

УДК 621.315.592

Лозовский Владимир Николаевич, Луний Леонид Сергеевич,
Середин Борис Михайлович, Девицкий Олег Васильевич

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ

В статье приводятся результаты исследований кристаллической структуры областей кремния, локально перекристаллизованных в процессе термомиграции жидкой кремний-алюминиевой зоны кремниевой подложки. Селективным травлением кремния установлено, что в перекристаллизованном канале имеются области с повышенной дефектностью. Определено, что эти области расположены у поверхностей подложки, глубина этих областей не превышает толщины жидкой зоны. Вне дефектных областей канал имеет низкие значения плотности дислокаций и высокую степень монокристалличности кремния. С помощью методов рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения выявлено, что на границе «канал – подложка» имеют место дислокационные полупетли, которые лежат в поверхностных слоях лицевой и тыльной сторон подложки. В перекристаллизованных областях обнаружены {311} – дефекты.

Ключевые слова: термомиграция, кремний, подложка, монокристалл, дислокации, кремний-алюминиевая зона.

Vladimir Lozovskij, Leonid Lunin, Boris Seredin, Oleg Devitsky
CRYSTAL PROPERTIES OF SILICON OBTAINED
BY THERMOMIGRATION

The article presents research results of the crystal structure of the silicon regions, locally recrystallized in the process of thermomigration liquid silicon-aluminum areas of a silicon substrate. Selective etching of silicon is found that recrystallized in the channel, there are areas that have increased defects. Determined that these areas are located at the surfaces of the substrate, the depth of these areas does not exceed the thickness of the liquid zone. Out defective areas, the channel has low densities of dislocations and a high degree of monocrystalline silicon. Using the methods of x-ray diffractometry and transmission electron microscopy high resolution revealed that on the border of the channel and the substrate are dislocation half-stitch, which lie in the surface layers of the front and back sides of the substrate. In recrystallized areas are detected the {311} – defects.

Key words: thermomigration, silicon, substrate, monocrystal, dislocation, silicon-aluminum zone.

Метод термомиграции (ТМ) относится к ростовым жидкофазным методам получения полупроводниковых приборных структур и основан на перемещении жидкого включения (зоны) в кристалле под действием градиента температуры [1]. Вдоль траектории движения зоны образуется перекристаллизованная область, свойства которой задаются условиями проведения ТМ. Одним из важных свойств областей является их кристаллическое совершенство. Систематические исследования качества кристаллических слоев, формирующихся в процессе термомиграции, не проводились. Исключение составляют дефекты, связанные с процессами погружения жидкой зоны в кристалл и выхода зоны из кристалла [2].

Целью настоящей статьи является обобщение исследований дефектов, возникающих при погружении жидкой зоны в кристалл и ее выходе из него, а также проведение исследований дефектов, возникающих в объеме кристалла вдоль траектории зоны, т. е. там, где формируются р-п-переходы полупроводниковой структуры.

1. Дефекты, возникающие при погружении жидкой фазы и ее выходе из кристалла. Термомиграцию как метод полупроводниковой технологии разделяют на стадии: создания слоя металла-растворителя для образования жидкой зоны и погружения ее в кристалл, собственно миграцию и выход жидкой зоны на финишную поверхность кристалла [1]. Особенности перечисленных стадий

определяется в основном геометрией слоев металла-растворителя на старте процесса термомиграции. Если используется плоский слой растворителя, покрывающий всю перекристаллизуемую пластину, то для возникновения процесса миграции необходима пластина-затравка. Создание градиента температуры сопровождается появлением, а затем и ростом совершенного эпитаксиального слоя на затравке. Зоны ограниченной площади могут погружаться в кристалл без затравки, что имеет свои технологические преимущества, но вносит в перекристаллизованный на старте слой кристалла специфические дефекты в области погружения зоны. В этом случае роль источника ростового вещества и затравки выполняют различные приповерхностные боковые участки одного и того же кристалла. После образования зоны равновесного состава и создания в ней градиента температуры начинается растворение кремния-источника на передней стороне слоя жидкой фазы и кристаллизация на ее боковых (задних) границах. Боковой рост прекращается, когда жидкая фаза покрывается слоем кристалла. Далее этот слой исполняет роль затравки. Если он успевает отсечь часть объема жидкой фазы, то зона распадается по вертикали на две: основную, уже погружившуюся в кристалл, и отсеченную, обычно много меньшую (микрозону), которая, повторяя с запозданием судьбу первой, следует с меньшей скоростью за ней. Микрозона проходит более короткий путь, затвердевает после прекращения термомиграции вблизи старта основной зоны. Микрозона, оставшаяся в кристалле, вносит в эту часть локальные механические напряжения, которые приводят к повышению плотности дислокации. Если описанная ситуация возникает, то рассматриваемый поверхностный слой пластины должен быть удален перед последующими технологическими операциями. Для недопущения возникновения на старте локальной зоны описанных дефектов необходимо использовать специальные методики формирования зоны. Наиболее эффективна методика принудительного капиллярного смачивания кристалла алюминием через окна, вскрытые в слое двуокиси кремния [3]. Описанные выше дефекты не возникают также при использовании слоев алюминия достаточно малых размеров, если они получены в условиях высокого вакуума ($< 10^{-5}$ Па). Например, при напылении полосок или сеток алюминия приемлемы для бездефектного погружения в кремний планарные размеры зон (в жидком состоянии) до 100 мкм при толщине до 40 мкм.

Ширина следа жидкой зоны, который образуется в кристалле во время ее движения в объеме кристалла, зависит от температуры процесса. Если температура поддерживается неизменной, то ширина канала будет одинаковой по всей его глубине.

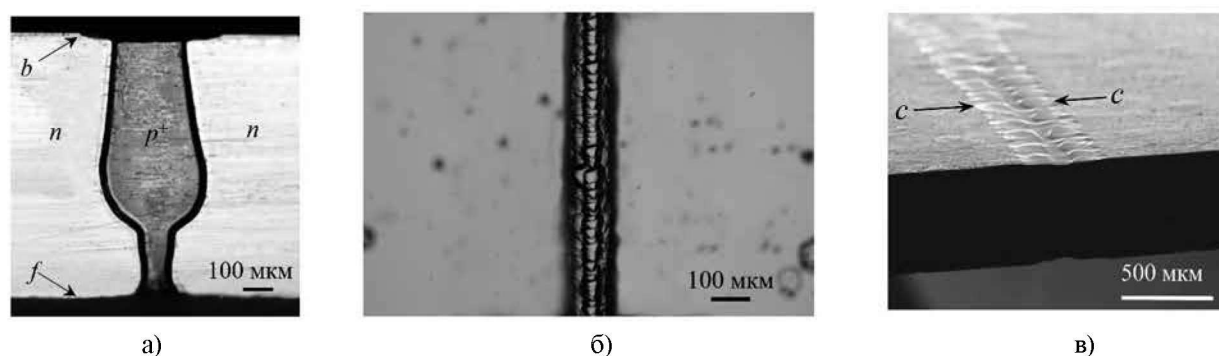


Рис. 1. Изображения микрошлифов канала, полученного термомиграцией жидкой зоны:
 а) – поперечное сечение подложки (f и b – фронтальная и тыльная поверхности пластины кремния);
 б) вид на канал со стороны входа жидкой зоны; в) 3-D вид со стороны выхода жидкой зоны
 (с – граница следа зона-подложка).

Если требуется конфигурации канала другой формы, то ее можно расширять, повышая температуру во время миграции зоны (см. рис. 1а). Скорость миграции жидкой зоны при этом увеличится. Процесс миграции жидкой фазы заканчивается моментом выхода жидкой фазы из кристалла. Рас-

творитель, содержащийся в жидкой фазе, испаряется в течение некоторого времени в пространство термического узла. Во время испарения растворителя происходит кристаллизация из-за пересыщения жидкой фазы ростовым веществом, в результате чего в финишной части канала формируется кристаллический слой с иными свойствами, чем внутри его. Он, как правило, не плоскопараллелен, поликристаллический и при неполном испарении жидкой фазы, содержит ее микрозоны. Поэтому перед проведением последующих технологических стадий слой пластины с тыльной стороны (так же как и на фронтальной поверхности) обычно необходимо удалить. На рис. 1б и 1в, где приведены фотографии, на которых видны вход (б) и выход зоны (в).

2. Дефекты в объеме перекристаллизованной области. Для проведения исследований использовали монокристаллические пластины кремния марки ЭКЭФ удельным сопротивлением $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; диаметром 100 мм; толщиной 400 мкм; ориентацией по плоскости (111) с углом отклонения от плоскости (111) – не более 3° ; плотностью микродефектов, выявляемых травлением, не более 10^2 см^{-2} . Пластины подвергали механической обработке шлифовальным порошком М14 и отмывали по стандартной методике. Для приготовления растворителя использовался зонообразующий материал – алюминий А999.

Заданную ширину вертикальных p^+ -областей обеспечивали фотолитографией сплошного слоя SiO_2 , сформированного на фронтальной поверхности подложки кремния. В слое SiO_2 толщиной 0,8–1,2 мкм создавали с шагом 3 мм окна шириной 100 мкм, через которые в кристалл погружаются жидкие зоны растворителя на основе алюминия. В процессе последующей термомиграции зоны выводятся на тыльную поверхность подложки, после чего алюминий испаряется в пространство теплового узла. Жидкие локальные зоны Al–Si формировали принудительным капиллярным смачиванием в вакууме при температуре 800–850 °С. Скорость формирования зон лежала в пределах 15–20 мм/с. Процесс термомиграции из полученного слоя растворителя проводили в вакуумном термическом узле при температуре из диапазона 1050–1200 °С. Градиент температуры был направлен перпендикулярно поверхности кремниевой пластины и составлял 50–100 К/см. Типичная скорость миграции растворителя в зависимости от температуры процесса имела значения в диапазоне 400–700 мкм в час. Температурно-временной режим подбирали в указанном диапазоне значений таким, чтобы обеспечить на лицевой стороне подложки ширину перекристаллизованных областей 100 мкм, а на тыльной – 180 мкм. Конфигурация сквозного канала изображена на рис. 1а. Планарная длина канала была равна диаметру подложки.

Для выявления микродефектов в перекристаллизованном канале и прилегающим к нему областям использовали стандартную методику послойного определения плотности дислокаций селективным травителем на основе водного раствора хромового ангидрида в фтористоводородной кислоте.

Двухкристалльные кривые дифракционного отражения (КДО) получены на дифрактометре ТРС-1 (СКБ ИКРАН) при использовании рентгеновской трубки с медным анодом. Падающее на образец излучение формировалось щелевым монохроматором с трехкратным отражением Si (111) и системой щелей с выходными размерами 0,02 и 1 мм в плоскости рассеяния и перпендикулярно ей соответственно. Образец устанавливался так, чтобы полученные p -области были параллельны оси вращения гониометра.

Рентгеновские топограммы отражения от плоскости (440) снимались по методу Ланга на установке XRT100 ССМ фирмы Rigaku с серебряным анодом ($\lambda = 0,56 \text{ \AA}$). Дифракционное изображение проецировалось на рентгеновскую фотопленку. Параметр съемки $\mu \cdot t = 0,36$, где μ – линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения 8 см^{-1} , t – толщина образца. Полученные сведения сопоставляли с данными металлографического анализа. Для этого использовались стандартная методика определения плотности дислокаций в кремнии селективным травителем.

Исследование подложек методом электронной микроскопии проводилось в просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ) TITAN 80–300 (FEI, США) с корректором сферической аберрации при ускоряющем напряжении 300 кэВ. Для исследования кристаллов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был приготовлен поперечный срез (верхние 5 мкм фрон-

тальной стороны) с помощью фокусированного ионного пучка Ga^+ в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (FEI, США). Исследования проводились в режимах: светлого и темного полей, электроннограмм от выделенной области, ПЭМ высокого разрешения с использованием высокоуглового кольцевого детектора темного поля.

Послойные исследования плотности дислокаций N_d вглубь (перпендикулярно подложке, начиная от ее фронтальной поверхности) и по длине канала (вдоль поверхности подложки) подтверждают выводы, сделанные в п. 1 настоящей статьи. Плотность дислокаций N_d в канале зависит от его глубины h (см. таблицу). В глубине канала выделяются три области. Первая область – область погружения жидкой зоны в кристалл ($h = 0$). Эта область имеет высокую плотностью дислокаций N_d . Значения N_d в ней снижаются от $5 \cdot 10^4$ до 10^1 см^{-2} по мере увеличения глубины исследуемой области кристалла. Характерная глубина залегания дефектной области имеет значение, приблизительно равное толщине используемой жидкой зоны.

Таблица

Плотность дислокаций N_d по глубине h перекристаллизованной области

$h, \text{ мкм}$	0	50	100	300	350	400
$N_d, \text{ см}^{-2}$	$5 \cdot 10^4$	10^2	10	10	10^2	$5 \cdot 10^2$

Средняя область канала – это область стабильного эпитаксиального роста кремния. В ней плотность дефектов по всей глубине канала меньше, чем у исходного материала подложки. При использовании кремния, имеющего значения N_d меньше, чем 10^2 см^{-2} , в этой части канала плотность дислокаций не превышает 10 см^{-2} . Приведенные данные подтверждают, что при стабильном движении жидкой зоны можно получать перекристаллизованные области, плотность дислокаций в которых не больше, чем в подложке [2]

Третья область канала, имеющая высокие значения плотности дефектов, – это область выхода жидкой зоны по финишную поверхность кристалла (см. рис. 1в). Глубина этой части канала равна примерно половине толщины жидкой зоны. В ней плотность дислокаций монотонно увеличивается по мере роста глубины канала до значения $N_d \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$.

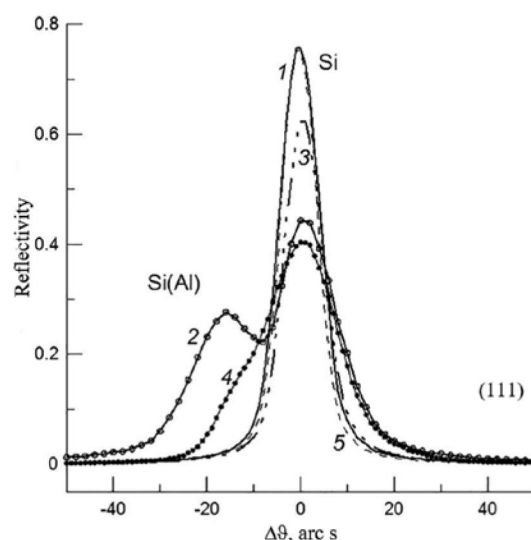


Рис. 2. Экспериментальные кривые дифракционного 111 отражения от фронтальной (1, 2) и тыльной (3, 4) поверхности Si (111) подложки после создания в ней термомиграционных каналов, легированных алюминием (см. рис. 2а): КДО 1, 3 – от участков п-подложки между каналами; 2, 4 – от участков вблизи границы с каналом; 5 – от совершенного кристалла кремния

Совершенство структуры каналов и прилегающих к ним областей оценено по кривым дифракционного отражения, которые представлены на рис. 2 для фронтальной (1, 2), тыльной (3, 4) сторон образца и для эталонной подложки (5) кремния. Видно, что кривые (1, 3) от участков образца, расположенных между каналами имеют один максимум, практически совпадающий с максимумом для эталонного кристалла кремния (кривая 5), а на кривых (2, 4) от границы «область – канал» их два. Угловое расстояние между ними для фронтальной и тыльной сторон образца $\Delta\theta = 18$ и 14 угловых секунд соответственно. Наличие на кривой КДО со стороны меньших углов второго интенсивного и достаточно узкого максимума свидетельствует об образовании кристаллической области – слоя когерентного с матрицей подложки и увеличенным межплоскостным расстоянием (ковалентные радиусы для Si и Al равны $0,117$ и $0,121$ нм соответственно) на величину $\Delta d/d \approx (2 - 3,5) \cdot 10^{-4}$. Результаты эксперимента показывают, что межплоскостное расстояние в легированном алюминием канале увеличено, причем больше с фронтальной стороны образца. Необходимо отметить, что при записи КДО равномерность распределения площади засветки пучка рентгеновского излучения по поверхности образца на границе двух зон не контролировалось. Поэтому сравнение интенсивности максимумов вблизи границы «область – канал» не может быть характеристикой относительного кристаллического совершенства соответствующих участков образца. Ширины максимумов от легированных алюминием каналов не превосходят двойную ширину КДО от эталонного образца (кривая 5 на рис. 2). Причина уширения КДО обусловлена возможными градиентами деформаций и структурными дефектами на границе двух областей. Можно утверждать, что канал, несмотря на наличие структурных искажений, является монокристаллом, а его кристаллические плоскости когерентны подложке. Поскольку ширина дифракционных пиков на КДО существенно не уширена, то каналы достаточно совершенны по структуре, что согласуется с данными, приведенными в таблице.

На рис. 3 представлена топограмма части образца с перекристаллизованными зонами в отражении 440. Направление дифракционного вектора перпендикулярно длинной стороне топограммы. Видно, что у границ каналов в подложке существует значительный градиент напряжений, что проявляется в большой ширине изображения областей кремния, прилегающих к границам каналов. В этих областях возможно образование дислокаций из-за релаксации напряжений на границах. Изображения этих дислокаций на топограммах частично маскируются изображениями напряжений и выглядят как бахрома. Предположительно бахрому образуют полупетли дислокаций, закрепленные своими двумя концами на границах канала (см. вставка I) на рис. 4). Полупетли лежат в поверхностных слоях обеих сторон образца. Их разбег от границы каналов соизмерим с шириной канала.

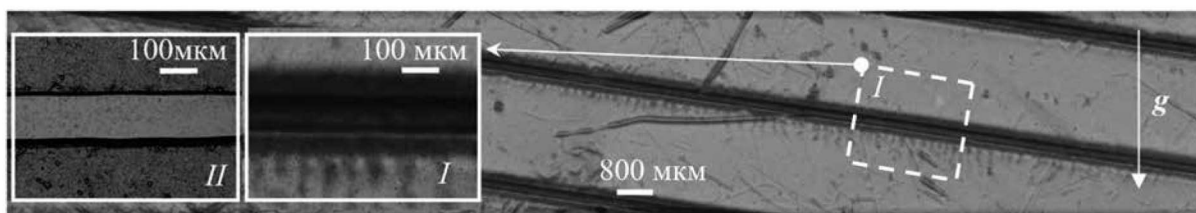


Рис. 3. Топограмма от перекристаллизованного кристалла полученная по методу Ланга, 440 отражение, $\text{AgK}\alpha_1$. На вставках приведены увеличенное изображение части топограммы (I) и изображение (II) перекристаллизованной области после выявления дислокаций.

Полупетли не выявляются травителем, за исключением мест их закрепления на границах каналов в виде дислокационных ямок травления, но видны на топограммах, снятых в геометрии прохождения рентгеновских лучей. Сами каналы свободны от дислокаций. Эти факты подтверждаются картинками избирательного травления двух сторон образца. На вставке II рис. 3 видны скопления дислокаций. Таким образом, выводы, сделанные на основании топографических и дифрактометрических исследований, совпадают.

Дефекты обнаруживаются на электронно-микроскопических картинах прямого разрешения (см. рис. 4). Исследования методом ПРЭМ выявляют отсутствие включений нанокристаллов (фаз) силицида алюминия в монокристалле Si. На это же указывает отсутствие особенностей (контраста) на темнопольных ПРЭМ изображениях, а также отсутствие дополнительных рефлексов (пиков) на электронограмме.

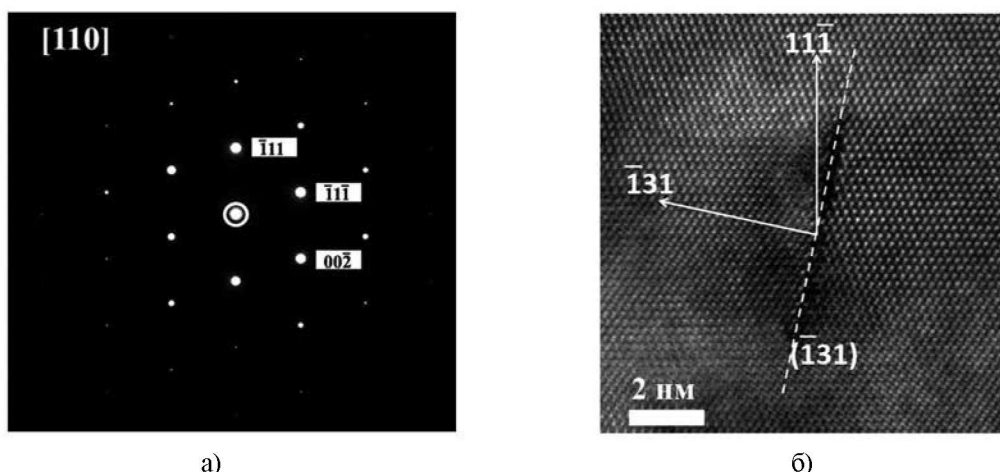


Рис. 4. Электронограмма перекристаллизованной области кристалла (а) и $\{311\}$ – дефект в перекристаллизованном канале (б).

На ПЭМ изображениях высокого разрешения поперечного среза в ориентации $[110]$ наблюдаются $\{311\}$ – дефекты [4] (см. рис. 4а). Размеры $\{311\}$ – дефектов не превышают 15 нм. Их концентрация составляет $(1 \pm 0,5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что соответствует примерно $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Природа этих дефектов может быть связана как со скоплением атомов растворителя в жидкой зоне (алюминия), так и с термодфектами, возникающими из-за содержащегося в матрице кристалла кислорода и других примесей [4].

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

В каналах кремния, перекристаллизованных жидкими зонами на основе алюминия с помощью метода термомиграции, обнаруживаются три области. Области, примыкающие к поверхностям подложки, имеют большую дефектность, чем в ее объеме. Глубина дефектной области с фронтальной стороны подложки приблизительно равна толщине используемой жидкой зоны. Дефектная область, расположенная в канале у тыльной стороны подложки, имеет размеры не меньше половины толщины используемой жидкой зоны. Плотность дислокаций в объеме канала не превышает плотности дислокаций в исходной подложке. Поверхностные дефектные области удаляются механической обработкой.

При сочетании термомиграции и других методов легирования необходим выбор очередности использования метода термомиграции, снижающий дефектность поверхности, что требует специальных дополнительных экспериментальных исследований.

На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что кристаллическая решетка в перекристаллизованных областях, созданных методом термомиграции, является монокристаллической.

На границе «канал – подложка» существует градиент напряжений. В прилегающих к границе областях возможна частичная релаксация напряжений за счет генерации дислокационных полупетель, закрепленных концами на границах каналов. Разбег полупетель от границ каналов в подложку можно оценить в две ширины канала. Дислокационные полупетли лежат в поверхностных слоях лицевой и тыльной сторон подложки.

1. Методом ПРЭМ в каналах обнаружены $\{311\}$ – дефекты.
2. Термомиграция жидких включений может служить достаточно эффективным методом локального легирования кристаллов электрически активными примесями при сохранении достаточно высокого кристаллического совершенства легированных слоев.

Авторы выражают благодарность А. А. Ломову за проведение рентгеновской дифрактометрии, С. Ю. Мартюшову за съемку рентгеновских топограмм, Ю. М. Чеснокову за проведение просвечивающей микроскопии и И. Л. Шульпиной за помощь в описании полученных результатов.

Литература

1. Лозовский В. Н., Луний Л. С., Попов В. П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987.
2. Попов В. П., Балюк А. В., Добкина А.М. Кристаллическое совершенство кремния, выращенного из тонкого слоя раствора-расплава Si-Al в поле температурного градиента // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 24. С. 1072–1074.
3. Середин Л. М., Середин Б. М., Князев С. Ю. Исследование причин невоспроизводимого формирования дискретных зон избирательным смачиванием // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Технические науки. 2014. № 1 (176). С. 125–130.
4. Takeda S., Kohyama M., Ibe K. Interstitial defects on $\{113\}$ in Si and Ge Line defect configuration incorporated with a selfinterstitial atom chain. Philosophical Magazine A. 1994. V70 (2). P. 287.