

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ГЕРМАНИЕМ**канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ**
(Полоцкий государственный университет),**канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ (Белорусский государственный университет, г. Минск)**

Исследована зависимость прочностных характеристик кремния, выращенного различными промышленными методами, от содержания изовалентной примеси германия в материале. Установлено, что легирование кремния германием независимо от метода и атмосферы выращивания монокристаллов приводит к снижению микротвердости и микрохрупкости материала как подвергшегося термообработке, так и исходного. Полученные экспериментальные результаты объяснены с учетом наличия деформационных полей в Si·Ge.

Введение. Возросший в последнее время интерес к изучению механических свойств монокристаллического кремния [1-4] объясняется тем, что изготовление приборов на его основе включает в себя ряд технологических операций (шлифование, полирование, резание пластин), эффективность проведения которых определяется такими характеристиками как прочность, микротвердость и хрупкость материала. С другой стороны, изменение дефектно-примесного состава кремния, имеющее место при его технологической обработке, может приводить и к изменению механических свойств монокристаллов. Общеизвестно, например, что в реальных полупроводниковых структурах деформационные процессы и связанные с ними изменения механических параметров материалов обусловлены перемещением дислокаций [5]. Дефектно-примесный состав монокристаллов кремния может оказывать существенное влияние на динамические свойства дислокаций [6], а значит, и на микротвердость, характеризующую сопротивление решетки монокристалла упругопластической деформации.

Следует отметить, что изучение механических свойств кремния и установление способов и возможностей их модификации позволит повысить процент выхода годных приборов и снизить их себестоимость [7]. Помимо этого, анализ механических свойств кристаллов, который осуществляется достаточно простыми и доступными методами, может дать нам новые сведения о характере распределения микродефектов в материале и их динамике при различных температурных режимах.

Методика эксперимента. Цель работы – исследование влияния германия на микротвердость (МТ) кремния р-типа, легированного германием в процессе выращивания методом Чохральского (Cz-Si) и бестигельной зонной плавки (Fz-Si), а также полученных электронно-лучевой плавкой сплавов $Si_{1-x}Ge_x$ ($0,01 < x < 0,14$). Параллельно исследовались нелегированные образцы с идентичными параметрами, выращенные в тех же условиях, что и легированные монокристаллы. Содержание германия (N_{Ge}) определяли методом нейтронно-активационного анализа. Изотермический отжиг образцов проводился при температуре 750 °С длительностью до 300 минут.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50 – 200 г. Учитывая анизотропию микротвердости кремния, измерения проводили вдоль кристаллографического направления [111]. Величина микротвердости определялась по формуле:

$$H = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2},$$
 где P – величина нагрузки; d – диагональ отпечатка. Применение статистического метода

обработки данных для анализа результатов испытаний на микротвердость большого числа (более 100) образцов Si позволило установить, что имеет место нормальный (гауссовский) закон распределения величин H . При этом для измерения микротвердости с относительной погрешностью ~3 % достаточно провести 40 – 50 испытаний. Микрохрупкость образцов определялась по результатам не менее чем 50 испытаний для каждого образца по стандартной методике [8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены кривые зависимости микротвердости от нагрузки для монокристаллов кремния, выращенных различными методами. Максимальные значения МТ наблюдались в специально нелегированном кремнии, выращенном по методу Чохральского, что обусловлено упрочняющим влиянием примеси кислорода [9 – 10]. Введение германия как в Cz-Si, так и в «зонный» кремний снижало микротвердость на 5 – 10 %. Наиболее отчетливо этот эффект был выражен для Fz-Si, в котором концентрация остаточных технологических примесей (кислород, переходные металлы) была ниже.

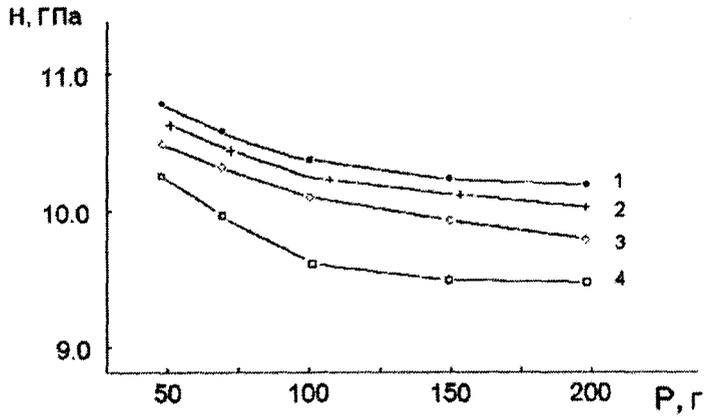


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки: для Cz-Si - 1, 2; и Fz-Si - 3,4.

Монокристаллы легировались германием (2, 4) в концентрации $8,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Известно, что микротвердость монокристаллов кремния зависит от атмосферы выращивания, причем более высокие значения МТ наблюдаются в Si, выращенном в протоке азота [11, 12]. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2, указывают на то, что величина уменьшения микротвердости при легировании германием от атмосферы выращивания существенно не зависит (~10 % для кремния, выращенного в атмосфере азота; ~8 % для традиционного Si, полученного в протоке аргона). Следует отметить, что микротвердость Si:Ge изменялась главным образом при концентрациях менее 10^{19} см^{-3} , а при $10^{19} < N_{\text{Ge}} < 10^{20} \text{ см}^{-3}$, когда имеет место перекрытие полей упругих напряжений, МТ практически постоянна. Изменения микрохрупкости кремния при варьировании атмосферы выращивания и содержания германия коррелировали с изменениями микротвердости (таблица).

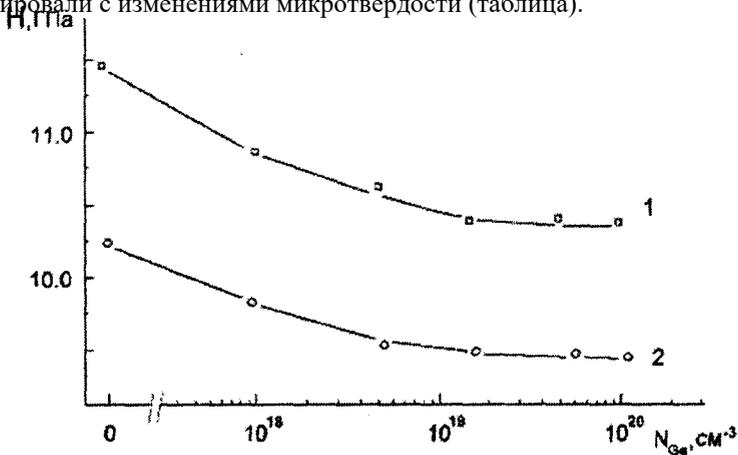


Рис. 2. Зависимость величины микротвердости Cz-Si от содержания германия: 1 - выращенного в атмосфере азота; 2 - выращенного в атмосфере аргона

Микрохрупкость монокристаллов кремния

Метод выращивания	Концентрация Ge, 10^{19} см^{-3}	Микрохрупкость до отжига	Микрохрупкость после отжига
Метод Чохральского	-	4,2	4,5
	3	4,1	4,3
	17	4,0	4,2
Метод зонной плавки	-	4,1	4,4
	17	3,8	4,1

В полученных электронно-лучевой плавкой сплавах $Si_{1-x}Ge_x$ микротвердость образцов также уменьшалась с ростом содержания германия (рис. 3). Наиболее интенсивно МТ снижалась при $x < 0,03$. В области $0,03 < x < 0,14$ наблюдалась линейная зависимость уменьшения микротвердости от содержания Ge для всех нагрузок на индентор.

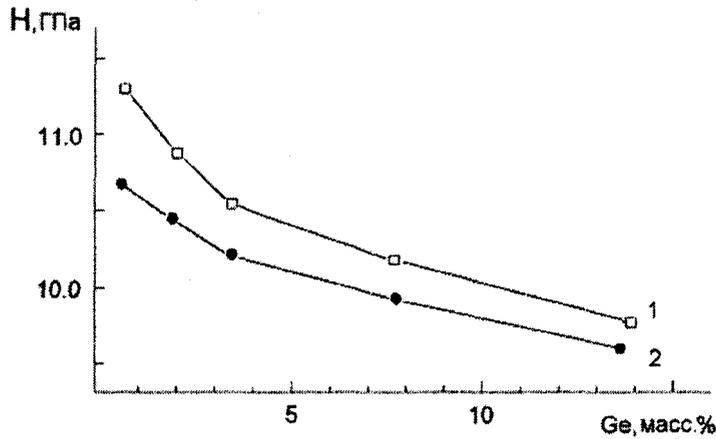


Рис. 3. Зависимость микротвердости сплавов Si-Ge от содержания германия: 1 – при нагрузках 50 г; 2 – при нагрузках 200 г

Как известно [13], легирование Si германием приводит к возникновению в монокристаллах дополнительных внутренних полей упругих напряжений, обусловленных большим, по сравнению с кремнием, ковалентным радиусом атомов германия. Снижение микротвердости Si:Ge связано, вероятнее всего, с уменьшением критического напряжения для движения дислокаций вследствие наличия деформационных полей.

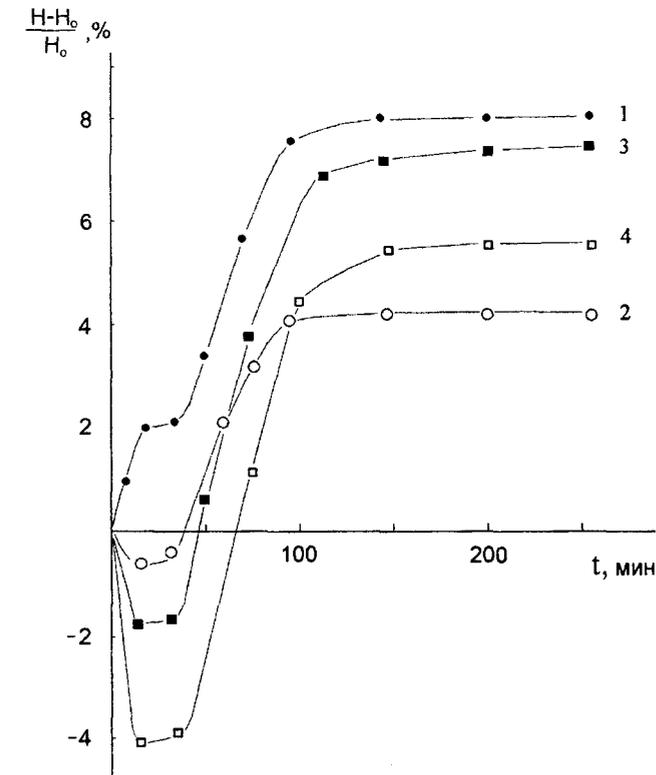


Рис. 4. Изменение микротвердости при изотермическом ($T = 750\text{ }^\circ\text{C}$) отжиге кристаллов:

- 1, 2 – выращенных методом Чохральского;
 - 3, 4 – методом зонной плавки.
- $N_{Ge}, \text{ см}^{-3}$: 1, 3 – 0; 2, 4 – $1,7 \cdot 10^{20}$

При концентрациях Ge ~ 3 мас. % деформационные поля близки к пределу текучести и при дальнейшем увеличении содержания германия происходит дополнительная генерация дислокаций. Отмеченное обстоятельство объясняет наличие точки перегиба на кривой зависимости МТ от состава сплавов $Si_{1-x}Ge_x$.

Из анализа результатов, представленных на рис. 4 и 5, видно, что характер изменений прочностных характеристик материала в ходе термообработки (ТО) зависел от метода выращивания монокристаллов. Так, для Fz-Si (кривая 3, рис. 4) и сплавов $Si_{1-x}Ge_x$ (рис. 5) имело место уменьшение микротвердости ($\sim 2 - 4\%$) на начальных этапах отжига в первые 10-40 минут. В кремнии, выращенном методом Чохральского (кривая 1, см. рис. 3), в том же диапазоне времени было отмечено некоторое увеличение микротвердости материала, так называемая «ступенька». При увеличении длительности ТО свыше 50 минут для обоих материалов становилось характерным монотонное увеличение микротвердости до 7 - 8 % по сравнению с исходным материалом. После прогрева образцов свыше 100 минут как в Fz-Si, так и в Cz-Si процессы упрочнения стабилизировались, и значения МТ оставались практически постоянными.

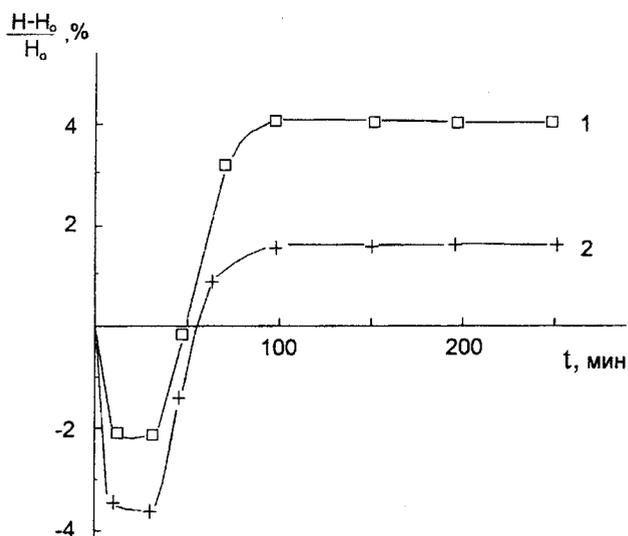


Рис. 5. Изменение микротвердости при изотермическом отжиге ($T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) сплавов Si-Ge. Содержание германия, мас. %: 1 – 3,5; 2 – 13

водила к увеличению и другой его характеристики - микрохрупкости (см. таблицу).

Отмеченные в работе для образцов, выращенных по различной методике, особенности в поведении МТ при отжиге обусловлены различиями в процессах термического дефектообразования. В монокристаллах кремния, полученных бестигельной зонной плавкой, в процессах термического дефектообразования определяющую роль играют ростовые микродефекты [14] (например, В-дефекты - агломераты собственных междоузельных атомов кремния, стабилизированных углеродом). На начальных этапах отжига собственные междоузельные атомы кремния Si_i покидают ростовые В-дефекты. При этом в решетке имеет место формирование упругих деформаций, что влечет за собой снижение предела текучести кремния и уменьшение его микротвердости на начальных этапах отжига. Упрочнение Fz-Si при длительном отжиге связано, вероятно, с тем, что при увеличении времени термообработки В-дефекты захватывают технологические примеси, что способствует релаксации упругих напряжений. Кроме того, возможно формирование комплексов остаточных примесей и собственных междоузельных атомов, а также А-дефектов, присутствие которых препятствует размножению и движению дислокации.

В кремнии, выращенном методом Чохральского, доминирующими термическими дефектами при избранных режимах отжига являются кислородсодержащие преципитаты, способные эффективно тормозить движение дислокаций и тем самым упрочнять кристалл. Размеры и структура преципитатов кислорода существенно зависят от длительности термообработки. Формирующиеся на начальных этапах отжига мелкие кислородные преципитаты, создающие локальные упругие деформации решетки, при увеличении длительности ТО трансформируются в аморфные микродефекты, не вызывающие искажений кристаллической решетки [15]. С указанными обстоятельствами, вероятнее всего, связано наличие ступенек на зависимости микротвердости от длительности отжига Cz-Si.

Деформационные поля, обусловленные изовалентной примесью германия, должны способствовать инжекции Si_i из В-дефектов и препятствовать формированию междоузельных дефектно-примесных комплексов, что приводит к подавлению термического упрочнения в Fz-Si:Ge. Кроме того, в Cz-Si германий дополнительно подавляет процесс преципитации кислорода [16]. Именно этим, вероятно, и обусловлено более сильное влияние указанного ИВП на процессы термического упрочнения выращенного методом Чохральского Si:Ge по сравнению с Fz-Si:Ge.

Выводы. Легирование кремния ИВП германия независимо от метода и атмосферы выращивания монокристаллов приводит к снижению микротвердости и микрохрупкости материала как исходного, так и термообработанного. Полученные экспериментальные результаты объяснены с учетом наличия деформационных полей в Si:Ge. Обнаруженное уменьшение микротвердости и микрохрупкости монокристаллов Si:Ge и сплавов Si-Ge может быть использовано при оптимизации процессов шлифовки и полировки пластин кремния, а также должно приводить к уменьшению коробления кремниевых пластин и увеличению процента годных приборов.

Легирование кремния изовалентной примесью (ИВП) германия усиливало эффект снижения микротвердости на начальном этапе термообработки в Fz-Si:Ge (кривая 4, см. рис. 4). В то время как введение Ge в Cz-Si приводило не только к исчезновению начальной «ступеньки» увеличения микротвердости материала, но при концентрациях германия $\sim 1,7 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ отмечалось даже снижение МТ, как и в «зонном» кремнии (кривая 2, см. рис. 4).

При длительных ТО (свыше 50 мин) введение примеси германия приводило к увеличению термостабильности монокристаллов: изменения микротвердости в процессе термообработки Si:Ge было более слабым (5 - 4 %), чем в нелегированных кристаллах ($\sim 8\%$).

Отметим, что эффект повышения термостабильности при легировании Ge более выражен в образцах, полученных методом Чохральского (кривые 1, 2 и 3, 4, см. рис. 4). Термообработка Si:Ge также при-

ЛИТЕРАТУРА

1. Mechanical property characterization of boron-doped silicon by Berkovich-type indenter / G. Yu, J. Watanabe, R. Izumi etc. // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2: Letters*. -2001. - Vol. 40, № 3A. - P. L183 -L185.
2. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д. Влияние мелких примесей на температурную зависимость микротвердости и фотомеханического эффекта в полупроводниках // *Физика и техника полупроводников*. - 2002. - Т. 36, № 10. - С. 1191 - 1193.
3. Березина Г.М., Коршунов Ф.П., Мурин Л.И. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге // *Неорганические материалы*. - 1990. - Т. 26, № 4. - С. 683 - 686.
4. Островский И.В., Стебленко Л.П., Надточий А.Б. Образование поверхностного упроченного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке // *Физика и техника полупроводников*. - 2000. - Т. 34, № 3. - С. 257 - 260.
5. Боярская Ю.С., Грабко О.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. - Кишинев: Штиинца, 1986.-234 с.
6. Судзуки Т., Есиага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и пластичность. - М.: Мир, 1989. - 294 с.
7. Карбань В.И., Борзаков Ю.И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике. - М.: Радио и связь, 1988.- 102 с.
8. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. - М.: Радио и связь, 1982. - 240 с.
9. Sumino K. Dislocations and mechanical properties of silicon // *Mater. Sci. and Eng. B*. - 1989. - Vol. 4, № 1-4.-P.335-341.
10. Harada H., Sumino K. Indentation rosettes and dislocation locking by oxygen in silicon // *J. Appl. Phys.*, - 1982. - Vol. 53, № 7. - P. 4838 - 4842.
11. Микротвердость кремния, выращенного методом Чохральского в атмосфере азота / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, В.В. Петров // *Неорганические материалы*. - 1999. - Т. 35, Л® 12. - С. 1413-1414.
12. Исследование методом трехточечного изгиба механической прочности монокристаллов кремния с примесью азота / Wang Gan, Yang De-ren, Li Dong-sheng etc. // *Chin. J. Semicond.* - 2001. - V. 22, № 3. - P. 304-308.
13. Структурное несовершенство монокристаллического кремния, легированного германием / Н.И. Горбачева, А.И. Курбаков, М.Г. Мильвидский и др. // *Кристаллография*. - 1986. - Т. 31, № 5. - С. 994 - 996.
14. Высоцкая В.В., Горин С.Н., Сидоров Ю.А. О природе В-дефектов в кремнии // *Неорганические материалы*. - 1990. - Т. 26, № 3. - С. 453 - 457.
15. Yonemura M., Sueoka K., Kamei K. Analysis of local lattice strain around oxygen precipitates in Czochralski-grown silicon wafers using convergent beam electron diffraction // *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1: Regular papers and short notes*. - 1999. - Vol. 38, Л® 6A. - P. 3440 - 3447.
16. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием / Д.И. Бринкевич, Н.И. Горбачева, В.В. Петров и др. // *Неорганические материалы*. - 1989. - Т. 25, № 8. - С. 1376 - 1378.