2010

ВЕСТНИК ПОЛОЦКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА. Серия В

УДК 539.4: 621.315.592

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

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 В.С. ПРОСОЛОВИЧ (Белорусский государственный университет, Минск)

Методом микроиндентирования исследованы эпитаксиальные структуры кремния, полученные методами газофазной и жидкофазной эпитаксии. Установлено, что прочностные характеристики эпитаксиальных слоев существенно зависят от метода получения (газофазная или жидкофазная эпитаксия) и определяются их дефектно-примесным составом. Наблюдалось нормальное гауссово распределение величин микротвердости эпитаксиальных слоев. Показано, что технологические примеси и дислокации упрочняют эпитаксиальные структуры. Добавление в раствор-расплав примеси иттербия снижает микротвердость выращиваемых эпитаксиальных пленок.

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 различных 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 эпитаксиальных слоев [1 – 3].

Основная часть. 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 °C. 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 (Sn) [4]. 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. Это позволяет получать слаболегированные эпитаксиальные слои с достаточно высоким временем жизни носителей заряда. Эпитаксиальные слои выращивали в графитовых (марка ЕК986 плотностью 1,85 г/см³) кассетах по сдвиговой технологии в интервале температур 1050…1000 °С. Принудительное охлаждение растворов-расплавов (P-P) осуществляли со скоростью 0,1…1,0 °С /мин. Содержание изовалентной примеси олова по данным нейтронноактивационного анализа во всех исследовавшихся образцах было (3…6)·10¹⁹ см⁻³, что близко к пределу растворимости Sn при температуре роста эпитаксиальных слоев. Часть образцов получали из P-P, содержащих редкоземельный элемент иттербий (Yb).

Удельное электрическое сопротивление (р) измерялось 4-зондовым методом. Толщина пленок определялась с помощью декорирования купоросным раствором сферического шар-шлифа. Параметры исследовавшихся образцов приведены в таблицах 1 и 2. Плотность дислокаций (N_д) контролировалась травлением в селективном травителе Райта длительностью 5 мин. Эпитаксиальные слои, полученные газофазной эпитакией, были практически бездислокациоными (N_д не превышала 10^2 см⁻²). При жидкофазной эпитаксии плотность дислокаций была существенно выше и варьировалась в пределах $10^4...10^7$ см⁻², что коррелирует с результатами работы [5], для ЭС, полученных кристаллизацией их растворов-расплавов на основе индия (In).

Измерения микротвердости (Н) проводились по стандартной методике на приборе ПМТ-3 в результате 40...50 испытаний с применением статистического метода обработки данных. Поверхность ЭС дополнительной механической обработке перед микроиндентированием не подвергалась. Погрешность измерения микротвердости составляла около 3 % с доверительной вероятностью 0,95. Выбор нагрузки на индентор определяли из условия, чтобы глубина проникновения индентора в материал не превышала 20 % толщины эпитаксиального слоя [1]. В этом случае влиянием границы раздела ЭС – подложка можно пренебречь. Индентирование проводилось как со стороны эпитаксиального слоя (H_{ЭC}), так и со стороны подложки (H_n). Значения H_{ЭС} и H_n в таблицах 1 и 2 приведены для нагрузки 100 г. Микрохрупкость оценивалась по наличию трещин и сколов у отпечатков по стандартной 5-балльной методике [6].

Таблица 1

№ образца	Подложка	Питатель	Содержание Yb в P-P, %	ρ, Ом∙см	Толщина, мкм	Н _{ЭС} , ГПа	Н _п , ГПа	$Z_{\Theta C}$
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

Параметры ЭС кремния, полученных жидкофазной эпитаксией

Примечание. Значения микрохрупкости эпитаксиальных слоев Z_{ЭС} приведены для нагрузки 100 г.

Таблица 2

Параметры ЭС кремния, полученных газофазной эпитаксией

N⁰	Полложие	20	ρ,	Толщина,	H _{ЭC} ,	Н _п ,
образца	подложка	30	Ом.см	MKM	ГПа	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

Зависимости микротвердости от нагрузки (рис. 1, 2) имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов [7]: 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 обусловлено, по мнению авторов [7], наличием тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью, обусловленной димеризацией химических связей на поверхности полупроводника. При нагрузках свыше 200 г вокруг большого количества (до 30...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 таблицы 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 исследовавшихся образцах, кроме образца 7 (см. табл. 1) наблюдалось нормальное гауссово распределение величин Н, что свидетельствует об отсутствии крупных (свыше 5 мкм) включений второй фазы. Ширина случайного распределения измеренных величин микротвердости Δ H составляла

около 3...5 %, увеличиваясь при уменьшении нагрузки до 20 г (табл. 3, 4). Существенной зависимости ΔH от метода эпитаксии и ориентации подложки не наблюдалось. Наличие дислокаций приводило к увеличению значений ΔH до 6...8 % (образцы 4...6, табл. 4). В сильнолегированных редкоземельным элементом Yb эпитаксиальных пленках (образец 7, табл. 4) величина ΔH при стандартных нагрузках достигала 9...10 %, а при нагрузке 20 г на распределении микротвердости наблюдалось два близко расположенных слабовыраженных максимума. Такой характер случайного распределения H обусловлен наличием в сильнолегированных иттербием эпитаксиальных слоях включений второй фазы (скоплений атомов лантаноида) [4].

Таблица 3

N⁰	Индентирование	Нагрузка, г					
образца		20	50	100	200		
1	ЭC	10,2	5,1	4,8	4,0		
1	подложка	9,9	5,5	4,2	3,7		
2	ЭC	12,1	5,3	4,5	4,0		
2	подложка	12,2	5,4	4,8	3,5		
2	ЭC	9,7	4,8	4,8	4,0		
5	подложка	9,5	5,6	4,9	4,1		
4	ЭC	11,0	5,3	4,7	4,3		
	подложка	11,4	5,4	4,1	2,9		

Примечание. Номера образцов в таблице 3 соответствуют номерам образцов в таблице 2.

Таблица 4

	эпитаксиальных стр	уктур кремния, получе	нных жидкофазной эпитакси	ей		
Nº	14	Нагрузка, г				
образца	индентирование	50	75	100		
1	ЭС	5,0	4,4	4,6		
1	подложка	5,1	4,4	5,0		
2	ЭС	5,9	4,0	4,8		
2	подложка	5,3	4,3	4,6		
2	ЭС	3,8	3,5	4,0		
3	подложка	4,1	3,8	4,2		
4	ЭС	7,0	6,4	6,8		
4	подложка	7,1	6,0	6,4		
6	ЭС	7,3	6,0	6,1		
0	подложка	6,9	6,5	6,6		
7	ЭC	12,0	10,0	8,1		
/	полложка	10.1	9.2	7.2		

Полуширина ∆Н (в %) случайного распределения измеренных значений микротвердости эпитаксиальных структур кремния, полученных жидкофазной эпитаксией

Примечание. Номера образцов в таблице 4 соответствуют номерам образцов в таблице 1.

Заметного влияния легирующих примесей (фосфор, бор) на величину микротвердости, которое наблюдалось в монокристаллах Si авторами [8], в наших экспериментах (см. табл. 2) не обнаружено. Вероятнее всего, это обусловлено следующими причинами. Во-первых, в работе [8] 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 исследовавшихся образцах была выше, чем Н исходных (до эпитаксии) пластин. Отметим, что микротвердость исходных пластин кремния при нагрузке 100 г составляла 10,3...10,4 ГПа для пластин с ориентацией <100> (образец 1, табл. 1 и образцы 1, 4, табл. 2) и 10,9...11,0 ГПа для пластин с ориентацией <111> (образцы 2...7, табл. 1 и образцы 2, 3, 5, табл. 2). При жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) эффект упрочнения выражен сильнее (значения Н возрастали на 20 % с 10,3 до ~12,7 ГПа в образце 6, табл. 1), чем при газофазной эпитаксии (ГФЭ) (Н_п возрастала на 4...7 % до значений 10,9...11,7 ГПа, см. табл. 2). Указанное обстоятельство связано с упрочняющим действием термообработки, которое отмечалось ранее в работах [9, 10]. 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, полученно-го газофазной эпитаксией (см. табл. 2).

Более выраженное упрочнение подложки в эпитаксиальных структурах, полученных жидкофазной эпитаксией, обусловлено несколькими причинами. Во-первых, длительность ТО при жидкофазной эпитаксии значительно выше, чем при газофазной, что должно приводить к более существенному росту микротвердости. Во-вторых, к упрочнению ЭС должна приводить генерация дислокаций в процессе жидкофазной эпитаксии. Так, действительно оптической микроскопией после селективного травления на поверхности ЭС наблюдались дислокации и дефекты упаковки, сгруппированные в вытянутые скопления, ширина которых составляет ~50 мкм. Плотность дислокаций в скоплениях достигала $8\cdot10^5$ см⁻², средняя их плотность по поверхности – $2\cdot10^4$ см⁻². Исследования поверхности косого шлифа показали, что плотность дислокаций возрастала по мере удаления от поверхности эпитаксиального слоя и составляа у границы раздела ЭС – подложка ~ $2\cdot10^6$ см⁻², а в глубине подложки – около $1\cdot10^7$ см⁻² (рис. 3). Таким образом, плотность дислокаций в подложке почти на 2 порядка выше, чем в ЭС, и на 4 порядка превышает плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии. Отметим, что плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии. Отметим, что плотность дислокаций в стандартном монокристаллическом кремнии. Востим, что плотность дислокаций в образцах 4...7 (см. табл. 1), в которых эффект упрочнения подложки в процессе ЖФЭ выражен максимально.



от концентрации иттербия в растворе-расплаве. Нагрузка 200 г

На микротвердость эпитаксиальных структур может также оказывать существенное влияние и атмосфера выращивания. Газофазная эпитаксия проводится в хлорсодержащей атмосфере (SiCl₄), которая создает пересыщение по вакансиям [11] и способствует формированию в приповерхностном слое вакансионных дефектов. Указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния [12].

Установлено, что прочностные характеристики эпитаксиальных слоев существенно зависели от метода получения (газофазная или жидкофазная эпитаксия). Так, микротвердость эпитаксиальных слоев, выращенных методом газофазной эпитаксии, была незначительно (на 3...4 %, что близко к погрешности измерений) выше микротвердости подложки (см. рис. 1 и табл. 2). Величина Н не проявляла также существенной зависимости от ориентации подложки, несмотря на то, что микротвердость монокристаллов кремния с ориентацией <111> обычно на 10...15 % выше микротвердости Si с ориентацией <100> [4]. Это обусловлено тем, что при ГФЭ пластины с ориентацией <111> разориентируются на 5° для снижения плотности упаковки. Указанное обстоятельство приводит к снижению микротвердости в ЭС с ориентацией <111>.

С другой стороны, для ЭС, выращенных методом ЖФЭ, наблюдалась сильная зависимость от ориентация подложки. Так, микротвердость эпитаксиальных слоев, полученных на подложках с ориентацией [100], меньше на 10 %, чем на подложках с ориентацией [111]. Указанный эффект связан с более плотной упаковкой решетки кремния вдоль направления [111].

Кроме того, микротвердость эпитаксиальных слоев Si:Sn, полученных жидкофазной эпитаксией, была ниже на 10...15 % микротвердости монокристаллического кремния соответствующей ориентации. Эффект разупрочнения эпитаксиальных слоев Si:Sn может быть обусловлен суммарным действием двух причин: во-первых, увеличением параметра решетки вследствие легирования примесью Sn, имеющей больший, чем у кремния (Si), ковалентный радиус, что приводит к увеличению длины связи и, как следствие, к уменьшению Н_{ЭС}. Ранее, в [9], 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 [4], а также к металлическим примесям внедрения (Fe, Ti и т.д.) [13]. Поскольку указанные примеси блокируют движение дислокаций [14], их отсутствие должно приводить к эффекту разупрочнения.

Легирование эпитаксиальных слоев редкоземельной примесью Yb (см. рис. 3) существенно (на 20...25 %) снижает их микротвердость. Однако при увеличении концентрации иттербия в растворерасплаве от 0,005 до 0,5 масс. % наблюдается слабое увеличение микротвердости. В сильнолегированных Yb (> 0,2 масс. % в P-P) 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 редкоземельного элемента в растворе-расплаве по отношению к технологическим примесям (кислород, углерод, переходные металлы и т.д.) [4]. Геттерирущий эффект редкоземельных элементов по отношению к технологическим примесям наблюдался также и в монокристаллическом кремнии [15]. Очистка от технологических примесей внедрения приводит к эффекту разупрочнения [12]. С другой стороны, к снижению микротвердости эпитаксиальных слоев 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 Yb эпитаксиальных пленках обусловлено наличием в них мелких включений второй фазы (скоплений атомов лантаноида), которые способны блокировать движение дислокаций. Малая величина эффекта вызвана низкой концентрацией и небольшими размерами указанных скоплений.

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 [100] она варьировалась в пределах 2,7...3,0 балла, а при ориентации [111] составляла 3,3...3,7 в зависимости от образца (табл. 1 и 5). 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 (табл. 5). Доля разрушенных отпечатков (5 баллов по классификации [6]) не превышает 10...20 % даже при максимальной нагрузке 200 г.

Таблица 5

Nº	M	Нагрузка, г					
образца	индентирование	20	50	100	200		
1	ЭC	1,7	2,4	2,7	3,4		
	подложка	1,5	2,1	2,6	3,4		
2	ЭC	1,5	2,7	3,5	3,65		
	подложка	1,4	2,4	3,5	3,75		
3	ЭC	1,6	2,3	3,0	3,3		
	подложка	1,6	2,1	3,2	3,4		
4	ЭC	1,7	2,2	2,9	3,2		
	подложка	1,85	2,25	3,0	3,3		

Микрохрупкость (в баллах согласно [6]) эпитаксиальных структур кремния, полученных газофазной эпитаксией

Примечание. Номера образцов в таблице 5 соответствуют номерам образцов в таблице 2.

Заключение. Установлено, что прочностные характеристики эпитаксиальных слоев существенно зависят от метода получения (газофазная или жидкофазная эпитаксия) и определяются их дефектнопримесным составом. 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

- Шугуров, А.Р. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования / А.Р. Шугуров, А.В. Панин, К.В. Осколков // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1007 – 1012.
- 2. Наноиндентирование и деформационные характеристики наноструктурных боридонитридных пленок / Р.А. Андриевский [и др.] // Физика твердого тела. 2000. Т. 42, № 9. С. 1624 1627.
- 3. Об оценке прочности твердых тел в слоях нанометрового диапазона / А.Л. Волынский [и др.] // Доклады АН. 2006. Т. 409, № 1. С. 64 65.

- 4. Эпитаксиальные слои кремния, полученные кристаллизацией из растворов-расплавов на основе олова / Д.И. Бринкевич [и др.] // Неорганические материалы. 1992. Т. 28, № 3. С. 472 475.
- Erbium-doped silicon epilayers grown by liquid-phase epitaxy / S. Binetti [et al.] // J. Luminescence. 1998. V. 80, № 1 – 4. – P. 347 – 351.
- 6. 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. 101 102.
- 7. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 71 74.
- 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 – 386.
- Бринкевич, Д.И. Влияние примесей IIIВ и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, В.В. Петров // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26, № 4. – С. 297 – 300.
- 10. Березина, Г.М. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге / Г.М. Березина, Ф.П. Коршунов, Л.И. Мурин // Неорганические материалы. 1990. Т. 26, № 4. С. 683 686.
- 11. Влияние атмосферы термообработки на образование центров с глубокими уровнями / Ю.В. Выжигин [и др.] // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25, № 8. С. 1324 1331.
- 12. Вабищевич, С.А. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую обработку / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 20 – 22.
- 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.
- 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 – 409.
- 15. Влияние легирования германием и гадолинием на термостабильность монокристаллического бездислокационного кремния / Борщенский В.В. [и др.] // Высокочистые вещества. – 1991. – № 4. – С. 61 – 64.

Поступила 11.01.2010

COMPARATIVE ANALYSIS OF MECHANICAL-AND-PHYSICAL PROPERTIES OF EPITAXIAL LAYERS OF SILICIUM OBTAINED WITH THE HELP OF GASEOUS- AND LIQUID-PHASE EPITAXY

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH, D. BRINKEVICH, V. PROSOLOVICH

Epitaxial structures of silicium, obtained with the help of liquid- and gaseous-phase epitaxy methods, are examined by the microhardness methods. It is found that strength properties of epitaxial layers are dependant significantly on the applied method (liquid- and gaseous-phase epitaxy) and is determined by their defective-impurity composition. Normal Gaussian distribution of values of epitaxial layers of microhardness was observed. It was demonstrated that technological impurities Yb strengthen microhardness of the grown epitaxical films.