

УДК 546.28:621.315.592

**МИКРОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ  
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ***канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ**(Полоцкий государственный университет);**канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. В.С. ПРОСОЛОВИЧ,**канд. физ.-мат. наук Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ**(Белорусский государственный университет, Минск)*

*Методом микроиндентирования исследованы физико-механические свойства монокристаллического кремния, подвергнутого низкоэнергетичной имплантации. Обнаружено приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния при имплантации ионов с энергиями  $E \geq 500$  кэВ, причем величина радиационного приповерхностного упрочнения уменьшается при снижении энергии ионов. При низкоэнергетичной имплантации ( $E = 60$  кэВ) обнаружено увеличение микротвердости в глубине пластины на расстояниях, существенно превышающих радиус проецированного пробега ионов. Показано, что быстрый термический отжиг приводит к разупрочнению приповерхностной области монокристалла кремния на глубине до 1 мкм и увеличению трещиностойкости (росту  $K_{IC}$  и  $\gamma$ ) при малых нагрузках. Полученные экспериментальные результаты объяснены с учетом генерации вакансий в процессе быстрого термического отжига. Обсуждается механизм радиационного упрочнения кремния при ионной имплантации.*

**Введение.** Ионное облучение широко используется для модификации свойств приповерхностных слоев различных материалов [1]. Варьируя режимы ионной обработки, представляется возможным достаточно точно и в широких пределах управлять состоянием поверхности и приповерхностных слоев, а тем самым и их прочностными свойствами. В то время как в литературе имеются достаточно надежные данные об эффектах упрочнения металлов и сплавов, вызванных ионной обработкой [2], применительно к материалам с ковалентной связью, в частности к элементарным полупроводникам, этот вопрос пока остается открытым. Ранее нами было обнаружено приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния при высокоэнергетичной (~1 МэВ/нуклон) ионной имплантации [3 – 5]. Было высказано предположение [4] о том, что указанный эффект обусловлен диффузией к поверхности собственных междоузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя кремния и формированием дефектов междоузельного типа. Однако влияние низкоэнергетичной имплантации на прочностные свойства приповерхностных слоев кремния детально не исследовалось.

Ионная имплантация широко применяется в полупроводниковой электронике. Наиболее часто она используется в технологии загонки строго дозированного количества примесных атомов, которое используется в качестве источника при последующей диффузионной разгонке для формирования примесного профиля. Энергия легирующих ионов В, Р или As свыше 10 кэВ достаточна для имплантации в приповерхностную область кремниевой подложки на глубину свыше 10 нм. На этой глубине атомы располагаются под поверхностным слоем естественного окисла толщиной до 3...5 мкм и, следовательно, при дальнейшей диффузии отсутствуют любые барьерные эффекты, связанные с наличием поверхностных окислов. С точки зрения управления концентрацией примеси ионная имплантация имеет явное преимущество перед методом химического осаждения [6]. Помимо этого, имплантация в сочетании с быстрым термическим отжигом используется для создания тонких базовых областей биполярных транзисторов, управления пороговыми напряжениями МДП-транзисторов и других целей [7].

На различных 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 определяются прочностными свойствами имплантированных пластин. Прочностные характеристики сложным функциональным образом зависят от комплекса механических свойств обрабатываемого материала – упругих (модуль Юнга), пластических (твердость) и хрупких (трещиностойкость) [8]. 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, абразивном износе и т.д. Поэтому микроиндентирование может применяться для моделирования элементарных актов контактного взаимодействия в условиях, приближенных к реальным эксплуатационным [9].

Целью настоящей работы являлось исследование методом микроиндентирования влияния радиационных дефектов, созданных имплантацией, на физико-прочностные свойства приповерхностных слоев монокристаллического кремния.

**Методика эксперимента.** Полированные пластины кремния марки КЭФ 4,5(100), КДБ 12(100) и КДБ 10(111) толщиной  $460 \pm 20$  мкм имплантировались ионами  $B^+$ ,  $P^+$  и  $Yb^+$  с энергией 60...1000 кэВ и дозами ( $\Phi$ ) от  $1 \cdot 10^{12}$  до  $1 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  при комнатной температуре на ускорителях ионов DTL (г. Бохум, Германия) и «Везувий-6». Плотность ионного тока варьировалась в интервале от 0,3 до 2,5 мкА/см $^2$ . Проецированный пробег ( $R_p$ ) ионов в этих материалах (в зависимости от энергии) варьировался в пределах 0,04...1 мкм.

Измерения микротвердости ( $H$ ) проводились на приборе ПМТ-3. Нагрузка ( $P$ ) на индентор варьировалась в пределах от 20 до 200 г. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95). Значения коэффициента вязкости разрушения  $K_{1C}$  и эффективной энергии разрушения  $\gamma$  рассчитывались по средней длине радиальных трещин в углах отпечатков согласно следующим формулам [10]:

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

$$\gamma = \frac{K_{1C}^2}{2E},$$

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

Погрешность измерений не превышала 8 %.

**Экспериментальные результаты.** Влияние ионной имплантации на микропрочностные свойства монокристаллов кремния существенным образом зависит от энергии внедряемых ионов (рис. 1). Так, при имплантации ионов  $B^+$  с энергией 500 кэВ и выше ( $R_p \geq 1$  мкм) наблюдается приповерхностное упрочнение монокристалла, т.е. имеет место рост микротвердости при малых нагрузках, а при нагрузке 200 г и выше изменения значений  $H$  по сравнению с исходным образцом не наблюдается (рис. 1, кривые 3...5). Причем при снижении энергии имплантируемых ионов величина приповерхностного упрочнения падает. В процессе низкоэнергетичной ( $E = 60$  кэВ) имплантации наблюдается противоположный эффект – вблизи поверхности при низких нагрузках микротвердость в процессе имплантации практически не изменяется, в то время как в глубине кристалла (при больших нагрузках свыше 100 г) имеет место рост микротвердости (рис. 1, кривые 1 и 2), превышающий погрешность измерения. Это указывает на различие в процессах, протекающих при низкоэнергетичной ( $E = 60$  кэВ) имплантации и имплантации с энергиями 500 кэВ и выше.

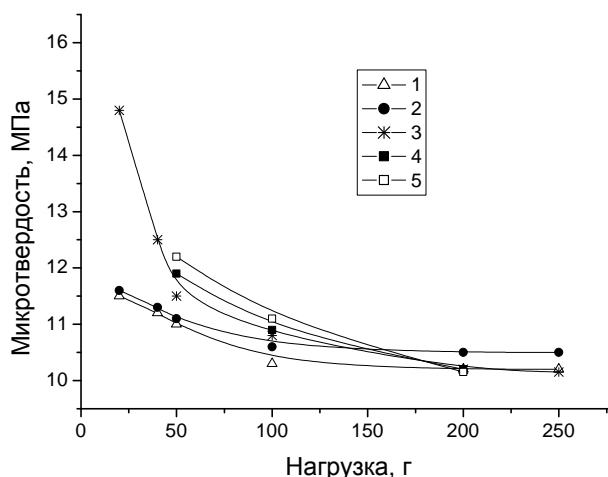


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для исходного (1) и имплантированных ионами  $B^+$  (2...5) дозой  $\Phi = 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  образцов кремния марки КЭФ 4,5. Энергия ионов  $E$ , кэВ: 2 – 60; 3 – 500; 4 – 5600; 5 – 13600

Эффекты приповерхностного упрочнения, наблюдавшиеся при высокоэнергетичной (с удельной энергией ионов  $\sim 1$  МэВ/нуклон и выше) имплантации кремния, подробно описаны в работах [3 – 5].

Ниже рассмотрим процессы при индентировании кремния, имплантированного средне- и низкоэнергетичными ионами.

**Имплантация ионов В<sup>+</sup> и Р<sup>+</sup> с проецированным пробегом R<sub>p</sub> = 1 мкм.** Результаты микроиндентирования монокристаллов, имплантированных среднеэнергетичными ионами бора и фосфора (проецированный пробег R<sub>p</sub> ~ 1 мкм), представлены на рисунках 2 – 3. Во всех образцах наблюдалось приповерхностное упрочнение монокристаллов (рис. 2 а, б): микротвердость снижалась при увеличении нагрузки и выходила на стационарное значение при P свыше 100 г. Увеличение дозы имплантации в пределах до 5·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> приводило к росту микротвердости приповерхностного слоя, т.е. к увеличению эффекта приповерхностного упрочнения. При нагрузке 200 г, что соответствует глубине проникновения индентора ~ 3 мкм, существенных изменений величины H после имплантации не происходило. Такое поведение характерно как для имплантации бора, так и для фосфора (см. рис. 2, а и б).

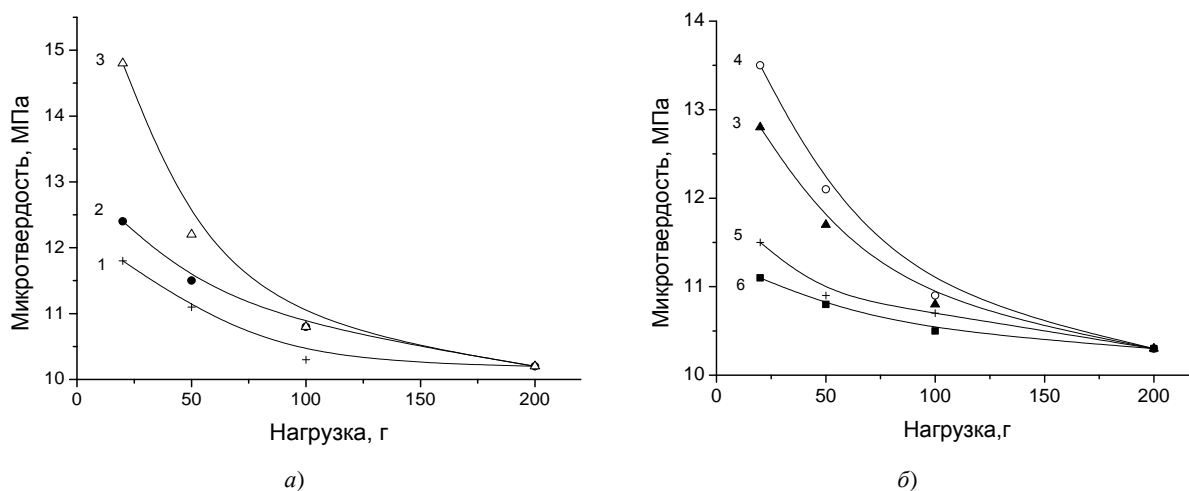


Рис. 2. Зависимости микротвердости от нагрузки для пластин КДБ 12, имплантированных ионами фосфора (б), и пластин КЭФ 4,5, имплантированных ионами бора (а). Доза Φ, 10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 500

При дозах имплантации свыше 5·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> поведение образцов, имплантированных ионами Р<sup>+</sup> и В<sup>+</sup>, существенно различается. В образцах, имплантированных бором, эффект приповерхностного упрочнения продолжает возрастать, а при имплантации фосфора дозой 1·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> он резко снижается (рис. 3) и при Φ<sub>p</sub> = 5·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> практически исчезает (рис. 3).

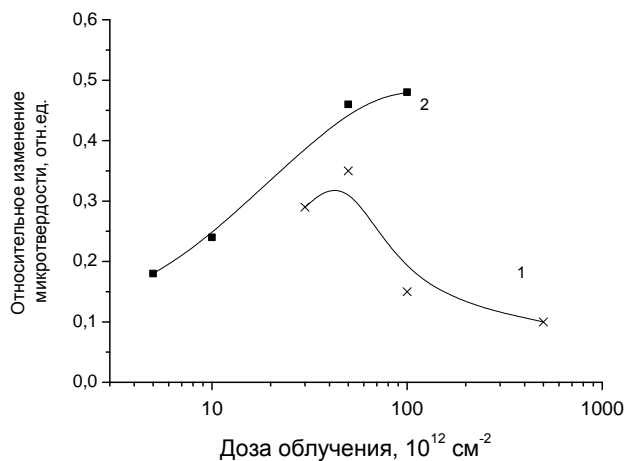


Рис. 3. Дозовая зависимость эффекта приповерхностного упрочнения (разница между значениями микротвердости при нагрузках 200 и 50 г) пластин КДБ 12, имплантированных ионами фосфора (1), и пластин КЭФ 4,5, имплантированных ионами бора (2)

Отметим, что при имплантации ионов Р<sup>+</sup> наблюдается аморфизация имплантированного слоя, причем пороговой дозой сплошной аморфизации для имплантации при температуре, близкой к комнатной, является (1...5)·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>. При имплантации В<sup>+</sup> сплошная аморфизация наблюдается при существенно более высоких дозах (~ 10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>) [6].

Принимая во внимание, что глубина проникновения индентора при минимальной нагрузке 20 г составляла 0,8...0,9 мкм и практически совпадала с проецированным пробегом  $R_p$  ионов фосфора в исследовавшихся образцах, можно предположить, что наблюдавшееся экспериментально снижение величины микротвердости  $H$  при нагрузке 20 г в образцах, имплантированных дозами  $\Phi_p$  свыше  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , обусловлено, вероятнее всего, аморфизацией приповерхностной области монокристалла. Следует отметить, что микротвердость аморфных образцов всегда ниже микротвердости монокристалла. Так, микротвердость пористого кремния почти на порядок ниже по сравнению с монокристаллом Si [11]. При имплантации бора аморфизация не наблюдалась, поэтому при увеличении дозы ионов  $B^+$  эффект упрочнения приповерхностного слоя монокристалла не исчезал.

Быстрый термический отжиг (БТО) приводил к резкому снижению микротвердости в приповерхностной области монокристалла на глубинах до 1 мкм, что соответствовало нагрузкам 20...40 г (кривые 2, 3 на рисунках 4 и 5).

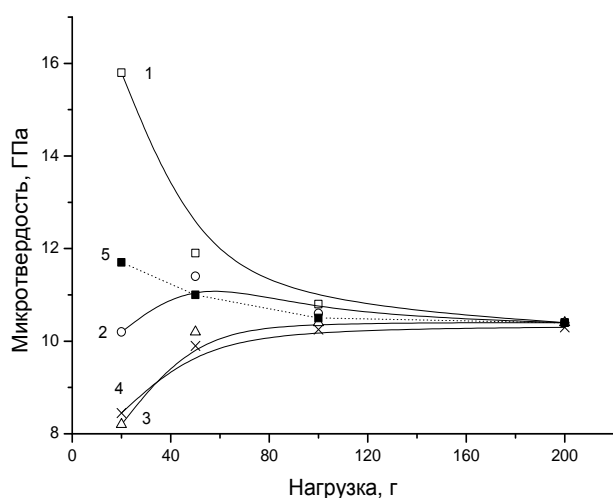


Рис. 4. Зависимость микротвердости Si от нагрузки для образцов, имплантированных ионами  $B^+$  энергией 500 кэВ и подвергнутых БТО: Длительность отжига, с: 1 – 0; 2 – 15; 3, 4 – 60. Доза имплантации  $\Phi_B$ ,  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ : 1...3 – 50, 4 – 5. Кривая 5 – исходный необлученный КЭФ 4,5

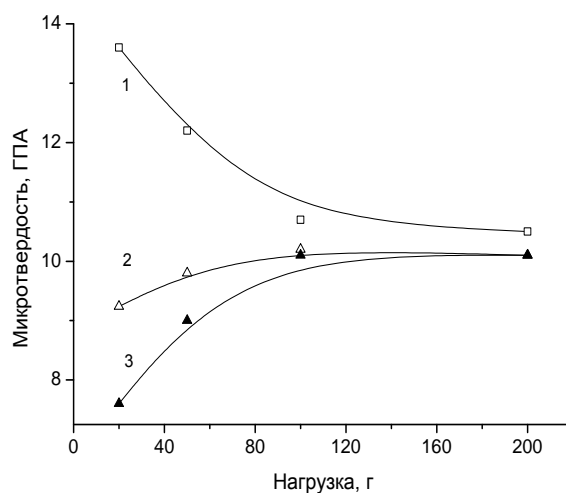


Рис. 5. Зависимость микротвердости Si от нагрузки для образцов, имплантированных ионами  $P^+$  энергией 1000 кэВ и дозой  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Длительность отжига, с: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 60

При увеличении нагрузки микротвердость резко возрастает и при  $P = 100$  г и выше достигает значений, характерных для исходного необлученного кремния. Такие нетрадиционные зависимости микротвердости от нагрузки наблюдались после БТО всех исследовавшихся образцов, имплантированных ионами бора  $B^+$ . Какой-либо зависимости от дозы имплантации для подвергавшихся БТО образцов не замечено (см. рис. 4). При БТО имплантированных ионами  $P^+$  образцов наблюдалась несколько иная картина.

При увеличении дозы имплантации отжиг протекает менее интенсивно (сравним кривые 1, 3, 5 и 2, 4, 6 на рисунке 6). В аморфизированных имплантацией образцах (дозы  $\Phi_p > 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) микротвердость после БТО не снижается ниже 9 ГПа даже после отжига длительностью 60 с (рис. 6, кривые 3...6).

Следует отметить, что микрохрупкость имплантированных и подвергнутых БТО образцов была несколько ниже, чем исходных пластин кремния. Так, даже при максимальной нагрузке 200 г разрушение отпечатков не наблюдалось, в то время как в исходном неимплантированном кремнии при этой же нагрузке разрушалось около 10 % отпечатков.

Трещины в углах отпечатков появлялись только при нагрузке 50 г и выше. В таблицах 1 и 2 приведены рассчитанные по средней длине радиальной трещины для разных нагрузок (от 50 до 200 г) значения коэффициента вязкости разрушения  $K_{IC}$  и эффективной энергии разрушения  $\gamma$ . При увеличении нагрузки указанные параметры снижаются, т.е. трещиностойкость материала падает. Такое поведение  $K_{IC}$  и  $\gamma$  наблюдается и в исходных необлученных образцах.

Имплантация ионов бора приводила к снижению трещиностойкости кремния. С увеличением дозы ионов бора  $\Phi_B$  имело место монотонное снижение значений  $K_{IC}$  и  $\gamma$  (см. табл. 1). Быстрый термический отжиг длительностью 60 с приводил к увеличению трещиностойкости при малых нагрузках. Значения  $K_{IC}$  и  $\gamma$  во всех исследовавшихся образцах независимо от дозы имплантации восстанавливались до величин, характерных для пластин исходного (неимплантированного) кремния (см. табл. 1).

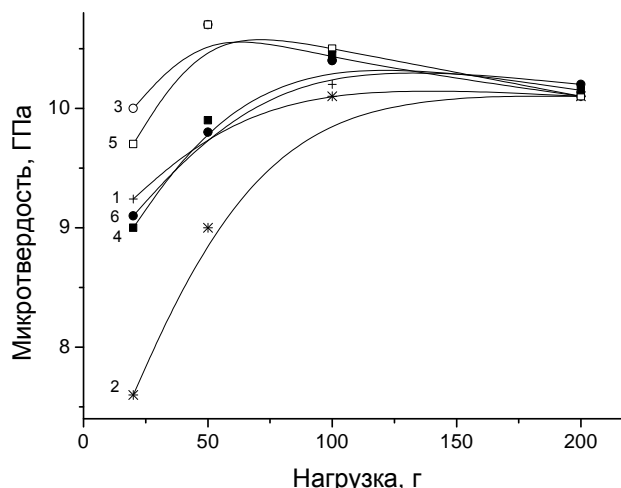


Рис. 6. Зависимость микротвердости от нагрузки для образцов, имплантированных ионами P<sup>+</sup> энергией 1000 кэВ и подвергнутых БТО. Длительность отжига: 1, 3, 5 – 15 с; 2, 4, 6 – 60 с. Доза имплантации Φ<sub>p</sub>, 10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup>: 1, 2 – 5; 2, 4 – 10; 5, 6 – 50

Таблица 1

Параметры трещиностойкости кремния марки КЭФ 4,5 ориентацией (100), имплантированного ионами бора (E<sub>B</sub> = 500 кэВ) и подвергнутого быстрому термическому отжигу

Φ <sub>B</sub> , см <sup>-2</sup>	Длительность БТО, с	K <sub>1C</sub> , 10 <sup>6</sup> , Па·м <sup>1/2</sup> , при нагрузке, г				γ, Па·м, при нагрузке, г			
		50	100	150	200	50	100	150	200
5·10 <sup>13</sup>	–	1,65	1,36	1,31	1,29	9,1	6,1	5,7	5,5
	60	2,66	1,68	1,35	1,31	23,6	9,35	6,0	5,7
5·10 <sup>12</sup>	–	2,24	1,61	1,34	1,28	16,7	8,6	5,9	5,4
	60	2,74	1,64	1,34	1,29	25,0	9,1	5,9	5,5

Таблица 2

Параметры трещиностойкости кремния марки КДБ12 ориентацией (100), имплантированного ионами фосфора (E<sub>P</sub> = 1000 кэВ) и подвергнутого быстрому термическому отжигу

Φ <sub>P</sub> , см <sup>-2</sup>	Длительность БТО, с	K <sub>1C</sub> , 10 <sup>6</sup> , Па·м <sup>1/2</sup> , при нагрузке, г				γ, Па·м, при нагрузке, г			
		50	100	150	200	50	100	150	200
5·10 <sup>13</sup>	–	1,47	1,40	1,40	1,38	7,2	6,7	6,5	6,3
	15	1,83	1,54	1,35	1,30	11,1	7,12	6,05	5,7
	60	3,00	1,52	1,40	1,38	29,9	7,7	6,5	6,34
1·10 <sup>14</sup>	–	2,05	1,50	1,50	1,50	14,0	7,5	7,5	7,5
	15	1,90	1,54	1,40	1,33	11,9	7,9	6,6	5,9
	60	1,91	1,64	1,53	1,51	12,1	9,0	7,7	7,6
5·10 <sup>14</sup>	–	2,00	1,41	1,40	1,40	12,6	6,6	6,5	6,5
	15	1,92	1,66	1,51	1,48	12,4	9,2	7,6	7,0
	60	2,22	1,47	1,47	1,43	16,4	7,2	7,1	6,8

При имплантации ионов P<sup>+</sup> дозой Φ<sub>p</sub> до 5·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> также наблюдалось снижение трещиностойкости при малых нагрузках, а БТО приводил к восстановлению величин K<sub>1C</sub> и γ до их значений в исходных (неимплантированных) монокристаллах. При увеличении дозы имплантации Φ<sub>p</sub> свыше порога аморфизации кремния (1...5)·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> значения коэффициента вязкости разрушения K<sub>1C</sub> при нагрузке 50 г в имплантированных образцах возрастают примерно до 2,0...2,2 Па·м<sup>1/2</sup>, причем последующий БТО существенно не оказывает влияния на значения K<sub>1C</sub>. Их изменения в процессе БТО составляют 10...15 % и близки к погрешности измерений (см. табл. 2). Аналогично ведет себя и эффективная энергия разрушения γ.

**Низкоэнергетичная 60 кэВ имплантация ионов В<sup>+</sup>, Р<sup>+</sup> и УЬ<sup>+</sup>.** В зависимости от массы иона радиус проецированного пробега R<sub>p</sub> составлял для В<sup>+</sup> 188 нм, Р<sup>+</sup> – 73 нм и УЬ<sup>+</sup> – 38 нм, что существенно меньше минимальной глубины проникновения индентора, составляющей ~ 0,8 мкм при нагрузке 20 г.

В отличие от высокоэнергетичной имплантации, в рассматриваемом случае рост микротвердости, превышающий погрешность измерения, наблюдался не вблизи поверхности, а в глубине монокристалла (при нагрузках свыше 100 г), на расстоянии свыше 2 мкм от поверхности (рис. 7, 8). Причем этот эффект отмечен для всех имплантированных ионов (рис. 7). Он усиливается при увеличении дозы ионов бора (рис. 8).

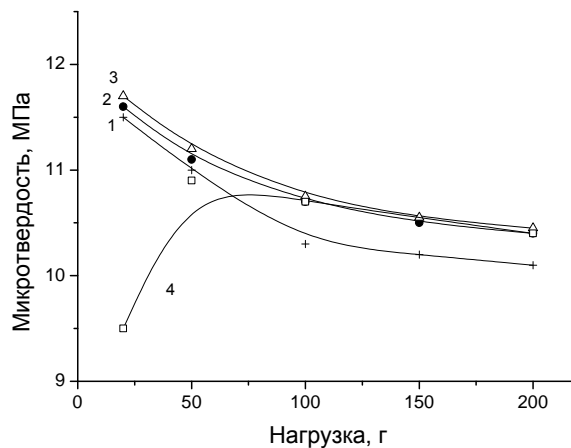


Рис. 7. Зависимости микротвердости от нагрузки для исходного (1) и имплантированных низкоэнергетичными (60 кэВ) ионами В<sup>+</sup> (2), Р<sup>+</sup> (3) и Yb<sup>+</sup> (4) образцов кремния. Доза  $\Phi = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация осуществлялась в кремний марок КЭФ 4,5 (кривая 2) и КДБ 10 (кривые 3, 4)

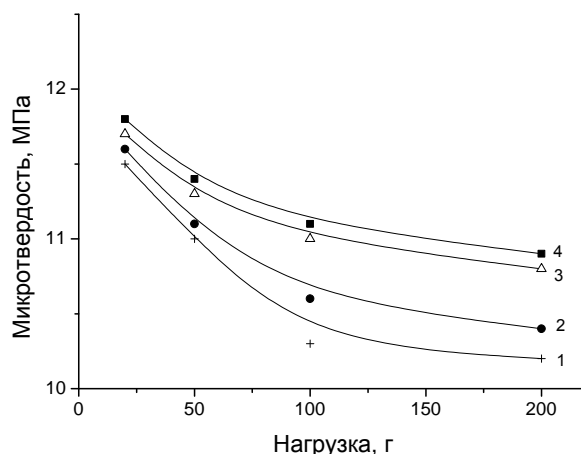


Рис. 8. Зависимости микротвердости от нагрузки для исходного (1) и имплантированных ионами В<sup>+</sup> (2...4) с энергией 60 кэВ образцов кремния марки КЭФ 4,5. Доза  $\Phi, 10^{14} \text{ см}^{-2}$ : 2 – 3; 3 – 12; 5, 4 – 30

Аналогичный эффект увеличения микротвердости на глубинах от 2 до 16 мкм наблюдался авторами ранее при имплантации ионов бора с энергией 60 кэВ и дозой  $6,25 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  [12], которая значительно выше использовавшихся нами.

Отметим, что снижение нагрузки приводило к существенному уширению кривых случайного распределения величин микротвердости (измеренных диагоналей отпечатков). Так, если при нагрузке 200 г полуширина кривой случайного распределения  $H$  составляла  $\sim 3\%$ , что близко к значениям, характерным для необлученного кремния, то для малых нагрузок полуширина кривой случайного распределения при  $P = 50$  г возрастала до  $7 \dots 10\%$ , а при нагрузке 20 г находилась в пределах  $15 \dots 18\%$  для всех исследовавшихся образцов.

В имплантированных низкоэнергетичными ионами образцах сколы у сторон отпечатка (в количестве  $10 \dots 20\%$ ) наблюдались только при нагрузке 200 г, в то время как в исходном неимплантированном кремнии при этой же нагрузке разрушалось около  $10\%$  отпечатков. То есть существенного ухудшения такого параметра, как микрохрупкость, после низкоэнергетичной имплантации не обнаружено.

В аморфизированных ионной имплантацией образцах (имплантация Yb и P дозой  $\Phi \geq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) наблюдалось резкое снижение микротвердости в приповерхностной области (при нагрузках  $20 \dots 30$  г)

(кривая 4 на рисунке 7 и кривая 2 на рисунке 9). Это обусловлено тем, что микротвердость аморфных образцов всегда ниже микротвердости монокристалла. Для аморфизированных ионной имплантацией образцов характерны нечеткие отпечатки с множеством трещин и небольших сколов при нагрузке 200 г, что, вероятнее всего, связано с наличием упругих напряжений на границе между аморфизированным слоем и монокристаллической подложкой.

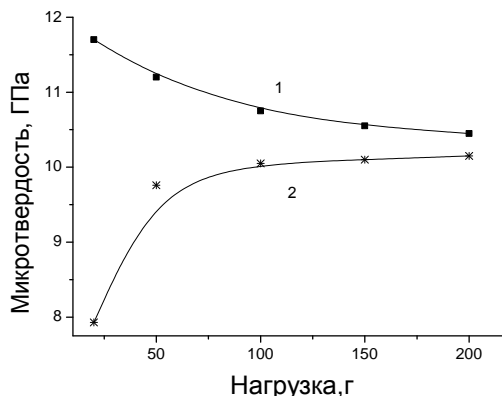


Рис. 9. Зависимости микротвердости от нагрузки для имплантированных ионами P<sup>+</sup> с энергией 60 кэВ образцов кремния марки КДБ 10. Доза  $\Phi$ ,  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>: 1 – 3; 2 – 60

Результаты исследования воздействия низкоэнергетичной имплантации на показатели трещиностойкости материала – коэффициент вязкости разрушения  $K_{IC}$  и эффективную энергию разрушения  $\gamma$  – представлены в таблицах 3 и 4. Для сравнения приведены данные по исходному (неимплантированному) кремнию той же марки – образец 4 в таблице 3. Наблюдается снижение трещиностойкости (значений  $K_{IC}$  и  $\gamma$ ) в глубине кристалла при нагрузке 200 г. При меньших нагрузках существенных отличий от значений, характерных для исходного кремния, не наблюдается (табл. 3). Однако в образцах с аморфизированной ионной имплантацией приповерхностной областью трещиностойкость (значения  $K_{IC}$  и  $\gamma$ ) значительно ниже при всех нагрузках (сравни образец 1 и образцы 2, 3 в таблице 4). Более существенное снижение трещиностойкости при имплантации P дозой 1000 мкКл (образец 2, табл. 4), чем при имплантации Yb (образец 3), обусловлено большей протяженностью аморфизированной области при имплантации фосфора, чем при имплантации иттербия. Как отмечалось выше, проецированный пробег ионов при имплантации фосфора составлял 73 нм, а для Yb<sup>+</sup> был в два раза меньше – 38 нм. Отметим, что в кремнии марки КДБ10, имплантированном ионами фосфора и иттербия с энергией 60 кэВ, при нагрузке 20 г трещин не наблюдалось, поэтому оценить трещиностойкость при данной нагрузке не удалось.

Таблица 3

Параметры трещиностойкости кремния марки КЭФ 4,5, имплантированного ионами бора с энергией 60 кэВ

Номер образца	Доза облучения, мкКл	$K_{IC}, 10^6, \text{Па}\cdot\text{м}^{1/2}$				$\gamma, \text{Па}\cdot\text{м},$			
		20 г	50 г	100 г	200 г	20 г	50 г	100 г	200 г
1	50	3,00	2,20	1,50	1,23	29,1	16,1	7,5	5,0
2	200	2,53	2,13	2,00	1,29	21,4	15,0	12,9	5,5
3	500	2,71	2,22	2,02	1,24	24,5	16,4	13,6	5,1
4	–	2,96	2,64	1,81	1,65	28,6	23,0	10,9	9,1

Таблица 4

Параметры трещиностойкости кремния марки КДБ 10, имплантированного ионами фосфора и иттербия с энергией 60 кэВ

Номер образца	Ион/Доза облучения, мкКл	$K_{IC}, 10^6, \text{Па}\cdot\text{м}^{1/2}$				$\gamma, \text{Па}\cdot\text{м},$			
		20 г	50 г	100 г	200 г	20 г	50 г	100 г	200 г
1	P <sup>+</sup> /50	Трещин нет	2,57	1,40	1,28	Трещин нет	22,0	6,6	5,5
2	Yb <sup>+</sup> /120	Трещин нет	1,51	1,31	1,40	Трещин нет	7,64	5,7	6,5
3	P <sup>+</sup> /1000	Трещин нет	1,33	1,32	0,95	Трещин нет	5,92	5,8	3,0

**Обсуждение экспериментальных результатов.** Ранее нами было установлено, что приповерхностное радиационное упрочнение монокристаллов кремния при высокоэнергетичной ( $\sim 1$  МэВ/нуклон) ионной имплантации обусловлено диффузией к поверхности собственных междоузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя и формированием у поверхности дефектов междоузельного типа [3 – 5].

Однако очевидно, что этот механизм не может быть применим для описания экспериментальных данных, изложенных в настоящей работе. Это обусловлено следующими причинами. Максимальная глубина проникновения индентора в кремний в наших экспериментах составляла  $\sim 3$  мкм при нагрузке 200 г. При высокоэнергетичной ионной имплантации ( $\sim 1$  МэВ/нуклон) наблюдаются две области дефектообразования на глубинах порядка 15 мкм (вблизи  $R_p$ ) и 8 мкм (соответствует  $R_p/2$ ). Таким образом, приповерхностная область, которая тестируется при индентировании, не содержит радиационных дефектов.

В описанных выше экспериментах при среднеэнергетичной имплантации радиус проецированного пробега ионов  $R_p$  составлял  $\sim 1$  мкм, что сопоставимо с глубиной внедрения индентора при минимальной нагрузке 20 г. То есть в этом случае в процессе индентирования тестируется нарушенный ионной имплантацией слой, упрочнение приповерхностного слоя монокристалла обусловлено радиационными дефектами, созданными при имплантации. Отметим, что эффект радиационного упрочнения достаточно хорошо известен [13 – 15]. При увеличении нагрузки до 200 г индентор проникает на глубину до 3 мкм за пределы слоя с радиационными дефектами, поэтому микротвердость снижается до значений, характерных для исходного необлученного кремния (см. рис. 2).

Снижение трещиностойкости при малых нагрузках в образцах, имплантированных среднеэнергетичными ионами, обусловлено наличием полей упругих напряжений на границе раздела «нарушенный имплантацией слой – бездефектная подложка». Эту границу индентор достигает при нагрузке 50...70 г. Аморфизация нарушенного ионной имплантацией слоя приводит к снижению напряжений на этой границе раздела, что проявляется как увеличение трещиностойкости при нагрузке 50 г в образцах, имплантированных ионами  $P^+$  дозой свыше  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  (см. табл. 2).

При быстром термическом отжиге происходит отжиг радиационных дефектов, что приводит к подавлению эффекта радиационного упрочнения и снижению микротвердости приповерхностного слоя. Кроме того, свой вклад дает и другой механизм снижения  $H$ . Так, известно [16; 17], что в процессе БТО по всему объему монокристалла кремния имеет место генерация вакансий. В работе [18] отмечалось, что вакансионные дефекты могут приводить к разупрочнению кремния. Это легко объяснимо, если учесть, что сжатие (индентирование) бездислокационных полупроводников сопровождается генерацией избыточных собственных междоузельных атомов [19]. Резкое снижение (ниже значений, характерных для необлученного кремния) микротвердости в приповерхностной области после проведения БТО имплантированных образцов (см. рис. 4, 5) обусловлено, вероятнее всего, указанным разупрочняющим воздействием вакансионных дефектов, формирующихся в результате ионной имплантации и последующего быстрого термического отжига.

Увеличение трещиностойкости кремния после быстрого термического отжига обусловлено увеличением пластичности материала и хорошо коррелирует с поведением микротвердости.

При низкоэнергетичной (60 кэВ) имплантации глубина проникновения индентора почти на порядок превышает радиус проецированного пробега ионов ( $R_p$  составляет 0,188 мкм для  $V^+$ ; 0,073 мкм – для  $P^+$  и 0,038 мкм – для  $Yb^+$ ). В этом случае в процессе индентирования тестируется в основном ненарушенная ионной имплантацией область за пробегом ионов. Известно [20], что при низкоэнергетичной имплантации за областью пробега ионов залегают два слоя. Непосредственно за нарушенным слоем (на глубине около 1 мкм при имплантации  $Ag^+$  с энергией 40 кэВ) располагается слой вакансионных дефектов, за которым на больших глубинах ( $\sim 3...5$  мкм) находятся комплексы междоузельных дефектов. Их формирование обусловлено диффузией вакансий и собственных междоузельных атомов из нарушенного ионной имплантацией слоя [12; 21; 22]. Поскольку междоузельные дефекты упрочняют монокристаллы кремния [23], то, когда индентор достигает области скопления междоузельных атомов, должно иметь место увеличение микротвердости материала. Это и наблюдалось нами при нагрузках 100...200 г в образцах, подвергнутых низкоэнергетичной имплантации (см. рис. 7, 8).

Радиационные дефекты, генерируемые в области пробега ионов, должны приводить к упрочнению монокристалла при малых нагрузках. Однако их влияние компенсируется находящейся за слоем внедрения областью вакансионных дефектов, которые разупрочняют кристалл [18]. Поэтому при малых нагрузках существенное изменение величины микротвердости при низкоэнергетичной имплантации не наблюдается (см. рис. 7, 8).

Аморфизация нарушенного ионной имплантацией слоя приводит к разупрочнению материала в области пробега ионов и к росту концентрации вакансионных дефектов за слоем внедрения ионов. Действие этих двух механизмов должно приводить к существенному снижению значений  $H$  при малых нагрузках (см. рис. 7, кривая 4; рис. 9, кривая 2). Радиус проецированного пробега ионов  $Yb^+$  в 5 раз мень-



ше  $R_p$  ионов  $P^+$ , поэтому аморфизация при имплантации фосфором сказывается на больших глубинах (при больших нагрузках), чем при имплантации иттербия.

Снижение трещиностойкости в области больших нагрузок при низкоэнергетичной имплантации бора (см. табл. 3) коррелирует с поведением микротвердости и обусловлено снижением пластичности материала. Аналогичный эффект, наблюдавшийся во всем диапазоне нагрузок в аморфизированных ионной имплантацией материалах (см. табл. 4), обусловлен высокой концентрацией вакансионных дефектов в области за слоем внедрения ионов. Как известно [24], для развития трещины требуются вакансии, поэтому высокая концентрация вакансий должна снижать трещиностойкость материала. Для более легких атомов фосфора (по сравнению с атомами Yb) диффузия вакансий из слоя внедрения должна происходить более интенсивно вследствие того, что меньшая доля первичных радиационных дефектов связывается в комплексы в пределах области пробега ионов [21]. Поэтому трещиностойкость аморфизированных имплантацией фосфора образцов должна быть ниже, чем при имплантации Yb (см. табл. 4, образцы 2 и 3).

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие **выводы**:

- приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния при имплантации наблюдается при энергиях ионов 500 кэВ и выше, причем величина радиационного приповерхностного упрочнения существенно уменьшается при снижении энергии ионов;

- при низкоэнергетичной имплантации ( $E = 60$  кэВ) увеличение микротвердости наблюдается в глубине пластины на расстояниях, существенно превышающих радиус проецированного пробега ионов  $R_p$ . Указанный эффект, вероятно всего, обусловлен диффузией собственных междоузельных атомов (и, возможно, вакансий) из области торможения ионов вглубь пластины. Вблизи поверхности (на глубинах до 1 мкм) величина микротвердости не превышает значения, характерные для исходных (необлученных) пластин кремния;

- аморфизация имплантированной области кремния (дозы  $\Phi \geq 3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> для ионов фосфора и иттербия) приводит к снижению микротвердости вблизи поверхности – значения микротвердости при малых нагрузках ниже значений  $H$ , характерных для исходного монокристаллического кремния. Это обусловлено тем, что микротвердость аморфных образцов всегда ниже микротвердости монокристалла;

- быстрый термический отжиг приводит к разупрочнению приповерхностной области монокристалла кремния на глубине до 1 мкм и увеличению трещиностойкости (росту  $K_{IC}$  и  $\gamma$ ) при малых нагрузках.

Полученные экспериментальные результаты объяснены с учетом генерации вакансий в процессе быстрого термического отжига.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поут, Дж.М. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / Дж.М. Поут; под ред. Дж.М. Поута [и др.]. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
2. Диденко, А.Н. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов / А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.Б. Куракин. – М.: Энергоиздат, 1987. – 184 с.
3. Особенности дефектообразования в кремнии, имплантированном ионами с удельной энергией  $\sim 1$  МэВ/нуклон / С.А. Вабищевич [и др.] // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, № 12. – С. 1413 – 1417.
4. Приповерхностное упрочнение пластин кремния, имплантированных высокоэнергетичными ионами бора / С.А. Вабищевич [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2010. – № 1. – С. 78 – 81.
5. Дефектообразование в приповерхностном слое кремния, имплантированного высокоэнергетическими ионами: Исследование методом микроиндентирования / С.А. Вабищевич [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук – 2010. – № 3. – С. 86 – 90.
6. Зи, С. Технология СБИС: в 2-х кн. Кн. 1 / С. Зи. – М.: Мир, 1986. – 404 с.
7. Просолович, В.С. Основы современных технологических процессов: курс лекций / В.С. Просолович, Ю.Н. Янковский, Д.И. Бринкевич. – Минск: БГУ, 2011. – 135 с.
8. Литвинов, Ю.М. Методология определения механических свойств полупроводниковых материалов с помощью метода непрерывного вдавливания индентора / Ю.М. Литвинов, М.Ю. Литвинов // Изв. вузов. Материалы электронной техники. – 2004. – № 4. – С. 11 – 16.
9. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования / Ю.И. Головин [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т. 3, № 2. – С. 122 – 135.
10. Колесников, Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.
11. Соколов, В.И. Некоторые характеристики пористого кремния (отражение, рассеяние, показатель преломления, микротвердость) / В.И. Соколов, А.И. Шелых // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, № 5. – С. 34 – 39.

12. Влияние ионного облучения на микродефектную структуру кристаллов кремния / Е.С. Демидов [и др.] // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 522 – 525.
13. Реутов, В.Ф. О вкладе нанокластеров в радиационное упрочнение металлов / В.Ф. Реутов // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96, № 6. – С. 92 – 99.
14. Березина, Г.М. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге / Г.М. Березина, Ф.П. Коршунов, Л.И. Мурун // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 683 – 686.
15. Влияние нейтронного облучения на микротвердость арсенида галлия / З.В. Джибути [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 17. – С. 45 – 47.
16. R.J. Falster, M.J. Binns, H.W. Korb US patent 6686620, primary class 438/473, publication 3.02.2004.
17. Voronkov, V.V. Effect of vacancies on nucleation of oxide precipitates in silicon / V.V. Voronkov, R. Falster // Materials science in semiconductor processing. – 2003. – V. 5. – P. 387 – 390.
18. Головин, Ю.И. Недислокационная пластичность и ее роль в массопереносе и формировании отпечатка при динамическом индентировании / Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 2. – С. 262 – 265.
19. Головин, Ю.И. Структура комплексов, ответственных за радиационно-стимулированное разупрочнение монокристаллов кремния / Ю.И. Головин, А.И. Тюрин // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 10. – С. 1818 – 1820.
20. Морозов, Н.П. Дефектообразование в кремнии при ионной бомбардировке за пределами области пробега ионов / Н.П. Морозов, В.Д. Скупов, Д.И. Тетельбаум // Физика и техника полупроводников. – 1985. – Т. 19, № 3. – С. 464 – 468.
21. Эффект дальнего действия при ионном облучении «бескислородного» кремния / Е.И. Зорин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1987. – Т. 21, № 5. – С. 904 – 910.
22. Морозов, Н.П. Глубокое проникновение радиационных дефектов из ионно-имплантированного слоя в объем полупроводника / Н.П. Морозов, Д.И. Тетельбаум // Физика и техника полупроводников. – 1983. – Т. 17, № 5. – С. 838 – 842.
23. Вабищевич, С.А. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую термообработку / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 20 – 22.
24. Кукушкин, С.А. Эволюция морфологии микропоры в хрупком твердом теле под действием внешней механической нагрузки / С.А. Кукушкин, С.В. Кузьмичев // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 8. – С. 1390 – 1394.

Поступила 11.09.2012

#### MICROSTRENGTHING PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF IMPLANTED SILICON SINGLE CRYSTALS

**D. BRINKEVICH, S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, V. PROSOLOVICH, YU. YANKOVSKI**

*Physicomechanical properties of the silicon single crystal subjected to low-energy implantation were investigated by microindentation method. The surface hardening of silicon single crystals at ions implantation with  $E \geq 500$  keV was revealed. The size of radiating surface hardenings decreases at ions energy reduction. The microhardness increase in depth of a plate on distances essentially exceeding radius of projective run of ions was revealed at low-energy implantations ( $E=60$  keV). It was shown, that fast thermal annealing leads to dishardening of surface silicon single crystal on depth up to 1 micron and to increase of cracking resistance (to growth  $K_{IC}$  and  $\gamma$ ) at small loadings. The received experimental results are explained in view of generation of vacancies during fast thermal annealing. The mechanism of radiating hardening of silicon single crystal at ion implantation was discussed.*