

УДК 546.28:621.315.592

ПРИПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ПЛАСТИН КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫМИ ИОНАМИ БОРА

© 2010 г. С. А. Вабищевич¹, Н. В. Вабищевич¹, Д. И. Бринкевич²,
В. С. Просолович², Ю. Н. Янковский²

¹ УО “Полоцкий государственный университет”, Новополоцк, Республика Беларусь

² Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 23.12.2008 г.

Исследовано изменение микротвердости монокристаллического кремния, полученного методом Чохральского, при имплантации высокоэнергетичных ионов бора с энергией 5.6–13.6 МэВ и дозой от 1×10^{13} до 1×10^{16} см⁻². Обнаружено упрочнение приповерхностного слоя (толщиной до 1 мкм) монокристаллов кремния. Эффект приповерхностного радиационного упрочнения зависит от энергии и дозы имплантируемых ионов. При имплантации ионов бора с энергией 13.6 МэВ эффект упрочнения достигал максимума при дозе имплантации $\sim 5 \times 10^{14}$ см⁻², а для ионов с энергией 5.6 МэВ не выходил на насыщение даже при максимальной дозе 1×10^{16} см⁻². Показано, что дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами межузельного типа, которые формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных межузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Применение ионного легирования с ускоряющим напряжением свыше 1 МэВ в процессе производства полупроводниковых приборов открывает широкие возможности для создания проводящих и легирующих слоев на глубинах в десятки микрон, обеспечивает сокращение числа этапов фотолитографии и позволяет отказаться от дорогостоящих эпитаксиальных структур [1]. Процессы радиационного дефектообразования в кремнии при высокоэнергетичной ионной имплантации бора изучены достаточно хорошо [1–3], однако прочность кремния после имплантации практически не исследовалась. Актуальность таких исследований обусловлена тем, что на последующих стадиях технологического процесса изготовления полупроводниковых приборов (окисление, диффузия, посадка в корпус и т.д.) пластины кремния подвергаются температурным и механическим воздействиям, приводящим к короблению пластин и образованию микротрещин. Указанные процессы приводят к снижению выхода годных приборов и во многом определяют прочностными свойствами имплантированных пластин.

Прочностные характеристики сложным образом зависят от комплекса механических свойств обрабатываемого материала – упругих (модуль Юнга), пластических (твердость) и хрупких (трещиностойкость) [4]. Как правило, эти механические свойства определяются различными методами в условиях напряженного состояния, далеких от контактного нагружения, имеющего место при абразивном воздействии. Единственным методом, позволяющим моделировать контактное взаимодействие абразивных

частиц с обрабатываемым материалом, является микроиндентирование. Условия, возникающие в локальной зоне под индентором, во многом аналогичны некоторым практически важным случаям контактного взаимодействия, например при сухом трении, ударном и абразивном износе и т.д. Поэтому микроиндентирование может применяться для моделирования элементарных актов контактного взаимодействия в условиях, приближенных к реальным при эксплуатации [5].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния радиационных дефектов, созданных высокоэнергетичной имплантацией ионов бора, на микротвердость монокристаллического кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пластины монокристаллического кремния (марки КЭФ-4.5) *n*-типа проводимости имплантировались ионами бора с энергией (5.6–13.6) МэВ и дозой (Φ) от 1×10^{13} до 1×10^{16} см⁻² при комнатной температуре на импульсном циклотроне ИЦ-9. Плотность ионного тока варьировалась в интервале от 0.3 до 2.5 мкА/см². Внедрение ионов бора производилось в полированные пластины кремния толщиной 460 ± 20 мкм.

Измерения микротвердости (*H*) проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике вдоль направления $\langle 100 \rangle$. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка на индентор (*P*) варьировалась в диапазоне 50–300 г. При каждом из-

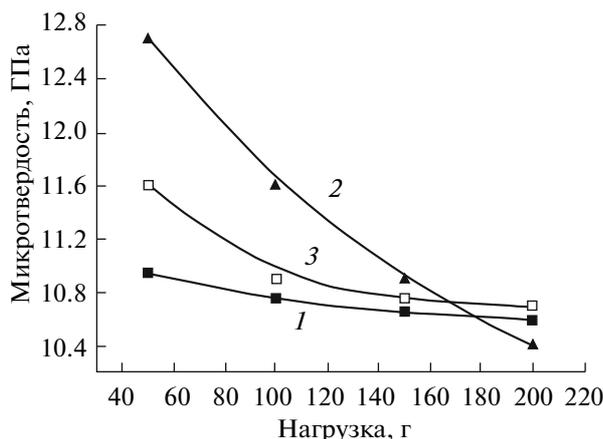


Рис. 1. Зависимость микротвердости кремния от нагрузки на индентор. Номера образцов: 1 – исходный; 2 – имплантированный ионами V^+ с энергией 5.6 МэВ дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – имплантированный ионами V^+ с энергией 13.6 МэВ дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

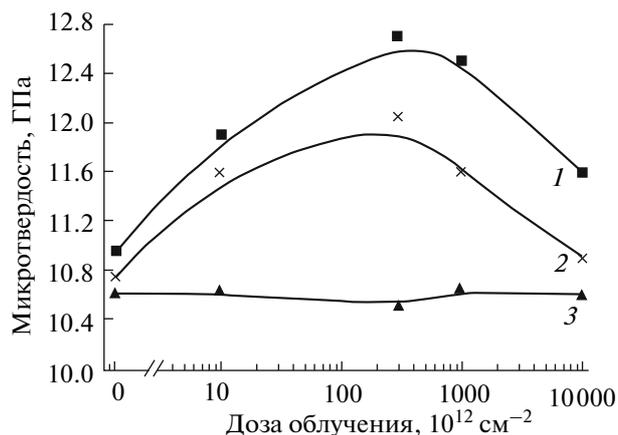


Рис. 2. Зависимость микротвердости кремния от дозы имплантированных ионов бора. Нагрузка, г: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200. Энергия ионов 13.6 МэВ.

мерении на поверхность пластины наносилось не менее 50 отпечатков, измерялись обе диагонали отпечатка, и по их усредненному значению, согласно [6], рассчитывалась величина H . Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики [7]. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 3% (с доверительной вероятностью 0.95).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость микротвердости H от величины нагрузки P для всех исследовавшихся образцов представлена на рис. 1. Микротвердость существенно уменьшалась при увеличении нагрузки от 50 до 200 г, а при дальнейшем возрастании P она изменялась незначительно, что характерно для непластичных (твердых) кристаллов. Этот эффект наблюдался ранее [4, 8] и, по мнению авторов [8], обусловлен димеризацией химических связей на поверхности полупроводника и формированием микро рельефа поверхности.

Имплантация ионов V^+ приводила к увеличению эффекта приповерхностного упрочнения: микротвердость при малых нагрузках (50 г) существенно возрастала, а при нагрузках 200 г и выше ее изменения не превышали 3–5%, что близко к погрешности измерений (рис. 2). Эффект приповерхностного радиационного упрочнения существенно зависел от энергии и дозы имплантируемых ионов. При имплантации ионов бора с энергией 13.6 МэВ указанный эффект достигал максимума при дозе имплантации $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а для ионов с энергией 5.6 МэВ не выходил на насыщение даже при максимальной дозе $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3).

Полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены с учетом следующих обстоятельств. В процессе облучения кремния образуются первичные радиационные дефекты – вакансии (V) и собственные межузельные атомы (I), способные диффундировать по кристаллу. Наиболее подвижны собственные межузельные атомы. По данным авторов [9] их диффузионная длина в имплантированных ионами He^+ пластинах выращенной бестигельной зонной плавкой кремния марки БКДБ (удельное сопротивление $2000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) может достигать 200 мкм. Вакансии же в указанном материале диффундируют на глубину, не превышающую 10 мкм. В процессе диффузии первичные радиационные дефекты (V и I) взаимодействуют с примесями и дефектам в кристалле, что приводит к снижению их диффузионной длины. В кремнии, полученном методом Чохральского, концентрация примесей (в частности, кислорода) существенно (более чем на два порядка) выше, чем в Si, полученном бестигельной зонной плавкой. Поэтому в нашем случае диффузионная длина первичных радиационных дефектов будет значительно ниже.

С другой стороны [10], при исследовании электрофизических и оптических свойств облученного высокоэнергетичными ионами V^+ (13.6 МэВ) кремния в слое внедрения наблюдались две области эффективного формирования радиационных дефектов, обусловленные различными механизмами торможения ионов. Одна из них, обусловленная ядерным механизмом торможения, находилась на глубине ~ 14 мкм. Вторая, связанная с торможением электронными оболочками, располагалась на меньшей глубине (~ 6 мкм) и состояла из дефектов вакансионного типа (в частности, дивакансий). Собственные межузельные атомы из этой области могут легко достигать поверхности.

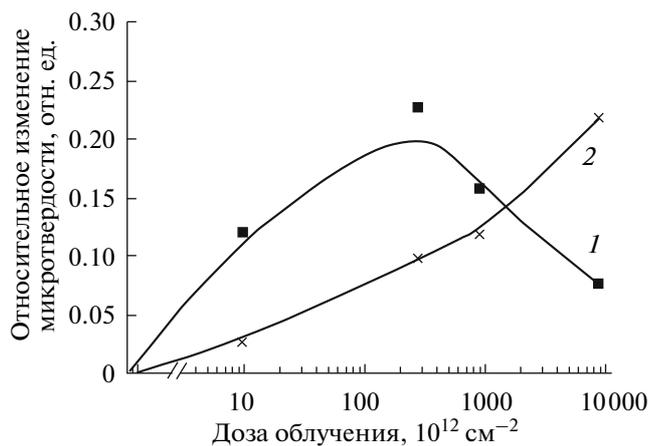


Рис. 3. Зависимость относительного изменения микротвердости при увеличении нагрузки от 50 до 200 г ($H_{50}-H_{200}/H_{200}$) от дозы облучения ионами В с энергией, МэВ: 1 – 13.6; 2 – 5.6.

Ранее установлено [11], что дефекты межузельного типа способствуют упрочнению кремния. Приведенные данные позволяют предположить, что за приповерхностное упрочнение кремния при высокоэнергетичной имплантации ответственны диффундирующие к поверхности собственные межузельные атомы. Выходя на поверхность, они способны формировать дефекты межузельного типа [9]. Действительно, методом селективного травления было подтверждено формирование в приповерхностной области имплантированных образцов В-дефектов, являющихся, согласно [12], агломератами собственных межузельных атомов, стабилизированных углеродом. Отметим также, что формирование дефектов межузельного типа в тонком приповерхностном слое глубиной до 0.5 мкм при имплантации ионов Ag^+ с энергией 40 кэВ отмечалось авторами [13]. Изменения слоевого сопротивления в приповерхностном слое монокристалла при высокоэнергетичной имплантации бора, как и в работе [10], обнаружено не было. Это указывает на то, что в приповерхностной области формируются электрически неактивные дефекты.

Наличие максимума на дозовой зависимости $\Delta H/H$ (рис. 3) можно объяснить тем, что нарушенный (аморфизованный) слой является эффективным стоком для диффундирующих собственных межузельных атомов. Отметим, что формирование центров зарождения аморфной фазы (так называемых IV -центров, соответствующих сигналу ЭПР с $g = 2.0055$) наблюдалось методом ЭПР в комбинации с последовательным удалением слоев при дозах свыше $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ на глубине, соответствующей проецированному пробегу ионов R_p . С ростом дозы большая часть I связывается в комплексы в пределах дефектного слоя в области ядерного торможения ионов или в области электронного торможения. При снижении энергии ионов эффективность де-

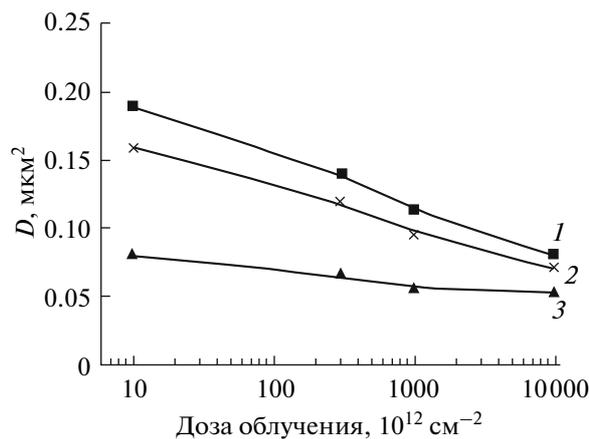


Рис. 4. Зависимость дисперсии измеряемой величины диагонали отпечатка от дозы имплантированных ионов бора. Нагрузка, г: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200. Энергия ионов – 13.6 МэВ.

фектообразования падает. Поэтому максимум на зависимости $\Delta H/H(\Phi)$ для более низких значений (5.6 МэВ) энергии ионов в исследованном интервале доз не достигался. Отметим, что дозовая зависимость с максимумом является типичной для случая, когда наблюдаемый эффект обусловлен диффузией компонентов пар Френкеля из нарушенного слоя [14].

Введение вакансионных дефектов сопровождается разупрочнением монокристаллов Si [15]. При нагрузке 200 г глубина проникновения индентора составляет ~ 2.5 мкм, т.е. индентор достигает слоя дефектов вакансионного типа в образцах, имплантированных ионами V^+ с энергией 5.6 МэВ. Экспериментальные данные (рис. 1, кривая 2) указывают на то, что при проникновении индентора в слой вакансионных дефектов величина микротвердости падает ниже значений, характерных для исходного материала. Указанный эффект выражен слабо, поскольку компенсируется вкладом в микротвердость упрочненного приповерхностного слоя. В образцах, имплантированных ионами V^+ с энергией 13.6 МэВ (рис. 1, кривая 3), индентор при максимальной нагрузке не достигает слоя вакансионных дефектов, находящегося на глубине около 5 мкм. Поэтому значения микротвердости несколько выше, чем в исходном материале.

Отметим также, что высокоэнергетичная имплантация бора приводила к увеличению дисперсии (D) случайного распределения размера диагонали отпечатка при индентировании, что проявлялось при малых нагрузках (рис. 4). Причем указанный эффект с ростом дозы в диапазоне $10^{13}-10^{14} \text{ см}^{-2}$ существенно снижался. При нагрузке свыше 200 г (глубина проникновения индентора ~ 3 мкм) увеличения D не наблюдалось, и величина дисперсии во всем исследованном диапазоне доз была близка к значениям, характерным для исходного (неимплантированного) кремния.

Указанный эффект можно объяснить, учитывая, что в образцах с включениями второй фазы обычно наблюдаются два максимума на случайном распределении значений микротвердости. Один из них соответствует значениям микротвердости в матрице, второй – значениям H для второй фазы. Такое распределение наблюдалось ранее для кремния, содержащего окислительные дефекты упаковки [16]. Однако, если размеры включений второй фазы сравнимы либо несколько меньше размеров отпечатка индентора, то в этом случае должно наблюдаться уширение случайного распределения значений микротвердости. Таким образом, эксперимент свидетельствует об образовании у поверхности пластин (на глубине до 1 мкм, соответствующей глубине внедрения индентора при нагрузке 50 г) дефектных областей с размерами, близкими к размеру отпечатков индентора при указанной нагрузке (~5 мкм).

Исходя из приведенных выше экспериментальных результатов можно заключить, что дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами межузельного типа и формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных межузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что облучение высокоэнергетичными ионами бора приводит к приповерхностному упрочнению монокристаллов кремния. Величина приповерхностного радиационного упрочнения существенно зависит от энергии имплантируемых ионов. При имплантации ионов бора с энергией 13.6 МэВ указанный эффект достигает максимума при дозе имплантации $\sim 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а для ионов с энергией 5.6 МэВ не выходит на насыщение даже при максимальной дозе $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Дефекты, ответственные за приповерхностное радиационное упрочнение кремния, являются электрически неактивными дефектами межузельного типа и формируются в процессе диффузии к поверхности кремния собственных межузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя.

Авторы благодарны сотрудникам ОИЯИ Дидыку А.Ю. и Сохацкому А.С. за проведение высокоэнергетичной ионной имплантации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф. // Журнал технической физики. 1988. Т. 58. № 3. С. 559.
2. Аль-Баккур Ф., Дидык А.Ю., Козлов И.П. и др. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. № 10. С. 1841.
3. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Соловьев В.С., Ширяев С.Ю. Дефекты структуры в ионно-имплантированном кремнии. Минск: Университетское, 1990. 320 с.
4. Литвинов Ю.М., Литвинов М.Ю. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2004. № 4. С. 11.
5. Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 2. С. 122.
6. Березина Г.М. // Докл. АН БССР. 1979. Т.33. № 5. С. 431.
7. Калоша В.К., Лобко С.И., Чикова Т.С. Математическая обработка результатов эксперимента. Минск: Высшая школа, 1991. 164 с.
8. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Казаров Р.Э. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 71.
9. Зорин Е.И., Лисенкова Н.В., Павлов П.В. и др. // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 5. С. 904.
10. Brinkevich D.I., Odzhaev V.B., Prosolovich V.S., Yankovski Yu.N. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 251.
11. Вабищевич С.А., Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И. // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20.
12. Высоцкая В.В., Горин С.Н., Сидоров Ю.А. // Неорг. материалы. 1990. Т. 26, № 3. С. 453.
13. Pavlov P.V., Tetelbaum D.I., Skupov V.D. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 94, № 1. P. 395.
14. Антонова И.В., Неустроев Е.П., Попов В.П., Стась В.Ф. // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 43.
15. Головин Ю.И., Дмитриевский А.А., Сучкова Н.Ю. // Физика твердого тела. 2006. Т. 48, № 2. С. 262.
16. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Вабищевич С.А., Петлицкий А.Н. // Микроэлектроника. 2006. Т. 35. № 2. С. 112.

Surface Hardening of Silicon Wafers Implanted by High Energy Boron Ions

S. A. Vabishchevich, N. V. Vabishchevich, D. I. Brinkevich,
V. S. Prosolovich, and Yu. N. Yankovski

The change of microhardness of Czochralski-grown single-crystal silicon implanted by B^+ with energy of 5.6–13.6 MeV and doze of 1×10^{13} – $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ was investigated. The hardening of the surface layer (thickness up to 1 μm) of silicon single crystals was revealed. The effect of surface hardening depended on the energy and the doze of implanted ions. The hardening reached the maximum under B^+ implantation with energy of 13.6 MeV and doze of $\sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. It did not reach the saturation even at the maximal ion doze of $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ with energy of 5.6 MeV. The defects responsible for surface radiation hardening of silicon were shown to be electrically inactive interstitial defects which were formed as a result of diffusion of intrinsic interstitials from the implanted region to the surface.