

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА И ПРИБОРОСТРОЕНИЕ**

УДК 539.4: 621.315.592

*Д. И. БРИНКЕВИЧ<sup>1</sup>, С. А. ВАБИЩЕВИЧ<sup>2</sup>, Н. В. ВАБИЩЕВИЧ<sup>2</sup>, В. С. ПРОСОЛОВИЧ<sup>1</sup>***ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОФАЗНОЙ И ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ**<sup>1</sup> *Белорусский государственный университет,*<sup>2</sup> *Полоцкий государственный университет**(Поступила в редакцию 07.05.2011)*

**Введение.** Эпитаксиальные слои (ЭС) кремния широко используются при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. В большинстве применений как электрофизические свойства ЭС, так и их физико-механические характеристики играют значительную роль, поскольку на разных стадиях технологического процесса кремниевые пластины подвергаются различным механическим воздействиям (скрайбирование, посадка в корпус и т. д.). При этом в эпитаксиальных пленках и подложках могут развиваться сильные внутренние напряжения, приводящие к генерации микродефектов и снижению выхода годных приборов. Одним из способов исследования физико-механических свойств ЭС является метод индентирования, позволяющий изучать процессы развития деформации в малых объемах, что весьма важно при учете толщины эпитаксиальных слоев [1].

**Объекты и методика исследований.** В настоящей работе исследована микротвердость эпитаксиальных слоев кремния, полученных методами газофазной и жидкофазной эпитаксии. Газофазная эпитаксия (ГФЭ) осуществлялась на стандартной промышленной установке при температуре 1150–1180 °С. Использовались пластины, обработанные в соответствии с ЕТО.035.578 ТУ (обратная сторона полирована алмазной пастой). Скорость роста ЭС составляла 0,8–1,0 мкм/мин. Жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) проводилась посредством кристаллизации из растворов-расплавов на основе олова [2]. Выбор в качестве растворителя олова обусловлен тем, что указанная изовалентная примесь образует тетраэдрическую систему химических связей и в равновесных условиях не проявляет электрической активности в кремнии. ЭС выращивали в графитовых кассетах (графит марки ЕК986, плотность 1,85 г/см<sup>3</sup>) по сдвиговой технологии в интервале температур 1050–1000 °С. Принудительное охлаждение растворов-расплавов (Р-Р) осуществляли со скоростью 0,1–1,0 °С/мин. Содержание изовалентной примеси олова по данным нейтронно-активационного анализа во всех исследованных образцах  $(3-6) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что близко к пределу растворимости Sn при температуре роста эпитаксиальных слоев. Часть образцов получали из растворов-расплавов, легированных редкоземельным элементом иттербием, поскольку введение Yb в Р-Р позволяет повысить смачиваемость подложки.

Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  измерялось 4-зондовым методом. Толщина пленок определялась с помощью декорирования купоросным раствором сферического шаршліфа. Плотность дислокаций  $N_d$  контролировалась травлением в селективном травителе Райта длительностью 5 мин. ЭС, полученные ГФЭ, были практически бездислокационными (величина  $N_d$  не превышала  $10^2$  см<sup>-2</sup>). При ЖФЭ плотность дислокаций существенно выше и варьировалась

в пределах  $10^4$ – $10^7$  см<sup>-2</sup>, что коррелирует с результатами [3] для ЭС, полученных кристаллизацией их растворов-расплавов на основе In.

Измерения микротвердости  $H$  проводились по стандартной методике [4] на приборе ПМТ-3 в результате 40–50 испытаний с применением статистического метода обработки данных. Погрешность измерения микротвердости составляла 3% с доверительной вероятностью 0,95. Нагрузку на индентор выбирали таким образом, чтобы глубина проникновения индентора в материал не превышала 30% толщины ЭС. В этом случае влиянием границы раздела ЭС–подложка можно пренебречь [1].

Параметры исходных подложек и исследовавшихся образцов приведены в табл. 1–3. Индентирование проводилось как со стороны эпитаксиального слоя ( $H_{ЭС}$ ), так и со стороны подложки ( $H_{п}$ ). Значения микротвердости и микрохрупкости в таблицах 1–3 приведены для нагрузки 100 г. Микрохрупкость оценивалась по стандартной 5-бальной методике [5].

Т а б л и ц а 1. Микротвердость и микрохрупкость пластин промышленного кремния (исходных подложек)

| Марка кремния | Ориентация | Z, балл | $H$ , ГПа | $\varepsilon_H$ , % |
|---------------|------------|---------|-----------|---------------------|
| КДБ 10        | <111>      | 3,1     | 10,7      | 2,2                 |
| КДБ 80        | <111>      | 3,0     | 10,6      | 1,9                 |
| КДБ 0,005     | <111>      | 3,1     | 10,9      | 1,9                 |
| КЭС 0,01      | <111>      | 3,0     | 10,8      | 2,3                 |
| КЭС 0,01      | <100>      | 2,9     | 10,4      | 2,1                 |
| КЭФ 4,5       | <100>      | 2,8     | 10,2      | 2,3                 |

Т а б л и ц а 2. Параметры ЭС кремния, полученных жидкофазной эпитаксией

| № образца | Подложка      | Питатель | Содержание Yb в P-P, % | $\rho$ , Ом·см | Толщина, мкм | $H_{ЭС}$ , ГПа | $H_{п}$ , ГПа | $Z_{ЭС}$ | $\varepsilon_H$ , % |
|-----------|---------------|----------|------------------------|----------------|--------------|----------------|---------------|----------|---------------------|
| 1         | <100> КЭФ-4,5 | БКЭФ     | –                      | 3              | 7            | 9,9            | 11,1          | 2,9      | 4,5                 |
| 2         | <111> КДБ-80  | БКЭФ     | –                      | 4              | 9            | 11,0           | 11,9          | 3,3      | 4,7                 |
| 3         | <111> КДБ-80  | КДБ-80   | –                      | 4              | 8            | 11,2           | 12,1          | 3,5      | 4,6                 |
| 4         | <111> КДБ-80  | КДБ-80   | 0                      | 1,0            | 16           | 11,9           | 12,5          | 3,4      | 4,8                 |
| 5         | <111> КДБ-80  | КДБ-80   | 0,03                   | 1,2            | 14           | 10,4           | 12,9          | 3,6      | 5,7                 |
| 6         | <111> КДБ-80  | КДБ-80   | 0,05                   | 1,5            | 12           | 10,3           | 12,7          | 3,4      | 7,0                 |
| 7         | <111> КДБ-80  | КДБ-80   | 0,5                    | 0,4            | 16           | 10,8           | 12,9          | 3,7      | 9,1                 |

Т а б л и ц а 3. Параметры ЭС кремния, полученных газифазной эпитаксией

| № образца | Подложка        | ЭС      | $\rho$ , Ом·см | Толщина, мкм | $H_{ЭС}$ , ГПа | $H_{п}$ , ГПа | $\varepsilon_H$ , % |
|-----------|-----------------|---------|----------------|--------------|----------------|---------------|---------------------|
| 1         | <100> КЭС-0,01  | КЭФ5,0  | 5,0            | 8            | 11,3           | 10,9          | 3,7                 |
| 2         | <111> КДБ-10    | КЭФ3,0  | 3,0            | 13,5         | 11,5           | 11,2          | 4,0                 |
| 3         | <100> КДБ-10    | КЭФ3,6  | 3,6            | 13,5         | 11,6           | 11,3          | 3,8                 |
| 4         | <100> КДБ-0,005 | КДБ25   | 25             | 35           | 11,7           | 11,7          | 4,1                 |
| 5         | <111> КЭС-0,01  | КЭФ1,25 | 1,25           | 10           | 11,3           | 11,0          | 3,7                 |

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 1, 2) имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов [6]: микротвердость уменьшалась на 5–20% при увеличении нагрузки от 20 до 100 г, а при дальнейшем возрастании нагрузки она изменялась не столь существенно. Такое приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния связано, по мнению авторов [6], с наличием тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью, обусловленной димеризацией химических связей на поверхности полупроводника. При нагрузках свыше 200 г вокруг большого количества отпечатков (до 30–50%) наблюдались длинные трещины и сколы, что затрудняло проведение измерений.

Во всех исследовавшихся образцах (кроме легированного лантаноидом образца № 7 табл. 2) наблюдалось нормальное гауссово распределение величин  $H$  (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии крупных включений второй фазы (свыше 5 мкм). Ширина случайного распределения измеренных величин микротвердости ( $\varepsilon_H$ ) составляла примерно 3–5%, увеличиваясь при умень-

шении нагрузки до 20 г (табл. 1–3). Существенной зависимости  $\varepsilon_H$  от ориентации подложки не наблюдалось. Наличие дислокаций приводило к увеличению значений  $\varepsilon_H$  до 6–8% (табл. 2). В сильно легированных редкоземельным элементом Yb эпитаксиальных пленках (образец № 7 табл. 2) величина  $\varepsilon_H$  при стандартных нагрузках достигала 9–10%, а при нагрузке 20 г на распределении микротвердости наблюдались два близко расположенных слабовыраженных максимума. Такой характер случайного распределения микротвердости обусловлен наличием в сильно легированных иттербием ЭС включений второй фазы (скоплений атомов лантаноида) [3].

Заметного влияния легирующих примесей (фосфор, бор) на величину микротвердости, наблюдавшегося в монокристаллах Si авторами [7], в наших экспериментах не обнаружено. Вероятно, это обусловлено тем, что в работе [7] концентрационный эффект наблюдался при малых нагрузках (до 20 г). В нашей работе величина нагрузки превышала это значение.

Микротвердость подложек после проведения эпитаксии во всех исследовавшихся образцах была выше, чем микротвердость исходных (до эпитаксии) пластин (табл. 1–3). При ЖФЭ эффект упрочнения выражен сильнее (значения  $H_{II}$  больше микротвердости исходных пластин на 20%), чем при ГФЭ (величина  $H_{II}$  возросла на 4–7%). Указанное обстоятельство связано с упрочняющим действием термообработки, которое отмечалось ранее в работе [8]. Отметим, что увеличение длительности термообработки при ГФЭ (соответственно и увеличение толщины ЭС) приводило к росту значений  $H_{II}$ . Об этом свидетельствует прямая корреляция величины  $H_{II}$  и толщины ЭС, полученного ГФЭ (табл. 3).

Более выраженное упрочнение подложки в эпитаксиальных структурах, полученных ЖФЭ, обусловлено несколькими причинами. Во-первых, длительность термообработки при ЖФЭ значительно выше, чем при ГФЭ, что должно приводить к существенному росту микротвердости. Во-вторых, к упрочнению приводит генерация дислокаций в процессе ЖФЭ. Действительно, по данным оптической микроскопии после селективного травления на поверхности ЭС наблюдались дислокации и дефекты упаковки, сгруппированные в вытянутые скопления, ширина которых составляла примерно 50 мкм. Плотность дислокаций в скоплениях достигала  $8 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , средняя их плотность по поверхности –  $2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Исследования поверхности косого шлифа показали, что плотность дислокаций возрастала по мере удаления от поверхности ЭС и составляла у границы раздела ЭС – подложка примерно  $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ , а в глубине подложки – около  $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ . Таким образом, плотность дислокаций в подложке почти на два порядка выше, чем в ЭС, и на четыре порядка превышает плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии. Отметим, что плотность дислокаций была наиболее высока в образцах № 4–7 (табл. 2),

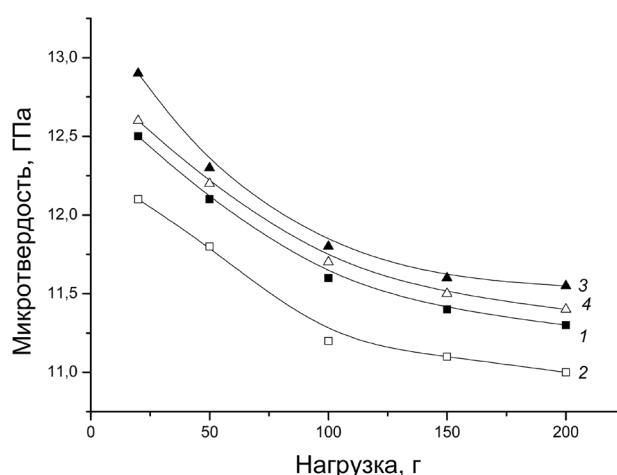


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для эпитаксиальных структур, полученных ГФЭ. Образцы № 2 (кривые 1, 2) и № 3 (кривые 3, 4) из табл. 3. Индентирование проводилось со стороны ЭС (1, 3) и со стороны подложки (2, 4)

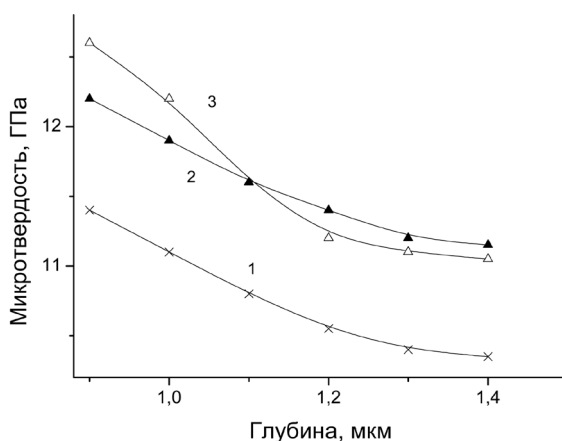


Рис. 2. Зависимость микротвердости ЭС, полученных методом ЖФЭ, от глубины погружения индентора. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

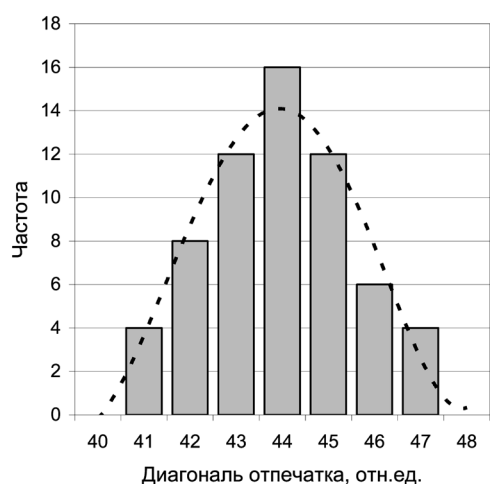


Рис. 3. Гистограмма распределения измерений диагонали отпечатка индентора на пластинах кремния марки КДБ 10. Нагрузка 100 г

в которых эффект упрочнения подложки в процессе ЖФЭ выражен максимально.

Прочностные характеристики ЭС зависели от метода получения (ГФЭ или ЖФЭ). Микротвердость ЭС, выращенных методом ГФЭ, была незначительно выше (на 3–4%, что близко к погрешности измерений) микротвердости подложки (рис. 1, табл. 3). Величина  $H$  не проявляла также существенной зависимости от ориентации подложки, несмотря на то, что микротвердость монокристаллов кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  обычно на 5–10% выше микротвердости Si с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Это обусловлено тем, что при ГФЭ пластины с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  разориентируются на  $5^\circ$  для снижения плотности упаковки. Указанное обстоятельство приводит к уменьшению величины микротвердости в ЭС с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ .

На микротвердость ЭС может также оказывать существенное влияние и атмосфера выращивания. ГФЭ проводится в хлорсодержащей атмосфере, которая создает пересыщение по вакансиям [9] и способствует формированию в приповерхностном слое вакансионных дефектов. Указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния [10].

Для ЭС, выращенных методом ЖФЭ, наблюдалась сильная зависимость от ориентации подложки. Так, микротвердость ЭС, полученных на подложках с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ , меньше на 10%, чем на подложках с ориентацией  $\langle 111 \rangle$ . Указанный эффект связан с более плотной упаковкой решетки кремния вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ .

Кроме того, микротвердость ЭС Si:Sn, полученных ЖФЭ, была ниже на 5–15% микротвердости монокристаллического кремния соответствующей ориентации. Эффект разупрочнения ЭС Si:Sn может быть обусловлен суммарным действием двух причин. Во-первых, увеличением параметра решетки вследствие легирования примесью Sn, имеющей больший, чем у Si, ковалентный радиус, что приводит к увеличению длины связи и, как следствие, к уменьшению  $H_{ЭС}$ . Ранее [8] аналогичный эффект разупрочнения наблюдался в монокристаллическом кремнии, легированном изовалентной примесью германия. Во-вторых, очисткой ЭС от технологических примесей. Так, геттерирующий эффект при выращивании пленок из растворов-расплавов на основе олова отмечался ранее по отношению к углероду и кислороду [3], а также к металлическим примесям внедрения (Fe, Ti и т. д.) [11]. Поскольку указанные примеси блокируют движение дислокаций [12], их отсутствие должно приводить к эффекту разупрочнения.

Микрохрупкость ЭС существенной зависимости от метода получения не проявляла и определялась в основном ориентацией подложки. Так, при нагрузке 100 г в структурах с ориентацией подложки  $\langle 100 \rangle$  она варьировалась в пределах 2,8–3,0 балла, а при ориентации  $\langle 111 \rangle$  составляла 3,1–3,7 балла в зависимости от образца (табл. 1–3). Микрохрупкость в отличие от микротвердости снижается при уменьшении нагрузки и при  $P = 20$  г ее характерные значения составляли от 1,4 до 1,6 баллов. Доля разрушенных отпечатков (5 баллов по классификации [5]) не превышает 10–20% даже при максимальной нагрузке 200 г.

**Заключение.** Установлено, что прочностные характеристики эпитаксиальных слоев зависят от метода получения (ГФЭ или ЖФЭ) и определяются протекающими в них процессами дефектно-примесного взаимодействия. Наблюдалось нормальное гауссово распределение величин микротвердости эпитаксиальных слоев. Показано, что технологические примеси и дислокации упрочняют эпитаксиальные структуры. Добавление в раствор-расплав примеси Yb снижает микротвердость выращиваемых эпитаксиальных пленок.

## Литература

1. Шугуров А. Р., Панин А. В., Осколков К. В. // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 6. С. 1007–1012.
2. Бринкевич Д. И., Казюциц Н. М., Крюков В. Л. и др. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28, № 3. С. 472–475.
3. Binetti S., Cavallini A., Dellafiore A. et al // J. Luminescence. 1998. Vol. 80, N 1–4. P. 347–351.
4. Металлы. Методы механических и технологических испытаний. М., 1972. С. 94–102.
5. Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М., Фаттахов Э. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М., 1982. С. 101–102.
6. Герасимов А. Б., Чирадзе Г. Д., Казаров Р. Э. и др // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 71–74.
7. Герасимов А. Б., Чирадзе Г. Д. // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, № 3. С. 385–386.
8. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Петров В. В. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, № 4. С. 297–300.
9. Выжигин Ю. В., Соболев Н. А., Грессеров Б. Н., Шек Е. И. // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25, № 8. С. 1324–1331.
10. Вабищевич С. А., Вабищевич Н. В., Бринкевич Д. И. // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20–22.
11. Сапаев Б., Саидов А. С., Ибрагимов Ш. И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 12. С. 56–62.
12. Shirokov V. V., Pavlyna O. V., Shirokov O. V. // Functional materials. 2004. Vol. 11, N 2. P. 405–409.

*D. I. BRINKEVICH, S. A. VABISHCHEVICH, N. V. VABISHCHEVICH, V. S. PROSOLOVICH*

### **STRENGTH PROPERTIES OF SILICON EPITAXIAL LAYERS PRODUCED BY VAPOR-PHASE AND LIQUID PHASE EPITAXY**

#### **Summary**

Silicon epitaxial structures obtained by vapor-phase and liquid phase epitaxy methods were investigated by the microindentation method. It is established, that strength characteristics of epitaxial layers essentially depend on a method of production (vapor-phase or liquid phase epitaxy) and are determined by the defect-impurity composition of structures. It was observed normal distribution of epitaxial layers microhardness. It was shown, that technological impurity and dislocations strengthen epitaxial structures. Addition in a solution-melt of Yb impurity reduced microhardness of epitaxial layers.