

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА МИКРОТВЕРДОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

С.А. Вабищевич *, Д.И. Бринкевич **, Н.В. Вабищевич *

**Полоцкий государственный университет,
211440 Беларусь, Витебская область, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29*

***Белорусский государственный университет, 220050 Беларусь,
г. Минск, пр. Ф.Скорины, 4*

Представлены результаты измерений микротвердости монокристаллического кремния, легированного в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. Обнаружено упрочнение кремния по сравнению с нелегированным материалом при увеличении содержания в монокристалле примеси алюминия. Обнаружено уменьшение микротвердости Si в результате очистки материала от технологических быстро диффундирующих металлических примесей (Cu, Na, Fe). Установлено, что преципитация кислорода не является главным фактором, влияющим на поведение микротвердости при нагреве.

Общепризнанно, что деформационные свойства кристаллов определяются распределением и перемещением дислокаций в материале [1]. Известно также, что примесный состав и дефектная структура полупроводников могут оказывать существенное влияние на динамические свойства дислокаций, а значит, и на микротвердость, характеризующую сопротивление решетки упругопластической деформации [2]. В свою очередь, дефектно-примесный состав полупроводниковых материалов во многом определяется условиями выращивания монокристалла, и, в частности, видом (типом) примесей и атмосферой выращивания.

Целью работы являлось изучение влияния легирующих и фоновых технологических примесей на микротвердость монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского.

Методика эксперимента

В данной работе исследовали микротвердость (Н) кремния, легированного примесями III группы в процессе выращивания по методу Чохральского (Cz-Si). Исследуемые монокристаллы имели n-тип проводимости и удельное сопротивление 40 Ом/см. Содержание технологических примесей кислорода, азота и углерода контролировалось методом ИК-поглощения. Концентрация углерода была близка к пределу разрешения ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) используемой методики. Содержание кислорода практически не зависело от места образцов в слитке и составляло величину $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50-200 г. Учитывая анизотропию микротвердости кремния [4], измерения проводили вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. Величина микротвердости определялась по формуле: $H = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2}$, где P – величина нагрузки на индентор; d – диагональ отпечатка. Применение статистического метода обработки

данных для анализа результатов испытаний на микротвердость большого числа образцов Si позволило установить, что имеет место нормальный (гауссовский) закон распределения величин H . При этом для измерения микротвердости с относительной погрешностью 2-3% достаточно провести 40-50 испытаний.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кремний, легированный Al. Микротвердость монокристаллического кремния исследовали по длине слитка. При этом образцы вырезались из центра пластин и нумерация начиналась с верхней части слитка. Микрочрупкость материала оценивали по пятибальной шкале. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис.1, микротвердость Cz-Si возрастала к низу слитка. Изменение микротвердости материала

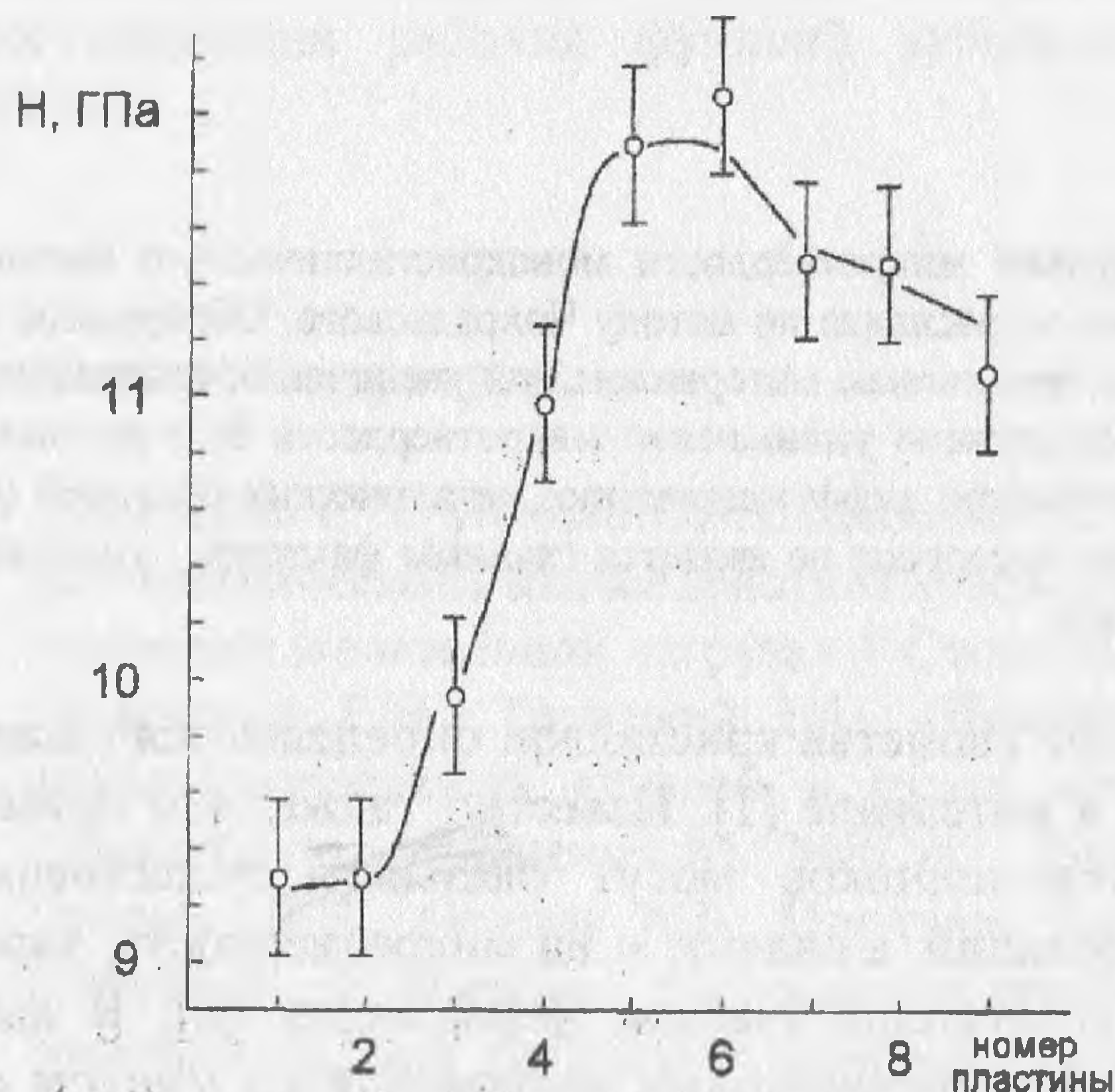


Рис.1. Зависимость микротвердости кремния по длине слитка, выращенного методом Чохральского из расплава, содержащего алюминий. Нумерация пластин идет с верха слитка

составило ~20 %, причем изменение этого параметра происходит значительно интенсивнее в верхней половине слитка. Это может быть объяснено следующим образом. Известно, что коэффициент распределения (сегрегации) примеси Al меньше единицы ($k = 0,008$), то есть при выращивании Cz-Si примесь алюминия вытесняется в расплав, что, в свою очередь влечет за собой повышение концентрации примеси Al к низу слитка. Согласно экспериментальным данным, наблюдалось увеличение микротвердости материала с ростом концентрации легирующей примеси алюминия в нем. Следовательно, можно предположить, что наличие примеси алюминия приводит к увеличению микротвердости Cz-Si. Как известно, Al, в отличие от других примесей III группы, склонен к образованию дефектов и их комплексов междоузельного типа (в частности с кислородом). Вероятнее всего, именно это является основной причиной эффекта упрочнения Si:Al.

В ходе эксперимента было установлено, что относительная доля разрушающихся при индентировании отпечатков была выше для образцов из нижних частей слитка. Данное обстоятельство может быть связано с тем, что при увеличении содержания легирующей примеси алюминия возрастает микрочрупкость исследуемых образцов.

Кремний, легированный примесями In, Ga, В. В таблице 1 приведены данные измерения микротвердости кремния р-типа проводимости. Видно, что легирование кремния примесями In, Ga, В значительного влияния на его микротвердость не оказывало. Микротвердость слабо зависела от нагрузки на индентор, погрешность измере-

составило ~20 %, причем изменение этого параметра происходит значительно интенсивнее в верхней половине слитка. Это может быть объяснено следующим образом. Известно, что коэффициент распределения (сегрегации) примеси Al меньше единицы ($k = 0,008$), то есть при выращивании Cz-Si примесь алюминия вытесняется в расплав, что, в свою очередь влечет за собой повышение концентрации примеси Al к низу слитка. Согласно экспериментальным данным, наблюдалось увеличение микротвердости материала с ростом концентра-

ния составляла 3-4%. Микрорупкость материала составляла в среднем 3-4 балла при низкой относительной доле разрушающихся отпечатков при индентировании.

Т а б л и ц а 1. Данные микротвердости кремния, легированного примесями III группы

| материал | $N, \text{см}^{-3}$ | Микротвердость, ГПа | погрешность, % |
|----------|---------------------|---------------------|----------------|
| Si:B | $4 \cdot 10^{15}$ | 11,0 | 2,2 |
| Si:Ga | $3 \cdot 10^{15}$ | 10,56 | 2,4 |
| Si:In | $3 \cdot 10^{15}$ | 10,74 | 3,5 |

Фоновые металлические примеси. Исследовались монокристаллы выращенного по методу Чохральского бездислокационного кремния с концентрацией междоузельного кислорода (N_O) в пределах $(9-14) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Изотермический отжиг при 925°C в течение 5 часов проводили в атмосфере водорода. Для очистки материала от быстро диффундирующих технологических примесей (БДТП) на часть образцов перед отжигом методом магнетронного напыления наносилась пленка металлического геттера - вольфрама. После проведения термообработки (ТО) нарушенный поверхностный слой толщиной ~ 100 мкм сошлифовывался. Концентрация кислорода измерялась методом ИК-поглощения с использованием градуировочного коэффициента $3,3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$. Содержание БДТП (Cu, Au, Fe, Na) контролировалось методом нейтронно-активационного анализа.

Микротвердость исходных монокристаллов кремния от концентрации кислорода практически не зависела и во всех исследованных образцах была близка к 9,8 ГПа (рис.2). Термообработка при температуре 925°C длительностью 5 часов приводила к возрастанию H (кривые 2, 2'). Аналогичный эффект наблюдался ранее [3,4] в процессе отжига при меньших температурах. Изменения H в рассматриваемом случае (2-4%) были существенно ниже, чем при 800°C , где они составили $\sim 8\%$, но превышали соответствующие показатели (1,5-2%) для низкотемпературного (150°C) отжига.

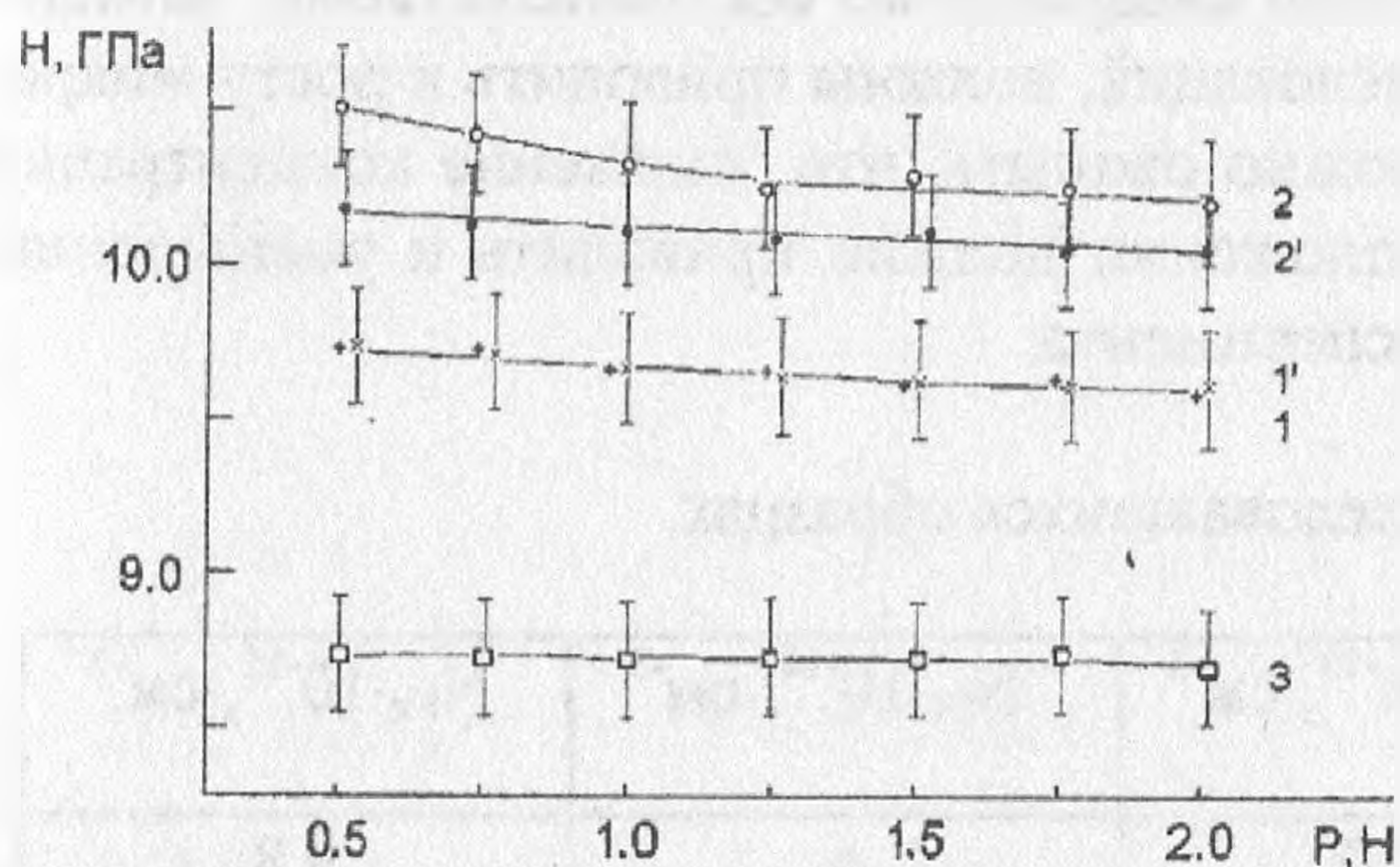


Рис. 2. Зависимость величины микротвердости от нагрузки для кремния исходного (1, 1') и термообработанного с (3) или без (2, 2') геттерирующей пленки W. Концентрация кислорода $N_O \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$: 1-3 - 9,29; 1'-2' - 13,5.

Отметим, что нагрев при 925°C приводил к преципитации кислорода в образцах с $N_O > 1 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ (табл.2). Ее эффективность возрастала при увеличении содержания кислорода в междоузельном положении и при $N_O = 1,3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ доля преципитировавшего кислорода достигала $\sim 60\%$. В образцах с пониженным содержанием кислорода $N_O = 9,3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ удаление атомов данной примеси из междоузельного положения практически не наблюдалось.

Т а б л и ц а 2. Изменение концентрации кислорода в процессе термообработки.

| NN пластин | $N_O \cdot 10^{-17}, \text{см}^{-3}$ | | |
|---------------|--------------------------------------|------|------|
| | Исходн. | ТО | W+ТО |
| 1 | 9,29 | 9,22 | 9,29 |
| 2 | 13,5 | 5,21 | 5,10 |

Удаление атомов кислорода из междоузлий должно приводить (по мнению автора [5]) к снижению микротвердости. Однако в нашем случае этого не было обнаружено. Имело место возрастание Н (приблизительно 2%), хотя и менее существенное по сравнению с низкокислородными образцами, в которых преципитации О не наблюдалось (кривые 2, 2'). Таким образом, преципитация кислорода не является главенствующим фактором, определяющим поведение микротвердости при нагреве. Это подтверждают результаты исследований, проведенных ранее [4].

Так, при высокотемпературном отжиге (800 °С) Si, выращенного методом зонной плавки, с концентрацией кислорода менее 10^{16}см^{-3} , увеличение микротвердости монокристаллов достигало 10-14%. Полученные результаты объяснялись образованием в ходе отжига в Si структурных дефектов, предположительно междоузельного типа (В-дефекты). Было установлено, что в зонном кремнии именно образование структурных дефектов междоузельного типа обуславливает увеличение Н материала.

Таким образом, в кислородсодержащем Si могут существовать два конкурирующих процесса, влияющих на поведение микротвердости при ТО. Первый связан с удалением атомов кислорода из междоузлий, что должно приводить к уменьшению микротвердости [5]. Второй — с образованием в ходе ТО структурных дефектов междоузельного типа, приводящим к росту микротвердости. Экспериментальные данные позволяют утверждать, что преобладающим является второй процесс.

Как известно [6,7], напыление на поверхность пластин Si вольфрама и последующий нагрев приводят к очистке монокристалла от быстродиффундирующих технологических междоузельных примесей Fe, Na, Cu (табл.3). Характерно, что данная термообработка приводила к существенному снижению (~12%) микротвердости Si (рис.2, кривые 3, 3'). Таким образом, фоновые технологические примеси (Fe, Na, Cu) упрочняют кристалл. Это может быть обусловлено следующими обстоятельствами. Междоузельные примеси, блокируя движение дислокаций, должны приводить к росту микротвердости кремния [5]. Следовательно, можно ожидать, что снижение концентрации указанных примесей в междоузельном положении должно приводить к уменьшению микротвердости, что и наблюдалось в эксперименте.

Т а б л и ц а 3. Концентрация БДТП в исследованных образцах.

| N образца | Метал. Покрытие при ТО 925 °С, 5ч | $N_{Cu} \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$ | $N_{Fe} \cdot 10^{-14}, \text{см}^{-3}$ | $N_{Na} \cdot 10^{-15}, \text{см}^{-3}$ |
|--------------|--------------------------------------|---|---|---|
| 1 | - | 20 | 6 | 9,8 |
| | W | 2,5 | 0,8 | 3,1 |
| 2 | - | 22 | 5,5 | 12,0 |
| | W | 7,2 | 1,9 | 6,9 |

Номера образцов соответствуют таблице 2.

Выводы

Микротвердость кремния увеличивается при росте содержания в монокристалле примеси алюминия. Быстродиффундирующие технологические примеси (Cu, Na, Fe), преимущественно располагающиеся в междоузельном положении, увеличивают микротвердость кремния. Образование precipитатов кислорода не является доминирующим фактором, влияющим на изменение микротвердости Si при термообработке.

Список литературы

1. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М.:Атомиздат, 1962. 600 с.
2. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. Пер. с англ. -М.: Мир, 1984. - 475 с.
3. Березина Г.М., Коршунов Ф.П., Мурин Л.И. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге // Неорганические материалы. 1990. Т.26, N 4. С. 683-686.
4. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. Влияние примесей IIIБ и IV групп периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния// Микроэлектроника. 1997. Т.26, N 4. С. 297-300.
5. Sumino K. Interaction of dislocation with impurities and influence on the mechanical properties of silicon crystals// Defects Semiconductors. Symp., Boston, Mass., Nov. 1982. N.Y. 1983. P. 307-321.
6. Бринкевич Д.И., Нассур Ф., Петров В.В., Просолович В.С. Влияние предварительной высокотемпературной обработки и металлических геттеров на процессы генерации термодоноров в кремнии// Вестник БГУ. Сер.1. Физ., мат., мех. 1990, N 3. С.32-34.
7. Бринкевич Д.И., Просолович В.С., Вабищевич Н.В. Поведение металлических примесей при геттерирующей термообработке кремния// Микроэлектроника. 1997. Т.26, N 5. С.392-395.