

КРУПНОМАСШТАБНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ СКОПЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Бузынин А. Н., Заболотский С. Е., Калинушкин В. П.,
Лукиянов А. Е., Мурина Т. М., Осико В. В., Плонна М. Г.,
Татаринцев В. М., Эйдензон А. М.

Исследовались кристаллы бездислокационного кремния, выращенного методом Чохральского и легированные бором. Крупномасштабные примесные скопления, размеры которых колеблются в широких пределах и зависят от скорости роста кристаллов, зарегистрированы методами наведенного тока и рассеяния света. Обнаруженные дефекты не вызывают сильных искажений кристаллической решетки и не являются крупномасштабными структурными дефектами.

В [1-3] сообщалось об обнаружении с помощью метода малоуглового рассеяния света (МУРС) в кристаллах кремния, выращенных методами бестигельной зонной плавки и Чохральского, крупномасштабных (с размерами ~ 20 мкм) примесных скоплений. Их природу в «бестигельном» Si удалось установить давно: согласно [1], они представляют собой сферически симметричные области с повышенной концентрацией углерода и кислорода (примесные облака). Природа же дефектов в Si, полученном методом Чохральского, вплоть до настоящего времени оставалась неясной. Рассеяние света этим и бестигельным материалами различалось. Во-первых, в полученном по Чохральскому кремнии наблюдался достаточно широкий (от 8 до 30 мкм) спектр размеров примесных скоплений для одного образца [2, 3], в бестигельном же материале обычно доминировал один характерный размер. Во-вторых, эксперименты по изотермическому отжигу образцов при 1000 и 1150 °C не дали характерного для кислородных и углеродных облаков увеличения размеров [1, 2]. Модели примесных облаков противоречат также факт отсутствия в ряде случаев сферической симметрии у наблюдаемых примесных скоплений в Si, выращенном методом Чохральского: вращение вокруг оси кристалла приводит к существенным изменениям диаграмм рассеяния.

Дефекты, выявляемые с помощью МУРС, в принципе должны регистрироваться методом наведенного тока (НТ) в растровом электронном микроскопе. Однако, хотя в ряде работ сообщалось о наблюдении с помощью НТ достаточно крупных дефектов [4, 5], корреляции с результатами, полученными методом МУРС, не отмечалось.

Целью данной работы является, во-первых, установление факта корреляции между результатами методов НТ и МУРС, во-вторых, получение дополнительной информации о природе наблюдаемых с помощью МУРС примесных скоплений в Si, выращенных методом Чохральского.

В работе исследовались кристаллы бездислокационного кремния диаметром 76 мм, ориентации $\langle 111 \rangle$, легированные бором до концентрации $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Монокристаллы выращивались из загрузок массой 10 кг методом Чохральского в атмосфере Ar (8—10 Тор) с вариациями скорости вытягивания в диапазоне 0.5—1.0 мм/мин и последующей закалкой. Концентрация кислорода в образцах

составляла $\sim (3-7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, углерода $\sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В результате вариации скорости вытягивания в кристалле образуются так называемые $V-G$ -области (A, A', B и «пустая»), которые характеризуются различной микродефектной структурой, выявляемой с помощью металлографии [6, 7]. Предполагается [6, 7], что образование $V-G$ -областей и преобладающий в них тип микродефектов предопределяются исключительно особенностями распада твердого раствора собственных точечных дефектов [8]. Эти области характеризовались также различной дефектной структурой, выявляемой с помощью методов МУРС и НТ, что способствовало проведению экспериментов по корреляции результатов этих двух методов.

Схема экспериментов была следующей: тип и распределение ростовых микродефектов, а также конфигурацию $V-G$ -областей предварительно определяли

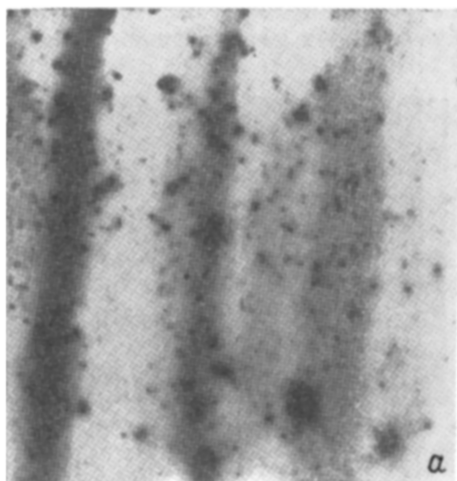
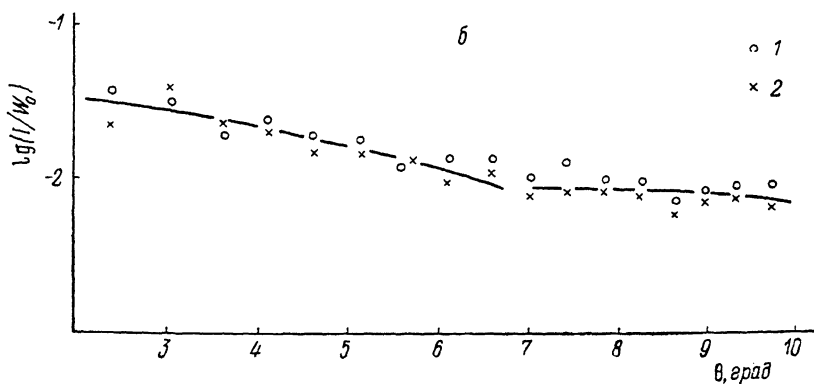


Рис. 1. Крупномасштабные электрически активные дефекты, выявленные в режиме НТ РЭМ в A -области (увел. 1 : 40) (а); диаграммы рассеяния света A -области при двух перпендикулярных ориентациях кристалла (б).

1, 2 — экспериментальные точки диаграммы, соответствующей ориентации кристалла, когда полосы роста лежат в плоскости регистрации рассеянного света (1) или расположены перпендикулярно плоскости регистрации рассеянного света (2).



в продольном сечении (112) на параллельных изучаемыми методами НТ и МУРС пластинах с помощью селективного травления, декорирования Си и диффузионного введения Au. Тип микродефектов, декорированных Си и разросшихся при диффузии Au, анализировали на рентгеновских топограммах, снятых по методу Ланга в MoK_α -излучении с использованием рефлексов типа (111), (220) и (113) [9]. В большинстве случаев методами НТ и МУРС исследовались одни и те же области пластины, в ряде экспериментов — соседние. Подробно методика экспериментов и схемы используемых установок для МУРС описаны в [10, 11]. Для повышения чувствительности метода НТ к электрически активным дефектам и неоднородностям особое внимание уделялось подготовке поверхности образца для полного удаления нарушенного слоя и предотвращения образования слоя окисла и других химических соединений перед нанесением металла [12].

Исследовались также кристаллы бездислокационного полученного по Чохральскому кремния, легированного бором до $\rho \sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, выращенного по направлению $\langle 111 \rangle$ в стандартных, промышленных условиях. В этом случае выявления дефектов с помощью селективного травления и рентгеновской топографии не проводилось.

При исследовании методами НТ и МУРС во всех типах $V-G$ -областей были выявлены электрически активные микродефекты. Их форма, размеры и рекомбинационный контраст для разных областей существенно различались.

В A -области с помощью метода НТ были обнаружены электрически активные дефекты двух типов: сферически симметричные, диаметр которых (включая диффузионную длину) колебался от 5 до 80 мкм (рис. 1, a), и цилиндрические с отношением длины к диаметру порядка 2 : 1 (рис. 1, a). Длина этих дефектов находилась в пределах 5—50 мкм, ориентация была перпендикулярна, параллельна и под углом к направлению выращивания $\langle 111 \rangle$. Рекомбинационный контраст этих дефектов достигал 10—50 % (при ускоряющем напряжении $U = 25$ кВ). Их концентрация и распределение по размерам могли существенно

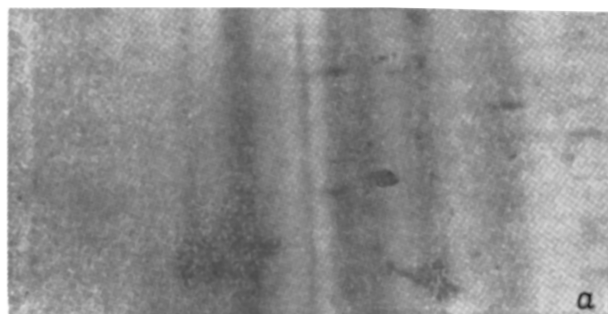
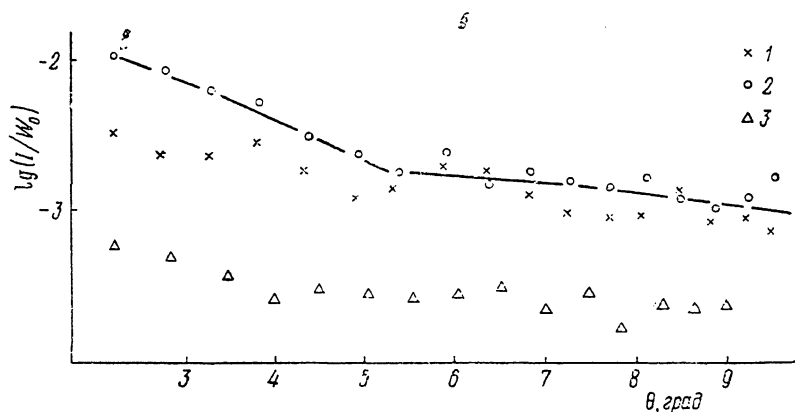


Рис. 2. Изображение в режиме НТ РЭМ A' -области (увел. 1 : 40) (a); диаграммы рассеяния света A' -областями с игольчатыми микродефектами (b).

Полосы роста: 1 — в плоскости регистрации рассеянного света, 2 — перпендикулярно плоскости регистрации рассеянного света; 3 — бездефектная зона A -области.



варьировать в различных кристаллах и даже в разных участках A -области одного и того же образца. Концентрация $N_d \sim 10^4$ см $^{-2}$.

Диаграммы рассеяния на микродефектах, подобных выявляемым в A -областях методом НТ, будут определяться целым набором их параметров — размерами, распределением дефектов по размерам, формой, ориентацией, значением и распределением величины их отклонения диэлектрической проницаемости [11]. Часть этих параметров (например, точный размер дефектов, их ориентацию, функцию распределения диэлектрической проницаемости) достаточно сложно определить с высокой степенью точности, а такой важный параметр, как соотношение абсолютных значений отклонений диэлектрической проницаемости различных дефектов, — практически невозможно. В связи с этим точный расчет диаграммы рассеяния света микродефектами, приведенными на рис. 1, a , практически невозможен. Можно лишь высказать следующие качественные соображения.

1. Определяемый по диаграмме рассеяния размер рассеивающих неоднородностей в предположении, что в кристалле имеется один тип дефектов (некий «средний» размер), должен находиться между максимальным и минимальным значениями размеров дефектов, наблюдаемых с помощью НТ.

2. Этот средний размер должен качественно коррелировать с распределением частиц по размерам.

3. Интенсивность рассеяния должна коррелировать с концентрацией микродефектов.

На рис. 1, б приведены типичные диаграммы рассеяния одного из участков А-области при двух взаимно перпендикулярных ориентациях образца. На диаграммах можно выделить два характерных участка — рассеяние при $2 < \theta < 6^\circ 30'$, которое описывается рассеянием на достаточно крупных дефектах (их средний размер в зависимости от исследуемого участка колебался от 25 до 10 мкм), и так называемое «плато» ($\theta > 6^\circ 30'$), которое соответствует рассеянию света малыми (с размером $d < 6$ мкм) частицами. Интенсивность рассеяния «крупными» дефектами и их средний размер качественно коррелировали с результатами, полученными с помощью метода НТ. Отсутствие явного влияния ориентации образца на рассеяние света связано, по-видимому, с наличием нескольких ориентаций цилиндрических дефектов.

В А'-области с помощью НТ были выявлены следующие характерные осо-

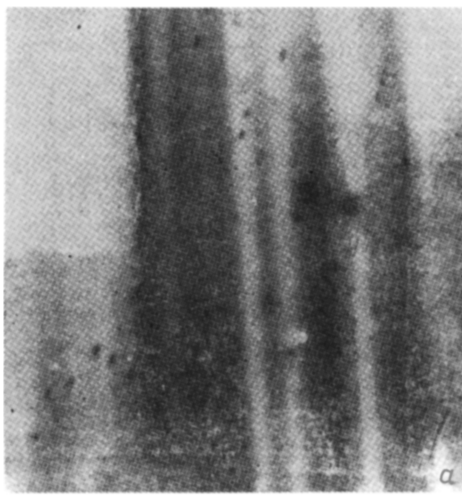
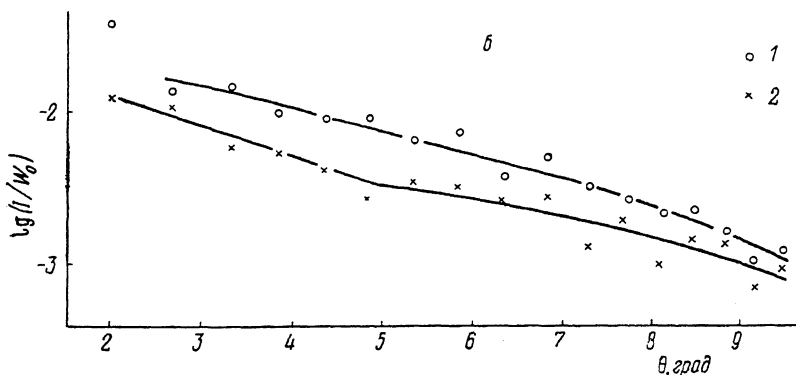


Рис. 3. Изображение в режиме НТ РЭМ «пустой» области (увел. 1:40) (а); диаграммы рассеяния света «пустой» зоны (б).

Полосы роста: 1 — перпендикулярно плоскости регистрации, 2 — в плоскости регистрации рассеянного света.



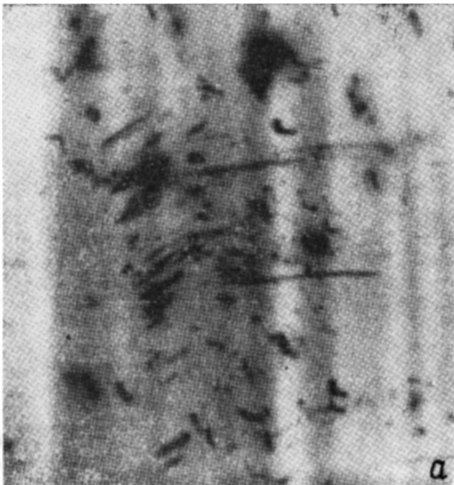
бенности: наиболее часто встречаются участки, где доминирующими являются микродефекты игольчатой формы толщиной 20—30 и длиной до 600—1000 мкм с рекомбинационным контрастом 2—6 % и концентрацией $(1-5) \times 10^2 \text{ см}^{-2}$. Обычно они, так же как и в А-области, были ориентированы в нескольких направлениях (перпендикулярно, параллельно и под углом к оси выращивания), однако в отдельных участках А'-области доминировали дефекты, ориентированные по этой оси (рис. 2, а). Характерные диаграммы рассеяния для таких участков для двух взаимно перпендикулярных ориентаций приведены на рис. 2, б. Эти диаграммы хорошо аппроксимируются рассеянием света на двух типах дефектов: цилиндрических неоднородностях диаметром 20—25 и длиной ~200 мкм, ориентированных перпендикулярно полосам роста, и малых (с размером $d < 6$ мкм) дефектах.

В пределах А'-областей наблюдались также участки, в диаграммах рассеяния которых доминировали «малые» дефекты (рис. 2, б, кривая 3). Эти участки коррелировали с областями, в которых методом наведенного тока не удавалось

обнаружить типичных игольчатых дефектов. В этих областях наблюдались только полосы роста с аномально высоким рекомбинационным контрастом, достигающим значений до 60—80 %.

В одном из исследуемых образцов в A' -области регистрировалась с помощью метода НТ аномальная картина: наблюдались дефекты сферической формы с размерами от 5 до 25 мкм, рекомбинационным контрастом 10—15 % и концентрацией $\sim 1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$. Диаграммы рассеяния этих участков хорошо аппроксимировались рассеянием на сферических частицах с $d \sim 10\text{--}14$ мкм.

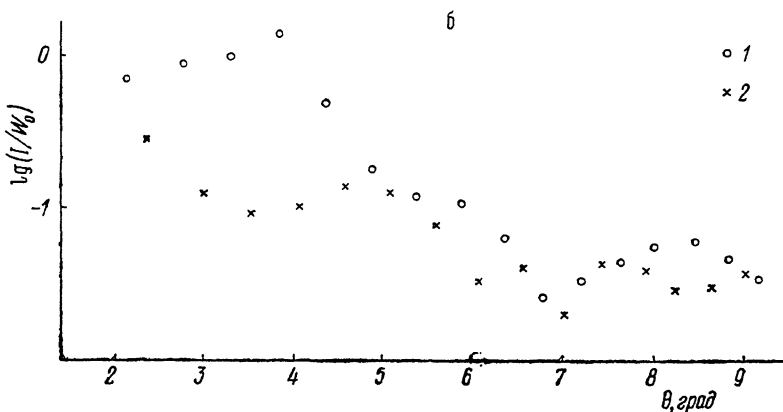
В «пустой» зоне методом наведенного тока были выявлены дефекты двух типов: сферические с $d \sim 10\text{--}30$ мкм (рис. 3, a) и цилиндрические диаметром 10—20 и длиной 20—40 мкм, ориентированные в основном параллельно полосам роста (рис. 3, a).



Диаграммы рассеяния (рис. 3, b) этой области хорошо описываются рассеянием на следующих типах дефектов: сферических с $d \sim 10\text{--}12$ мкм, цилиндрических, ориентированных параллельно полосам роста, с $l \sim 20\text{--}22$ мкм и $d \sim$

Рис. 4. Изображение в режиме НТ РЭМ B -области (увел. 1 : 40) (a); диаграммы рассеяния света B -области (b).

1, 2 — экспериментальные точки диаграммы, когда полосы роста кристалла лежат в плоскости регистрации рассеянного света (1) или расположены перпендикулярно плоскости регистрации рассеянного света (2).



~ 14 мкм в предположении, что интенсивности рассеяния этими дефектами сравнимы.

В области B обнаружено 4 вида неравномерно распределенных микродефектов: изометричные диаметром 5—20 мкм с $PK=4\text{--}20$ % и $N=1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, столбчатые и Γ -образные толщиной 10—30, длиной до 80—100 мкм с $PK=5\text{--}22$ % и $N=1 \cdot 10^2\text{--}2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$, игольчатые толщиной 15—30, длиной 800—1000 мкм с $PK=8\text{--}15$ % и $N=(1 \div 2) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ (рис. 4, a). Диаграммы рассеяния, характерные для этой области, приведены на рис. 4, b . Сложный характер диаграмм не позволяет провести их детальный анализ. Можно лишь утверждать, что в B -области имеется большое количество достаточно крупных (с размерами существенно больше 10 мкм) дефектов нескольких типов, распределенных по области неравномерно. По крайней мере часть этих дефектов не имеет сферической симметрии.

На рис. 5, a приведена картина распределения микродефектов в промышленном кремнии, полученная с помощью метода наведенного тока. Можно выявить

два типа дефектов: цилиндрические, ориентированные преимущественно по направлениям $\langle 110 \rangle$, длиной от 5 до 30 мкм и диаметром от 4 до 10 мкм (рис. 5, а) и сферические диаметром 5—10 мкм (рис. 5, а). Отметим, что большинство дефектов на рис. 5, а имеет малый размер. На рис. 5, б приведены диаграммы рассеяния этого кристалла для трех различных ориентаций. Эти диаграммы хорошо описываются рассеянием на цилиндрах, ориентированных в направлении $\langle 110 \rangle$, с $l \sim 20$ мкм и $d \leq 8$ мкм и малых дефектах с $d \leq 6$ мкм, что качественно соответствует наблюдаемой картине (рис. 5, а).

Приведенные выше результаты позволяют утверждать, что в данной работе методами НТ и МУРС в Si, выращенном методом Чохральского, регистрируются одни и те же крупномасштабные дефекты. Остановимся теперь на их природе. По-видимому, наблюдаемые дефекты не могут быть какими-либо крупномасштабными дефектами структуры, так как в данных экспериментах исследовался до-

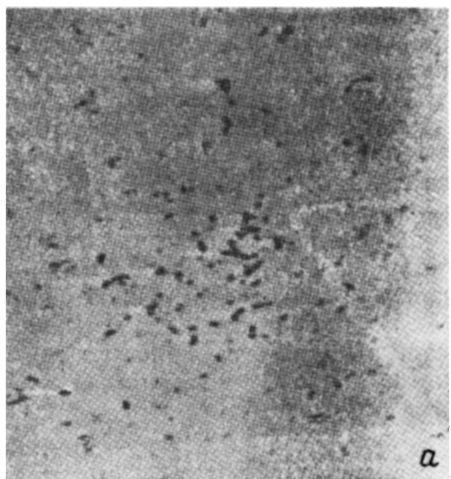
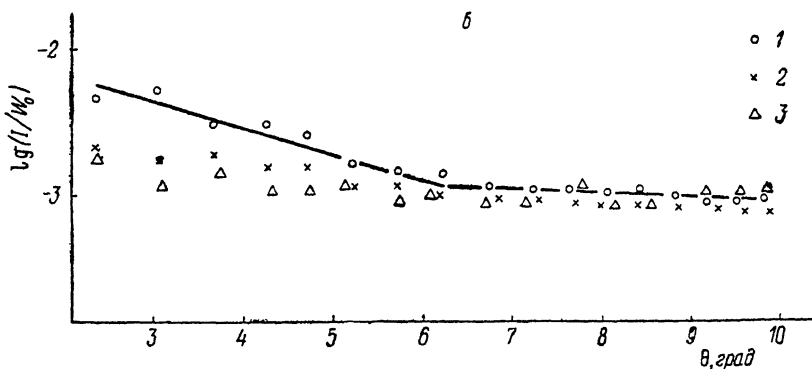


Рис. 5. Изображение в режиме НТ РЭМ типичных электрически активных дефектов в кристалле, полученном в стандартном режиме роста (увел. 1 : 100) (а); диаграммы рассеяния света кристалла, полученного в стандартном режиме роста (три различные ориентации) (б).

1—3 — экспериментальные точки диаграммы, когда направление кристалла $\langle 110 \rangle$ лежит в плоскости регистрации рассеянного света (1), находится под углом 45° к плоскости (2) и перпендикулярно плоскости регистрации рассеянного света (3).



статочно хорошо изученный класс материалов, в котором никогда не наблюдались столь крупные структурные дефекты. Изучение кристаллов, непосредственно используемых в данном эксперименте, методами рентгеновской топографии также подтвердило отсутствие в них крупномасштабных структурных дефектов. Согласно [3], оптические неоднородности, наблюдаемые с помощью метода МУРС, представляют собой области с повышенной концентрацией растворенной примеси, причем концентрация примесей в этих областях может достигать 10^{16} — 10^{15} см $^{-3}$ при средней по объему $5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. Ясно, что такие примесные скопления не будут приводить к сильным искажениям кристаллической решетки и их достаточно сложно зарегистрировать «дифракционными» методами. Отметим также, что анализ формы кривой рекомбинационного контраста (если такой существует) по крайней мере в несколько раз меньше эффективных размеров электрически активных дефектов, выявляемых методом НТ.

Избирательное травление выявило в исследуемых в данной работе кристаллах следующие дефекты: в А-области — с концентрацией $N_A \sim 10^3$ — 10^4 см $^{-3}$

и размерами ямок травления 15—100 мкм; в A' -области — с $N_{A'} \sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ и размерами 7—25 мкм; в B -области — с $N_B \sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ и размерами 50—100 мкм. В «пустой» области дефектов выявлено не было. Рентгеновская топография образцов после декорирования Си и диффузионного введения Au показала отсутствие в «пустой» области каких-либо дефектов. Это позволяет заключить, что по крайней мере в ряде случаев корреляция между результатами металлографии и рентгеновской топографии с данными, полученными с помощью методов НТ и МУРС, отсутствует.

«Таким образом, в результате проведенных исследований можно утверждать следующее.

1. Кристаллы бездислокационного кремния, выращенные методом Чохральского и легированные бором, содержат крупномасштабные примесные скопления, регистрируемые методами наведенного тока и рассеяния света, размеры которых колеблются в широких пределах (от нескольких до сотен микрометров).

2. Форма и размеры и концентрация этих скоплений зависят от условий роста, в частности скорости выращивания кристалла.

3. Наиболее часто наблюдаются скопления цилиндрической формы, ориентированные по направлениям $\langle 110 \rangle$. Регистрируются также неоднородности, форма которых близка к сферической.

4. Цилиндрические примесные скопления в кремнии, выращенном методом Чохральского, не являются примесными облаками, которые по своей природе должны иметь сферическую симметрию.

5. Обнаруженные дефекты не вызывают сильных искажений кристаллической решетки и не являются крупномасштабными структурными дефектами.

6. Так называемая пустая зона также содержит крупномасштабные примесные дефекты.

Список литературы

- [1] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Климанов Е. А., Мурина Т. М., Прохоров А. М. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 5. С. 846—854.
- [2] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Калинушкин В. П., Мурина Т. М., Назаров Т., Прохоров А. М., Ремизов О. А., Тешабаев А. Т. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 12. С. 2137—2142.
- [3] Гулидов Э. А., Калинушкин В. П., Мушин Д. И., Плоппа М. Г., Прохоров А. М., Шведенко М. В., Эйфельман Б. Л. // Микроэлектрон. 1985. Т. 14. В. 2. С. 130—133.
- [4] Ravi K. V., Vacker C. J. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 1. P. 263—271.
- [5] Menniger H., Raidt H., Voigt G. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 35. N 2. P. 639—643.
- [6] Пузанов Н. И., Эйдензон А. М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 22. В. 8. С. 1237—1242.
- [7] Пузанов Н. И., Эйдензон А. М. // Кристаллография. 1985. Т. 30. В. 5. С. 992—998.
- [8] Voronkov V. V. // J. Cryst. Growth. 1982. V. 59. P. 625—643.
- [9] Милевский Л. С., Сидоров Ю. А., Ткачева Т. М. // Легированные полупроводники. М., 1982. С. 152.
- [10] Воронков В. В., Воронкова Г. И., Зубов Б. В., Калинушкин В. П., Крынецкий Б. В., Мурина Т. М., Прохоров А. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 1. С. 117—126.
- [11] Калинушкин В. П. // Тр. ИОФ АН СССР. 1986. Т. 4. С. 3—59.
- [12] Бузынин А. Н., Бутылкина Н. А., Лукьянов А. Е., Осико В. В., Татаринцев В. М., Эйдензон А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. В. 7. С. 1387—1390.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Получена 13.01.1989
Принята к печати 25.09.1989