

# DEFEKTI V POLPREVODNIŠKEM SILICIJU

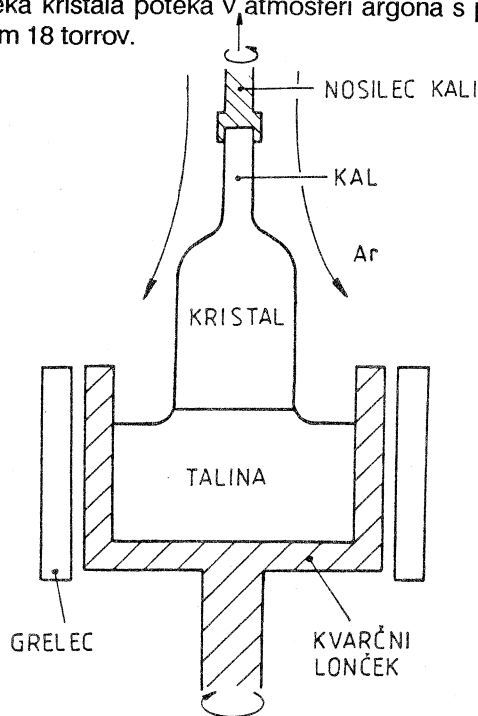
Miran Kramberger

## 1. UVOD

Silicijev monokristal je osnova za izdelavo večine diskretnih polprevodniških elektronskih elementov ter integriranih vezij. Komercialno ga pridobivamo s kristalizacijo izredno čistega polikristalnega silicija z upornostjo do  $3 \times 10^4$  ohm cm po metodi Czochralski. Po tej metodi lahko pridobimo monokristale silicija v obliki valjev s premerom do 8 inch in upornostmi med  $1 \text{ m } \Omega \text{ cm}$  ter  $70 \Omega \text{ cm}$ . Kot dopant za osnovno dopiranje monokristala uporabljamo za p tip - bor, za n tip pa fosfor, arzen ali antimon. Surov monokristal je v sedanjem času brez zlogovnih napak, dvojčkov ali dislokacij, vsebuje pa točkaste defekte, ki pri poznejši obdelavi silicija tvorijo predvsem mikrodefekte v obliki mikro-dvojčkov, zlogovnih napak, precipitativ  $\text{SiO}_x$  faze in dislokacij.

## 2. VLEKA SI MONOKRISTALA PO METODI CZOCHRALSKI

Silicijev polikristal stalimo v kvarčnem lončku. Do tališča silicija  $1420^\circ \text{C}$  segrevamo z grafitnim grelcem, po katerem teče enosmerni električni tok. Vleka kristala poteka v atmosferi argona s pritiskom 18 torrov.



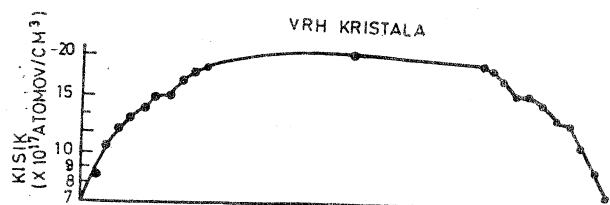
Slika 1: prikaz metode vlečenja monokristala po metodi Czochralski

V talino pomočimo kristalografsko orientirano monokristalno kal in jo počasi vlečemo iz taline. Lonček s talino in kal rotirata v nasprotnih smereh. Tipična hitrost vleke kristala je 3 inch/uro.

Tako izvečen silicijev monokristal ima kristalografsko orientacijo krali. Običajno pridobivamo kristale z orientacijo osi v kristalnih smereh  $\langle 1,1,1 \rangle$ ,  $\langle 1,0,0 \rangle$  ali  $\langle 1,1,0 \rangle$ . Večina defektov, že vgrajenih v surov monokristal, je posledica metode vlečenja.

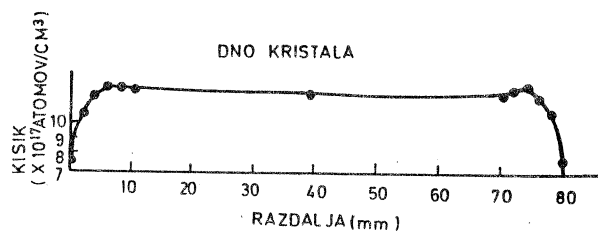
## 3. OGLJIK IN KISIK V KRISTALU

Talina je v kvarčnem lončku, ki je obdan z vročimi grafitnimi deli. Talina silicija razjeda kvarc z reakcijo  $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}$ , zato so v talini molekule ali skupki molekul  $\text{SiO}$ . Konvekcijski tokovi v talini nosijo  $\text{SiO}$  proti gladini. Na področju proste gladine  $\text{SiO}$  izhlapeva, na področju stika med monokristalom in talino pa se  $\text{SiO}$  vgrajuje v kristalno strukturo. Porazdelitev intersticijskega kisika po premeru kristala ima v zgornjem delu kristala zaradi močnejših tokov v talini obliko, prikazano na sliki 2.



Slika 2: porazdelitev kisika po premeru kristala na vrhu

Pri dnu telesa kristala postane gibanje taline zaradi majhnega volumna oteženo, zato ima prečna porazdelitev intersticijskega kisika obliko, prikazano na sliki 3.

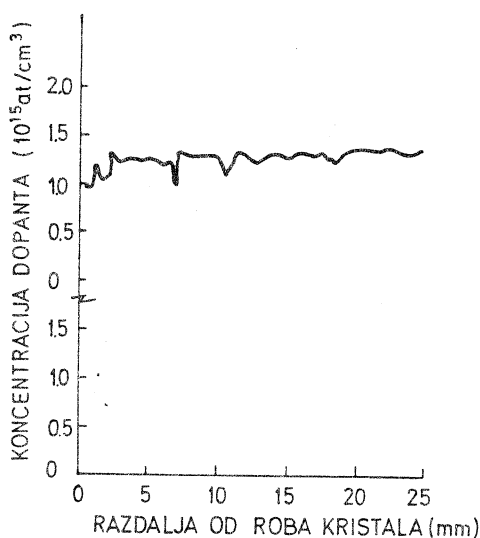


Slika 3: porazdelitev kisika po premeru kristala na dnu

Tudi maksimalne koncentracije intersticijskega kisika se spreminjajo v odvisnosti od dolžine že izvlečenega kristala. V zgornjem delu je eroziji taline izpostavljen večji del kvarčnega lončka, zato je talina bolj nasičena s kisikom in je najvišja koncentracija intersticijskega kisika približno dvakrat višja kot v spodnjem delu in znaša povprečno  $8 \times 10^{17}$  atom/cm<sup>3</sup>.

Ob telesu kristala piha argon, ki kristal hladi in odnaša pare ter delčke SiO stran od gladine taline in stika med kristalom in talino. Argon, v katerem so pare SiO, obliva vroče grafitne dele peči. Reakcija SiO z vročim grafitom poteka po reakciji  $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ . CO se pri turbulentnem gibanju argona vnese v kristal na njegovo površino. Segregacijski koeficient med talino in kristalom znaša za kisik 1,25, za ogljik pa  $7 \times 10^{-2}$ , zato je koncentracija kisika v kristalu mnogo večja kot v polikristalni surovini, koncentracija ogljika pa je le neznatno višja in znaša okrog  $1 \times 10^{16}$  atomov/cm<sup>3</sup>.

Tvorba defektov v kristalu se prične že ob kristalizaciji taline. Le-ta ne poteka enakomerno po vsej stični ploskvi med kristalom in talino, marveč poteka kristalizacija prek drobnih kristalizacijskih centrov z velikostnim redom 0,1 mm. Ker kristal rotira okoli osi, potujejo ti centri prek področij z različno temperaturo, saj izoterme niso simetrične. Kristalizacijska jedra se zapored talijo in znova kristalizirajo. To je vzrok, da jedra emitirajo v okolico atome kisika ter posrkajo vase atome dopanta, ki imajo segregacijske koeficiente: fosfor - 0.35, bor - 0.8, arzen - 0.3 ter antimon - 0.023. S tem nastajajo tako imenovani vrtnični defekti, ki imajo zaradi rotacije kristala osno simetrijo.



Slika 4: spreminjanje upornosti kristala po premeru

Na sliki 4 je prikazano spreminjanje upornosti kristala po premeru - striacije, ki je posledica nehomogene kristalizacije.

Če privzamemo, da so kristalizacijska jedra okrogla s polmerom  $r$ , je prosta energija tvorbe jedra  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -(4/3) \pi r^3 \Delta T / T_m + 4 \pi r^2 \delta$$

$\delta$  - površinska napetost med talino in kristalom

$L$  - specifična talilna toplota

$T_m$  - temperatura tališča

$\Delta T$  - podhlajenje

Če je kritični polmer  $r^* = 28 T_m / L \Delta T$ , dobimo

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi r^* \left( \frac{T_m}{L} \right)^2 \Delta T^2$$

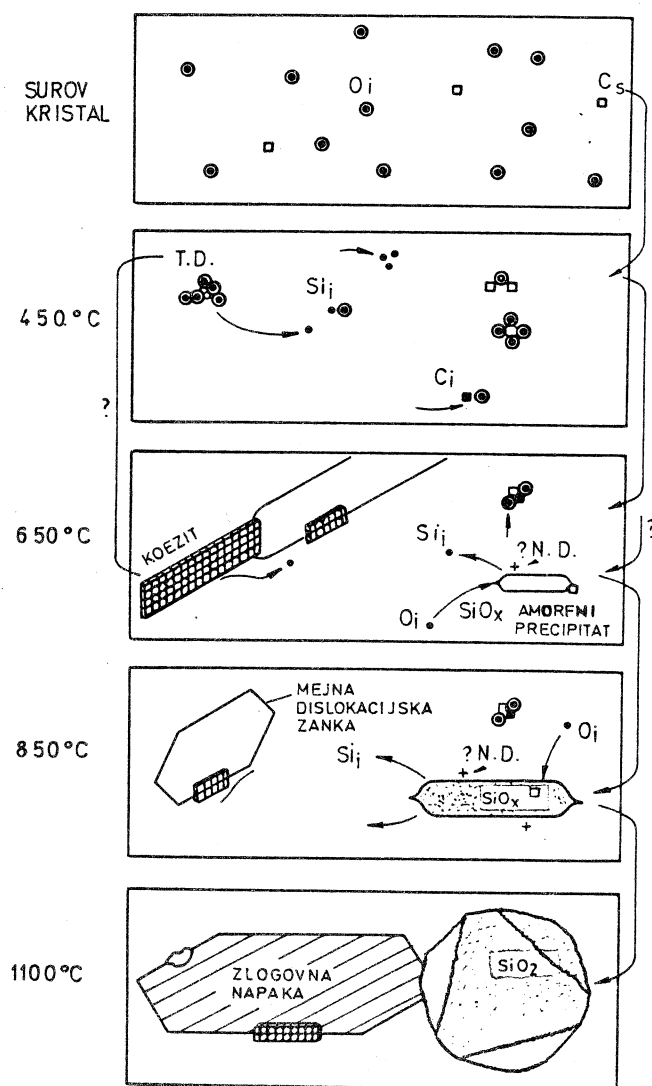
Ravnovesna koncentracija kristalizacijskih jeder  $n$ , je

$$n = N \varepsilon^{-\frac{\Delta G^*}{k T_m}}$$

$N$  - število atomov/cm<sup>3</sup>.

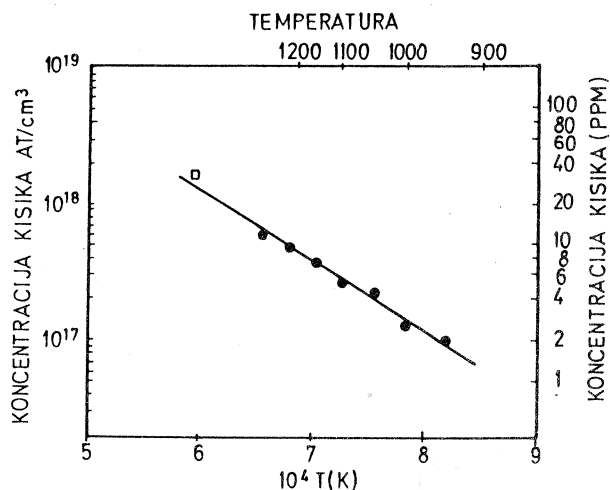
Površinsko napetost med talino in kristalom ocenjujejo na okoli 0,2 J/m<sup>2</sup> pri čistem siliciju. Če vzamemo za gostoto kristalizacijskih jeder  $10^3 - 10^4$ /cm<sup>3</sup>, bi morala biti lokalna podhladitev reda velikosti 100 K, da bi se tvorila jedra, kar pa je neverjetno. Vsebnost kisika v talini pa močno zmanjša površinsko napetost, zato je potrebna lokalna podhladitev, manjša kot 1K in je tvorba kristalizacijskih jeder možna. Volumen Si kristala je večji od volumna taline za okoli 10%. Rast kristalizacijskih jeder povzroča nabiranje Si intersticijskih atomov v njihovi okolici, ki se pri ohlajanju urejajo v dislokacijske zanke in pozneje v zlogovne napake. Vpliv točkastih defektov na poznejšo rast večjih defektov je mnogo bolj izrazit pri kristalih brez dislokacij, saj dislokacije delujejo kot ponor za Si intersticijske atome, hkrati pa preprečujejo večje lokalne podhladitve. Pri procesu ohlajanja kristala na sobno temperaturo iz aglomeracij točkastih defektov rastejo kristalografski defekti, kot so zlogovne napake, precipitati SiO<sub>x</sub>, mikrovdvojčki ter donorski kompleksi.

Toplotna obdelava kristala pri temperaturi 450° C povzroča tvorbo kisikovih donorskih komplesov z verjetno stehiometrijo SiO<sub>4</sub>. Tvorba kristalografskih defektov se prične pri toplotnih obdelavah pri temperaturi 650° C.

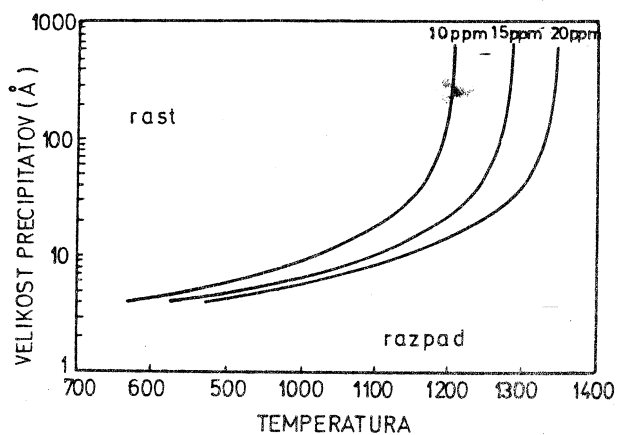


Slika 5: model precipitacije kisika v kristalu pri ohlajanju in dodatnih toplotnih obdelavah pri različnih temperaturah

Pri tej temperaturi nastajata dve vrsti defektov: kristalinična faza  $\text{SiO}_2$  - koezit ter amorfni precipitati  $\text{SiO}_x$ . Koezit nastopa v obliki palic v smereh  $\langle 1,1,0 \rangle$ , z mejnimi ploskvami v ravninah  $(1,0,0)$ . Velikost teh palic je okoli 100 nm. Ploščati  $\text{SiO}_x$  precipitati ležijo v ravninah  $(1,0,0)$  in imajo premer okrog 1,5 nm. Obe obliki defektov sta koherentni tvorbi, v okolici pa napenjata kristalno mrežo. Ta napetost se delno sprošča z emisijo Si intersticijev v okolico pri rasti precipitata. Na prispeli kisikov atom se sprosti 0,3 silicijevega atoma.



Slika 6: nasičena koncentracija kisika v Si monokristalu v odvisnosti od temperature

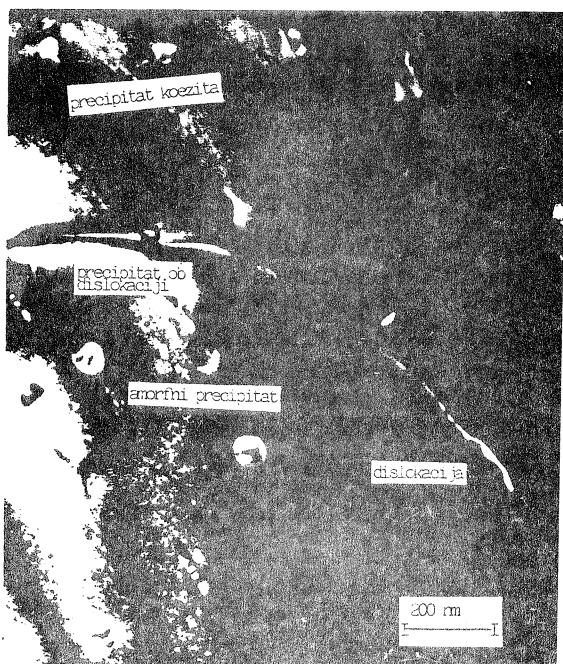


Slika 7: kinetika rasti precipitatorov v  $\text{SiO}_x$  faze pri različnih temperaturah. Parameter na sliki je začetna koncentracija intersticijskih atomov kisika v kristalu

Pri temperaturah od 700 - 900° C izgine kristalinična  $\text{SiO}_2$  faza, stabilni ostajajo le ploščati amorfni precipitati kvadratne oblike z robovi v smereh  $\langle 1,1,0 \rangle$ .

Precipitati pri rasti emitirajo v okolico 0,5 silicijevega intersticija na 1 prispeli kisikov atom. Iztisnjeni Si intersticiji tvorijo dislokacijske zanke v ravnini precipitata, ki so zametki zlogovnih napak. Dislokacijske zanke delujejo tudi kot precipitacijska jedra za kisik in nečistoče v okolici.

Pri temperaturah med 1000 in 1200° C ostajajo amorfni precipitati, vendar spremenijo obliko. Preidejo v tridimenzionalne oktaedre z mejnimi ploskvami v ravninah  $\{1,1,1\}$  in oglišči v smereh  $\langle 1,0,0 \rangle$ . Precipitati ne npenjajo okoliške kristalne mreže, saj dovolj hitro emitirajo Si intersticijske atome. Tipična velikost teh precipitativ je 15 do 20 nm. Okrog precipitativ so dislokacijske zanke intersticijskega tipa. Kinetiko rasti precipitativ in njihovo velikost določa ravnovesna koncentracija kisikovih intersticijskih atomov pri temperaturi toplotne obdelave. Tipičen čas, potreben za vzpostavitev ravnovesja pri temperaturah pod 1100° C je 100 ur.



Slika 8: TEM posnetek Si monokristala. Vidni so precipitati koezita v obliki palic, amorfni precipitati  $\text{SiO}_x$  ter dislokacija. Precipitati so koherentni, kar dokazuje napetostni kontrast okoli njih.

#### 4. RAST ZLOGOVNIH NAPAK V SILICIJU PRI TOPLLOTNIH OBDELAVAH

Aglomerati točkastih defektov delujejo kot nukleacijska jedra za rast precipitativ  $\text{SiO}_x$  faze. Pri rasti precipitativ iztiskajo silicijeve atome in vsrkajo vakance, ker imajo večji volumen kot silicij. K rasti zlogovnih napak povečini prispeva podnasičenost vakanc v bližini precipitativ. Rast precipitativ v temperaturnem območju med 750 in 1050° C omejuje difuzija kisikovih intersticijskih atomov, saj je to najpočasnejši proces. Rast zlogovne napake podaja enačba

$$\frac{dr}{dt} = 2 \pi \frac{v}{b} \left(1 - \left(\frac{r_c}{r}\right)^2\right)^{1/2} \frac{CD}{\ln \frac{8r}{r_c}}$$

$$CD = g_v(C_{ve} - C_v) D_v + g_i(C_i - C_{ie}) D_i$$

$b$  - Burgerjev vektor mejne parcialne dislokacije ( $3,14 \times 10^{-8}$  cm)

$D_v D_i$  - difuzijski koeficient vakanc in Si intersticijev

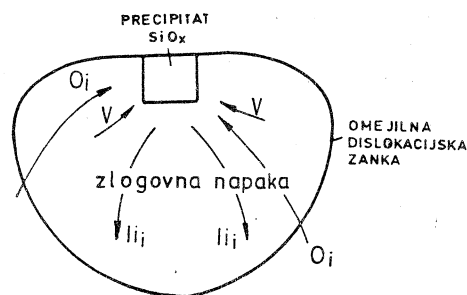
$v$  - volumen točkastega defekta ( $2 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>)

$g$  - delež pri rasti zlogovnih napak (med 0 in 1)

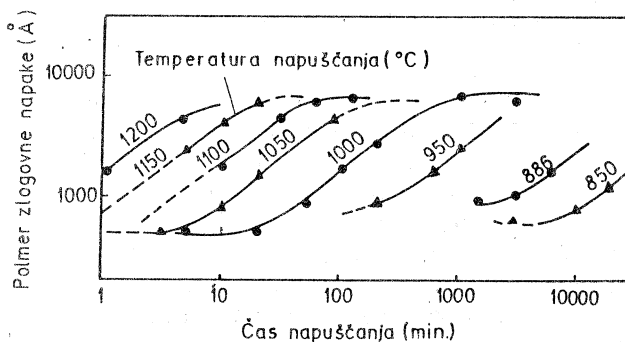
$C_{vj}$  - koncentracija vakanc ter Si intersticijev

$C_{veie}$  - ravnovesna koncentracija vakanc in Si intersticijev

$r_c$  - polmer zlogovne napake

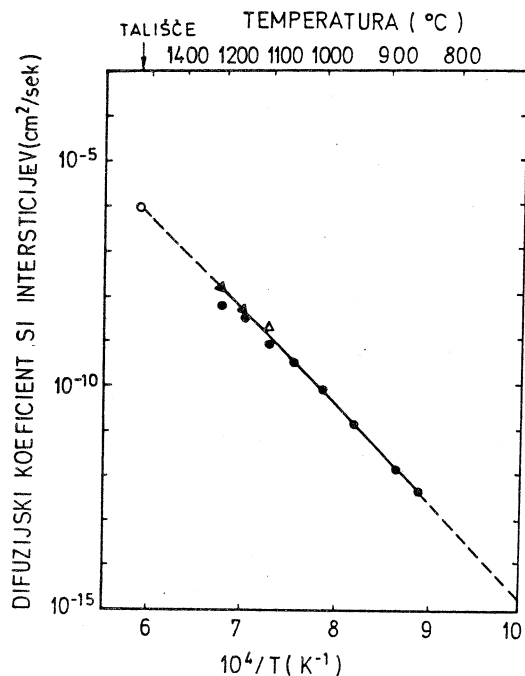


Slika 9: model rasti zlogovne napake pri rasti precipitativ  $\text{SiO}_x$  faze.

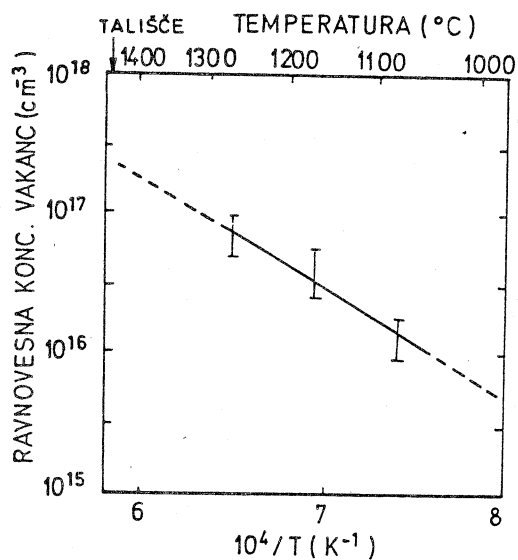


Slika 10: slika podaja kinetiko rasti zlogovne napake pri različnih temperaturah toplotnih obdelav Si monokristala

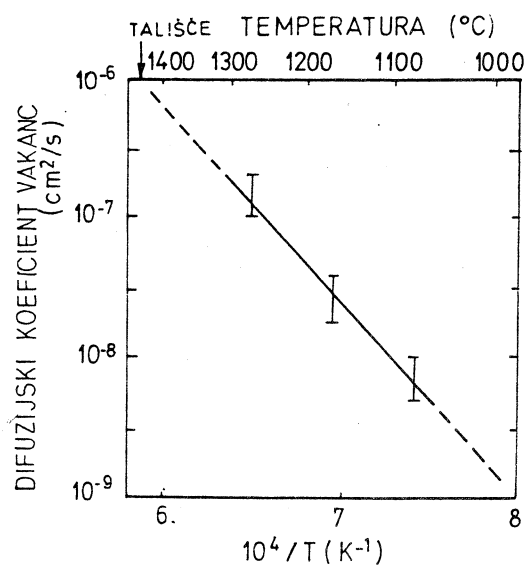
Na slikah so podane odvisnosti  $D_v$ ,  $D_i$ ,  $C_{ve}$  od temperature.



Slika 11: temperaturna odvisnost difuzijskega koeficienta Si intersticijskih atomov



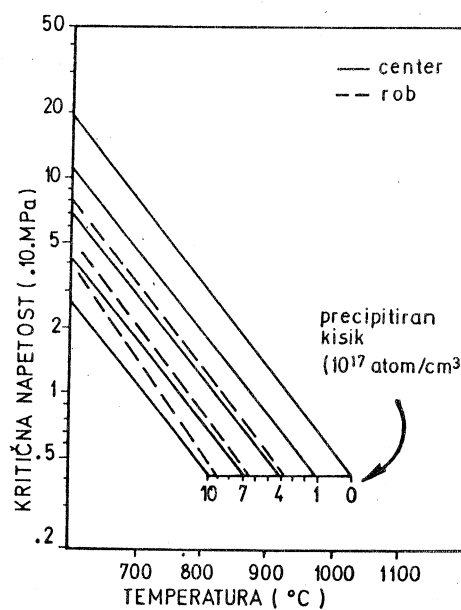
Slika 12: temperaturna odvisnost ravnovesne koncentracije vakanc v monokristalu



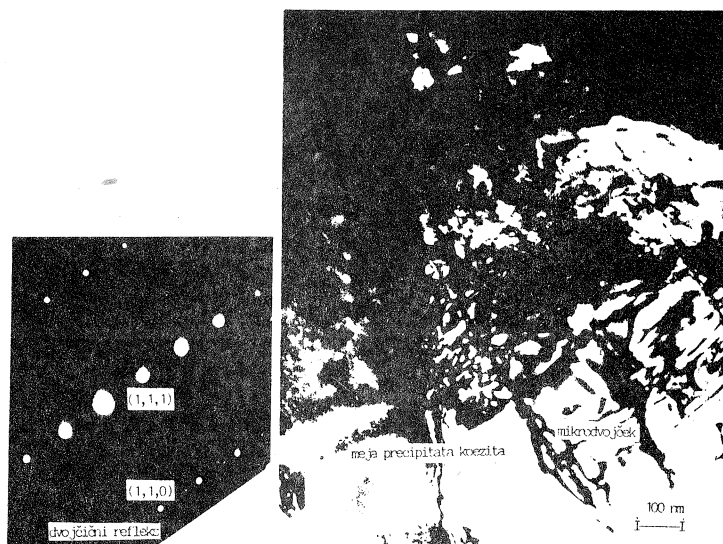
Slika 13: temperaturna odvisnost difuzijskega koeficienta vakanc v Si monokristalu

## 5. NASTANEK ZLOGOVNIH NAPAK PRI MEHANSKIH OBREMITVAH KRISTALA

Mehanske napetosti v kristalu povzročajo elastične deformacije, dokler ne dosežejo kritičnih vrednosti. Na kritično vrednost napetosti vplivata temperatura in koncentracija intersticijskega kisika, ki preprečuje zdrse kristalografskih ravnin.



Slika 14: temperaturna odvisnost kritične napetosti v Si monokristalu. Parameter je koncentracija intersticijskega kisika v monokristalu



Slika 15: na sliki je TEM posnetek mikrovoječka ter meja med precipitatom koezita in kristalom. Uklonski refleksi kažejo na to, da je ravnina dvojčenja (1,1,1)

Silicij kristalizira v diamantno strukturo, za katero so značilne dvojčične in zdrsne ravnine tipa (1,1,1). Pri mehanskih napetostih v temperaturnem območju med 400 in 700° C manjših kot 260 MPa se pojavljajo le zdrsi ravnin, dvojčenje pa se pojavi pri napetostih večjih kot 300 MPa. Dvojčična ravnina je sestavljena iz zaporednih dvojčičnih parcialnih dislokacij z Burgerjevim vektorjem  $\vec{b} = 1/6 \langle 1,2,1 \rangle$ . Le-te nastanejo z disociacijo zdrsnih dislokacij z Burgerjevim vektorjem  $\vec{b} = 1/2 \langle 0,1,1 \rangle$  prek reakcije

$$\frac{1}{2} [01\bar{1}] \rightarrow -\frac{1}{6} [12\bar{1}] + \frac{1}{6} [\bar{1}12]$$

do tako velikih mehanskih napetosti pride pri hitrem ohlajanju ali segrevanju rezin Si monokristala.

## 6. ZAKLJUČEK

Mikrostrukturni defekti v monokristalnem siliciju izhajajo povečini iz aglomeracij točkastih defektov, nastalih pri kristalizaciji taline in ohlajanju kristala. To so precipitati  $\text{SiO}_x$  faze, dislokacije in zlogovne napake. Ostali defekti, kot so dvojčenje in zdrsi kristalografskih ravnin se pojavijo pri mehanskih obremenitvah kristala ali kot posledica temperaturnih gradientov v kristalu. Z ustrezno toplotno obdelavo lahko pripravimo monokristalne rezine brez vseh defektov in tako eliminiramo njihov vpliv na električne lastnosti. To je vzrok, da ostaja monokristalni silicij osnova tudi za izdelavo ULSI integriranih vezij.

## 7. LITERATURA

1. A. Remigliato, D. Nobili, and S. Solmi, A. Bourret, P. Verner ELECTRON MICROSCOPY OF AS SUPERSATURATED SILICON
2. H. L. Tsai, E. E. Stephens and F. O. Mayer OXYGEN PRECIPITATION IN HEAVILY BORON-DOPED SILICON CRYSTALS
3. L. D. Marks, D. J. Smith HREM AND STEM OF DEFECTS IN MULTIPLY-TWINNED PARTICLES
4. S. E. Bradshaw, J. Goorissen SILICON FOR ELECTRONIC DEVICES
5. H. M. Liaw OXYGEN AND CARBON IN SILICON CRYSTALS
6. K. Yasutake, S. Shimizu, H. Kawabe ANALYSIS OF THE EFFECTIVE STRESSES ACTING ON TWINNING PARTIAL DISLOCATIONS IN SILICON
7. K. Yasutake, S. Shimizu, M. Umeno, H. Kawabe VELOCITY OF TWINNING PARTIAL DISLOCATIONS IN SILICON
8. A. E. Widmer, W. Rehwald THERMOPLASTIC DEFORMATION OF SILICON WAFERS
9. L. Jastrzebski, R. Loydan, J. Mc Ginn, R. Kleppinger, M. Blumenfelt, G. Gillespie, N. Armour, B. Goldsmith, W. Henry, S. Vacumba A COMPARISON OF INTERNAL GETTERING DURING BIPOLAR, CMOS, AND CCD (HIGH, MEDIUM, LOW TEMPERATURE) PROCESSES
10. R. A. Craven, H. W. Korb INTERNAL GETTERING IN SILICON
11. B. Leroy, C. Plougonven WARPAGE OF SILICON WAFERS
12. K. Wada, N. Inoue POINT DEFECTS AND STACKING FAULT GROWTH IN SILICON
13. L. C. Kimerling, J. M. Parsey THIRTEEN INTERNATIONAL CONFERENCE IN DEFECTS IN SEMICONDUCTORS
14. J. Narayan, T. Y. Tan MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIA PROCEEDINGS DEFECTS IN SEMICONDUCTORS

mag. Miran Kramberger, dipl. ing.  
ISKRA ELEMENTI,  
TOZD Polprevodniki  
Trbovlje, Gabersko 12