

Ю. Павловський

Канд. фіз.-мат. наук

В. Лужецький

Канд. техн. наук

Дрогобицький державний
педагогічний університет
імені Івана Франка,
м. Дрогобич

УДК 621.315.592

ТЕРМІЧНО ІНДУКОВАНІ ЗМІНИ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ

Досліджено зміни механічних характеристик основного конструкційного матеріалу сучасної мікроелектроніки (кремнію), зумовлені термічними впливами в діапазоні 700—1100 °С. Вивчено розподіл дефектів, які утворюються при різних температурах відпалу та спричиняють виявлені зміни. Запропоновано моделі інтерпретації одержаних експериментальних результатів. Встановлено, кореляцію між змінами мікротвердості та перебудовою структурних дефектів у досліджених матеріалах.

мікротвердість, кремній, кисень, термообробка, структурний дефекти

Вступ. Основним конструкційним матеріалом сучасної мікроелектронної техніки на сьогоднішній день залишаються напівпровідниковий кремній (Si). На його основі створюються і вдосконалюються надвеликі і надшвидкі інтегральні схеми і нові елементи мікроелектроніки. Для інтегральних схем кремній, здебільшого, вирощують методом Чохральського (Cz—Si), хоча при витягуванні монокристалів з кварцового тигля, вони насичується домішками, основною з яких є кисень [1 – 3]. Його концентрація сягає порядку 10^{18} см³ і він є електрично неактивним, тобто не створює енергетичних рівнів у забороненій зоні кремнію [4]. Проте, саме кисень відіграє вирішальну роль у зміні фізико-механічних властивостей Cz-Si внаслідок термічних впливів. Кисень, як домішка, проявляє специфічні властивості в генерації і перетворенні електрично-активних комплексів у процесі термовідпалів. З киснем і такими домішками як вуглець, азот і водень пов'язана велика кількість мікроефектів у кристалах кремнію [5].

Дослідження закономірностей деформування при інденуванні являють собою не лише чисто наукову доцільність і науковий інтерес, але і є досить важливими

для практики. Справа в тому, що спосіб деформування при інденуванні лежить в основі методу мікротвердості, який використовується на практиці для дослідження механічних властивостей різноманітних матеріалів і виробів.

Мікротвердість – одна з фізико-механічних властивостей матеріалу, яка в простій доступній формі дає інформацію про деякі функціональні властивості матеріалу, зокрема механічні. Саме тому серед методів вивчення таких властивостей особлива роль належить методам випробувань на мікротвердість. Перевагами цього методу перед звичайними випробовуваннями на твердість є використання малих навантажень на інденатор, що дозволяє досліджувати механічні властивості крихких матеріалів, які руйнуються за дії великих навантажень.

Метою роботи є дослідження змін мікротвердості конструкційних матеріалу мікроелектроніки, які зумовлені термічними впливами в діапазоні 700 – 1100 °С.

Об'єкт та методика досліджень. Об'єктами дослідження є зразки промислового кремнію *n*-типу (*n* – Si) і такого ж кремнію додатково легованого ізовалентною домішкою свинцю (Pb). Вихідні параметри зразків наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Вихідні параметри зразків

Матеріал	$N_O, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	$N_{Pb}, 10^{18} \text{ см}^{-3}$
<i>n-Si</i>	7,5-8,0	—
<i>n-Si[Pb]</i>	7,5-8,0	1

Термообробка зразків проводилася в трубчастій печі на повітрі в температурному діапазоні 700—1100°C з інтервалом 50°C впродовж 5 год з подальшим охолодженням на повітрі. Вважаємо, що відпал на повітрі не впливає на формування об'ємних термічних дефектів у Si, оскільки авторами [6] встановлено, що окислення поверхні зразків може приводити лише до додаткової генерації міжвузлових атомів кремнію з межі розділення окису кремнію і кремнієвої матриці в об'єм кристалу лише при двостадійних термообробках з повторним відпалом при температурах вищих 1100°C тривалістю понад 10 год.

Мікротвердість вимірювали за методом Віккерса на приладі ПМТ-3. Обчислення проводилися за формулою

$$H_{\mu} = \frac{P}{F_{\text{сид}}} = 2 \frac{P}{d^2} \sin \frac{\alpha}{2} = 1,854 \frac{P}{d^2},$$

де P – навантаження на індентор, Н; $\alpha=136^\circ$ – кут при вершині алмазної піраміди; d – розмір діагоналі відбитка, усереднений за горизонтальною і вертикальною, мм.

Використано навантаження $P=1$ Н. Тривалість навантаження алмазної піраміди на зразок – 15 с. З кожної грані знімалося не менше 20 вимірів і обчислювалися середні значення відбитків діагоналей.

Вивчення структурних дефектів і їхньої перебудови при термообробках проводилося за допомогою металографічного інструментального мікроскопа типу МІМ-10. Перед фотографуванням зразки піддавалися механічній обробці (шліфування порошком 7 мкм та полірування алмазною пастою 2 мкм) і хімічній обробці у двох стадіях: спочатку в поліруючому травнику HNO_3 : $\text{HF}=4:1$ – 5–10 хвилин, а потім – у вибіркового травнику HF : $\text{CrO}_3=1:1$ – 20 хв.

Результати досліджень. Результати вимірювання мікротвердості (H_{μ}) подані на рис. 1: зразків Si (крива 1) та Si[Pb] (крива 2). Кожна точка на графіках є усередненням 40 – 50 окремих вимірів H_{μ} . Видно, що у всіх випадках, при збільшенні температури від 700 до 900°C мікротвердість зростає, а при температурах $T_{\text{ТО}} > 900^\circ\text{C}$ – зменшується і при $T_{\text{ТО}}=1100^\circ\text{C}$ наближається до вихідного значення.

Зауважимо, що при кімнатній температурі мікротвердість монокристалічного кремнію визначається головним чином рухливістю нерівноважних точкових дефектів [7]. Отже, зростання мікротвердості, у нашому випадку, можна пов'язати зі збільшенням концентрації домішкових преципітатів, поява яких приводить до блокування руху точкових дефектів – так званий краудіонний механізм.

У [8] показано, що зміцненню матеріалів сприяють домішкові преципітати внаслідок блокування руху дислокацій. Причому ефект посилюється при зменшенні від-

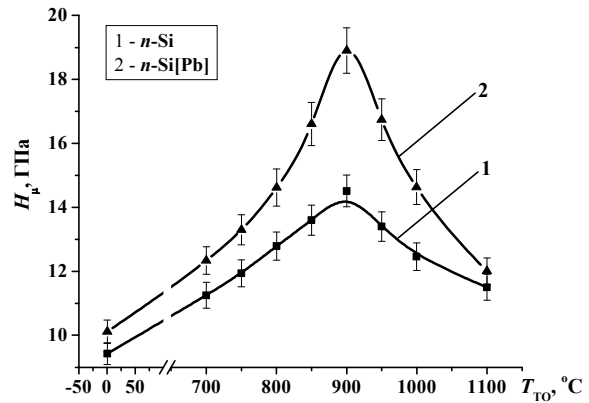
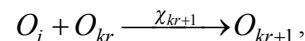
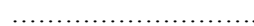
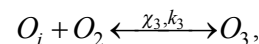
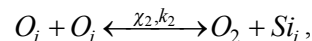


Рис. 1. Залежності мікротвердості зразків Si (крива 1) та Si [Pb] (крива 2) від температури їх обробки

стані між преципітатами. Тому зростання мікротвердості при $T_{\text{ТО}} \leq 900^\circ\text{C}$ можна пов'язати зі збільшенням концентрації домішкових преципітатів у процесі проведення термообробки. При температурах відпалу вищих 900°C в основному утворюються дефекти пакування та протяжні дислокаційні петлі [9]. З підвищенням температури відпалу їх концентрація зростає, а розміри зменшуються. Утворення таких дефектів приводить до зменшення внутрішніх деформаційних напружень у кристалах, що, в свою чергу, може призводити до зменшення мікротвердості.

Висловлені припущення підтверджуються результатами аналізу структурних дефектів у цих кристалах. Одержані фотографії поверхонь травлення подані на рис. 2. На вихідних зразках у більшості переважали маленькі ямки травлення розмірами меншими 0,1 мкм і концентраціями близько 10^5 см^{-3} . При збільшенні температури відпалу зразків від 700 до 900°C відстежуються дві тенденції: зменшується концентрація дефектів розмірами 0,4—1,0 мкм; різко зростає концентрація дефектів розмірами 0,1—0,2 мкм і при 900°C досягає концентрації $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Зауважимо, що при термічних обробках в Cz-Si відбуваються наступні процеси преципітації кисню та міжвузлових атомів кремнію: преципітати кисню з радіусом, більшим за критичний, для заданої температури, будуть рости, а з меншим – розпадатися і брати участь в інших реакціях комплексоутворення, одна з яких – гомогенна преципітація кисню, яку можна представити наступною серією реакцій:



де $c_2, c_3, \dots, c_{kr+1}$ – константи швидкостей прямих реакцій; k_2, k_3 – константи швидкостей зворотних реакцій.

Подібні механізми будуть відбуватися у випадку преципітації міжвузлових атомів Si, що приводитиме до виникнення структурних дефектів міжвузлового типу. Це

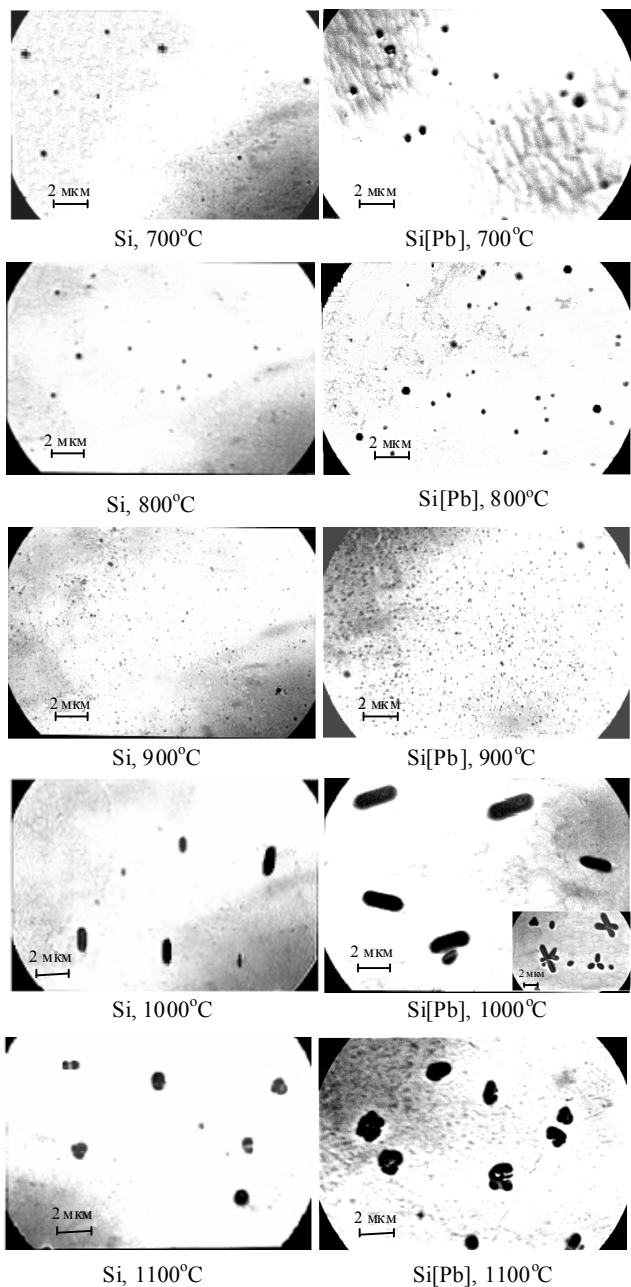


Рис. 2. Фотографії поверхонь травлення зразків

свідчить про те, що при певній температурі та тривалості відпалу одні дефекти будуть рости, а інші – розпадатися.

Таким чином, зростання концентрації кластерів приводить до зростання мікромеханічних характеристик матеріалу.

При вищих температурах відпалу виявлено різке зменшення концентрації дефектів і збільшення їхніх розмірів. Зокрема, при 1000°C вони мають овальну форму, а при 1100°C є більш округлими і утворюють скупчення.

Оскільки легування кремнію свинцем підвищує інтенсивність преципітації дефектів [10 — 11], то спостережані особливості мали б підсилюватися, що ми і спостерегаємо як на змінах мікротвердості (рис. 1, крива 2), так

і на картинах вибіркового травлення (рис. 2, правий стовпчик).

Висновки. Показано, що термічно-індуковані зміни мікромеханічних характеристик напівпровідникового кремнію пов'язані зі зростанням внутрішніх деформаційних напружень, створюваних домішково-дефектними комплексами.

Література

1. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. — Київ: Інтерпрес ЛТД. — 1997. — С. 239.
2. Borghesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A. Oxygen precipitation in Silicon // J. Appl. Phys. — 1995 (9). — P. 4169—4244.
3. Newman R.C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski Silicon. // J. Phys. Condens. Matter. — 2000, №12. — P. R335—R365.
4. Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука. 1978. — 792 с.
5. Mikkelsen J.C., Pearton S.I., Corbett J.W. et al. Oxygen, Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Crystalline silicon // Material Research Soc. Sympos. Proc. — 1986. — Vol. 59. — P. 574.
6. Deren Yang, Jia Chu, Jin Xu, Duanlin Que. Behavior of oxidation-induced stacking faults in annealed Czochralski silicon doped by nitrogen // J. Appl. Phys. — 2003. — V.93, №11. — P. 8926—8929.
7. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Ferber B.Ya. Обратимое изменение микротвердости кристаллов Si вызванное малыми дозами облучения электронами // Phil. Mag. A.82, 10. — 1857 (2002).
8. Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. — М.: Мир, 1970. — 443 с.
9. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии // М.: Мир, 1984. — 475 с.
10. Неймаш В.Б., Войтович В.В., Крайчинський А.М. та ін. Вплив легування ізовалентною домішкою свинцю на параметри n-кремнію // УФЖ. — 2005. — Т.50. — №5. — С. 492—496.
11. Крайчинський А.М., Неймаш В.Б., Войтович та ін. Вплив легування ізовалентною домішкою свинцю на радіаційне дефектоутворення в кремнії з підвищеним вмістом вуглецю // Там же. — 2005. — Т.50. — № 11. — С. 1273—1277.

Отримана 17.01.11

Yu.Pavlovskyy and V.Luzhetskyy

Thermally-induced changes of mechanical characteristics of construction materials of microelectronics

Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University,
Drohobych

Thermally-induced changes of mechanical characteristics of the main construction material of modern microelectronics (silicon) in the range of 700—1100°C are investigated. The distribution of defects, which are formed upon various temperatures of annealing and result in the observed changes, is studied. The model for interpretation of the results obtained is proposed. The correlation between changes of microhardness and reconstruction of structural defects in the investigated materials is established.