

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОФАЗНОЙ И ЖИДКОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ

Д. И. Бринкевич¹, В. С. Просолович¹, Ю. Н. Янковский¹,
Н. В. Вабищевич², С. А. Вабищевич²

¹Белорусский государственный университет, brinkevich@bsu.by

²Полоцкий государственный университет, vabser@psu.by

Эпитаксиальные слои (ЭС) кремния широко используются при изготовлении полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Несмотря на то, что в большинстве применений на первый план выступают электрофизические свойства ЭС, их физико-механические характеристики также играют значительную роль, поскольку на определенных стадиях технологического процесса они подвергаются различным механическим воздействиям (скрайбирование, посадка в корпус и т. д.). При этом в пленках 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 очень малых объемах, что весьма важно, учитывая малую толщину ЭС [1–2].

В настоящей работе исследована микротвердость ЭС кремния, полученных методами газопазной и жидкофазной эпитаксии. Газопазная эпитаксия (ГФЭ) осуществлялась на стандартной промышленной установке при температуре 1150–1180 °С. Скорость роста ЭС составляла 0,8–1,0 мкм/мин. Жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) проводилась посредством кристаллизации из растворов-расплавов на основе олова. Выбор в качестве растворителя Sn 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 по сдвиговой технологии в интервале температур 1050–1000 °С. Охлаждение растворов-расплавов (Р-Р) осуществляли со скоростью 0,1 – 1,0 °С/мин. Содержание Sn по данным нейтронно-активационного анализа во всех исследованных образцах было $(3–6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что близко к пределу растворимости Sn при температуре роста ЭС. Часть образцов получали из Р-Р, содержащих редкоземельный элемент Yb.

Удельное электрическое сопротивление ρ измерялось 4-зондовым методом. Толщина пленок определялась с помощью декорирования купоросным раствором сферического шар-шлифа. Параметры исследованных образцов приведены в таблицах 1 и 2. Плотность дислокаций (N_D) контролировалась травлением в селективном травителе Райта длительностью 5 минут. ЭС, полученные газопазной эпитаксией, были бездислокационными ($N_D < 10^2 \text{ см}^{-2}$). При ЖФЭ плотность дислокаций была существенно выше и варьировалась в пределах $10^4 – 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Таблица 1

Параметры ЭС кремния, полученных жидкофазной эпитаксией

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

Таблица 2

Параметры ЭС кремния, полученных газофазной эпитаксией

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

Измерения микротвердости (H) проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3 серией из 40–50 испытаний. Погрешность измерения H составляла 3 % с доверительной вероятностью 0,95. Индентирование проводилось как со стороны эпитаксиального слоя ($H_{ЭС}$), так и со стороны подложки ($H_{п}$). Значения $H_{ЭС}$ и $H_{п}$ в таблицах 1 и 2 приведены для нагрузки 100 г. Микрохрупкость оценивалась по наличию трещин и сколов у отпечатков по стандартной 5-бальной методике [3].

Зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 1 и 2) имели вид, характерный для непластичных кристаллов: 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 Si обусловлено наличием тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью, обусловленной димеризацией химических связей на поверхности полупроводника [4]. При нагрузках свыше 200 г вокруг большого количества (до 40–50 %) отпечатков наблюдались длинные трещины и сколы, что затрудняет проведение измерений.

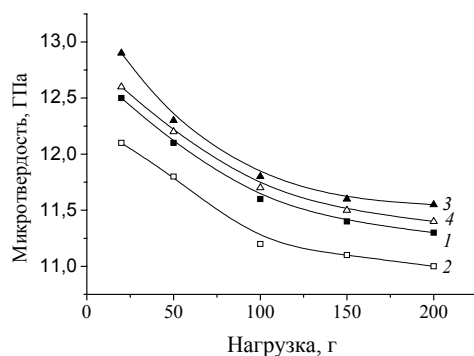


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки для эпитаксиальных структур, полученных газофазной эпитаксией. Образцы 2 (кривые 1, 2) и 3 (кривые 3, 4) из табл. 2. Индентирование со стороны эпитаксиального слоя (1, 3) и со стороны подложки (2, 4)

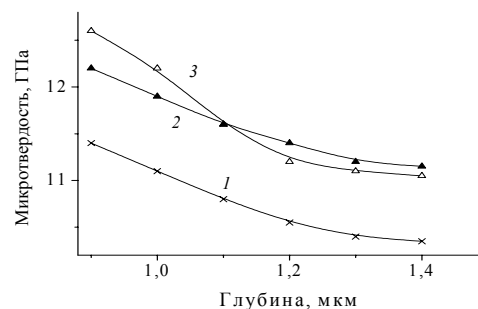


Рис. 2. Зависимость микротвердости эпитаксиальных слоев, полученных методом жидкофазной эпитаксии, от глубины погружения индентора. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 1

Во всех исследованных образцах наблюдалось нормальное гауссово распределение величин H , что свидетельствует об отсутствии крупных включений второй фазы. Ширина случайного распределения измеренных величин микротвердости ΔH составляла $\sim 3\%$, увеличиваясь при уменьшении нагрузки. Существенной зависимости ΔH от метода эпитаксии и ориентации подложки не наблюдалось. Наличие дислокаций приводило к увеличению значений ΔH до 6% . В сильно легированных Yb эпитаксиальных пленках величина ΔH при стандартных нагрузках достигала $9\text{--}10\%$, а при нагрузке 20 г на распределении микротвердости наблюдалось два близко расположенных слабо выраженных максимума. Такой характер случайного распределения H обусловлен наличием в сильно легированных Yb эпитаксиальных слоях включений второй фазы (скопления атомов лантаноида).

Заметного влияния легирующих примесей (фосфор, бор) на величину микротвердости, которое наблюдалось в монокристаллах Si авторами [5], в наших экспериментах (табл. 2) не обнаружено. Вероятнее всего, это обусловлено следующими причинами. Во-первых, концентрационный эффект проявляется при малых (до 20 г) нагрузках. В нашей работе величина нагрузки превышала это значение. Во-вторых, в процессе эпитаксии пластины кремния подвергаются длительной (десятки минут) высокотемпературной термообработке (ТО), что приводит к возрастанию микротвердости и нивелированию концентрационного эффекта.

Микротвердость подложек во всех исследованных образцах была выше, чем H исходных (до эпитаксии) пластин. При ЖФЭ эффект упрочнения выражен сильнее (значения H возросли на 20% с $10,3$ до $\sim 12,7$ ГПа в образце 6 табл. 1), чем при ГФЭ (H_n возросла на $4\text{--}7\%$ до значений $10,9\text{--}11,7$ ГПа, см. табл. 2). Указанное обстоятельство связано с упрочняющим действием термообработки, которое отмечалось ранее в работе [6]. Отметим, что увеличение длительности термообработки при газофазной эпитаксии (и соответственно, увеличение толщины ЭС) приводило к росту значений H_n . Об этом свидетельствует прямая корреляция величины H_n и толщины ЭС, полученных газофазной эпитаксией.

Более выраженное упрочнение подложки в структурах, полученных жидкофазной эпитаксией, обусловлено несколькими причинами. Во-первых, длительность ТО при ЖФЭ значительно выше, чем при ГФЭ, что должно приводить к более существенному росту микротвердости. Во-вторых, к упрочнению должна приводить генерация дислокаций в процессе жидкофазной эпитаксии. Так, действительно исследование поверхности косого шлифа оптической микроскопией после селективного травления показало, что плотность дислокаций возрастала по мере удаления от поверхности ЭС и составляла у границы раздела ЭС – подложка $\sim 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, а в глубине подложки – около $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, плотность дислокаций в подложке на 5 порядков превышает плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии. Отметим, что плотность дислокаций была наиболее высока в образцах 4–7 (табл. 1), в которых эффект упрочнения подложки в процессе ЖФЭ выражен максимально.

На микротвердость может также оказывать существенное влияние и атмосфера выращивания. ГФЭ проводится в хлорсодержащей атмосфере, которая создает переизбыток вакансий [7] и способствует формированию в приповерхностном слое вакансионных дефектов. Указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния [8].

Прочностные характеристики эпитаксиальных слоев существенно зависели от метода получения (газофазная или жидкофазная эпитаксия). Так, микротвердость ЭС, выращенных методом газофазной эпитаксии, была незначительно (на 3–4 %, что близко к погрешности измерений) выше микротвердости подложки (рис. 1 и табл. 2). Величина H не проявляла также существенной зависимости от ориентации подложки, несмотря на то, что микротвердость монокристаллов кремния с ориентацией $\langle 111 \rangle$ обычно выше на 10–15 % выше микротвердости Si с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Это обусловлено тем, что при ГФЭ пластины с ориентацией $\langle 111 \rangle$ разориентируются на 5° для снижения плотности упаковки.

С другой стороны, для ЭС, выращенных методом ЖФЭ, наблюдалась сильная зависимость от ориентации подложки. Так, микротвердость эпислоев, 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 жидкофазной эпитаксией, была ниже на 10–15 % 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 $H_{\text{ЭС}}$. Ранее [6], аналогичный эффект разупрочнения наблюдался в монокристаллическом кремнии, легированном Ge. Во-вторых, очисткой ЭС от технологических примесей. Так, геттерирующий эффект при выращивании пленок из P-P на основе Sn отмечался ранее по отношению к углероду и кислороду, а также к металлическим примесям внедрения (Fe, Ti и т. д.) [9]. Поскольку указанные примеси блокируют движение дислокаций [10], их отсутствие должно приводить к эффекту разупрочнения.

Легирование ЭС редкоземельной примесью Yb (рис. 3) существенно (на 20–25 %) снижает их микротвердость. Однако, при увеличении концентрации иттербия в растворе-расплаве от 0,005 до 0,5 масс. % наблюдается слабое увеличение микротвердо-

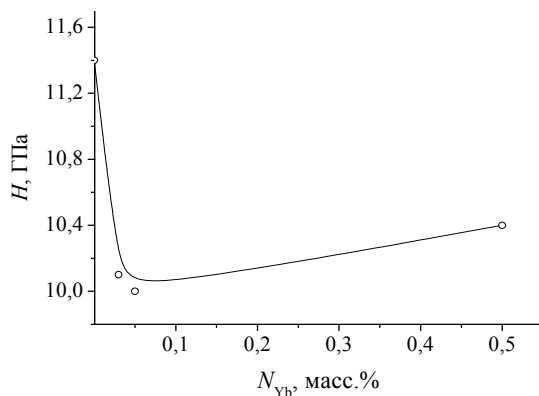


Рис. 3. Зависимость микротвердости ЭС от концентрации иттербия в растворе-расплаве. Нагрузка – 200 г

сти. В сильно легированных Yb ($> 0,2$ масс. % в Р-Р) эпитаксиальных слоях также имело место существенное уширение случайного распределения величин микротвердости, что свидетельствует об ухудшении однородности пленки.

Экспериментальные данные могут быть объяснены с учетом геттерирующего эффекта Yb в растворе-расплаве по отношению к технологическим примесям [11]. Очистка от технологических примесей внедрения приводит к эффекту разупрочнения [8]. С другой стороны, к снижению микротвердости ЭС Si:Sn,Yb может также приводить

увеличение параметра решетки пленки вследствие легирования примесью иттербия, имеющей больший чем у кремния ковалентный радиус. Небольшое увеличение микротвердости в сильнолегированных ЭС обусловлено наличием в них мелких включений второй фазы (скоплений атомов лантаноида), которые способны блокировать движение дислокаций.

Микрохрупкость эпитаксиальных структур существенной зависимости от метода получения ЭС 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 2,7–3,0 балла, а при ориентации $\langle 111 \rangle$ составляла 3,3–3,7 в зависимости от образца. Микрохрупкость снижается при уменьшении нагрузки и при $P = 20$ г ее характерные значения составляли от 1,4 до 1,6 баллов. Доля разрушенных отпечатков не превышает 10–20 % даже при максимальной нагрузке 200 г.

Таким образом, установлено, что прочностные характеристики ЭС существенно зависят от метода получения (газофазная или жидкофазная эпитаксия) и определяются их дефектно-примесным составом. 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. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А. Р. Шугуров, А. В. Панин, К. В. Осолков // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 6. С. 1007.
2. Волынский, А. Л. Об оценке прочности твердых тел в слоях нанометрового диапазона / А. Л. Волынский, С. В. Моисеева, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев // Доклады АН. 2006. Т. 409. № 1. С. 64.
3. Концевой, Ю. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю. А. Концевой, Ю. М. Литвинов, Э. А. Фаттахов. М.: Радио и связь, 1982. С. 101.
4. Герасимов, А. Б. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А. Б. Герасимов // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 71.
5. Герасимов, А. Б. Влияние рода и концентрации мелких примесей на микротвердость и фотомеханический эффект в полупроводниках / А. Б. Герасимов, Г. Д. Чирадзе // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. № 3. С. 385.

6. *Бринкевич, Д. И.* Влияние примесей III и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния / Д. И. Бринкевич, С. А. Вабищевич, В. В. Петров // Микроэлектроника. – 1997. Е.2. № 4. С. 297.
7. *Выжигин, Ю. В.* Влияние атмосферы термообработки на образование центров с глубокими уровнями / Ю. В. Выжигин, Н. А. Соболев, Б. Н. Грессеров, Е. И. Шек // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. № 8. С. 1324.
8. *Вабищевич, С. А.* Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую обработку / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич // Перспективные материалы. 2005. № 2. С. 20.
9. *Сапаев, Б.* Получение и фотоэлектрические свойства эпитаксиального слоя Si, выращенного из расплава олова в техническом кремнии / Б. Сапаев, А. С. Саидов, Ш. И. Ибрагимов // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 12. С. 56–62.
10. *Shirokov, V. V.* Effect of dynamic blocking of dislocations by interstitial atoms on mechanical properties of metals and alloys / V. V. Shirokov, O. V. Pavlyna, O. V. Shirokov // Functional materials. 2004. V. 11. № 2. P. 405.
11. *Борщенский, В. В.* Влияние легирования германием и гадолинием на термостабильность монокристаллического бездислокационного кремния / В. В. Борщенский // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 61.