

УПРАВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ НА СТАДИИ РОСТА КРИСТАЛЛА

Таланин В.И., Таланин И.Е., Сирота А.В.

Классический приватный университет, г. Запорожье

Представлена математическая модель и компьютерная программа расчета процесса образования вторичных ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния. Предлагается последовательность действий, за счет которых появляется возможность управления дефектной структурой бездислокационных монокристаллов кремния, в частности, за счет уничтожения условий для создания таких вторичных ростовых микродефектов, как вакансионные микропоры.

Ключевые слова: ростовые микродефекты, бездислокационный монокристалл кремния, вторичные ростовые дефекты, гетерогенный механизм дефектообразования.

1. Введение

Основной проблемой технологии полупроводникового кремния является получение материала с нужными свойствами и приборов с заданными параметрами. Достижение обеих этих целей тесно связано с химическим и кристаллографическим совершенством материала. С приближением минимальных размеров элементов к величине, ограничиваемой физическими факторами (теплоотвод, разрешающая способность литографии, плотность межсоединений и др.), все более важной становится роль ростовых микродефектов, которые представляют собой скопления собственных точечных дефектов и атомов примесей в актуальных областях приборов и микросхем.

В борьбе с ростовыми микродефектами на передний план выдвигается задача управления составом и состоянием ансамбля точечных дефектов в кристаллах, требующая глубокого проникновения в проблему их взаимодействия. Именно с решением этой задачи во многом должны быть связаны новые подходы к управлению свойствами монокристаллов. Ключом к решению такой задачи является гетерогенная диффузионная модель образования ростовых микродефектов, которая дает возможность выявления связи между процессами на атомном уровне и реальными тепловыми

условиями выращивания, что позволяет дать практические рекомендации по улучшению качества получаемых бездислокационных монокристаллов кремния. Гетерогенная диффузионная модель, представляющая собой единство и адекватность физического и математического моделирования, предлагает общий подход к полному решению проблемы раскрытия реального механизма дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния [1].

2. Физическая модель

В соответствии с гетерогенной диффузионной моделью образования и трансформации ростовых микродефектов распад твердого раствора точечных дефектов сопровождается интенсивным формированием структуры из вторичных нарушений, представляющих собой скопления собственных точечных дефектов. Характер (природа) таких агломератов будет определяться низкой равновесной концентрацией собственных точечных дефектов, а также величиной и знаком объемных изменений, сопровождающих процесс фазообразования. Главная особенность распада твердого раствора точечных дефектов – генерация в процессе охлаждения кристалла (как правило, при $T < 1150^{\circ}\text{C}$) вторичных ростовых микродефектов за счет взаимодействия собственный точечный дефект – собственный точечный дефект [2]. Такое разделение ростовых микродефектов на первичные и вторичные, которое основано на различных типах взаимодействия точечных дефектов, в полной мере отражает физику процессов дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния [3]. В качестве первичных ростовых микродефектов рассматриваются примесные агрегаты ((I+V)-микродефекты, D(C)-микродефекты, В-микродефекты), а в качестве вторичных ростовых микродефектов, образование которых обусловлено образованием и ростом преципитатов, рассматриваются А-микродефекты и вакансионные микропоры (рис. 23) [2, 3].

В общем случае, гетерогенная диффузионная модель образования и трансформации ростовых микродефектов предполагает, что процесс дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния происходит в три стадии: 1) образование вблизи фронта кристаллизации примесных агрегатов – первичных ростовых микродефектов; 2) образование и рост примесных преципитатов в процессе охлаждения кристалла от температуры кристаллизации; 3) образование в узком температурном диапазоне $1150...950^{\circ}\text{C}$ вакансионных микропор или междоузельных дислокационных петель – вторичных ростовых микродефектов (в зависимости от ростового параметра V/G) [4]. Наша модель альтернативна модели динамики точечных дефектов и лежащей в ее основе модели образования ростовых микродефектов В.В. Воронкова [5]. Например, модель В.В. Воронкова предполагает, что процесс дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния происходит в четыре стадии: 1) быстрая рекомбинация собственных точечных дефектов вблизи фронта кристаллизации; 2) образование в узком температурном диапазоне $1150...950^{\circ}\text{C}$ вакансионных микропор или междоузельных дислокационных петель; 3) образование кислородных кластеров в температурном интервале $950...750^{\circ}\text{C}$; 4) рост преципитатов в результате последующих термообработок [6].

По механизму возникновения вторичные ростовые микродефекты делятся на две группы: деформационные и коагуляционные. К деформационным вторичным дефектам относятся дислокационные петли, образованные механизмом призматического выдавливания. Этот механизм является достаточно общим механизмом генерации дефектов и проявляется при большом несоответствии атомных объемов преципитата и матрицы, и не зависит от его знака. К группе коагуляционных вторичных дефектов можно отнести два типа дефектов. Первый тип дефектов в виде полных дислокационных петель междоузельного типа возникает путем объединения неравновесных междоузельных атомов кремния вблизи преципитатов в скопления преимущественно по плоскостям типа $\{111\}$ и $\{110\}$. По-видимому,

коагуляционный механизм генерации вторичных дефектов реализуется при сравнительно малых уровнях деформации около преципитатов, когда величина упругой деформации недостаточна, чтобы вызвать сдвиговую дислокационную петлю. Движущей силой роста таких вторичных дефектов может быть недосыщение вакансиями, которые пошли на снятие упругой деформации около преципитатов. В противоположность, движущей силой роста вторичных дефектов второго типа является пересыщение по вакансиям. Это пересыщение приводит к образованию около преципитатов одиночных или двойных вакансионных микропор [3].

Образование междоузельных дислокационных петель обусловлено действием двух механизмов: коагуляции собственных междоузельных атомов кремния в процессе охлаждения кристалла и призматического выдавливания за счет роста микропреципитатов. Из-за одновременного действия двух механизмов образования междоузельных дислокационных петель борьба с этим видом вторичных ростовых микродефектов чрезвычайно затруднена. Поэтому об эффективном управлении дефектной структурой бездислокационных монокристаллов кремния во время их роста (в частности, управлении образованием вторичных ростовых микродефектов) можно говорить только в отношении области внутри кольца D(C)-микродефектов [4].

3. Математическая модель

Причиной появления избытка неравновесных вакансий может быть связывание атомов кислорода в ростовые микродефекты при понижении температуры до значений $T < 1150^{\circ}\text{C}$. На первой стадии идут процессы распада пересыщенного раствора вакансий и одновременно их диффузия. После того как большинство вакансий будет израсходовано на образование микропор и концентрация неравновесных вакансий станет достаточно малой, процесс диффузии оставшихся неравновесных вакансий на поверхность и в объем кристалла сопровождается процессом коалесценции микропор.

На первой стадии систему можно описывать уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{\partial n}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - 4\pi N D r n \\ \frac{\partial r^2}{\partial t} &= \frac{2n}{N_L} D\end{aligned}\quad (1)$$

где n – концентрация неравновесных вакансий; D – коэффициент диффузии вакансий; r – радиус микропоры; N_L – концентрация вакансий в микропоре или обратный объем, приходящийся на одну вакансию; N – концентрация микропор.

Граничные и начальные условия имеют вид:

$$n|_{x=0} = 0, \quad n|_{t=0} = \begin{cases} n_0, & \text{при } x \leq \delta \\ 0, & \text{при } x > \delta \end{cases}, \quad r|_{t=0} = 0, \quad d|_{t=0} = \infty.$$

Условие $n|_{x=0} = 0$ предполагает, что на поверхности (ее роль играет объем кристалла, образовавшийся при $1420^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$) идет очень быстрое поглощение избыточных вакансий. Условие $d|_{t=0} = \infty$ предполагает, что в процессе решения задачи не учитывается сток вакансий на боковую поверхность кристалла.

После введения новых переменных $x = \mu\xi$, $t = \nu\tau$, $r^2 = \lambda q$ из уравнения

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \xi^2} - q^{3/2} + f(\xi) = 0 \quad (2)$$

можно определить установившийся профиль пор после окончания первой стадии ($\partial q / \partial \tau \approx 0$) с граничными условиями $q|_{\xi=0} = 0$, $q|_{\xi \rightarrow \infty} = 0$.

Необходимым условием образования микропор в слое толщиной δ является ограничение $\tau_1 \leq \tau_s = \Delta^2 = \frac{\delta^2}{\mu^2}$.

Продолжительность второй стадии процесса (коалесценции пор):

$$t_{II} = \frac{r^3 k T}{D \sigma \Omega^2 n_{eq}} \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе кристалл-вакуум.

4. Программное обеспечение

Для создания программного продукта используется компонентно-ориентированный язык программирования C# и технология .NET Framework. Исходя из формул (1-2) можно перейти к использованию одной неизвестной переменной $q_{\max}$:

$$q_{\Delta} = q_{\max} - \frac{2}{5} q_{\max}^{5/2} \quad (4)$$

При преобразовании формул (1-2) получаем:

$$\int_{q_{\max} - \frac{2}{5} q_{\max}^{5/2}}^{q_{\max}} \frac{dq}{\sqrt{2\left(\frac{2}{5} q^{5/2} - q + q_{\max} - \frac{2}{5} q_{\max}^{5/2}\right)}} + \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{\sqrt{2\left(\frac{2}{5} q^{5/2} - q + q_{\max} - \frac{2}{5} q_{\max}^{5/2}\right)}} = \Delta \quad (5)$$

Используя метод деления отрезка пополам для нахождения корня уравнения и метод Симпсона для расчета интеграла, рассчитывается переменная $q_{\max}$. Ширина рассматриваемого диапазона изменения $q_{\max}$ от 0 до 1. На первом шаге $q_{\max}$ приравнивается к середине рассматриваемого интервала. Получившееся уравнение интегрируется и сравнивается со значением Δ . Если условия (5) выполняются (с выбранной погрешностью), то расчет останавливается. Если значение уравнения меньше Δ , то нижний предел рассматриваемого интервала (на первом шаге он равен 0) приравнивается к выбранному значению $q_{\max}$. Если значение уравнения больше Δ , то верхний предел рассматриваемого интервала приравнивается к $q_{\max}$. После этого рассмотрения интервал значений $q_{\max}$ сократится в 2 раза. На новом интервале значение $q_{\max}$ рассчитывается заново. Расчет повторяется до тех пор, пока условия (5) не будут удовлетворены с выбранной погрешностью.

На следующем этапе рассчитываются значения q_{Δ} , $\xi_{\max}$ и ξ_0 для получения границ участков построения графика (рис. 1).

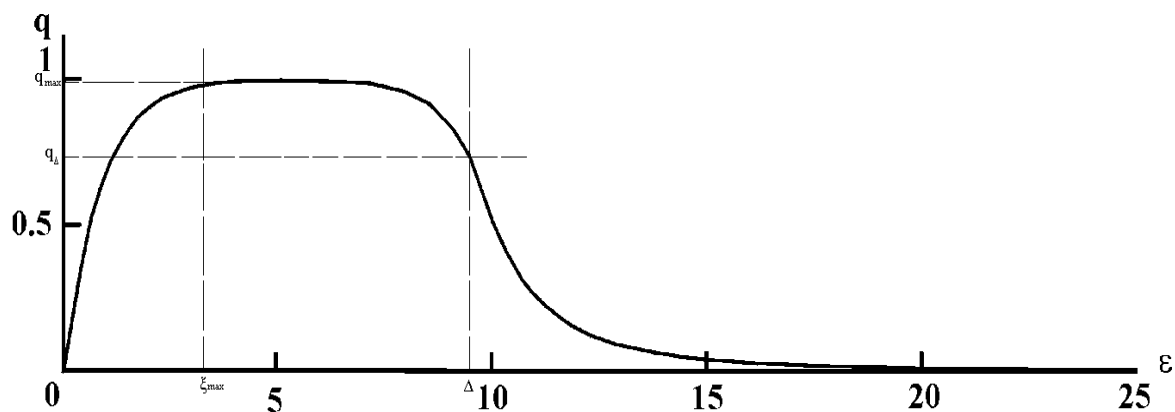


Рис. 1. Границы трех участков рассчитываемого графика

Вычислительная система состоит из нескольких локальных вычислительных систем (подсистем или приложений) на базе различных типов приложений VC#. В первой и основной локальной системе (подсистеме) ввод исходных данных и вывод результатов проектирования осуществляется при помощи форм. На первой (главной) форме помещается оглавление вычислительной системы. Оглавление – это составная часть системы, содержащая перечень заголовков (для разделов и других структурных единиц); после выбора пользователем любого заголовка должна выводиться форма с соответствующим разделом системы (рис. 2).

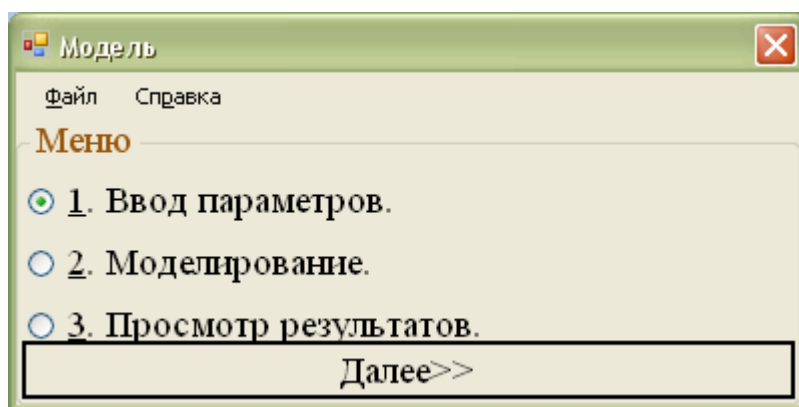


Рис 2. Форма-оглавление вычислительной системы

При запуске главной формы создаются 3 оставшиеся формы, на которых выполняется ввод данных, моделирование и построение графика, просмотр рассчитанных результатов:

При запуске главной формы происходит считывание параметров для расчета с файла Data.txt для ускорения повторного расчета, и передача их в форму, где и будут происходить постройка графика. На форме вводимых параметров происходит ввод данных, проверка правильности их ввода и сохранение их в файл после ввода для ускорения ввода в последующий раз (рис. 3).

На третьей форме производится расчет и постройка графика, показывающего зависимость квадрата радиуса микропоры от расстояния до начальной границы температурного интервала их образования в безразмерных единицах.

Рис. 3. Форма ввода данных

Графический интерфейс в последних версиях операционных систем, например, Windows XP и Windows Server 2003, а также вся работа с двумерной (2D) и трехмерной (3D) графикой на платформах Visual Studio .NET 2003, 2003, 2004 и Visual Studio 2005 основаны на использовании интерфейса устройств графики GDI+ (Graphics Device Interface). Классы GDI+ применены для построения графика функции вида $y=f(x)$ на плоскости «x, y».

Переменные «x» и «y» заданы в виде массивов точек, которые записаны в файл. Форма просмотра результатов моделирования (рис. 4) отображает рассчитанные координаты графика.

В состав программы входят:

Program.cs – файл с описанием главной функции Main();

Form1.cs ... Form4.cs – файл (исходный код) для 1...4 формы соответственно;

Form1.Designer.cs ... Form4.Designer.cs – файл описания свойств элементов 1...4 формы соответственно.

В процессе компиляции создается загрузочный модуль: Model.exe. При первом его запуске создается файл Data.txt. В нем хранятся начальные данные, введенные пользователем. В процессе построения графика рассчитываются координаты графика, которые сохраняются в 2 файла: PointX.txt (координаты для точек x) и PointY.txt (координаты для точек y). По окончании построения графика он сохраняется в файл Graphic.png.

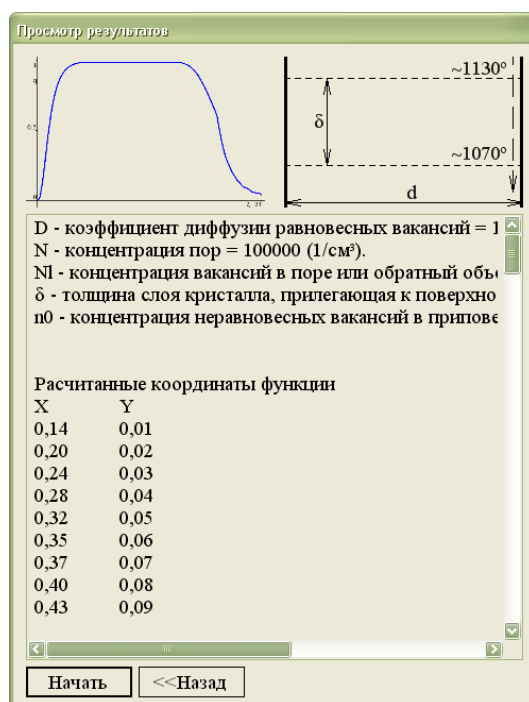


Рис. 4. Форма просмотра результатов моделирования

Программа выполняется на любой операционной системе с предустановленными библиотеками .NET Framework v.2.0 (работа возможна в

операционных системами Microsoft Windows, Linux/Unix после установки библиотек .NET Framework v.2.0). Для работы программы необходимо 17 Мбайт оперативной памяти.

Разработанный программный продукт позволяет анализировать условия образования вакансионных микропор в зависимости от условий роста. В частности, программный продукт позволяет без проведения эксперимента определить условия, при которых вакансионные микропоры могут не образовываться в монокристалле кремния [7].

Так, если график на рис. 6 соответствует реальному процессу выращивания монокристалла кремния, то уменьшение области δ влечет к срыву образования вакансионного профиля (образования вакансионных микропор) (рис. 5). В реальных условиях уменьшение области δ можно достигнуть за счет резкого увеличения скорости охлаждения.

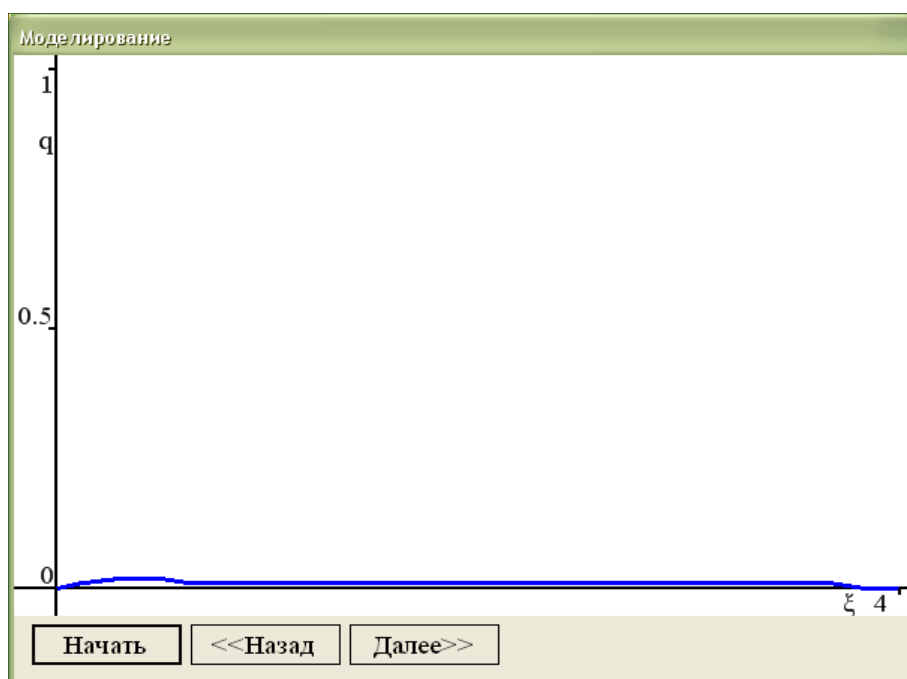


Рис. 5. Расчет вакансионного профиля при значении $\delta = 5\text{мм}$

Выполненная в температурном интервале образования вакансионных микропор оценка характерных времен первой и второй стадий процесса показывает, что выполняется соотношение $t_I \ll t_S \ll t_{II}$.

5. Способы управления дефектной структурой на стадии роста кристалла

В работе [8] было показано, что предельным значением скорости охлаждения является величина 40 К/см; при градиентах свыше 40 К/см вакансионные микропоры не обнаруживаются, а по объему кристалла начинают преобладать примесные (у авторов [8] – кислородные) преципитаты. Этот результат хорошо согласуется с результатами экспериментальных наблюдений малогабаритных кристаллов FZ-Si диаметром 30 мм и CZ-Si диаметром 50 мм: в таких кристаллах вакансионные микропоры не образуются, так как у них скорость охлаждения всегда больше 40 К/см [4]. Таким образом, необходимо говорить о том, что направление, связанное с получением кристаллов при повышенных скоростях охлаждения весьма важно и перспективно с точки зрения управления качеством получаемых монокристаллов.

Исходя из гетерогенной диффузионной модели, решение задачи борьбы с вакансионными микропорами может быть достигнуто за счет того, что растущий из расплава монокристалл до окончания выращивания за счет дополнительной термообработки имеет температуру 1350...1250 °С, а после окончания процесса выращивания быстро охлаждается. Это достигается введением в установки роста дополнительных нагревателей и газонаправляющих экранов, подающих инертный газ для охлаждения.

Следовательно, путем усовершенствования конструкции на основании предложенных действий, таких как дополнительная термическая обработка кристалла в процессе роста и его быстрое охлаждение после окончания роста, можно значительно повысить качество бездислокационных монокристаллов кремния за счет подавления образования такого вида вторичных ростовых микродефектов как вакансионные микропоры.

Задача управления дефектной структурой бездислокационных монокристаллов кремния обеспечивается за счет введения в конструкцию установок дополнительных нагревателей. Эти нагреватели обеспечивают

температуру выросшей части монокристаллов во время роста в границах 1350...1250 °С. В диапазоне указанных температур происходит образование первичных ростовых микродефектов, но образования вторичных ростовых микродефектов – межузельных дислокационных петель и вакансионных микропор – не происходит. Дальнейшее быстрое охлаждение подавляет их рост. Поэтому, в результате введения в конструкцию установок выращивания монокристаллов дополнительных нагревателей позволяет управлять дефектной структурой бездислокационных монокристаллов кремния [7].

6. Выводы

Разработано приложение для программной реализации математической модели образования вторичных ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния (вакансионных микропор). Проведён численный расчёт модели, подтвердивший основные положения гетерогенной диффузионной модели образования ростовых микродефектов.

Предложена новая последовательность действий при выращивании из расплава с помощью методов бестигельной зонной плавки и Чохральского бездислокационных монокристаллов кремния, которая отличается тем, что с целью предотвращения образования вакансионных микропор в процессе роста монокристалл подвергают термической обработке в пределах 1350...1250 °С с последующим быстрым охлаждением монокристалла после выращивания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Таланин В.И. Моделирование и свойства дефектной структуры бездислокационных монокристаллов кремния. – Запорожье: ГУ ЗИГМУ, 2007. – 275 с.
2. Talanin V.I., Talanin I.E. Mechanism of formation and physical classification of the grown-in microdefects in semiconductor silicon // Defect & Diffusion Forum. – 2004. – Vol. 230-232, № 1. – P. 177-198.

3. Таланин В.И. Взаимодействие точечных дефектов в процессе роста бездислокационных монокристаллов кремния // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2007. - № 4. – С. 27-40.
4. Talanin V.I., Talanin I.E. Formation of grown-in microdefects in dislocation-free silicon monocrystals // New research on semiconductors. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2006. – P. 31-67.
5. Kulkarni M.S., Voronkov V., Falster R. Quantification of defect dynamics in unsteady-state and steady-state Czochralski growth of monocrystalline silicon // J. Electrochem. Soc. – 2004. – Vol. 151. – N 5. – P. G663-G669.
6. Voronkov V.V. Mechanism of swirl defects formation in silicon // J. Cryst. Growth. – 1982. – Vol. 59, №3. – P. 625-642.
7. Таланін В.І., Таланін І.Є., Сирота А.В. Спосіб вирощування з розплаву бездислокаційних монокристалів кремнію // Пат. 21853 UA, МПК C30B13/00, C30B15/00. – Опубл. 10.04.2007.
8. Nakamura K., Saishoji T., Tomioka J. Grown-in defects in silicon crystals // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 237-239, № 10. – P. 1678-1684.