

Особенности генерации и движения дислокаций в монокристаллах кремния, легированных азотом

© М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник

Институт химических проблем микроэлектроники,
109017 Москва, Россия

E-mail: icpm@mail.girnet.ru

(Поступила в Редакцию 21 сентября 2001 г.)

Изучены особенности генерации и движения дислокаций в легированных азотом монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского. Движение дислокационных петель изучалось методом четырехточечного изгиба в интервале температур 500–800°С. Дислокационные петли предварительно вводили при комнатной температуре с помощью индентора Кнуппа. Установлено, что легирование азотом приводит к существенному увеличению критических напряжений начала движения дислокаций от поверхностных источников (отпечатков индентора). Также наблюдается увеличение напряжений генерации дислокаций от внутренних источников. Легирование кремния азотом приводит к уменьшению скорости движения дислокаций по сравнению с нелегированным материалом (при сопоставимых нагрузках). Упрочняющее действие азота объясняется ускоряющим влиянием азота на распад твердого раствора кислорода в кремнии в процессе посткристаллизационного охлаждения.

Широкое использование в микроэлектронике кремниевых пластин большого диаметра снова выдвинуло на передний план проблему их механической прочности. Увеличение диаметра пластин существенно увеличивает вероятность генерации в них дислокаций в процессах термической обработки и эпитаксиального наращивания, широко используемых в технологии создания ультрасверхбольших интегральных схем. В связи с этим особый интерес приобретают исследования факторов, определяющих особенности генерации и движения дислокаций в первоначально бездислокационных пластинах. Хорошо известно (см., например, [1]), что существенное влияние на динамику дислокаций в монокристаллах полупроводников оказывают присутствующие в них примеси. В монокристаллах кремния такими примесями, прежде всего, являются легирующие добавки элементов III и V групп Периодической системы, а также кислород. Влиянию этих примесей на механические свойства кремния в литературе уделено достаточно большое внимание.

Гораздо менее изученной примесью является азот, легирование которым в последние годы начали использовать для выращивания по методу Чохральского бездислокационных монокристаллов кремния большого диаметра, не содержащих вакансионных микропор [2]. В работах [3,4] на примере монокристаллов, полученных методом бестигельной зонной плавки, показано, что легирование азотом приводит к их упрочнению, в частности увеличению верхнего предела текучести. В [5] была исследована подвижность дислокаций при температурах 600–800°С в легированных азотом монокристаллах, выращенных методом Чохральского. Авторы не выявили существенного влияния азота на динамику дислокаций в исследованных образцах. К сожалению, в работе не приводятся данные о структурных особенностях исследованных кристаллов, в первую очередь, их принадлежности к „вакансионному“ или „межузельному“ типу [6].

Цель данной работы — исследование особенностей генерации и движения дислокаций в легированных азотом бездислокационных монокристаллах кремния „вакансионного“ типа, выращенных методом Чохральского.

1. Методика исследований

Образцы для исследования вырезались из пластин кремния диаметром 150 mm, легированных одновременно бором (удельное сопротивление $\sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$) и азотом. Соответствующие кристаллы выращивались методом Чохральского в „вакансионном“ режиме в направлении $\langle 001 \rangle$. Содержание азота в исследованных образцах составляло $1.6 \cdot 10^{14}$ (образцы серии 1) и $1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (образцы серии 2), а содержание кислорода находилось на уровне $\sim (7-8) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. В качестве контрольной использовали нелегированную азотом пластину, вырезанную из „вакансионного“ кристалла с близким удельным сопротивлением и содержанием кислорода (образцы серии 3). Все указанные образцы исследовались в постростовом состоянии.

Образцы для механических испытаний имели форму параллелепипеда размером $25 \times 4 \times 0.6 \text{ mm}$ с плоскостью большой грани $\{100\}$, длинная сторона образца была сориентирована вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Образцы химически полировали в кислотной смеси $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:6$ в течение 5 min. При этом с поверхности удалялся слой толщиной $\sim 40 \mu\text{m}$. Далее на исследуемую поверхность образца наносились несколько отпечатков индентором Кнуппа (нагрузка на индентор составляла 0.25 N, время выдержки под нагрузкой — 15 s). После этого исследуемый образец помещался в устройство для четырехточечного изгиба [7]. Механические испытания проводились при температурах 500–800°С. Для уменьшения влияния переходных процессов, связанных с нагревом и охлаждением образца, последний помещали в уже нагретую до заданной температуры печь, и

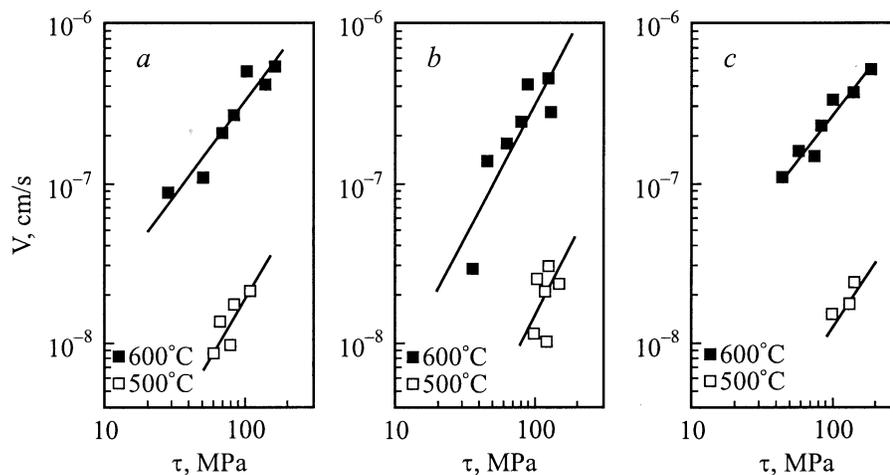


Рис. 1. Зависимость скорости движения дислокаций от величины приложенных сдвиговых напряжений в исследованных образцах: *a* — образцы серии 3, *b* — образцы серии 1, *c* — образцы серии 2.

после выдержки под нагрузкой извлекали из устройства и закачивали на воздухе. Время нагрева образца до температуры испытания не превышало 5 min. Время выдержки под нагрузкой составляло 20 min. Сторона образца, на которой располагались отпечатки индентора, подвергалась растяжению. В результате индентирования поверхности образца и последующего нагружения при температуре испытания в его приповерхностном слое возникают дислокационные полупетли, состоящие из двух 60° -ых сегментов и фрагмента винтовой дислокации, расположенного параллельно поверхности образца. В нашем случае при изгибе образца, когда ось изгиба перпендикулярна его длинной стороне, активировались четыре системы скольжения дислокаций: $(111)[\bar{1}01]$, $(111)[0\bar{1}1]$; $(\bar{1}\bar{1}1)[0\bar{1}\bar{1}]$ и $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$. В проведенных исследованиях изучалась подвижность 60° -ых сегментов дислокационных петель.

Напряжения, вызывающие генерацию дислокаций от внутренних источников в объеме пластины, определяли по началу процесса массовой генерации дислокаций, не связанных с отпечатком индентора. После селективного химического травления на поверхности таких образцов выявлялись многочисленные линии скольжения, а сами образцы обнаруживали макроизгибы.

Контроль за структурными изменениями в исследованных образцах осуществлялся методом оптической микроскопии после селективного травления в смеси плавиковой и хромовой кислот ($\text{HF}:\text{H}_2\text{CrO}_4 = 1:1$, 10 min). Плотность „ростовых“ микродефектов во всех исследованных образцах находилась на уровне $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$.

2. Результаты

На рис. 1 показана зависимость скорости движения дислокаций от величины приложенных сдвиговых напряжений при 500 и 600°C . Видно, что легирование

азотом приводит к заметному уменьшению скорости движения дислокаций в пластинах при сопоставимых уровнях напряжений, что особенно четко проявляется при температуре 500°C .

Движение дислокаций от отпечатков индентора началось при превышении некоторого критического уровня напряжений, $\tau_{\text{кр}}$. Под этим термином мы понимаем напряжение, при достижении которого начинает свое движение дислокационная петля минимального размера, фиксируемого методами оптической микроскопии (с помощью использованного нами микроскопа „Polyvar“ удавалось надежно различать петли размером $\sim 2-3 \mu\text{m}$).

В изученном диапазоне напряжений и температур полученные данные удовлетворительно описываются известным соотношением [8]

$$V = V_0(\tau/\tau_0)^n \exp[-E/kT], \quad (1)$$

где V — скорость дислокаций, V_0 — константа, определяемая состоянием кристаллической матрицы, τ — величина приложенного напряжения, τ_0 — константа, равная 1 МПа, k — постоянная Больцмана, T — температура, E — энергия активации движения дислокаций.

По мере увеличения величины приложенных напряжений наряду с дислокациями, движущимися от отпечатка индентора, наблюдаются генерация и движение дислокаций от внутренних источников. Генерация дислокаций от внутренних источников в объеме образца приводит к заметной пластической деформации и образованию множественных полос скольжения. Напряжения, при которых начинают протекать эти процессы, будем называть напряжениями пластической деформации от внутренних источников — $\tau_{\text{пл}}$.

При температурах испытаний 700 и 800°C зависимости скорости движения дислокаций от величины приложенных напряжений построить не удалось. Это связано с тем, что величины напряжений $\tau_{\text{кр}}$ при этих температурах были близки к значениям напряжений $\tau_{\text{пл}}$,

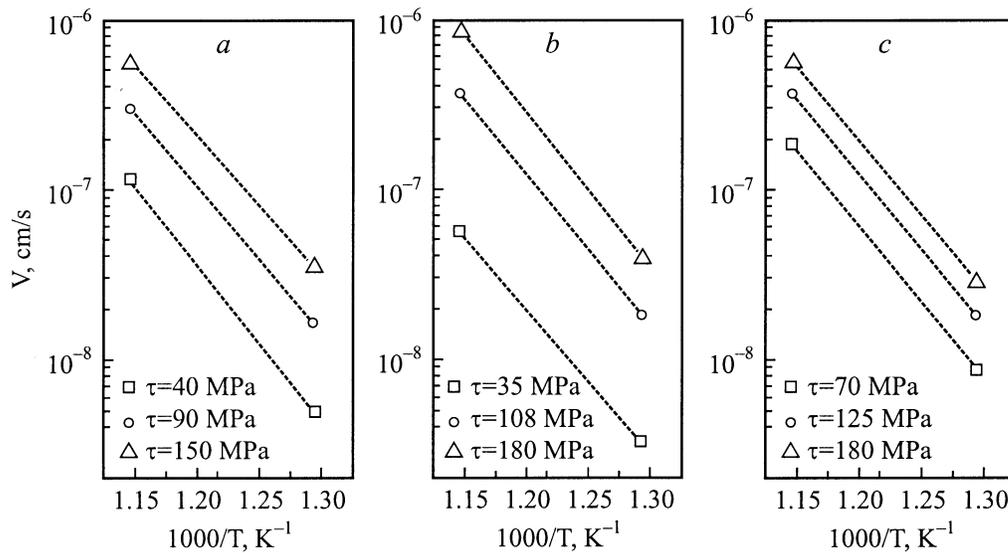


Рис. 2. Температурная зависимость скорости движения дислокаций в исследованных образцах: *a* — образцы серии 3, *b* — образцы серии 1, *c* — образцы серии 2.

что затрудняло контроль за движением дислокаций, генерируемых от отпечатков индентора. В результате этого диапазон использованных нагрузок, в котором было возможно получение корректных результатов по скорости движения индивидуальных дислокаций от отпечатка индентора, оказался очень узким.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости движения дислокаций в исследованных образцах при различных уровнях приложенных напряжений, построенные по результатам измерений при температурах 500 и 600°C. Экспериментальные точки условно соединены прямыми линиями (штрих). Полученные экспериментальные данные позволяют весьма приблизительно оценить величины энергии активации движения дислокаций, E . Рассчитанные значения E для образцов серий 1, 2 и 3 составили 1.75, 1.80 и 1.70 eV соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости τ_{cr} от концентрации азота в пластинах кремния во всем исследованном интервале температур. Как следует из представленных данных, легирование азотом приводит к весьма существенному (практически в 2 раза) увеличению τ_{cr} по сравнению с контрольными образцами. При этом наибольшие изменения наблюдаются при содержании азота в образцах $1.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Увеличение содержания азота до $1.6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ не приводит к существенному дальнейшему возрастанию τ_{cr} .

На рис. 4 показаны зависимости величин τ_{cr} и τ_{pl} от температуры для исследованных образцов. Представленные данные свидетельствуют о том, что легирование азотом не только приводит к увеличению τ_{cr} , но и существенным образом влияет на процессы, связанные с генерацией и движением дислокаций от внутренних источников, увеличивая τ_{pl} . При этом наиболее существенное возрастание τ_{pl} характерно для температур выше 600°C.

На рис. 5 представлены гистограммы, отражающие влияние легирования азотом на величину τ_{cr} (нижняя граница каждого столбца) и на величину τ_{pl} (верхняя граница столбца). Рис. 5, *a* характеризует изменение τ_{cr} и τ_{pl} с ростом температуры в образцах с одинаковым содержанием азота, а рис. 5, *b* — изменение τ_{cr} и τ_{pl} с увеличением содержания азота в образцах при одинаковой температуре. Как следует из представленных данных, с увеличением температуры испытаний в исследованном интервале происходит резкая активация внутренних источников образования дислокаций, что приводит к резкому (в 5–8 раз) снижению величины τ_{pl} . При температуре 800°C величины τ_{cr} и τ_{pl} во всех исследованных образцах практически равны.

В образцах, деформированных при температуре 500°C, при превышении определенного уровня прило-

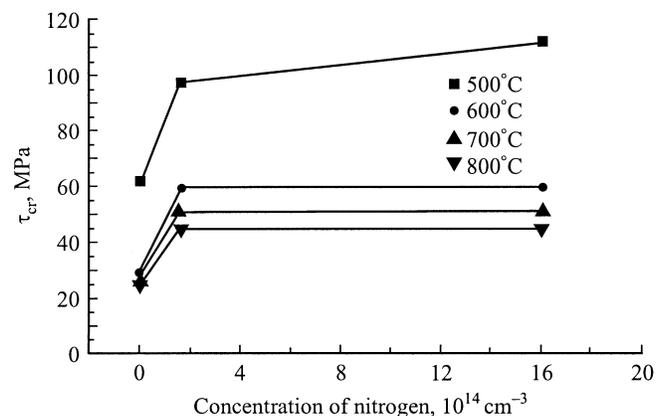


Рис. 3. Зависимость критических напряжений начала движения дислокаций от концентрации азота в исследованных образцах.

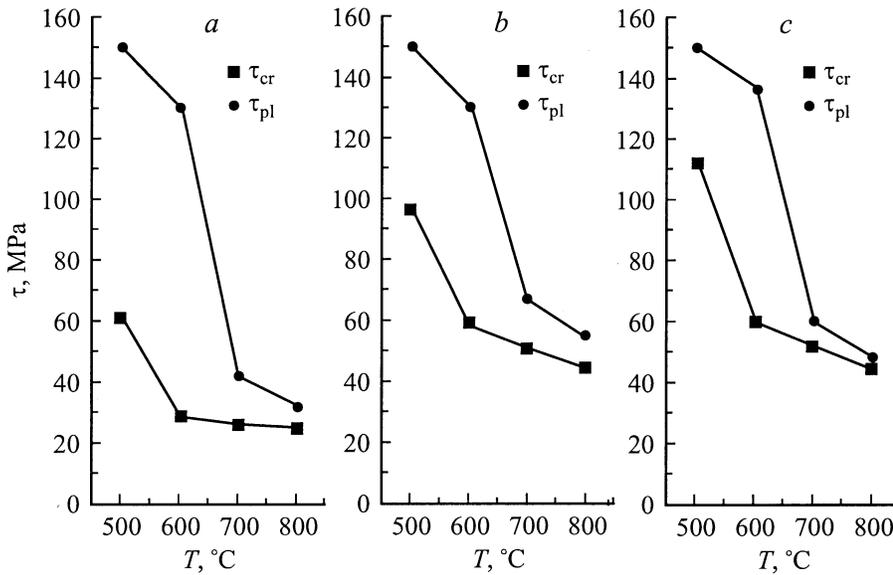


Рис. 4. Температурная зависимость критических напряжений начала движения дислокаций от отпечатка индентора, τ_{cr} , и начала массовой генерации и движения дислокаций от внутренних источников, τ_{pl} : *a* — образцы серии 3, *b* — образцы серии 1, *c* — образцы серии 2.

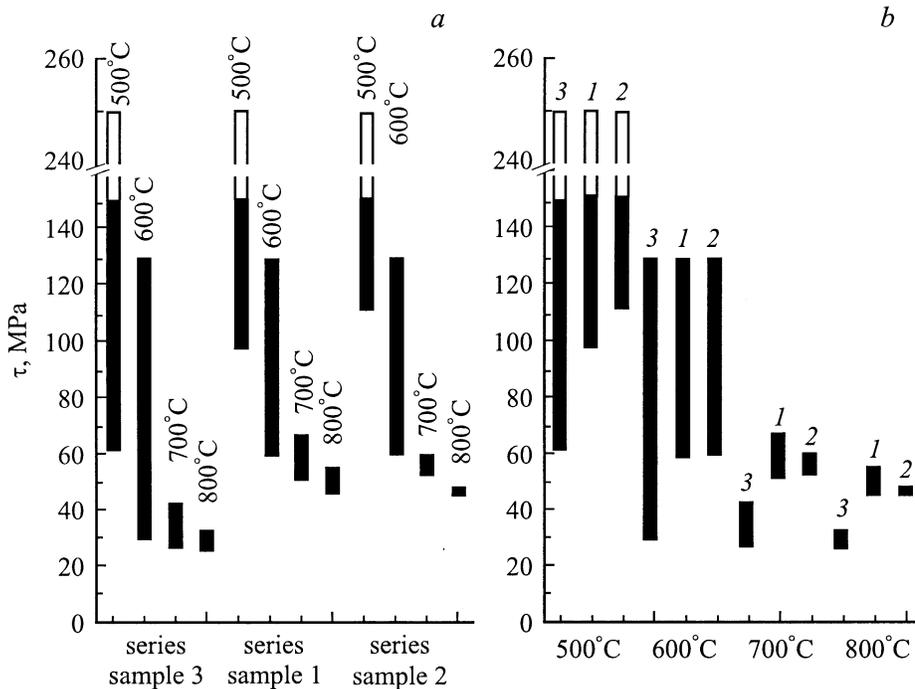


Рис. 5. Гистограмма критических напряжений начала движения дислокаций от отпечатка индентора (τ_{cr} — нижняя граница столбца) и начала массовой генерации и движения дислокаций от внутренних источников (τ_{pl} — верхняя граница столбца): *a* — данные для одинаковых концентраций азота и разных температур, *b* — данные для разных концентраций азота при фиксированных температурах. Цифрами отмечены номера серий образцов. Для образцов, деформированных при температуре 500°C, границы, разделяющие области разного цвета, соответствуют значениям напряжений, при превышении которых происходило хрупкое разрушение образцов.

женных напряжений наблюдалось хрупкое разрушение. Поэтому элементы гистограмм, соответствующие температуре нагружения 500°C, содержат области черного и белого цвета. Граница, разделяющая области разных цветов, соответствует значению напряжения, при

превышении которого происходило хрупкое разрушение образцов, а верхняя граница области, окрашенной белым цветом, — значению напряжения, соответствующему верхнему пределу текучести кремния при 500°C [9].

3. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в интервале температур 500–800°C при исследованном уровне нагрузок характер деформационных процессов в изученных образцах претерпевает существенные изменения. Генерацию и движение дислокаций от поверхностных концентраторов напряжений удастся надежно наблюдать лишь при температурах 500 и 600°C в интервале значений сдвиговых напряжений 30–130 МПа. При дальнейшем увеличении нагрузки в процессе деформации при 500°C наблюдается хрупкое разрушение образцов, а при температуре 600°C образцы пластически изгибаются, однако в них по-прежнему присутствуют признаки хрупкого разрушения.

Повышение температуры до 700°C и особенно до 800°C приводит к существенному увеличению пластичности кремния. В результате наблюдается резкая активация внутренних источников генерации дислокаций в объеме исследованных образцов. Величины τ_{pl} при этих температурах резко снижаются и становятся соизмеримыми с величинами τ_{cr} , а плотность дислокаций в деформируемых образцах резко возрастает, появляются четко выраженные полосы скольжения и уже при сдвиговых напряжениях более 50 МПа в образцах наблюдается чисто пластический изгиб без малейших признаков хрупкого разрушения. Все это существенно осложняет надежное определение динамических характеристик дислокаций при этих температурах. Таким образом, в исследованном интервале температур при использованных нагрузках в изученных образцах наблюдается достаточно четко выраженный переход от хрупкого разрушения к пластической деформации изгиба. Этот переход наблюдается при температуре, немного превышающей 600°C.

Легирование азотом приводит к упрочнению монокристаллических пластин. Это проявляется в значительном увеличении величин τ_{cr} и τ_{pl} , заметном снижении скоростей перемещения дислокаций и увеличении энергии активации их движения. Наиболее значительные изменения происходят уже при концентрации азота $1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. При этом уровне легирования величины τ_{cr} возрастают практически в 2 раза (при температуре 600°C), а энергия активации движения дислокаций — в 1.15 раза по сравнению с нелегированным азотом контрольным образцом. Весьма существенно при этой концентрации азота в исследованных образцах при температурах 700–800°C возрастают и величины τ_{pl} . Дальнейшее увеличение содержания азота в кристаллах до $1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ не приводит к заметному дальнейшему упрочнению. Более того, при таком уровне легирования азотом величины τ_{pl} при 700 и 800°C становятся даже ниже, чем в образцах с содержанием азота $\sim 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Полученных экспериментальных данных недостаточно для того, чтобы высказать однозначные суждения о природе упрочняющего влияния азота. Обращает на себя внимание тот факт, что существенное влияние азота на

динамические свойства дислокаций проявляется уже при его содержании в кристалле на уровне 10^{14} см^{-3} , в то время как для традиционных донорных и акцепторных легирующих примесей в кремнии это влияние начинает ощущаться при концентрациях на три-четыре порядка более высоких [10]. Это позволяет предположить, что в основе упрочняющего влияния азота лежит не непосредственное взаимодействие его атомов с генерируемыми дислокациями, а его воздействие на состояние ансамбля собственных точечных дефектов в выращиваемом монокристалле, приводящее к изменениям в процессе формирования ростовых микродефектов при посткристаллизационном охлаждении слитка. В частности, упрочняющее влияние азота может быть связано с ускорением процесса распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии при температурах ниже 800°C и существенным увеличением при этом содержания в кристаллах дисперсных кислородсодержащих преципитатов (кластеров), являющихся эффективными стопорами для движений дислокаций. В пользу этого говорят результаты электронно-микроскопических исследований, выращенных по методу Чохральского легированных азотом кристаллов, свидетельствующие о том, что с ростом содержания азота размер кислородсодержащих преципитатов в кристаллах уменьшается, а их плотность возрастает [11].

В то же время тот факт, что при увеличении уровня легирования азотом до $1.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в образцах наблюдается некоторое уменьшение значения τ_{pl} (по сравнению с образцами с содержанием азота $1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), не исключает и возможного непосредственного влияния азота на процессы генерации и движения дислокаций. Растворимость азота в кремнии весьма ограничена, и при его концентрации на уровне $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ не исключены образование пересыщенного твердого раствора азота в кремнии и его частичный распад с образованием дисперсных азотсодержащих выделений. Процесс распада может протекать как непосредственно в процессе охлаждения выращиваемого кристалла, так и при последующих термообработках.

Таким образом, установлено, что легирование азотом приводит к существенному увеличению как критических напряжений начала движения дислокаций от отпечатков индентора, так и напряжений образования дислокаций от внутренних источников. При сопоставимых нагрузках скорости движения дислокаций в легированных азотом кристаллах ниже, чем в нелегированных. Высказано предположение, что упрочняющее влияние азота обусловлено его ускоряющим влиянием на процесс распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кристалле при его посткристаллизационном охлаждении. При этом в объеме слитка значительно увеличивается концентрация дисперсных кислородсодержащих преципитатов, затрудняющих зарождение и движение дислокаций.

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. Металлургия, М. (1984).
- [2] W. Ohashi, A. Ikari, Y. Ohta, H. Yokota, A. Tachikawa, K. Ishizaka, H. Deai, T. Futagi, J. Takahashi, Y. Inoue, K. Nakai. Proc. Kazusa Academia Park Forum on the Silicon and Technology of Silicon Materials (1999). P. 80.
- [3] T. Abe, K. Kikuchi, S. Shirai, S. Muraoko. Semiconductor Silicon 81 / Ed. by H.R. Huff, R.J. Kriegler, Y. Takeishi. Electrochem. Soc., Pennington, N.J., USA (1981). P. 54.
- [4] K. Sumino, I. Yonenaga, M. Imai, T. Abe. J. Appl. Phys. **54**, 5016 (1983).
- [5] I. Yonenaga, K. Sumino. Jap. J. Appl. Phys. **21**, 47 (1982).
- [6] М.Г. Мильвидский. Изв. вузов. Материалы электронной техники **3, 4** (1999).
- [7] В.Я. Farber, V.I. Nikitenko. Phys. Stat. Sol. **A73**, K141 (1982).
- [8] K. Sumino. Proc. 1st International Autumn School on Getting and Defect Engineering in the Semiconductor Technology / Ed. by H. Richter. (1985). P. 41.
- [9] I. Yonenaga, K. Sumino. Phys. Stat. Sol. **A50**, 685 (1978).
- [10] M. Imai, K. Sumino. Phil. Mag. **A4**, 599 (1983).
- [11] K. Nakai, Y. Inoue, H. Yokota, A. Ikari, J. Takahashi, W. Ohashi. Proc. 3rd Internat. Symp. on Advance Science and Technology of Silicon Mater. Nov. 20–24 (2000). P. 88.