия в образовании А-центров и, следовательно, выпадают из поля зрения данного метода исследования. Зависимость концентрации А-центров в локальных скоплениях от времени отжига носит немонотонный характер (рис. 2, а): на начальном участке возрастает, при временах отжига более 10 ч наблюдается уменьшение концентрации в скоплениях и после 96 ч отжига практически достигается среднее значение по кристаллу. Для расчета R использовалась концентрация формирующихся локальных скоплений, равная концентрации КП, наблюдающихся при $T_a = 600^\circ\text{C}$ ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$). В качестве значения R для больших времен отжига ($t = 96 \text{ ч}$) был взят из литературы размер КП, характерный для используемой температуры [1]. На рис. 3 представлены зависимости N_t от исходной концентрации кислорода N_0 в кристалле для разных режимов отжига. Значение N_t возрастает с увеличением концентрации кислорода и снижается с ростом температуры отжига.

На рис. 4 показано влияние гидростатического давления P на процесс формирования кислородных агломератов. Изменения величины N_t с ростом давления для разных термообработок (рис. 4, а) и концентрации уже сформированных КП $N_{\text{оп}}$ при $T_a = 960^\circ\text{C}$ (рис. 4, б), полученной методом селективного травления, свидетельствуют о значительном влиянии гидростатического давления начиная с величины $P = 10^{-2} \text{ ГПа}$. По данным селективного травления размеры ямок травления резко уменьшаются при использовании $P \geq 10^{-2} \text{ ГПа}$, и в этом случае преципитаты, формирующиеся при более

низких температурах, методом селективного травления не выявляются.

Отжиг при 600°C в течение 96 ч приводит к законченному в целом формированию КП в виде включений фазы SiO_2 , окруженных обедненной кислородом областью (рис. 1). Результаты дополнительных отжигов кристаллов, содержащих ранее введенные преципитаты при той же температуре, но разных давлениях, приведены на рис. 5. Видно, что применение давления $\sim 1.0 \text{ ГПа}$ увеличивает значение N_t , т.е. использование давления снова приводит к появлению локальных областей, обогащенных кислородом.

Обсуждение

Одним из основных экспериментальных результатов, полученных в работе, является наблюдение локальных скоплений межузельных атомов кислорода после нескольких часов отжига. С увеличением времени отжига эти скопления становятся все более плотными: при

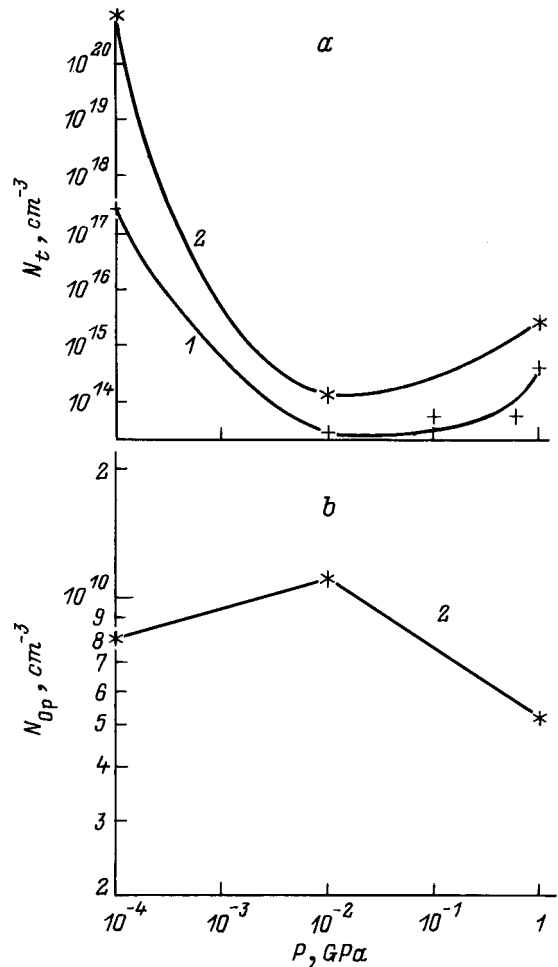


Рис. 4. Изменение полной концентрации А-центров в скоплении N_t (а) и плотности наблюдаемых кислородных преципитатов $N_{\text{оп}}$ (б). 1 — $N_0 = 6.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T_a = 650^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ ч}$; 2 — $N_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T_a = 960^\circ\text{C}$, $t = 5 \text{ ч}$.

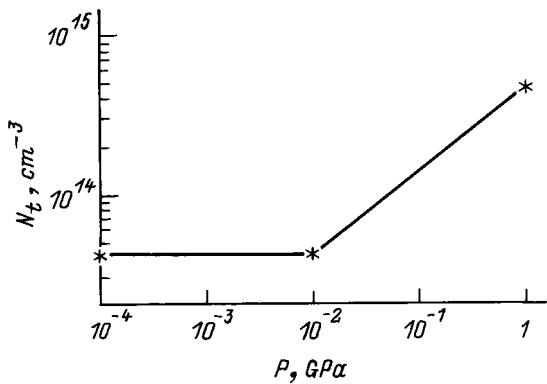


Рис. 5. Зависимость полной концентрации А-центров в скоплении N_t от величины приложенного гидростатического давления P при дополнительном отжиге КП, сформированных при 650°C в течение 96 ч, при той же температуре в течение еще 5 ч.

уменьшении их размеров количество собранного в них кислорода возрастает. Уменьшение величины N_t при $t > 10$ ч связано, по-видимому, с началом формирования фазы SiO_2 , так как это время отжига соответствует времени появления КП (при 600°C время задержки составляет $10 \div 15$ ч). Полученные результаты означают, что фаза SiO_2 возникает при достижении некоторой критической концентрации кислорода в области скопления.

Надо обратить внимание на факт, что относительная концентрация кислорода в скоплении N_t , полученная для $t = 10$ ч, так же как и некоторые значения N_t для других режимов отжига и другого содержания кислорода в кремнии (рис. 2, 3), является слишком большой. Этого не наблюдалось при исследовании аналогичным методом процессов распада предварительно сформированных преципитатов [10]. Причина слишком больших значений N_t скорее всего в несоответствии между реальным распределением кислорода в скоплении и используемым представлением зародыша КП в виде сферического объекта. Реальное распределение кислорода, судя по полученным данным, характеризуется существенно большим относительным вкладом поверхности по сравнению с объемом. Кроме того, за 1 ч при $t_a = 600^\circ\text{C}$ при обычном коэффициенте диффузии атом кислорода переместится на $\sim 70 \text{ \AA}$ при среднем расстоянии между атомами $\sim 100 \text{ \AA}$. Даже если предположить, что идет ускоренная диффузия кислорода (обычно рассматривают ускорение в $2 \div 3$ раза [13]), то вероятность собраться в локальном месте относительно большому количеству атомов кислорода мала. Разрешить данные противоречия можно, если предположить, что зародыш КП представляет собой достаточно рыхлое образование, например, разветвленные кислородные цепочки. Для формирования таких цепочек требуются значительно меньшие перемещения атомов кислорода. В работе [14] также предполагается существование при температуре 600°C метастабильных зародышей, не являющихся еще фазой SiO_2 и имеющих большое отношение поверхности к объему. Еще одним косвенным подтверждением высказанного предположе-

ния являются данные о существовании тонкой структуры КП [15], который, имея в целом форму "диска" с характерным размером $\sim 2000 \text{ \AA}$ (режим формирования 650°C , 216 ч), состоит из мелких сферических преципитатов размером $\sim 20 \text{ \AA}$. Но если атомы кислорода (а вслед за ним и А-центры) образуют различные более или менее сложные цепочки, то это должно проявляться в появлении логарифмической зависимости доли заряженных А-центров N_a от длительности заполняющего импульса τ при DLTS-измерениях. В случае сферического скопления такая зависимость имеет место только при очень больших размерах скоплений ($> 500 \text{ \AA}$ для использованного материала). Измерения показали, что такая зависимость $N_a(\tau)$ действительно наблюдается (рис. 6). Из данных, приведенных на рис. 6, в предположении, что зародыши кислородных преципитатов имеют форму простейшей цепочки из атомов кислорода, были сделаны (по аналогии с [16,17]) оценки величины N_t и среднего расстояния между соседними А-центрами r_a . Для отжига в течение 5 ч эти величины составили $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и 12 \AA соответственно, а для 10 ч — $5.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и 4 \AA . Реальная структура зародыша КП представляет собой скорее всего некоторую промежуточную ситуацию между цепочкой и сферическим объектом. Таким образом, приводимые в работе численные характеристики КП представляют собой оценки сверху (сферическое приближение) и снизу (приближение цепочки) по отношению к реальным характеристикам КП.

Как следует из данных селективного травления, использование гидростатического давления приводит к формированию более мелких КП. Резкое уменьшение N_t (точнее — исчезновение зависимости концентрации А-центров от температуры) уже при $P \approx 10^{-2}$ ГПа говорит о том, что давление стимулирует переход к фазе SiO_2 и термообработка при $T_a = 600^\circ\text{C}$ в течение 10 ч при $P \geq 10^{-2}$ ГПа уже приводит к завершению перехода (скопления атомов кислорода) \rightarrow фаза SiO_2 . Однако при максимальном давлении 1.0 ГПа имеет место некоторое

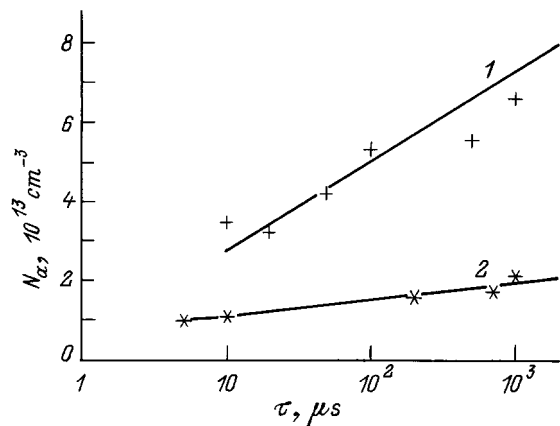


Рис. 6. Зависимость концентрации А-центров в кристалле, отожженном при 600°C в течение 10 ч (1) и облученном электронами дозой $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (2), от длительности заполняющего импульса.

увеличение N_t при одновременном уменьшении плотности наблюдаемых ямок травления. Последний эффект может быть связан с тем, что размеры формируемых КП стали еще меньше, что часть из них уже не видна методом селективного травления, и, возможно, равновесие сместилось в сторону устойчивости таких скоплений, в которых еще не достигается необходимая для перехода в фазу SiO_2 концентрация кислорода. Аналогичная ситуация имеет место при отжиге уже сформированных КП (рис. 4).

Заключение

Результаты, полученные в работе, показывают, что формирование КП проходит стадию образования скоплений атомов межзельного кислорода, имеющих, по-видимому, структуру разветвленных цепочек, характеризующихся большим отношением поверхности к объему. С ростом времени происходит накопление кислорода в этих локальных областях. Формирование фазы SiO_2 начинается, по-видимому, при достижении некоторой критической концентрации кислорода. Гидростатическое давление, используемое на стадии формирования КП, стимулирует переход к фазе SiO_2 и приводит к образованию более мелких КП.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 95-02-05082-а и Польского комитета научных исследований, грант № 8T11B04809.

Список литературы

- [1] A. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, A. Stella. *J. Appl. Phys.*, **77**, 4169 (1995).
- [2] J. Vanhellemont, C. Claeys. *J. Appl. Phys.*, **71**, 1073 (1992).
- [3] S.W. Hu. *Mater. Res. Soc. Symp.*, **59**, 249 (1986).
- [4] N. Inoue, K. Wada, J. Osaka. *J. Cryst. Growth*, **84**, 21 (1987).
- [5] G.S. Oehrlein, J.L. Lindstrom, J.M. Corbett. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 241 (1982).
- [6] A.J.R. de Kock, W.M. Van de Wijgert. *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 888 (1981).
- [7] T.Y. Tan, C.Y. Kung. *J. Appl. Phys.*, **59**, 917 (1986).
- [8] *Defect control in semiconductors* (Tokio, 1990) p. 239.
- [9] H. Harada, T. Abe, J. Chikawa. *Semiconductor Silicon*, ed. by H.R. Huff, T. Abe, B.O. Kolsen (Electrochem. Soc., Pennington, 1986) p. 76.
- [10] I.V. Antonova, A. Misiuk, V.P. Popov, S.S. Shaimeev, L.I. Fedina. *Physica B* (1996) (in press).
- [11] И.В. Антонова, А.В. Васильев, В.И. Панов, С.С. Шаймеев. *ФТП*, **22**, 630 (1988).
- [12] И.В. Антонова, С.С. Шаймеев. *ФТП*, **25**, 847 (1991).
- [13] S.A. McQuaid, M.J. Binns, C.A. Londos, J.H. Tucker, A.R. Brown, R.C. Newman. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1427 (1995).
- [14] P. Fraundorf, G.K. Fraundorf, R.A. Craven. In: *VLSI Science and Technology* 1985, ed. by W.M. Bullis and S. Broydo (Electrochem. Soc., Pennington, N.Y., 1985) p. 436.
- [15] R. Bouchard, J.R. Schneider, S. Gupta, S. Messolaras, R.J. Stewart, H.Nadasawa, W. Zulehner. *J. Appl. Phys.*, **77**, 553 (1995).
- [16] P. Omling, E.R. Weber, Z. Montelius, H. Alexander, J. Michel. *Phys. Rev. B*, **32**, 6571 (1985).
- [17] V.V. Kveder, Yu.A. Osipyan, W. Schroter, G. Zoth. *Phys. St. Sol. (a)*, **72**, 701 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

A study of process of formation oxygen precipitates in silicon

I.V. Antonova, A. Misyuk*, V.P. Popov, S.S. Shaimeev

Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

*Institute of Electronic Technology,
Warsaw, Poland