

Witold JESKE

ONPMP

Jan WEYHER, Janusz SADOWSKI

WAT

Metody ujawniania, klasyfikacja i ocena struktury defektów typu SWIRLS w bezdyslokacyjnych monokryształach krzemu, otrzymywanych metodą beztygłowego topienia strefowego

1. WSTĘP

Produkcja elementów półprzewodnikowych wymaga stosowania czystych, jednorodnych i strukturalnie doskonałych monokryształów krzemu. Jedną z metod otrzymywania takich monokryształów to metoda beztygłowego topienia strefowego. W czasie wzrostu bezdyslokacyjnych kryształów krzemu powstają jednakże mikrodefekty, które są rozłożone na płaszczyznach (111) w postaci charakterystycznych wzorów przerwanej spirali i nazwane prążkami "swirls" [1]. Ich powstawanie jest bez wątpienia związane z obecnością w krystalizowanym krzemie defektów punktowych /wakansów, atomów międzywęzłowych/, a także atomów tlenu, który prawdopodobnie obniża energię aktywacji procesu zarodkowania, skupisk wakansów [1, 2, 3, 4, 5, 6]. W czasie studzenia, po wzroście kryształu, powstają dwa rodzaje defektów, nazwane skupiskami typu A i B, które są ujawniane w postaci płytkich jamek trawienia o zróżnicowanej wielkości [3, 4, 7, 8]. Jamki te są wytrawionymi miejscami po właściwych defektach tworzących prążki "swirls".

Jeśli chodzi o strukturę samych defektów najbardziej przekonujące wyniki przedstawili autorzy prac [6, 9, 10], definiując defekty typu A jako mikropętle dyslokacyjne o średnicy nie przekraczającej kilku μm , a typu B jako koherentne lub półkoherentne precypitaty o rozmiarach 600–800 Å , oraz pracy [11], w której płytce jamki trawienia przypisano strukturalnie uporządkowanym obszarom wakansowo-tlenowym.

Niezależnie od rezultatów badań nad strukturą defektów tworzących prążki "swirls", pewny jest ich ujemny wpływ na własności i strukturę płytek krzemowych, które w trakcie procesu wytwarzania elementów półprzewodnikowych poddawane są zabiegom termicznej dyfuzji domieszek oraz utlenianiu.

Obrobki termiczne tego typu mogą prowadzić do powstania defektów o znacznych rozmiarach, jak np. błędów ułożenia w kształcie dysków o średnicy do kilkudziesięciu μm [4, 5, 12] lub nawet dyslokacji w skali makroskopowej [13], przy czym w obu przypadkach rolę zarodków dla nowych defektów spełniają mikrodefekty tworzące prążki "swirl".

W pracach badawczych stosowano dotychczas wiele metod, których celem było ujawnianie prążków "swirls" oraz ocena gęstości, rozłożenia i struktury tworzących je defektów. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań prążków "swirls", prowadzonych różnymi metodami, oraz klasyfikację defektów występujących w bezdyslokacyjnych kryształach krzemu otrzymanych metodą beztyglową, a także niektóre nowe spostrzeżenia dotyczące struktury defektów.

Praca stanowi metodyczną podstawę dla kontynuowanych obecnie badań nad wpływem obróbki termicznej na strukturę prążków "swirls".

2. METODYKA BADAŃ

Badania dotyczyły monokryształów krzemu o orientacji $\langle 111 \rangle$, otrzymanych metodą beztyglową w atmosferze argonu 5N5. Szybkość wzrostu wynosiła 2 mm/min, rezystancja $30 \Omega \cdot \text{cm}$, typ "n". Z monokryształów wycinano płytki o orientacji $\langle 111 \rangle$ i grubości 300-1000 μm , które po konwencjonalnej obróbce mechanicznej [14] polerowano chemicznie odczynnikami o składzie $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HF} = 5 : 1 : 1$, a następnie trawiono selektywnie zmodyfikowanym odczynnikiem Sirtla o składzie $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{CrO}_3 = 3,5 : 3,5 : 5 : 2,5$ /cz. wagowe/.

Dekorację miedzią wykonano drogą chemicznego osadzania z roztworu $\text{Cu}/\text{NO}_3/2 : \text{NH}_4\text{F} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$, a następnie płytki wygrzewano w temperaturze 1000°C w atmosferze argonu przez 1 godz. i studzono z szybkością około 50°C/sek.

Badanie figur trawienia wykonano za pomocą mikroskopu optycznego, elektronowego mikroskopu skanningowego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego, metodą replik platynowo-węglowych. Płytki krzemowe udekorowane miedzią badano także stosując dyfrakcję promieni X techniką Langa.

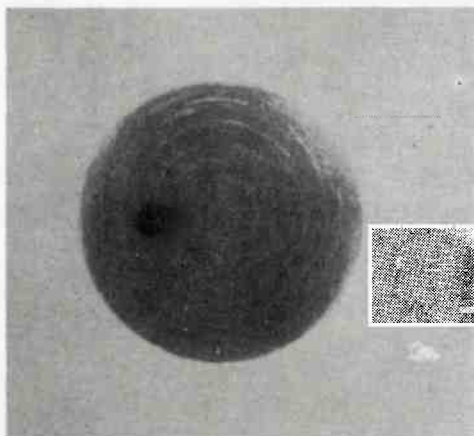
3. BADANIA MORFOLOGII JAMEK TRAWIENIA

Na rysunku 1 pokazano charakterystyczny obraz selektywnie wytrawionej płytki krzemu zawierającej prążki "swirls", a na rys. 2 - powiększony fragment jednego prążka. Zasadniczo zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną przez A.J.R. de Kocka [3, 4] można wyróżnić na rys. 2 jamki typu A i B, których rozmiary i wzajemne proporcje ilościowe w obrębie jednego prążka są znacznie zróżnicowane. Jamki te są płytkie, płaskodenne, bez wyraźnie wytrawionych ścian bocznych. Dla celów porównawczych morfologię jamek zbadano w elektronowym mikroskopie skanningowym oraz metodą replik w mikroskopie transmisyjnym.

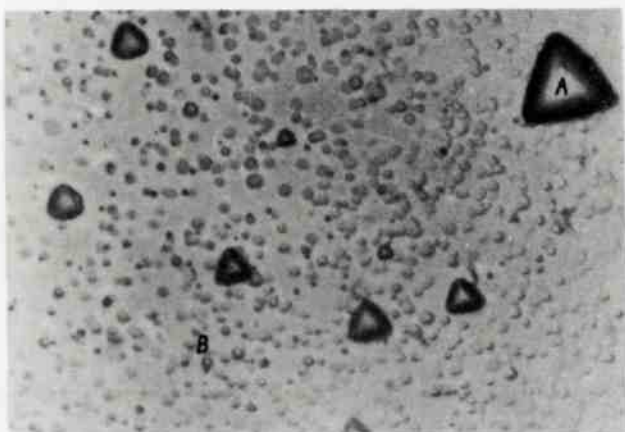
No rysunku 3 pokazano obraz elektronowy powierzchni płytki pochylonej o kąt 45°. Podobnie jak na rys. 2 można wyróżnić tu 2 typy jamek, widać również, iż jamki są płytkie.

Na rysunku 4 i 5 pokazano obrazy transmisyjne replik platynowo-węglowych, wykonanych w obrębie prążka "swirls".

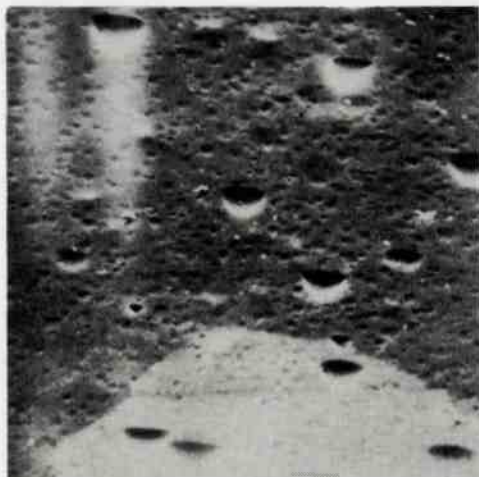
Rysunek 4 przedstawia płytkie jamki typu A i B, natomiast na rys. 5 widać morfologię występujących niekiedy jamek tzw. dyslokacyjno-podobnych [14] oraz defekty w postaci "wzgórz", otoczonych obszarami nierównomiernie strawionego krzemu. Szczegółowe obserwacje morfologii jamek dyslokacyjno-podobnych wykluczają możliwość powiązania ich występowania z obecnością dyslokacji wzrostu.



Rys. 1. Prążki "swirls" na płaszczyźnie (111) monokryształu krzemu otrzymanego metodą beztygłowego topienia strefowego /pow. 1,3x/



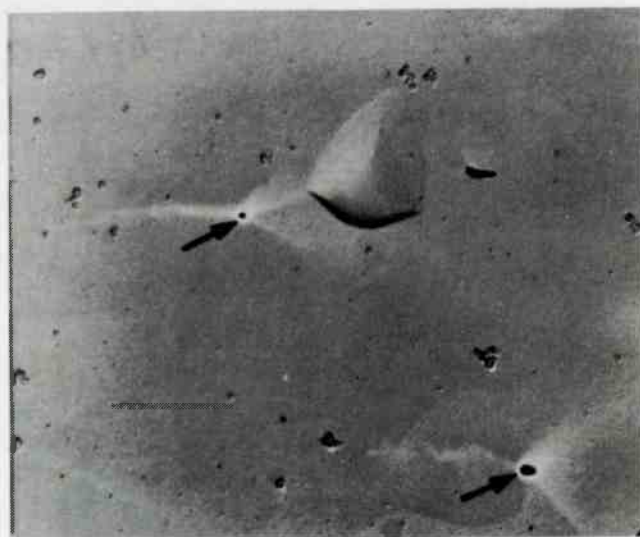
Rys. 2. Jamki trawienia wchodzące w skład prążków "swirls" /pow. 1300x/



Rys. 3. Morfologia jamek trawienia przy pochyleniu próbki 45° SEM /pow. 800x/



Rys. 4. Elektronoptyczny obraz repliki zdjętej z fragmentu prążka "swirls" /pow. 6400x/



Rys. 5. Elektronoptyczny obraz repliki przedstawiający jamkę dyslokacyjno-podobną oraz wydzielenia /ozn. strzałkami - pow. 6000x/



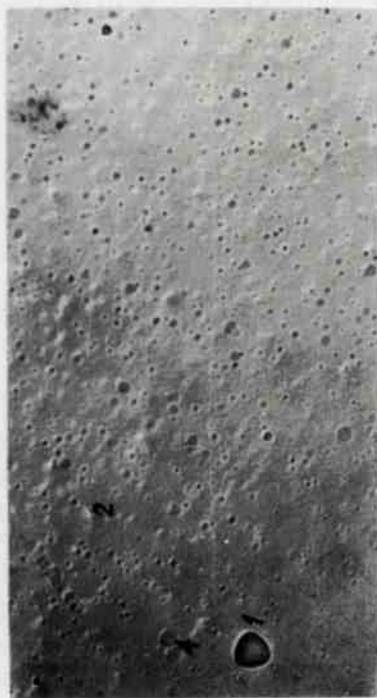
a)



b)

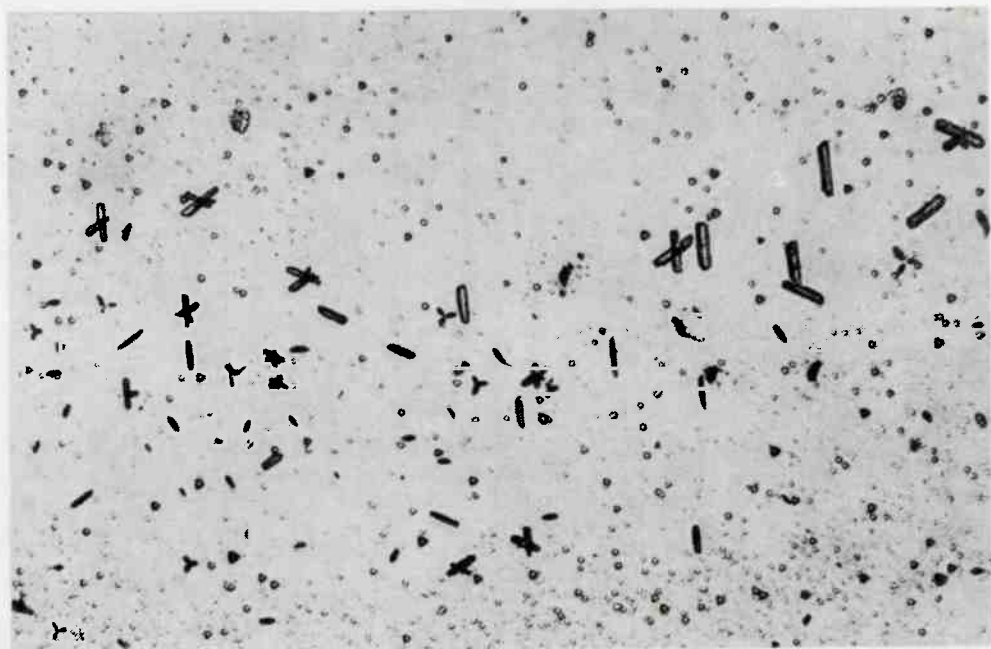


c)

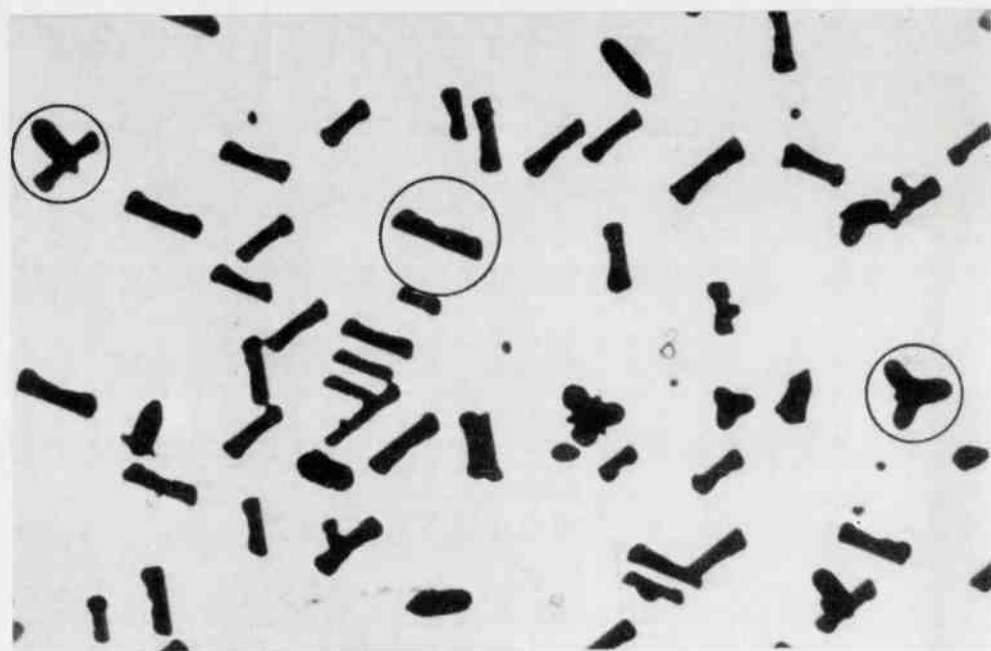


d)

Rys. 6. Kolejne etapy trawienia defektów w obrębie prążka "swirl" /p.o.m. 650x/
Całkowite czasy trawienia: a/ 2 min, b/ 5 min, c/ 10 min, d/ 15 min

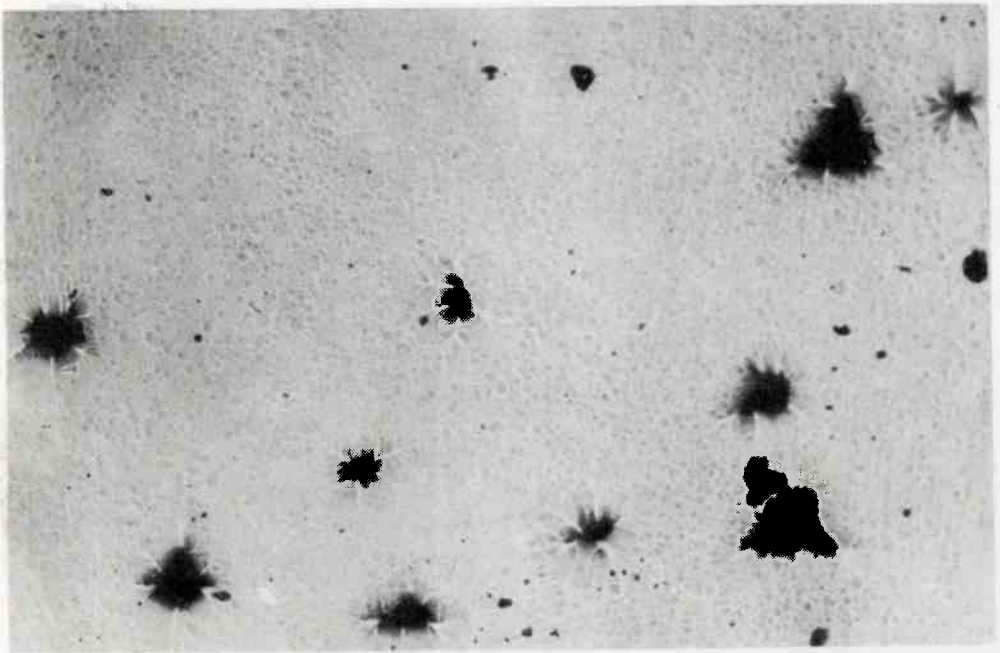


a)

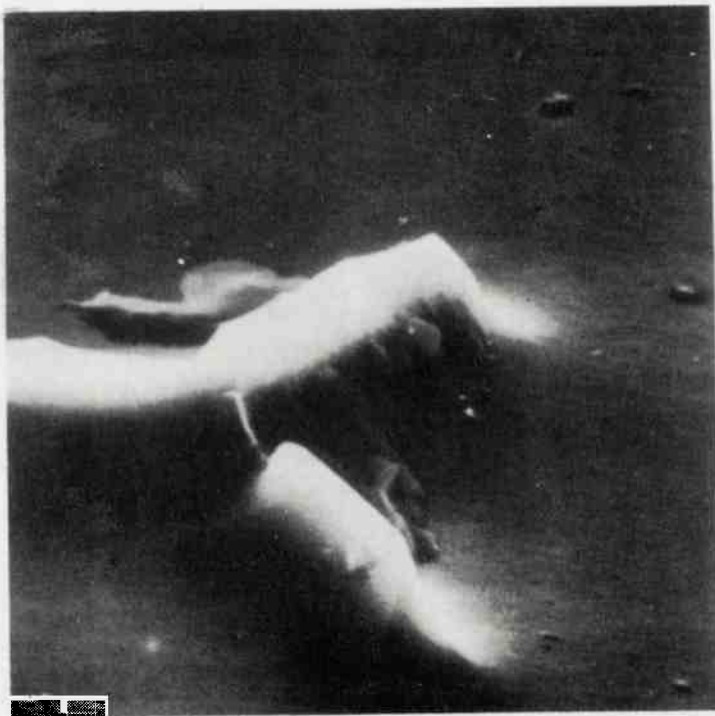


b)

Rys. 7. Figury trawienia w udekorowanych miedzią kryształach krzemu /fragmenty pręcików - pow. 170x/



Rys. 8. Nieregularne figury trawienia w udekorowanych miedzią kryształach krzemu /pow. 340x/

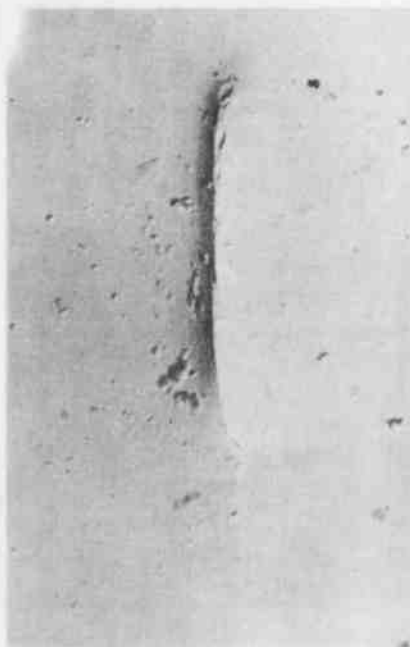


Rys. 9. Morfologia udekorowanych miedzią defektów. SEM, $\alpha_1 = 45^\circ$ /pow. 4000x/

a)



b)



Rys. 10. Elektronooptyczne obrazy replik z udekorowanych miedzią defektów. Pow.: a/ 14400x, b/ 6000x



Rys. 11. Topografia Langa fragmentu płytki krzemowej wykonana po dekoracji miedzią. Refleks $\bar{1}\bar{1}1$, $\text{CuK}\alpha_1$ /pow. 15x/

Ze względu na różne opinie dotyczące kinetyki tworzenia się płytkich jamek [10, 15, 11] poddano kilkakrotnie trawieniu płytkę krzemową i po każdym kolejnym zabiegu wykonano dokumentację fotograficzną tego samego miejsca na próbce. Wyniki zestawiono na zdjęciach /rys. 6 - czasy trawienia płytki na kolejnych zdjęciach wynoszą 2, 5, 10 i 15 minut/. Ze zdjęć na rys. 6a i 6b wynika, iż po krótkich czasach trawienia można wyróżnić dwa rodzaje figur: ciemne jamki oznaczone cyframi "1" i "4", które w trakcie dalszego trawienia /rys. 6c i 6d/ są podobne do obrazów defektów typu A i B z rys. 2, oraz jasne, najprawdopodobniej wzniesienia, oznaczone na rys. 6a do 6c cyframi "2" i "3", które w trakcie dalszego trawienia znikają, nie pozostawiając jamki. Natomiast na rys. 6d pojawiają się analogiczne wzniesienia w miejscach oznaczonych cyframi "5" i "6". Są to defekty tego samego rodzaju położone głębiej w stosunku do pierwotnej powierzchni płytki.

4. TERMICZNA DEKORACJA MIEDZIĄ DEFECTÓW TYPU "SWIRLS"

Po procesach dekaracji zachowany zostaje charakter prążkowy, właściwy dla pierwotnych defektów "swirls" /rys. 7a/. Gęstość defektów w obrębie poszczególnych prążków na badanych płytkach odpowiada w przybliżeniu gęstości płytkich jamek trawienia na próbkach bez dekoracji miedzią /powiększony fragment prążka pokazano na rys. 7b/.

Na podstawie obserwacji wielu próbek można wyodrębnić trzy zróżnicowane morfologiczne typy figur trawienia:

- wydłużone trapezoidy,
- trój- lub sześcioramiennie "gwiazdy",
- figury o kształcie litery "T".

Na powierzchniach niektórych próbek występowały również płaskie jamki trawienia / patrz rys. 7a/, a w miejscach między prążkami obserwowano morfologicznie złożone, nieregularne defekty, pokazane przykładowo na rys. 8. Ze względu na małą głębię ostrości mikroskopu optycznego, wykonano badania powierzchni płytek w elektronowym mikroskopie skaningowym oraz metodą replik oglądanych w mikroskopie transmisyjnym które wykazały, iż ujawnione selektywnym trawieniem defekty są "wzniesieniami" o rozwiniętej powierzchni /obraz rozkładu wiązki elektronów wtórnych trójramiennego defektów pokazano przykładowo na rys. 9, a na rys. 10 widać morfologię innego typu defektu, otrzymaną z zastosowaniem repliki węglowej/. Badania powierzchni płytek w obrębie prążków, wykonane za pomocą sondy elektronowej, wykazały istnienie powtarzalnych, ale bardzo słabych sygnałów miedzi z obszarów "wzniesień" trawienia; należy przyjąć, iż w obszarach defektów zawartość miedzi jest nieznacznie mniejsza od 0,3% wagowo.

Omówiona metoda dekoracji miedzią była właściwa z punktu widzenia zastosowania do badań metodą topografii promieni X.

Na rysunku 11 pokazano powiększony fragment płytki krzemowej udekorowanej miedzią i poddanej badaniom dyfrakcyjnym, z zastosowaniem techniki Langa. Podobnie jak na zdjęciach optycznych ujawniono tu prążkowe rozłożenie defektów, których gęstość w obrębie poszczególnych prążków jest porównywalna do gęstości pierwotnych defektów "swirls".

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie badań, przeprowadzonych na bezdyslokacyjnych monokryształach krzemu metodą selektywnego trawienia, można stwierdzić, iż obok defektów typu A i B, powodujących powstawanie płytkich i płaskodennych jamek trawienia, występują także krystalograficznie odrębne defekty, ujawnione w postaci jamek dyslokacyjno-podobnych. Morfologia tych jamek jest złożona i kierunkowa, co sugeruje inną /w porównaniu z defektami typu A/ orientację względem wzrostu kryształu lub odmienną strukturę defektów odpowiedzialnych za ich powstawanie /rys. 5/.

Badania kinetyki trawienia defektów tworzących prążki "swirls" pozwoliły także na ujawnienie drobnych wydzielań, prawdopodobnie krystalobalitu, który w płaszczyźnie (111) nie powoduje powstawania jamek. Płaszczyzna ich wydzielenia /habitus/ może być typu $\{100\}$, na co wskazuje płytkowy charakter obserwowanych cząstek na płaszczyźnie (111) rys. 6 oraz wyniki podane w pracy [11]. Trawienie SiO_2 jest w początkowej fazie powolne, ze względu na odporność tych wydzielań na działanie utleniającej mieszanki Sirtla i dlatego obserwuje się wyraźne wzgórza trawienia (rys. 5 i 6). W czasie dalszego trawienia wydzielenia SiO_2 zostają usunięte z powierzchni płytki, nie pozostawiając wyraźnych śladów, podczas gdy rozmiary związanych z defektami A i B jamek zwiększają się proporcjonalnie do czasu trawienia /por. rys. 6a-d/. Przy badaniach prążków "swirls" na płaszczyznach (111) wydzielenia te nie mają zatem wpływu na gęstość, rozmiary, rozłożenie płytkich jamek trawienia. Przy stosowanych parametrach działania odczynnika Sirtla nie stwierdzono natomiast podanej przez L.J. Bernewitza i K.R. Mayera [15] zależności między "wzgórzami" trawienia a płytkimi jamkami powstającymi w ich miejscu po długim czasie działania odczynnika. Wydaje się, że ta różnica wynika ze stopnia zaawansowania procesu wydzielenia drobnych precypitatów SiO_2 na mikropętłach dyslokacyjnych, jakimi są defekty typu A [6]. Przy odpowiedniej wielkości tych wydzielań może występować efekt opóźnionego trawienia, tak, jak ma to miejsce w przypadku wyodrębnionych cząstek krystalobalitu [11].

Rozważając wpływ techniki dekoracji na strukturę defektów typu "swirls" należy uwzględnić zarówno obecność wprowadzonych atomów pierwiastka dyfundującego, jak i samego wyżarzania. Jak wykazano w pracy [4] wyżarzanie w atmosferze obojętnej prowadzi do powstawania błędów ułożenia w płaszczyznach (111) w obrębie pierwotnych prążków "swirls". Obecność szybko dyfundujących zanieczyszczeń metalicznych może powodować utrudnienie tego procesu, zastępując go tworzeniem krystalograficznie nieregularnych precypitatów. Z badań własnych wynika, że w trakcie stosowanego procesu dekoracji powstają błędy ułożenia, udekorowane miedzią i tlenem. O powstawaniu tych błędów świadczy zarówno kształt figur trawienia /najczęściej powstają trapezoidy z pogrubianymi końcami/, jak i ich ścisła zależność od orientacji krystalograficznej badanych płytek. Trapezoidy są zorientowane wzdłuż kierunków typu $\{110\}$ i tworzą kąty 120° . Obserwacje te wskazują, iż powstające błędy ułożenia leżą w płaszczyznach (111) i otoczone są pętłami dyslokacyjnymi Franka, o wektorze Burgersa $b = \frac{a}{3} \{111\}$. Szczegółową analizę wpływu wyżarzania na powstawanie tego typu pętli przedstawiono w pracach [4, 5, 16], przy czym ich powstawanie łączono z obecnością tlenu, celowo wprowadzonego w atmosferze stosowanej do wyżarzania. Na rolę tlenu przy generacji pokazanych na rys. 7 błędów ułożenia wskazuje fakt, że w mieszanke Sirtla trawią się one wolniej, niż otaczający je krzem. Znany jest również wpływ samej dekoracji miedzią dyslokacji w krzemie na przebieg selektywnego trawienia [17]. Sugeruje to zwiększoną zawartość tlenu wokół błędów ułożenia.

Podsumowując powyższe rozważania można wnioskować, że w stosowanych w pracy warunkach obróbki cieplnej dyfuzja znajdujących się w pozycjach międzywęzłowych wakansów i atomów krzemu ma zasadnicze znaczenie dla wzrostu błędów ułożenia /pętli dyslokacyjnych/, a więc czynnik temperaturowy decyduje o strukturze; natomiast wprowadzony pierwiastek metaliczny skupia się wokół defektów w ilości nie przekraczającej granicy rozpuszczalności w temperaturze dyfuzji, nie powoduje zatem powstawania dużych wydzielen. Tego typu defekty występują jedynie w obszarach płytki pomiędzy prążkami "swirls" /rys. 8/ lub przy krawędzi monokryształu /rys. 11 - strzałką oznaczono krawędź płytki/. Identyczne wydzielenia obserwowano w kryształach udekorowanych miedzią A.J.R.de Kock [4]. Podstawowym celem wprowadzenia miedzi do próbek z prążkami "swirls" jest zatem uzyskanie właściwego kontrastu na zdjęciach dyfrakcyjnych, a to dzięki efektowi dekoracji defektów powstających w wyniku wygrzewania.

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzono badania bezdyslokacyjnych monokryształów krzemu otrzymanych metodą beztyglową: dokonano klasyfikacji defektów wchodzących w skład prążków "swirls", określono wpływ czasu trawienia na morfologię jamek oraz wpływ dekoracji miedzią na rozłożenie i zmianę struktury defektów. Do badań defektów stosowano selektywnie trawienie chemiczne w połączeniu z mikroskopowymi obserwacjami optycznymi mikroskopią elektronową skanningową i transmisyjną /metoda replik/ oraz metodą pośrednią, tzn. dekorację defektów miedzią.

Z badań wynika:

- prążki "swirls" składają się z trzech rodzajów jamek trawienia: typu A, B i dyslokacyjno-podobnych;
- obok defektów powodujących powstawanie wyżej wymienionych jamek występują defekty o rozmiarach 2-3 μm , prawdopodobnie wydzielenia krystobalitu, które na płaszczyźnie (111) nie powodują powstawania jamek trawienia;
- w trakcie dekoracji próbek krzemowych miedzią następuje zmiana struktury i rozmiarów mikrodefektów tworzących prążki "swirls". Nowo powstałe defekty są udekorowane miedzią i prawdopodobnie tlenem błędami ułożenia /pętlami dyslokacyjnymi/, o rozmiarach do 50 μm . Ich powstawanie jest związane bezpośrednio z działaniem temperatury, o dekoracja miedzią ułatwia badanie defektów metodą topografii promieni X poprzez wzrost kontrastu dyfrakcyjnego.

Autorzy pracy wyrażają podziękowania Prof. B. Ciszewskiemu i Prof. J. Auleytnerowi za krytyczne omówienie wyników, a także mgr Ł. Kaczyńskiemu za wykonanie badań na sondzie elektronowej oraz dr Z. Jelonkowi za wykonanie badań w mikroskopie skanningowym.

Literatura

1. Plaskett T. S.: *Trans. Metal. Soc. AIME* 233, 809, 1965
2. Kock A. J. R. de: *Appl. Phys. Letters* 16, 3, 1970
3. Kock A. J. R. de: *J. Electrochem. Soc.* 118, 11, 1971
4. Kock A. J. R. de: *Philips Res. Repts. Suppl.* No 1, 1973
5. Matsui J., Kawamura T.: *Japan. J. Appl. Phys.* 11, 2, 1972
6. Petroff P. M., Kock A. J. R. de: *J. Crystal Growth* 30, 117, 1975
7. Kock A. J. R. de, Roksnoer P. J., Boonen P. G.: *J. Crystal Growth* 22, 311, 1974
8. d'Aragona F. S.: *Phys. Stat. Sol. /a/*, 7, 577, 1971
9. Bernewitz L. I., Kolbesen B. O., Mayer K. R., Schuh G. E.: *Appl. Phys. Lett.* 25, 5, 1974
10. Kolbesen B. O., Mayer K. R., Schuh G. E.: *J. Sci. Instrum.* 8, 3, 1975
11. Ravi K. V., Varker C. J.: *J. Appl. Phys.* 45, 263, 1974
12. Ravi K. V.: *Phil. Mag.* 31, 2, 1975
13. Kock A. J. R. de, Roksnoer P. J., Boonen P. G.: *J. Crystal Growth* 30, 279, 1975
14. Jeske W.: *Sprawozdanie ONPMP nr 462, nr zlec. 18/80286/74, etap OT. 1*, 1974
15. Bernewitz L. I., Mayer K. R.: *Phys. Stat. Sol. /a/*, 16, 579, 1973
16. Shiraki H.: *Japan. J. Appl. Phys.* 14, 6, 1975
17. Dash W. C.: *J. Appl. Phys.* 27, 10, 1956