

## КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ РОСТОВЫХ И ПОСТРОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ В БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩИВАЕМЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО<sup>1</sup>

Н. А. Вerezуб<sup>1</sup>, А. И. Простомолотов<sup>1</sup>,  
Д. И. Бринкевич<sup>2</sup>, В. С. Просолович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской Академии Наук Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского, [prostom@ipmnet.ru](mailto:prostom@ipmnet.ru)

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, [prosolovich@bsu.by](mailto:prosolovich@bsu.by)

В данной работе рассматривается комплексный методический подход для изучения процессов дефектообразования в бездислокационных монокристаллах кремния на основе сочетания математического моделирования и экспериментальных методов.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВНУТРЕННЕГО ГЕТТЕРИРОВАНИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

Рассмотрим математическое моделирование процессов термического дефектообразования и преципитации кислорода, протекающих при трехступенчатой термообработке (ТО). Основные предположения следующие:

1) На первой стадии ТО (1100 – 1200 °С) происходит «аутдиффузия» кислорода через поверхность пластины, и в прилегающей к ней области образуется слой, обедненный данной примесью.

2) На второй стадии (700 – 800 °С) формируются преципитаты кислорода.

3) На третьей стадии (1000 – 1100 °С) происходит осаждение содержащегося в объеме пластины кислорода на преципитаты и их «разрачивание».

Для первой стадии термической обработки концентрация кислорода описывается выражением  $C_1(x_1t_1) = C_3 + (C_i - C_3)\text{erf}(x/2(D_1t_1)^{1/2})$ , где  $C_3$  – концентрация кислорода на поверхности монокристалла кремния;  $C_i$  – концентрация кислорода до проведения термообработки;  $t_1$  – длительность первой стадии термообработки;  $D_1 = 0,091\text{exp}(-2,4\text{эВ}/kT_1)$  – коэффициент диффузии кислорода.

Для второй стадии термообработки концентрация преципитатов определяется выражением [1]  $N_p(x) = 4\pi z (ID_2/d) (C_1(x) \cdot r_{C_2})^2 \exp(-4\pi\sigma r_{C_2}^2 / (3kT_2))$ , где  $I = \int \exp(-\tau/t) dt$ ;  $\tau$  – инкубационное время;  $z = 0,001$  – фактор Зельдовича;  $d = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-3}$ ;  $\sigma = 459 \text{ эрг/см}^2$  – поверхностная энергия;  $r_{C_2} = 1,25 \cdot 10^{-8} (T_E / (T_E - T_2))$ ,  $T_E = 11973 / \ln(1,63 \cdot 10^{21}/C_1(x))$ .

Зависимость  $\tau = f(T, C_i)$  можно представить как  $\tau = b/(y - a)$ , где

$$a = \begin{cases} -0.05T_2 + 47.5 & \text{при } T_2 < 750^\circ\text{C} \\ 10 & \text{при } T_2 > 750^\circ\text{C} \end{cases} \quad b = \begin{cases} -0.1T_2 + 85 & \text{при } T_2 < 750^\circ\text{C} \\ 10 & \text{при } T_2 > 750^\circ\text{C} \end{cases}$$
$$y = C_i / (5,08 \cdot 10^{16})$$

<sup>1</sup> Поддержано проектами РФФИ № 10-02-90004-Бел\_а и БРФФИ № Ф10Р-044

На третьей стадии ТО процессы диффузии кислорода и его осаждения на преципитаты описываются уравнением  $dC_3/dt = D_3 \cdot d^3C_3 / dx^2 - P(x)$ , в котором  $P(x) = (4,3^{1/2} \pi N_P)^{2/3} \cdot D_3(C_3 - C_S) \cdot (C_1 C_3 / C_P)^{1/3}$ , а величина  $C_P$  составляет  $4,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Нелинейное дифференциальное уравнение решалось методом конечных разностей по методу Ньютона. Их анализ показывает, что увеличение длительности первой стадии термообработки приводит к возрастанию концентрации преципитатов кислорода, что должно стимулировать эффект геттерирования. При увеличении длительности второй стадии ТО происходило смещение профиля распределения кислородсодержащих преципитатов в объем пластины, обуславливающее рост размеров «чистой» зоны. Следует отметить хорошую корреляцию экспериментально определенных методом нейтронно-активационного анализа профилей распределения технологических примесей и преципитатов кислорода в объеме пластины. Рассмотренный выше процесс формирования геттеров нельзя, однако, считать вполне управляемым, так как их концентрация зависит не только от содержания кислорода в Si, но и определяется неконтролируемыми условиями генерации центров зарождения кислородсодержащих преципитатов.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ БЫСТРОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

Указанных выше недостатков можно избежать, если предварительно подвергнуть пластины монокристаллического кремния быстрому термическому отжигу (БТО). Численно промоделируем дефектообразование в процессе БТО [2], термическими условиями которого является кратковременная выдержка (25 с) пластины кремния при высокой температуре  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  и последующее ее более медленное охлаждение (77 с) до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Диффузия вакансий из пластины позволяет создавать MDZ-зону («Magic denuded zone»), обедненную кислородными преципитатами глубиной  $\sim 100 \text{ мкм}$ . Механизм такого воздействия объясняется корреляцией между плотностью кислородных преципитатов и концентрацией вакансий  $C_v$ , так как кислородный преципитат имеет больший размер по сравнению с атомом кремния и его образование сопровождается абсорбцией вакансий на кислородных зародышах.

Рассмотрим двумерную модель вакансионно-межузельной кинетики с учетом образования вакансионных кластеров. Убыль концентрации вакансий  $C_v$  происходит за счет их диффузии к образующимся вакансионным кластерам. Их общий поток  $Q_v$  получается в результате интегрирования потоков для пор различного размера (радиуса  $R_v$ ):

$$Q_v = 4\pi D_v (C_v - C_{ve}) N_v \langle R_v \rangle = 4\pi D_v (C_v - C_{ve}) \int I_v(t') R_v(t', t) dt'.$$

Здесь использованы следующие обозначения, относящиеся к формированию вакансионных кластеров в период времени от  $t$  до  $t'$ :  $N_v$  – текущая плотность;  $\langle R_v \rangle$  – средний радиус;  $I_v(t')$  – скорость роста в момент  $t' > t$ ;  $R_v(t', t)$  – радиус. Концентрации вакансий  $C_v(r, z, t)$  и межузельных атомов  $C_i(r, z, t)$  удовлетворяют диффузионно-рекомбинационным уравнениям с учетом формирования вакансионных кластеров:

$$\begin{aligned} \partial C_v / \partial t &= \text{div}(D_v \nabla C_v) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}) - Q_v, \\ \partial C_i / \partial t &= \text{div}(D_i \nabla C_i) - K_{iv}(C_v C_i - C_{ve} C_{ie}) \end{aligned} \quad (1)$$

Коэффициенты диффузии вакансий  $D_v$  и межузельных атом кремния  $D_i$  зависят от температуры  $T$ :

$$D_v = D_{vm} \exp(-E_{vD}/(kT) + E_{vD}/(kT_m)), D_i = D_{im} \exp(-E_{iD}/(kT) + E_{iD}/(kT_m)).$$

Здесь:  $T_m = 1683$  К – температура кристаллизации кремния,  $k$  – постоянная Больцмана равная  $1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К ( $8,625 \cdot 10^{-5}$  эВ/К). Коэффициенты диффузии при  $T_m$ :  $D_{vm} = 4,0 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_{im} = 4,96 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Энергетические барьеры при диффузии:  $E_{vD} = 0,35$  эВ,  $E_{iD} = 0,2$  эВ.

Равновесное распределение концентрации вакансий и межузельных атомов задается в виде:

$$C_{ve} = C_{vm} \exp(-E_v/(kT) + E_v/(kT_m)), C_{ie} = C_{im} \exp(-E_i/(kT) + E_i/(kT_m)),$$

где значения концентрации при  $T_m$ :  $C_{vm} = 8,48 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>,  $C_{im} = 6,05 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>; энергетические барьеры:  $E_v = 4,5$  эВ и  $E_i = 4,6$  эВ.

Коэффициент рекомбинации:  $K_{iv} = A_{iv}(D_v + D_i) \exp(-E_{rec}/kT)$ , где  $A_{iv} = 4\pi r_{cap}$  ( $r_{cap} = 3,0 \cdot 10^{-8}$  см – радиус и  $E_{rec} = 1,5$  эВ – энергия рекомбинации). Его оценка:  $K_{iv} \approx 8,16 \cdot 10^{-4} \exp(-3,19/kT)$  см<sup>3</sup>/с соответствует приближению быстрой рекомбинации.

Стационарное выражение для  $I_v$  хорошо описывает образование вакансионных кластеров в кремнии благодаря высокой диффузии вакансий и, следовательно, быстрому вхождению вакансий в кластер:  $I_v = \sigma_{Si} D_v C_v [16\pi/(3F_v^* kT)]^{1/2} \exp(-F_v^*/kT)$ . Здесь  $\sigma_{Si}$  – поверхностная энергия поры ( $\sigma_{Si} \approx 900$  эрг/см<sup>2</sup>),  $F_v^*$  – энергетический барьер образования поры:  $F_v^* = (4/27)\lambda^3/\mu^2$ , где  $\mu_v = kT \ln(C_v/C_{ve})$  – химический потенциал вакансий,  $\lambda$  – коэффициент поверхностной энергии, связанной с  $\sigma_{Si}$  и зависящей от формы поры. Для октаэдрической поры:  $F_v^* = (\sigma_{Si})^3 (16)3^{1/2}/(\rho_{Si}\mu)^2$ , т. к.  $\lambda = \sigma_{Si}(36)^{1/3}3^{1/2}/\rho_{Si}^{2/3}$ , где  $\rho_{Si}$  – атомная плотность Si ( $5 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>). Энергетический параметр  $\lambda$  принят равным 2,5 эВ и может рассматриваться как настраиваемый параметр модели.

В упрощенном алгоритме [3] средний радиус вакансионных кластеров  $\langle R_v \rangle$  заменяется величиной  $\langle R_v^2 \rangle^{1/2}$ . Это значение не является точным, но достаточно близко к  $\langle R_v \rangle$ . Выражение для  $\langle R_v^2 \rangle$  записывается в виде:  $\langle R_v^2 \rangle = [I_v(t) R_v^2(t, t) dt] / N_v$ , где текущая плотность кластеров  $N_v$  рассчитывается как интеграл скорости нуклеации:  $N_v = \int I_v(t) dt + N_{v0}$ , а ее начальная величина принимается как  $N_{v0} = 0$ .

После обозначения  $U_v = \int I_v(t) R_v^2(t, t) dt$  можно записать  $\langle R_v^2 \rangle = U_v / N_v$ , а в системе (1) вакансионный поток к кластерам:  $Q_v = 4\pi D_v (C_v - C_{ve})(U_v N_v)^{1/2}$ . Тогда к системе (1) добавляются два уравнения:

$$\partial U_v / \partial t = (2/\rho_{Si}) D_v (C_v - C_{ve}) N_v, \partial N_v / \partial t = I_v(r, t) \quad (2)$$

Система (1)–(2) дополняется начальными и граничными условиями, обсуждаемыми ниже. Результат решения этой системы состоит в расчете пространственно-временного изменения концентрации вакансий  $C_v$  и межузельных атомов  $C_i$ , плотности вакансионных кластеров  $N_v$  и их среднего радиуса  $\langle R_v \rangle$ .

Исходные параметры следующие: диаметр пластины 200 мм, толщина  $H = 0,76$  мм, Начальные концентрации вакансий и межузельных атомов заданы, как равновесные значения ( $C_{ve}, C_{ie}$ ) при  $T = 1300$  °С. На границах расчетной области задаются условия Роббина:  $\partial C_v / \partial z = \xi(C_v - C_{ve})$ ,  $\partial C_i / \partial z = \xi(C_i - C_{ie})$ . Здесь  $\xi = \pi r_s^2 \Delta z = 0,16$  см<sup>-1</sup>, где  $r_s = 1,6 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> – оценка плотности вакансий вблизи поверхности,  $r_s = 10^{-8}$  см – геометрический масштаб,  $\Delta z = 1,6 \cdot 10^{-3}$  см – толщина рассматриваемого приповерхностного слоя (шаг по  $z$ ).

Решение системы (1)–(2) проводилось конечно-разностным методом. Для аппроксимации по времени использовалась схема Кранка-Николсона. Анализ результатов расчетов показывает, что при охлаждении пластины в диапазоне 1250 – 1000 °С в центре пластины концентрация вакансий постепенно снижается до  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. В это время преобладают диффузно-рекомбинационные процессы. При 1050 – 1000 °С происходит быстрый рост плотности вакансионных кластеров. При дальнейшем охлаждении пластины до 900 °С концентрация вакансий резко падает до  $10^{12}$  см<sup>-3</sup> за счет быстрого роста размеров вакансионных кластеров до 2 нм. Окончательные зависимости концентрации вакансий  $C_v$  и радиуса вакансионных кластеров  $R_v$  от толщины пластины показаны на рис. 1.

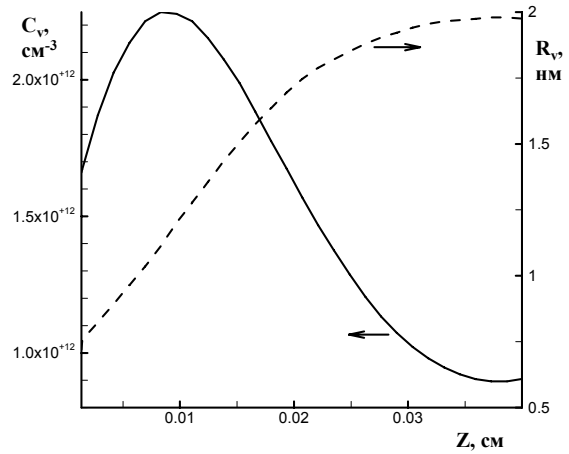


Рис. 1. Зависимость концентрации вакансий  $C_v$  и радиуса вакансионных кластеров  $R_v$  вдоль толщины пластины после БТО

Распределение концентрации вакансий соответствует W-образной форме с уменьшением ее значений от  $2,2 \cdot 10^{12}$  до  $1,7 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> вблизи поверхности и минимальным значением  $0,9 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> в центре пластины. Размер вакансионных кластеров уменьшается от 2 нм в центре до 0,8 нм вблизи поверхности пластины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Esfandyari, J.* Computer simulation of oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon during HJ-LO-HJ anneal / J. Esfandyari, C. Schmeiser, S. Senbader, G. Habler // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 3. P. 995.
2. *Prostomolotov, A. I.* Integrated modeling and verification of 2D grown-in microdefect distributions in CZ dislocation-free silicon single crystals / A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub // Phys. Stat. Sol. (c). 2009. V. 6. № 8. P. 1878.
3. *Prostomolotov, A. I.* Simplistic approach for 2D CZ grown-in microdefect modeling / A. I. Prostomolotov, N. A. Verezub // Phys. Stat. Sol. (c). 2009. V. 6. № 8. P. 1874.