

ТЕПЛОФИЗИКА

УДК 621.382.002

Саркаров Т.Э.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА КИНЕТИКУ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Sarkarov T.E.

THE INFLUENCE OF STRUCTURAL DEFECTS ON THE KINETICS OF DIFFUSION PROCESSES

В настоящее время разработано различные методы контроля, основанных на различных физических принципах и обладающих широким набором возможностей, различной чувствительностью, многообразием областей применения.

Ключевые слова: *подложка, кремний, эпитаксия, окисление, дефекты, дислокация, полупроводники, технология, метод, материал, кристаллическая структура, объем, диффузия, поверхностная концентрация.*

At present there are various methods of control, based on various physical principles and possessing a wide variety of different sensitivity, diversity of applications.

Key words: *substrate, silicon, epitaxy, oxidation, defects, dislocation, semiconductors, technology, method, material, crystal structure, volume, diffusion, surface concentration.*

Развитие электронной техники на современном этапе характеризуется непрерывной сменой поколений интегральных устройств, создание которых базируется на внедрении новых материалов и более совершенных технологических процессах. Развитие микроэлектроники на всех ее этапах определялось успехами, достигнутыми в технологии новых материалов и тонкопленочной технологии. Тонкие пленки металлов, полупроводников и диэлектриков в настоящее время являются основой элементной базы всех интегральных устройств. Так, большие и сверхбольшие интегральные микросхемы, микропроцессоры на одном кристалле, устройства на приборах с зарядовой связью, элементы оптоэлектроники и интегральной оптики, а также другие изделия функциональной электроники изготавливаются с помощью методов и процессов тонкопленочной технологии. Тенденция к микроминиатюризации и повышению степени интеграции привела к использованию объектов нанометровых размеров, что вызвало развитие нового направления - наноэлектроники и новой технологии - нанотехнологии. В результате научных исследований появились новые подходы к синтезу пленочных структур, новые процессы и технологическое оборудование.

В начале своего развития электронная промышленность представляла собой отрасль техники, целиком основанную на операциях сборки, и позволяла реализовать весьма сложные функции путем объединения множества элементов в одном изделии. При этом значительная часть прироста стоимости изделий была связана с процессом сборки. Основными этапами этого процесса являлись этапы проектирования, выполнения и проверки соединений между электронными компонентами. Функции и размеры устройств, которые могли быть реализованы на практике, ограничивались количеством используемых компонентов, их физическими размерами и надежностью.

Исходным сырьем для электронной технике является поликристаллический кремний, из которого затем получают монокристаллические слитки, обладающие

необходимыми электрофизическими свойствами. После проведения подготовительных технологических циклов (механической обработки слитков, подготовки основных и дополнительных базовых срезов, резки слитка кремния на пластины, травления поверхности и полировки) он должен обладать следующими свойствами:

- быть химически чистым полупроводником (например, концентрация бора или углерода в кремнии не должна превышать 10^{-7} ат. % и $2 \cdot 10^{-4}$ ат. % соответственно); обладать свойствами монокристалла и иметь малое число дефектов;
- иметь однородные свойства по объему, в частности, относительно контролируемой концентрации легирующей примеси;
- иметь идеальную поверхность, необходимую для реализации планарной технологии.

После финишной полировки кремний представляет собой зеркально отполированную с одной стороны монокристаллическую пластину диаметром 15 - 40 см и толщиной 0,5 – 0,6 мм с различной ориентацией поверхности. Дополнительные и основные срезы сделаны для более легкого распознавания пластин с разным типом проводимости и ориентацией поверхности.

Кремний применяется на изготовление практически всех существующих в настоящее время полупроводниковых приборов (транзисторов, тиристоров, диодов и др.) и изделий микроэлектроники - интегральных схем. Интегральные устройства - основное место использования кремния в настоящее время. Кремниевые интегральные схемы и микропроцессоры являются основными компонентами вычислительной техники и автоматики.

Рост окислительных дефектов зависит от ориентации полупроводниковых подложек, типа проводимости и наличия зародышей дефектов. Экспериментальные наблюдения показывают, что скорость роста для подложек с ориентацией поверхности (100) выше, чем для подложек с ориентацией поверхности (111).

Большинство дефектов возникает на поверхности раздела пленка-подложка. Это обусловлено тем, что поверхность подложки обычно несовершенна, на ней встречаются царапины от абразива, примесные атомы, остатки окисной пленки и пр.

Обычно на хорошо обработанных подложках чаще встречаются дефекты в форме треугольников, так как боковое развитие центров кристаллизации происходит более правильно. Плохо обработанным подложкам сопутствуют линейные дефекты и дефекты в форме треугольников, обнаруживаемых с помощью оптического микроскопа без предварительной химической обработки.

Термическое окисление кремния может приводить к возникновению дефектов упаковки, располагающихся в плоскостях (111). Эти плоские дефекты представляют собой структурные несовершенства решетки кремния, которые по своей природе являются дефектами типа внедрения и ограничены частичными дислокациями. Механизм роста этих дефектов заключается в избыточных атомах кремния в кремниевой решетке на зародышевых местах, в роли которых выступают дефекты, образовавшиеся в ходе выращивания кристалла, механические повреждения поверхности подложек, введенные перед окислением, химические загрязнения или дефекты, обычно называемые плоскодонными ямками или бугорками. В результате процесса окисления на границе раздела фаз $Si-SiO_2$ присутствуют избыточные межузельные атомы кремния. Малая часть этих атомов диффундирует вглубь кремния. Пересыщение объема кремния собственными межузельными атомами определяет скорость роста дефектов упаковки. Альтернативный механизм возникновения дефектов упаковки предполагает уменьшение концентрации вакансий вблизи границы раздела фаз $Si-SiO_2$.

Возникновение дефектов на полупроводниковых подложках является причиной ухудшения характеристик $p-n$ переходов (это проявляется в увеличении обратных токов утечки) и уменьшения времени хранения заряда в МОП -структурах. Дислокация по сравнению с дефектами упаковки представляют собой предпочтительное место для

кластерообразования, поскольку являются областью разрыва решетки, обладающей высокой энергией. Диффундирующие атомы примеси стремятся расположиться в области обладающей высокой энергией, т.е. термодинамически более выгодной для размещения атомов примеси.

Кристаллическое твердое тело состоит из множества повторяющихся и примыкающих друг к другу элементарных ячеек. Структура кристалла никогда не бывает идеальной – ни в объеме, ни тем более на поверхности. Всегда имеются дефекты решетки и дислокации. Эти структурные несовершенства сильнее всего влияют на процесс диффузии в твердых телах.

1. Дефекты решетки могут иметь вид пустого узла (дефект по Шоттки) или совокупность пустого узла и междуузельного атома (дефект по Френкелю). Такие дефекты называются дефектами точечного типа (рис. 1 а,б). Их образование неизбежно, а концентрация подчиняется термодинамической закономерности – резко увеличивается с ростом температуры. Распределение точечных дефектов по объему кристалла близко к равномерному.

Концентрация дефектов по Шоттки (вакансий N_g) экспоненциально зависит от температуры:

$$N_g = N_0 \exp\left(-\frac{G_g}{RT}\right), \quad (1)$$

где N_0 - число узлов в кристаллической решетке (в расчете на 1 см^3); G_g - свободная энергия образования вакансий, равная $G_g = E_g - TS_g$, E_g и S_g - энергия и энтропия образования вакансий соответственно. Концентрация дефектов по Френкелю также определяется экспоненциальной зависимостью:

$$N_f = N_i \exp\left(-\frac{G_f}{RT}\right), \quad (2)$$

где N_i - количество междуузлий (в расчете на 1 см^3).

Любой реальный кристалл содержит примеси – либо паразитные, от которых не удается избавиться при очистке материала, либо полезные, которые вводятся специально для получения необходимых свойств кристалла. Каждый примесный (т.е. чужеродный) атом равносителен точечному дефекту решетки. Примесные атомы могут располагаться в междуузлиях атомов (примесь внедрения – 1 (рис. 1в)), либо в самих узлах вместо основных атомов (примесь замещения – 2 (рис. 1в)). Последний вариант более распространен. Точечные дефекты могут образовываться при радиационных воздействиях.

2. Дислокации т.е. смещения плоскостей решетки, бывают линейные (краевые) и винтовые (спиральные). Первые – результат сдвига части решетки вдоль какой-либо плоскости по глубине (рис. 2а). Вторые – результат полного (по всей глубине) сдвига некоторого участка решетки (рис. 2б).

3. Помимо дислокаций в пластинах кристалла имеют место макроскопические дефекты типа микротрещин, пор (пузырьков) и т.п. Все это потенциальные причины возникновения брака полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

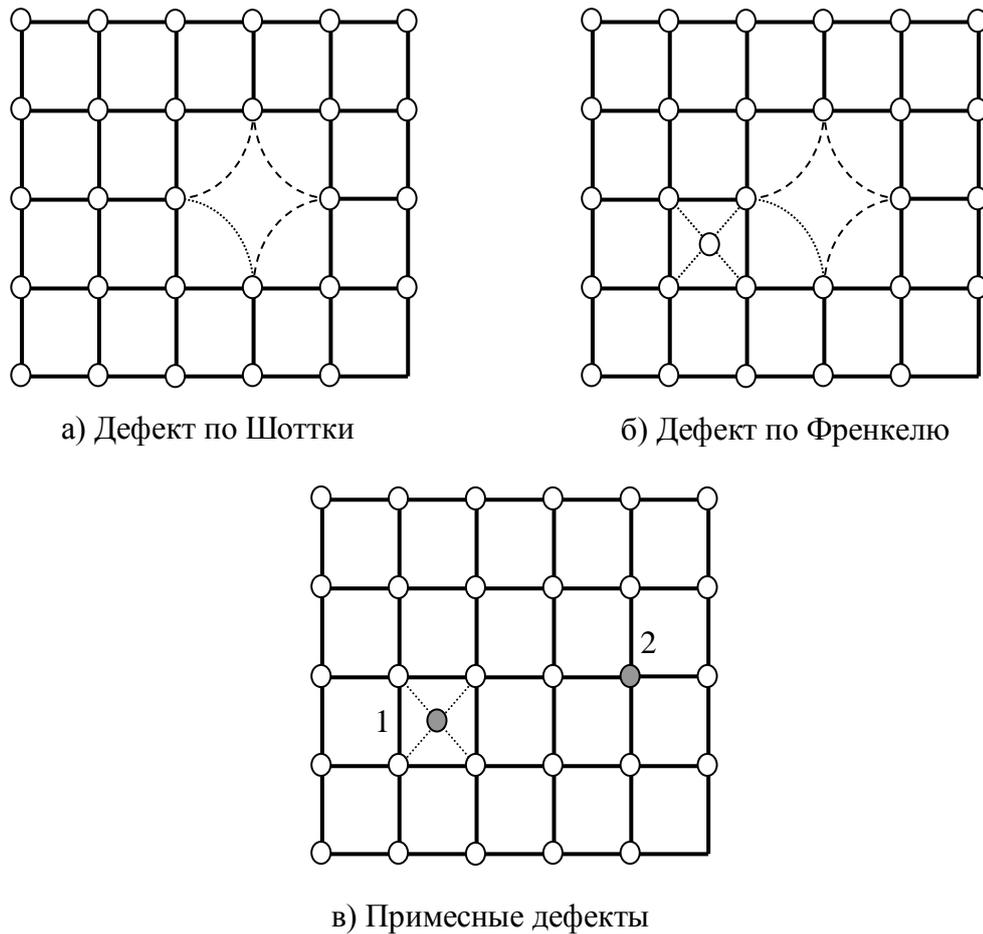


Рисунок 1 - Точечные дефекты кристаллической решетки

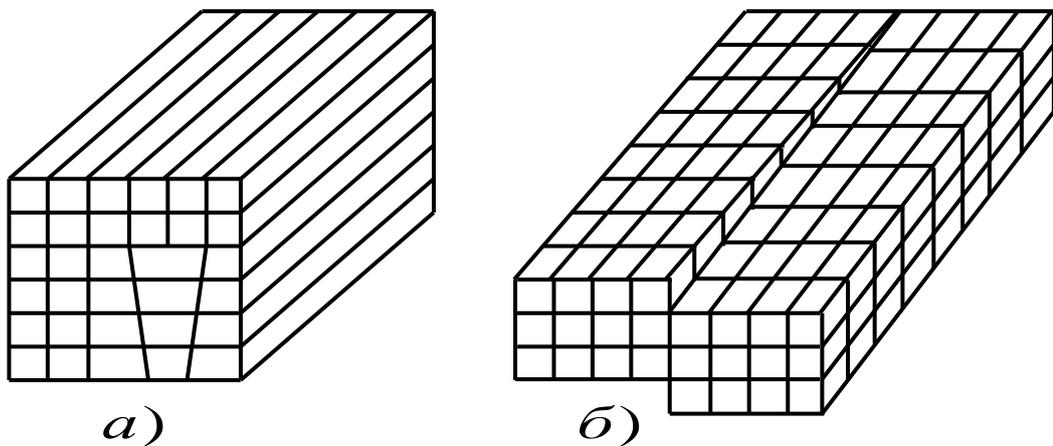


Рисунок 2 - Дислокации в кристаллической решетке

4. Предельным случаем беспорядочных дислокаций можно считать поликристалл, состоящий из множества монокристаллических зерен (микросталлов) с разной ориентацией, тесно примыкающих друг к другу.

5. Еще одним дефектом, значительно влияющим на протекание процесса диффузии в твердом теле, является поверхность.

Согласно атомной теории диффузии, элементарный акт диффузии – это скачок атома диффундирующего вещества на свободное, незанятое место (например, вакансию или междуузелье). Математически коэффициент диффузии можно записать в этом случае следующим образом:

$$D = \gamma \alpha^2 \Gamma \quad (3)$$

где γ - геометрический фактор, α - параметр решетки, Γ - частота скачков.

Если бы в реальных кристаллах присутствовали только точечные дефекты, т.е. равновесные вакансии и междуузельные атомы, то коэффициент диффузии определялся бы только температурой и при температурах ниже температуры Таммана, равной половине температуры плавления для данного материала, был бы незначительным. Однако как показывают эксперименты, для реальных кристаллов при низких температурах скорость диффузии остается довольно высокой и на 2÷3 порядка выше теоретической. Такое значительное изменение коэффициента диффузии связано с влиянием на диффузионный перенос таких дефектов кристаллической решетки, как избыточные (неравновесные) вакансии, дислокации, границы зерен и внешняя поверхность кристалла. Наиболее существенное влияние на диффузию оказывают не сами избыточные вакансии, а их потоки, появляющиеся из-за наличия градиентов концентрации вакансий между стоком, где концентрация равновесная и вдали от него, где преобладает их избыточная концентрация. Вакансионные потоки вызывают равные по величине и противоположно направленные потоки собственных или примесных атомов. Стоками для вакансий служат границы блоков и зерен, свободная поверхность кристаллов, а также дислокации.

Особая роль в процессе диффузии принадлежит дислокациям и границам зерен. Эта роль сводится к тому, что они играют роль “ускоряющих путей диффузии”, т.е. таких участков, где коэффициент диффузии по сравнению с остальной частью кристалла максимален. Увеличение коэффициента диффузии при диффузионном переносе атомов по дислокациям и границам зерен связано с уменьшением энергии активации диффузии. Влияние ускоряющих путей диффузии проявляется при низких температурах, так при температурах, меньших 2/3 от температуры плавления, для многих поликристаллов общий коэффициент диффузии полностью определяется диффузией по границам зерен, дислокациям или поверхности. Таким образом, при нормальных температурах работы ИМС диффузионный механизм деградационных процессов сильно зависит от дефектности структуры.

Дислокация представляет собой край оборванной, незавершенной плоскости и расположена вдоль линий, образующих пространственную решетку. Для кубической решетки, приведенной на рисунке, протяженность дислокации перпендикулярна плоскости чертежа. В целях упрощения рассматриваем только один вид дислокаций, наиболее характерный для монокристаллов полупроводников.

Возникновение дислокаций в кристаллах является следствием механических напряжений - реакций на внешнее нагружение или внутренних термических напряжений, неизбежных при выращивании кристалла. Дислокации и их перемещение под нагрузкой объясняют пластичность металлов. Перемещение дислокаций, их взаимодействие с вакансиями и между собой, образование скоплений и петель - объект механической теории дислокаций.

Влияние дислокаций на электрические свойства объясняется тем, что они нарушают однородность распределения электронов в кристалле, создавая микрообласти с оборванными, ненасыщенными связями и повышенной внутренней энергией. Дислокация

создает силовое поле, которое проявляется, в частности, в том, что примеси как бы вытягиваются, всасываются в эту область, и в результате их распределение в объеме кристалла становится неоднородным.

Очевидно, что материалами, наиболее чутко реагирующими на содержание дислокаций, являются полупроводники.

Дислокации можно непосредственно наблюдать в электронном микроскопе, но наиболее простым способом их выявления служит химическое травление поверхностного слоя кристалла. Для этого необходим такой реагент, который быстрее растворяет напряженные и обогащенные примесями участки кристалла, окружающие дислокации, и обеспечивает так называемое селективное, или избирательное травление. Количество «выходов» дислокаций на плоскость травления оценивается по числу ямок, поэтому за характеристику принимается плотность дислокаций, см⁻². Обычная для искусственных монокристаллов плотность дислокаций — 10⁴ ... 10⁵ см⁻²; в кремнии удается за счет тонкого регулирования условий роста снизить ее до единиц на 1 см². Такие совершенные кристаллы называют бездислокационными.

Структурные дефекты, имеющие два измерения, называются поверхностными. При этом имеется в виду не только внешняя поверхность, которая отличается оборванными связями и повышенной энергией, но и внутренние поверхности — плоские или искривленные, разделяющие двойники и несильно (не более чем на единицы градусов) разориентированные зерна (рис. 2).

Для выявления дефектов дислокации использовался селективный травитель «Дэша», состоящий из следующих компонентов: азотной кислоты (HNO₃), плавиковой кислоты (HF) и уксусной кислоты (CH₃COOH) в соотношении компонентов 5:1:15.

Процесс проводят на установке химической обработки. Фторопластовые кассеты с кремниевыми пластинами загружают в селективный травитель «Дэша». Травление проводится при температуре 298 К, время травления составляет 145±5 минут. Затем фторопластовые кассеты с кремниевыми пластинами перекадывают в стоп - ванну для отмывки в деионизованной воде. После чего отмывку ведут в двух ваннах с переливом на четыре стороны, при расходе деионизованной воды 500 л/ч. Длительность отмывки по 5 минут в каждой из ванн.

Количество светящихся точек составило 5 шт. Суммарное количество дефектов дислокации -450±50 шт/см².

Таким образом, обработка в селективном травителе позволяет выявить дефекты дислокации и дает возможность получения ровной, ненарушенной поверхности кремниевых пластин, что позволяет улучшить качество поверхности эпитаксиальных структур.

Поверхностные дефекты являются грубыми нарушениями структуры, обычно они легко различимы и свидетельствуют о браке кристалла. Современная технология выращивания кристаллов позволяет свести и концентрацию к минимуму.

Последний вид дефектов — трехмерные или объемные дефекты (раковины, трещины, инородные включения). Они охватывают большую область кристалла, энергетически невыгодны, и для налаженной технологии их образование нехарактерно.

Таким образом, структурное совершенство выпускаемых промышленностью кристаллов определяется главным образом точечными дефектами и дислокациями.

Различная их концентрация, характерная для кристаллов, полученных разными методами, резко осложняет оценку пригодности материала для конкретных целей.

Свойства всех материалов определяются их химическим составом и структурой, т.е. набором атомов различных элементов и их взаимным пространственным расположением. Если материал обладает кристаллической структурой, то существенное влияние на свойства оказывают нарушения правильного строения кристаллической решетки — дефекты. В ряде случаев весьма важными оказывается структура поверхности материалов и элементный состав адсорбированных на ней слоев. Отклонения этих характеристик от

заданных влияют на качество материалов электронной техники, меняют их свойства и требуют контроля с помощью специально разработанных методов. При этом следует иметь в виду, что не существует единственного, универсального метода изучения структуры и состава вещества (или других характеристик), пригодного во всех случаях.

В настоящее время разработаны различные методы контроля, основанные на различных физических принципах и обладающие широким набором возможностей, различной чувствительностью, многообразием областей применения.

Поэтому интенсивно развиваются новые методы исследования строения кристаллов, такие, как рентгеновский микроанализ, растровая электронная микроскопия, спектроскопия, нейтронография и т. д.

Библиографический список:

1. Ефимов И.Е., Горбунов Ю.И., Козырь И.Я. Микроэлектроника. Проектирование, виды микросхем, новые направления. М.: Высшая школа, 1987, 312 с.
2. Ефимов И.Е., Козырь И.Я. Основы микроэлектроники. М.: Высшая школа, 1983, 384 с.
3. Пичугин И. Г., Таиров Ю. М. Технология полупроводниковых приборов. -М.: Высшая школа, 1984, -С.122.