

4. Дмитриев М. В. Диэлектрические свойства стеклокерамики для разных соотношений стекла, наполнителя и продукта их взаимодействия // Известия вузов. Электроника.— 2000.— № 6.— С. 11—14.
5. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1997.— № 4.— С. 34—39.
6. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрические потери в стеклокерамике // ТКЭА.— 1998.— № 1.— С. 39—43.
7. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на электросопротивление стеклокерамики // ТКЭА.— 1998.— № 2.— С. 43—47.
8. Привалко В. П., Новиков В. В., Яновский Ю. Г. Основы теплофизики и реофизики полимерных материалов.— Киев: Наукова думка, 1991.

9. Дульнев Г. Н., Новиков В. В. Процессы переноса в неоднородных средах.— Л.: Энергоатомиздат, 1991.
10. Lichteneker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes des allgemeinen prinzipien der stationaren stroumung // Physikalische Zeitschrift.— 1931.— Bd, N 6.— S. 255—267.
11. Дмитриев М. В. Степенная связь параметров композиционного материала и его компонентов // ТКЭА.— 2002.— № 4—5.— С. 58—61
12. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.— Л.: Энергия, 1974.
13. Стандарт предприятия СТП ПАЩ.0.27.0.15.78.
14. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Буран Л. В., Дмитриев М. В., Лемза В. Д., Тартаковская Л. Н.— 22.08 1992.

*К. ф.-м. н. О. А. КУЛИНИЧ, д. ф.-м. н. В. А. СМЫНТЫНА,  
к. ф.-м. н. М. А. ГЛАУБЕРМАН, к. ф.-м. н. Г. Г. ЧЕМЕРЕСЮК,  
И. Р. ЯЦУНСКИЙ*

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова  
E-mail: yatsunskiy@gmail.com, eltech@elaninet.com

Дата поступления в редакцию  
17.04 2008 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ДЕФЕКТОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ КРЕМНИЯ

*Показано, каким образом дефекты исходного кремния влияют на структурные изменения поверхности и приповерхностной области в процессе высокотемпературного окисления.*

По мнению ведущих производителей электронной техники, кремний будет оставаться основным материалом для производства элементной базы современной электроники еще как минимум сто лет [1]. При переходе от микронных и субмикронных элементов электронной техники к наноразмерным элементам существенно повышаются требования к структурному совершенству исходного полупроводникового материала и технологии изготовления изделий. Если в случае микронных размеров элементов в зоне пространственного заряда одного структурного дефекта располагалось до десятка элементов, то в случае наноразмерных элементов в зоне пространственного заряда дефекта располагаются десятки тысяч элементов, проводимость рабочих зон которых может быть инвертирована. Процент выхода годных элементов при этом существенно снижается. Установлено, что дефекты в исходном полупроводниковом материале влияют на процесс дефектообразования в изделии при проведении различных технологических операций, однако механизм этого влияния до конца изучен не был.

Целью представленной работы является изучение с помощью современных методов исследования механизма влияния исходных дефектов на распределе-

ние механических напряжений и деформаций в процессе дефектообразования при окислении кремниевых пластин.

Объектами изучения являлись пластины монокристаллического кремния КЭФ-4,5 (111) и КДБ-10 (100), выращенные методом Чохральского, с различным удельным сопротивлением, окисленные в атмосфере сухого кислорода при температуре 1150°C. Толщина пленок оксидов определялась по времени выращивания и эллипсометрическим методом и составляла от 1 до 1,5 мкм.

Для выявления дефектов на поверхности пластин кремния сначала для удаления оксида кремния производилась обработка поверхности плавиковой кислотой (HCl), далее производилась обработка кремниевых пластин химическими избирательными травителями Сиртля (поверхность 111) [2] и Сэкко (поверхность 100) [3] (скорость травления порядка 2—3 мкм/мин) с предварительной обработкой в составе Каро и перекисноаммиачном растворе [4]. Такая предварительная обработка позволяла за счет процессов дополнительного окисления повысить выявляющие свойства избирательных травителей (ИТ).

Изучение поверхности кремния после химической обработки проводилось различными методами.

Для электронной сканирующей микроскопии применяли микроскоп-анализатор Cam Scan-4D с системой энергетического дисперсионного анализатора «Link-860» и программой «Zaf». Чувствительность прибора составляла 0,01% по массе, диаметр пучка — от  $5 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  м [5].

Для ОЖЭ-спектроскопии использовали спектрометр LAS-3000 фирмы «Riber» с пространственной разрешающей способностью 3 мкм и энергетическим разрешением анализатора 0,3% [6].

Для оптических методов исследования применяли металлографический микроскоп ММР-2Р.

#### Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлена типичная картина распределения 60-градусных дислокаций на поверхности монокристаллического кремния, полученная после предварительной обработки поверхности в смеси Каро и перекисноаммиачном растворе с последующей обработкой в избирательном травителе Сэкко в

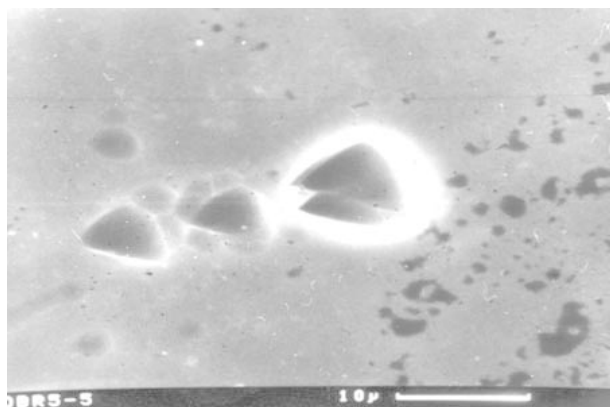


Рис. 1. Распределение 60-градусных дислокаций кремния на поверхности

течение 2 минут. Изображение получено с помощью электронного микроскопа в режиме проводимости. Светлые пятна соответствуют областям пониженной проводимости, темные — областям хорошей проводимости. Отчетливо просматривается образование двойниковой структуры дислокаций. Плотность дислокаций увеличивалась от середины пластины к краям, где наблюдались дополнительные скопления дислокаций, возникающих при скрайбировании пластины. В районе расположения дислокаций наблюдалась повышенная, по сравнению с бездислокационной областью, концентрация кислорода, который, нейтрализуя дислокации, создает области пониженной проводимости, наблюдаемые в эксперименте (рис. 2). В некоторых случаях наблюдалось скопление атомов

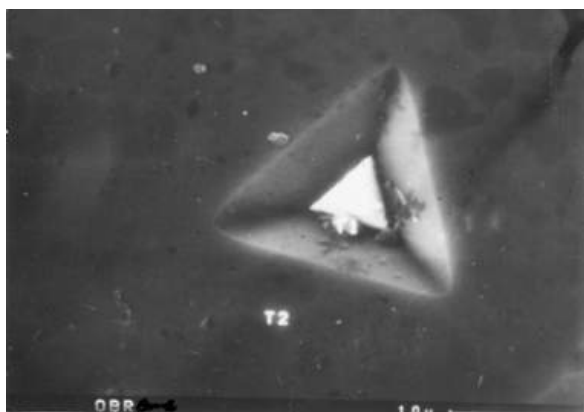


Рис. 2. Область пониженной проводимости отдельной дислокации

натрия, калия и хлора, которые при высокотемпературном окислении попадают в выращенный оксид и изменяют его зарядовое состояние.

Проведенные исследования позволили сделать вывод о том, что при выращивании кремния натрий, калий и хлор попадают в него из затравки и/или из окружающей оснастки. В бездислокационных областях атомы натрия, калия и хлора, соединяясь с кислородом, образуют сложные соединения, сформированные в виде дендритных образований, которые можно обнаружить только с помощью электронного микроскопа после обработки в предварительных составах и избирательных травителях. При нагревании дендритных пластин до температуры 300°C и после удаления окисной пленки наблюдались процессы диссоциации с образованием кластерных скоплений. При дальнейшем нагревании (до 400°C) кластерные скопления распадаются на дефекты в виде примесных облаков, состоящих из точечных дефектов примесного типа.

Наблюдаемые макродефекты в виде двойниковых ламелей, состоящие из избыточных атомов кремния, оказались более стойкими к температурным воздействиям и не претерпели видимых изменений при нагревании до 400°C. В некоторых случаях рентгеновский анализ показал наличие областей сильно разупорядоченного кремния, причем, эти области имели размеры до 1000 мкм.

Проведенный послойный анализ пластин кремния методом избирательного травления после процессов высокотемпературного окисления показал, что приповерхностная область кремния имеет сложную структуру с аномально большими глубинами залегания разупорядоченного слоя и области дислокационных сеток. На рис. 3 представлена типичная картина поверхности кремния, полученная после стравливания оксида толщиной 1 мкм и обработки поверхности кремния ИТ в течение 3 мин. Не замечены ямки травления, типичные для кристаллической структуры, наличие которых обычно связывают со структурными дефектами типа дислокаций или окислительными дефектами упаковки. Появление же наблюдаемых ямок неправильной формы, очевидно, вызвано оксидом, который образовался при повышенной диффузии кислорода вдоль структурных дефектов.

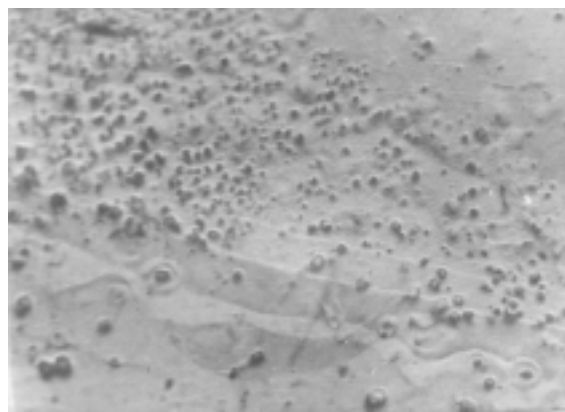


Рис. 3. Поверхность кремния после стравливания оксида

Попытки рассмотреть поверхность кремния с помощью электронного микроскопа оказались безрезультатными, т. к. поверхность сильно заряжалась, и это не позволяло получать пучок отраженных электронов.

Все вышеизложенное позволяет предположить, что кремний под оксидом имеет сильно разупорядоченную структуру, близкую к мелкополикристаллической или даже аморфной. Следовательно, если учесть, что механические напряжения обратно пропорциональны глубине залегания слоя, то наиболее разупорядоченный слой примыкает непосредственно к оксиду кремния. Значения толщины этого слоя пропорциональны значениям толщины выращенных оксидов, что объясняется возрастанием механических напряжений на границе раздела при увеличении толщины оксидов. При дальнейшем травлении поверхности кремния ИТ в течение еще 4 мин наблюдалось появление дефектов в виде дислокационных сеток (рис. 4). Сетки дислокаций были декорированы окислами  $\text{SiO}_x$ . Этот факт подтверждается тем, что при появлении сеток дислокаций дальнейшее травление можно производить без окислителя, т. е. только в растворе HF.

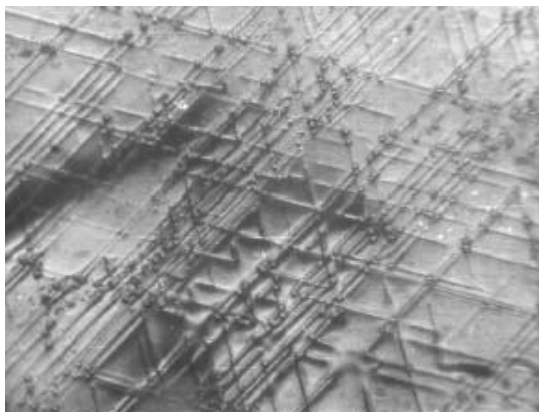


Рис. 4. Дислокационные сетки (1×1500)

Период дислокационных сеток  $D$  определяется уровнем механических напряжений и деформаций в данной области, зависящих от параметров высокотемпературной диффузии кислорода, от электрофизических и упругих параметров оксида кремния и кремния, и рассчитывается по формуле [7, с. 163]

$$D = \frac{b}{\varepsilon} k, \quad (1)$$

где  $b$  — проекция вектора смещения (вектора Бюргерса) на границу перехода;  
 $k$  — коэффициент,  $k \approx 0,5$ ;  
 $\varepsilon$  — значение относительной деформации.

Из формулы следует, что возникающие в данной области дислокационные структуры (сетки) должны

иметь одинаковый период. На практике же наблюдается картина появления дислокационных сеток с переменным периодом (рис. 4). Для четырех различных областей одной плоскости по экспериментально определенным периодам дислокационных сеток были получены следующие значения относительной деформации:

$$\varepsilon_1 = 3,3 \cdot 10^{-5}; \quad \varepsilon_2 = 7,4 \cdot 10^{-5}; \quad \varepsilon_3 = 1,1 \cdot 10^{-5}; \quad \varepsilon_4 = 8,7 \cdot 10^{-4}.$$

Как видно из (1), в областях с малым периодом дислокационной сетки плотность дислокаций в сетке и величина деформаций больше, чем в областях с большим периодом сетки. Если учесть распределение поверхностной плотности исходных дислокаций пластины кремния до окисления, можно сделать вывод, что дислокационная сетка с малым периодом образуется в местах локализации максимумов плотности исходных дислокаций. Вероятно, это связано с процессами ускоренной диффузии кислорода вдоль исходных дефектов, приводящих к появлению дополнительных механических напряжений и деформаций, которые являются причиной возникновения дислокационных сеток с переменным периодом. Дополнительные напряжения и деформации связаны с дефектами, имеющимися в кремнии изначально, а не с наличием примесей или кислорода.

Таким образом, проведенные исследования показали, что такие дефекты в исходном кремнии как дислокации, дефекты слоистой неоднородности, кластерные скопления кислорода или избыточного кремния, дендриты металлов и двойниковые ламели влияют на формирование структуры приповерхностных слоев кремния в процессе окисления.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Hideki Tsuya. Present status and prospect of Si wafer for ultra large scale integration // Japanese journal of Applied Physics.— 2004.— Vol. 43, N 7A.— P. 4055—4067.
2. Sirtle E., Adler A. Chromsaure—Flussaure als spezifisches system zur atzgrubenentwicklung auf silizium // Z. Metalik.— 1961.— B. 52, N 8.— S. 529—533.
3. Secco d' Aragona F. Dislocation etch for (100) planes in silicon // J. Electrochem. Soc.— 1972.— Vol. 119, N 7.— P. 948—952.
4. Кулинич О. А., Лисовская А. А., Садова Н. Н. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // УФЖ.— 1990.— Т. 35, № 11.— С. 1691—1695.
5. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис, Л. Мени.— М.: Металлургия, 1985.
6. Карлсон Т. Фото-электронная и ОЖЭ-спектроскопия.— Л.: Машиностроение, 1981.
7. Матаре. Г. Электроника дефектов в полупроводниках.— М.: Мир, 2000.