

УДК 546.28:621.315.592

МИКРОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННОГО ПРИ НАЛОЖЕНИИ НА РАСПЛАВ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск);
Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет)

Методом микроиндентирования исследованы монокристаллы кремния, полученные по методу Чохральского при наложении на расплав комбинированных переменных и стационарных магнитных полей. Экспериментально показано, что микропрочностные характеристики монокристаллического кремния (микротвердость H , микрохрупкость Z , коэффициент вязкости разрушения K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ) зависят от условий выращивания (наложения магнитных полей). Обнаружены существенные различия микропрочностных свойств образцов, вырезанных из нижних и верхних частей одного и того же слитка. Особенности микропрочностных свойств монокристаллического кремния обусловлены различиями в дефектно-примесном составе исследовавшихся пластин.

Введение. Кремний является базовым материалом современной микроэлектроники, к которому предъявляются высокие требования по чистоте материала и однородности распределения его электрофизических параметров, что определяет необходимость активных поисков перспективных технологий выращивания и обработки материалов с целью оптимизации их эксплуатационных параметров [1]. Для кремния перспективным является получение монокристаллов при наложении на расплав магнитного поля (M-Si) [2 – 3]. Изменение условий конвекции в расплаве кремния оказывает влияние на состояние всего дефектно-примесного ансамбля в монокристалле. Так, например, наложение на расплав магнитных полей позволяет весьма эффективно управлять процессами сегрегации кислорода и варьировать в широких пределах профили его распределения как по длине слитка, так и по его диаметру [3 – 6].

Цель настоящей работы – исследование влияния условий выращивания (наложение на расплав сложных электромагнитных полей) на микропрочностные характеристики кремния.

Методика эксперимента. Монокристаллы кремния выращивались по методу Чохральского при наложении на расплав комбинированных (вертикальное + горизонтальное) переменных и стационарных магнитных полей. Слиток 09-10 (параметры образца см. в таблице ниже) выращивался во вращающемся магнитном поле. Рост монокристаллов осуществлялся на одной установке в идентичных условиях (масса загрузки, лигатуры, тепловой режим и т.д.). При этом изменялись только условия наложения электромагнитных полей. Удельное сопротивление всех исследовавшихся образцов было ~ 10 Ом·см. Все слитки подвергались так называемому «стабилизирующему» отжигу при температуре 600 °С длительностью 30 мин для удаления термодоноров, вводящихся в монокристалл в процессе выращивания [4]. Пластины толщиной 2 мм вырезались с верхнего (В) и нижнего (Н) торцов слитков (таблица). Все пластины подвергались идентичной химико-механической полировке. Измерение концентрации междоузельного кислорода проводилось по полосе ИК-поглощения при 1106 см⁻¹ [7].

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 50...200 г. На всех пластинах индентирование проводилось в центре (I), на середине радиуса (C) и на краю (K) пластины (таблица). При измерении для каждой экспериментальной точки на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики [8]. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости (H) менее 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95). Микрохрупкость Z определялась по стандартной 5-балльной методике [9]. Значения коэффициента вязкости разрушения K_{IC} и эффективной энергии разрушения γ рассчитывались по средней длине радиальных трещин в углах отпечатков [10] согласно формулам (1):

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{\frac{3}{2}}}; \quad \gamma = \frac{K_{IC}^2}{2E}, \quad (1)$$

где E – модуль Юнга (для кремния $E = 1,5 \cdot 10^{11}$ Па); L – длина трещины.

Погрешность измерений не превышала 8 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Во всех исследованных образцах наблюдалось нормальное (гауссово) случайное распределение измеряемых величин микротвердости (длины диагонали отпечатка). Полуширина случайного распределения величин H варьировалась в диапазоне 1,9...2,1 %, что близко к значениям, характерным для промышленных марок кремния (Cz-Si), полученных традиционным методом Чохральского [11]. Корреляции микропрочностных свойств монокристаллов с концентрацией междоузельного кислорода в диапазоне $N_O = (6...12) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ установлено не было. Не было обнаружено и существенной зависимости указанных характеристик от места измерения на пластине (край, центр, середина радиуса) – различия близки к погрешности измерения (таблица).

Параметры образцов, подвергавшихся индентированию

Слиток	Ориентация	Положение в слитке	$N_O \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$	$\Delta N_O, \%$	Положение на пластине	H, ГПа	Z, бал.	$K_{IC}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\gamma, \text{ Па} \cdot \text{м}$
						Нагрузка 100 г			
09-03	<100>	В	6,6	17,0	К	10,2	2,5	1,65	8,9
					С	10,3	2,5	1,6	8,6
					Ц	10,2	2,45	1,6	8,6
		Н			К	10,4	2,2	1,8	10,3
					С	10,45	2,3	1,8	10,4
					Ц	10,45	2,2	1,9	10,9
09-01	<111>	В	7,6	16,0	К	11,4	2,8	1,5	7,3
					С	11,5	2,9	1,5	7,4
					Ц	11,5	2,8	1,45	7,0
09-10	<111>	Н			К	12,1	2,5	1,7	9,5
					С	12,0	2,5	1,8	10,1
					Ц	12,0	2,6	1,75	9,9
09-31	<111>	В	11,9	13,0	К	11,7	2,9	1,4	6,8
					С	11,75	2,9	1,4	6,6
					Ц	11,7	3,0	1,4	6,7
		Н			К	12,0	2,5	1,65	8,9
					С	12,05	2,45	1,6	8,6
					Ц	11,95	2,5	1,65	8,8

Обнаружена сильная зависимость микротвердости от ориентации монокристалла. Так, микротвердость пластин, вырезанных из монокристаллов с ориентацией <100>, была меньше на 10...15 %, чем пластин с ориентацией <111>. Указанный эффект наблюдался ранее на пластинах традиционного Cz-Si [12] и связан с более плотной упаковкой решетки кремния вдоль направления <111>.

Вид зависимостей микротвердости от нагрузки (рис. 1, 2) существенно изменялся от монокристалла к монокристаллу. Эффект приповерхностного упрочнения [13], характерный для монокристаллов традиционного Cz-Si и заключающийся в уменьшении величины микротвердости на 10...20 % при увеличении нагрузки от 50 до 100 г, наблюдался далеко не для всех образцов. Для большинства образцов, вырезанных из верхних частей слитков, микротвердость, измеренная при нагрузке 50 г, была близка или даже ниже H , измеренной при нагрузке 100 г.

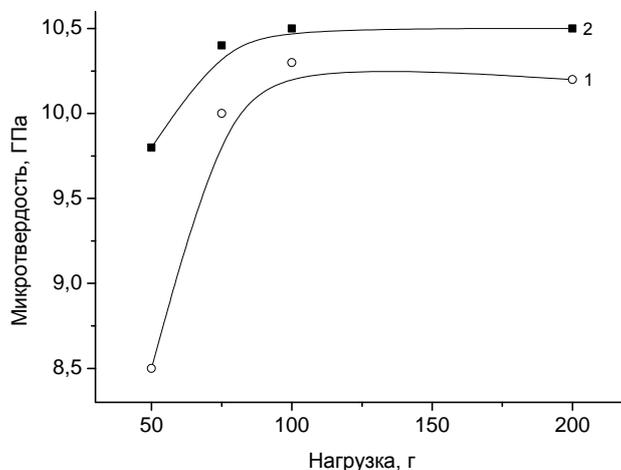


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для пластинок, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-03 с ориентацией <100>

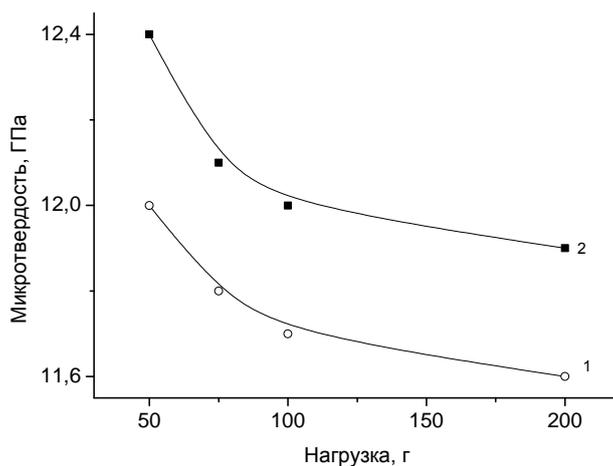


Рис. 2. Зависимость микротвердости от нагрузки для пластин, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-31 с ориентацией <111>

Отметим также, что микротвердость образцов, вырезанных из нижней части слитка, несколько выше, чем Н образцов, вырезанных из верхней части того же слитка. Указанный эффект наблюдался как для монокристаллов с ориентацией <100> (см. рис. 1), так и для слитков с ориентацией <111> (см. рис. 2).

Зависимости микрохрупкости от нагрузки имели вид, характерный для непластичных (твердых) монокристаллов – Z растет с увеличением нагрузки (рис. 3, 4).

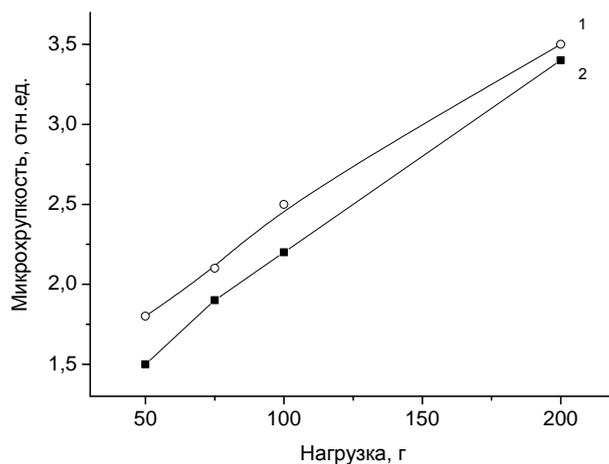


Рис. 3. Зависимость микрохрупкости от нагрузки для пластин, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-03 с ориентацией <100>

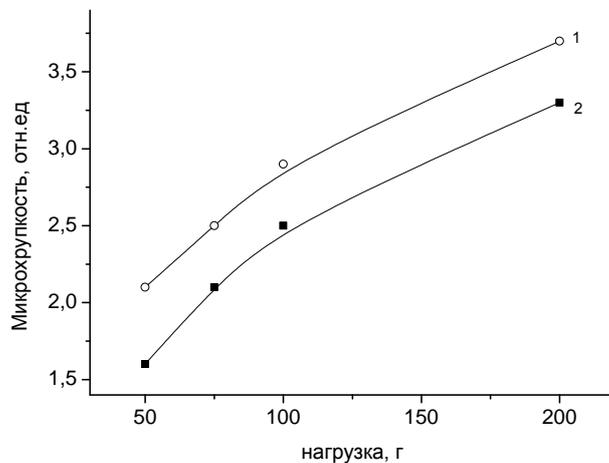


Рис. 4. Зависимость микрохрупкости от нагрузки для пластин, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-31 с ориентацией <111>

Значения микрохрупкости исследовавшихся монокристаллов были близки к значениям, характерным для традиционного Cz-Si [14]. Отметим, что значения микрохрупкости у пластин, вырезанных из нижних частей слитков, несколько ниже, чем у пластин, вырезанных из верхних частей тех же слитков как с ориентацией $\langle 100 \rangle$ (см. рис. 3), так и с ориентацией $\langle 111 \rangle$ (см. рис. 4).

Установлено, что ростовые кислородсодержащие дефекты увеличивают микрохрупкость монокристаллического кремния. Так, в кремнии, выращенном при наложении на расплав слабого вертикального магнитного поля с индукцией $B = 0,05$ Тл и содержащем указанные дефекты [15], значения микрохрупкости Z составляли 4,0...4,2 балла при нагрузке 200 г, в то время как в исследовавшихся в данной работе слитках, полученных при наложении на расплав скрещенных электромагнитных полей, величина микрохрупкости не превышала 3,5 баллов при той же нагрузке (см. рис. 3, 4).

Трещиностойкость K_{IC} (как и эффективная энергия разрушения γ) снижалась с ростом нагрузки (рис. 5, 6) для всех исследовавшихся образцов. Значения K_{IC} исследовавшихся монокристаллов были близки к значениям, характерным для традиционного Cz-Si [14]. Коэффициент вязкости разрушения K_{IC} и эффективная энергия разрушения γ несколько выше в слитках с ориентацией $\langle 100 \rangle$, особенно при больших нагрузках 100...200 г (сравни рис. 5, 6 и данные в таблице). Как и для микротвердости, диапазон изменения коэффициента вязкости разрушения K_{IC} (трещиностойкости) от слитка к слитку увеличивается при снижении нагрузки. Так, при $P = 50$ г значения K_{IC} для разных пластин варьировались в пределах от 1,2 до 2,5 МПа·м^{1/2}, а для $P = 200$ г диапазон изменения снижался и составил 1,0...1,6 МПа·м^{1/2}. Трещиностойкость K_{IC} несколько выше у пластин, вырезанных из нижних частей слитков, для обоих исследовавшихся ориентаций слитков (рис. 5, 6).

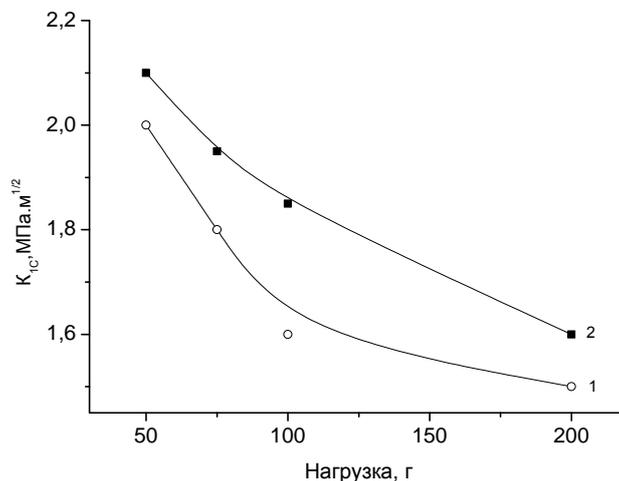


Рис. 5. Зависимость коэффициента вязкости разрушения K_{IC} от нагрузки для пластин, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-03 с ориентацией $\langle 100 \rangle$

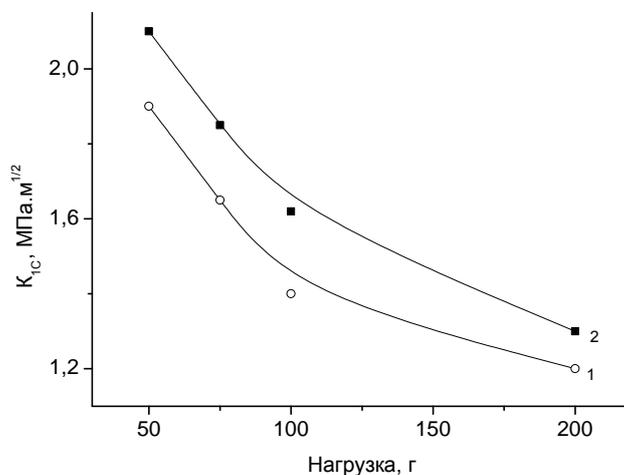


Рис. 6. Зависимость коэффициента вязкости разрушения K_{IC} от нагрузки для пластин, вырезанных из верхней (1) и нижней (2) частей слитка 09-31 с ориентацией $\langle 111 \rangle$

Следует отметить, что наличие ростовых кислородсодержащих дефектов приводило к некоторому снижению трещиностойкости монокристаллического кремния. Так, в кремнии с ориентацией $\langle 100 \rangle$, выращенном при наложении на расплав слабого вертикального магнитного поля с индукцией $B = 0,05$ Тл и содержащем указанные дефекты, значения K_{1C} варьировались в диапазоне $1,3 \dots 1,37$ МПа·м^{1/2} [15] при нагрузке 200 г, в то время как в исследовавшихся в настоящей работе слитках с той же ориентацией, полученных при наложении на расплав скрещенных электромагнитных полей, величина K_{1C} составляла $\sim 1,6$ МПа·м^{1/2} при той же нагрузке (см. рис. 3, 4).

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие *выводы*.

Все прочностные характеристики (микротвердость H , микрохрупкость Z , коэффициент вязкости разрушения K_{1C} и эффективная энергия разрушения γ) существенным образом зависят от условий выращивания (наложения магнитных полей). Изменения указанных параметров от слитка к слитку достигали 10...30 %, что существенным образом превышало погрешность измерения ($\sim 2,5$ % для микротвердости). Причем наиболее отчетливо это проявлялось при малых нагрузках. Увеличение нагрузки нивелировало различие в микропрочностных характеристиках различных слитков. Наблюдаются существенные различия микропрочностных свойств образцов, вырезанных из нижних и верхних частей одного и того же слитка.

Отмеченные выше особенности микропрочностных свойств обусловлены различиями в дефектно-примесном составе исследовавшихся пластин. В нижних частях слитков концентрация технологических примесей существенно выше вследствие эффекта оттеснения указанных примесей в расплав в процессе выращивания. Как известно [16], междоузельные технологические примеси упрочняют кристалл, что проявлялось в увеличении микротвердости H и трещиностойкости K_{1C} пластин, вырезанных из нижних частей слитков.

Наложение на расплав магнитных полей позволяет эффективно управлять процессами конвекции в расплаве и, соответственно, варьировать дефектно-примесный состав выращенного монокристалла. С другой стороны, дефектно-примесный состав оказывает существенное влияние на микропрочностные свойства. Таким образом, варьируя дефектно-примесный состав монокристалла путем наложения на расплав магнитных полей, возможно управление указанными свойствами выращенных монокристаллов.

Существенные колебания микропрочностных свойств исследовавшихся монокристаллов при малых нагрузках (рис. 1, 2) обусловлены, вероятнее всего, высокотемпературной обработкой (600 °С, 30 мин) исследовавшихся пластин, проводившейся для удаления так называемых «ростовых» термодоноров [4]. Высокотемпературная термообработка, как известно [17], приводит к релаксации напряжений, которые способствуют упрочнению приповерхностной области платин. Эти напряжения возникают вследствие механических нарушений структуры монокристалла в процессе резки и шлифовки и не могут быть полностью устранены последующей химико-механической полировкой пластин. Интенсивность этой релаксации, проявляющейся как снижение микротвердости H при малых нагрузках, различна в разных кристаллах вследствие различий в их дефектно-примесном составе.

Заключение. Экспериментально показано, что микропрочностные характеристики монокристаллического кремния (микротвердость H , микрохрупкость Z , коэффициент вязкости разрушения K_{1C} и эффективная энергия разрушения γ) зависят от условий выращивания (наложения магнитных полей). Обнаружены существенные различия микропрочностных свойств образцов, вырезанных из нижних и верхних частей одного и того же слитка. Отмеченные выше особенности микропрочностных свойств обусловлены различиями в дефектно-примесном составе исследовавшихся пластин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильвидский, М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике / М.Г. Мильвидский. – М.: Наука, 1986. – 144 с.
2. Vizman, D. Comparison of the predictions from 3D numerical simulation with temperature distributions measured in Si Czochralski melts under the influence of different magnetic fields / D. Vizman, J. Friedrich, G. Muller // J. Crystal Growth. – 2001. – V. 230, № 1 – 2. – P. 73 – 80.
3. Kakimoto, K. Oxygen distribution in silicon melt under inhomogeneous transverse-magnetic fields / K. Kakimoto // J. Crystal Growth. – 2001. – V. 230, № 1 – 2. – P. 100 – 107.
4. Подавление процессов генерации термодоноров в монокристаллическом кремнии, выращенном в магнитном поле / Э.П. Бочкарев [и др.] // Доклады АН СССР. – 1990. – Т. 313, № 5. – С. 1117 – 1120.
5. Tomzig, E. Application of dynamic and combined magnetic fields in the 300 mm silicon single-crystal growth / E. Tomzig [and others] // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2002. – V. 5, № 4 – 5. – P. 347 – 351.
6. Kakimoto, K. Effects of rotating magnetic fields on temperature and oxygen distributions in silicon melt / K. Kakimoto // J. Crystal Growth. – 2002. – V. 237 – 239. – P. 1785 – 1790.

7. Ильин, М.А. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии / М.А. Ильин, В.Я. Коварский, А.Ф. Орлов // Заводская лаборатория. – 1884. – Т. 50, № 1. – С. 24 – 32.
8. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Высш. шк., 1991. – 164 с.
9. Концевой, Ю.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. – М.: Радио и связь, 1982. – 240 с.
10. Колесников, Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.
11. Вабищевич, С.А. О методике измерения прочностных характеристик полупроводниковых материалов / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств: сб. материалов V междунар. науч.-техн. конф., 29 – 30 мая 2008 г.: в 3-х т. – Новополоцк: ПГУ, 2008. – Т. II. – С. 200 – 203.
12. Глазов, В.М. Микротвердость металлов и полупроводников / В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
13. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
14. Вабищевич, С.А. Физико-механические свойства кремния, облученного электронами и нейтронами / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2010. – № 3. – С. 109 – 114.
15. Ростовые кислородсодержащие дефекты в кремнии, выращенном в слабом вертикальном магнитном поле / Д.И. Бринкевич [и др.] // Микроэлектроника. – 2011. – Т. 40, № 4. – С. 309 – 312.
16. Vabishchevich, S.A. Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment / S.A. Vabishchevich, N.V. Vabishchevich, D.I. Brinkevich // J. Advanced Materials. – 2005. – V. 12, № 2. – P. 125 – 128.
17. Микромеханические свойства слоев кремния, имплантированных ионами бора и фосфора / С.А. Вабищевич [и др.] // Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 9 междунар. конф., Минск, 20 – 22 сент. 2011 г. – Минск: Издат. Центр БГУ, 2011. – С. 104 – 106.

Поступила 20.01.2012

MICROSTRENGTH PROPERTIES OF SILICON SINGLE CRYSTAL RECEIVED FROM THE MELT UNDER THE INFLUENCE OF COMBINED MAGNETIC FIELDS

D. BRINKEVICH, N. VABISCHEVICH, S. VABISCHEVICH

Silicon single crystals received by Czochralski method from the melt under the influence of combined dynamic and steady magnetic fields were investigated by microindention method. It is experimentally shown, that microstrengten characteristics of silicon single crystal (microhardness H , microfragility Z , factor of viscosity of destruction K_{1C} and effective energy of destruction γ) depend on conditions of receipt (parameters of magnetic fields). Essential distinctions of microstrengten properties of the samples which have been cut out from the bottom and top parts of the same ingot are found out. The specified features of microstrengten properties are caused by distinctions in defect-impurity structure of investigated wafers.