

Особенности генерации и движения дислокаций в термообработанных пластинах кремния

© М.В. Меженный*, М.Г. Мильвидский, В.Ф. Павлов*, В.Я. Резник

Институт химических проблем микроэлектроники,
109017 Москва, Россия

* ФГУП „Гиредмет“,

109017 Москва, Россия

E-mail: icpm@mail.girnet.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2001 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2001 г.)

Методом четырехточечного изгиба изучены особенности генерации и движения дислокаций в монокристаллических пластинах кремния после различных термообработок. Показано, что отжиг пластин при 450°C приводит к существенному упрочнению пластин по сравнению с ростовым состоянием. Образующиеся в объеме пластин в процессе многоступенчатых термообработок кислородсодержащие преципитаты в преципитатно-дислокационные скопления являются эффективными центрами гетерогенного зарождения дислокаций под действием термических или механических напряжений. Обнаружено существенное разупорядочение пластин, подвергнутых многоступенчатой термообработке в режиме формирования в их объеме внутреннего геттера. Установлена существенная роль температурно-временных режимов низкотемпературной стадии многоступенчатой термообработки в формировании дефектного состояния в матрице кристаллической решетки кремния и прочностных характеристик пластин.

Проблемы механической прочности монокристаллических бездислокационных пластин кремния, а также вопросы, касающиеся природы источников гетерогенного зарождения в них дислокаций и факторов, определяющих динамические свойства последних, остаются в центре внимания исследователей [1–5]. Это обусловлено по крайней мере двумя причинами. С одной стороны, продолжающаяся тенденция увеличения диаметра выращиваемых монокристаллов приводит к существенному возрастанию вероятности генерации дислокаций в пластинах при проведении высокотемпературных технологических операций по формированию в них приборных композиций как из-за возрастания термических напряжений, так и из-за увеличения собственного веса пластин. С другой стороны, в технологии изготовления современных ультрасверхбольших интегральных схем используются пластины с внутренним геттером, создаваемым путем контролируемого распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии. Образующиеся при этом в объеме пластины кислородсодержащие преципитаты в зависимости от их природы и размера могут играть роль как центров гетерогенного зарождения дислокаций, так и стопоров для движения дислокаций, затрудняющих процессы их генерации и распространения [6,7]. Целью настоящей работы является изучение влияния на динамические свойства дислокаций в кремниевых пластинах многоступенчатых термообработок, используемых для формирования в пластинах внутреннего геттера.

1. Образцы для исследования и методика эксперимента

Образцы для исследования вырезались из пластин бездислокационных монокристаллов кремния „вакансионного“ типа диаметром 150 mm, выращенных мето-

дом Чохральского в направлении $\langle 100 \rangle$. Концентрация растворенного кислорода в образцах составляла $(7-8) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, удельное сопротивление находилось в пределах $1-5 \Omega \cdot \text{cm}$. Исследовались пластины как в постростовом состоянии, так и после различных многоступенчатых термообработок, в том числе в режиме формирования в пластинах внутреннего геттера (режимы термообработки исследованных пластин приведены в табл. 1).

Образцы для механических испытаний имели форму параллелепипедов размером $25 \times 4 \times 0.6 \text{ mm}$ с плоскостью большой грани $\{100\}$, длинная сторона образца была ориентирована вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Образцы химически полировались 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 наносилось несколько отпечатков индентором Кнуппа (нагрузка на индентор составляла 0.25 N, время выдержки под нагрузкой 15 s). После этого образец помещался в устройство для четырехточечного изгиба [8]. Механические испытания проводились при температурах 600–800°C. Для умень-

Таблица 1. Режимы многоступенчатой термообработки пластин кремния

Номер серии образцов	Режим термообработки
1	Постростовое состояние
2	1000°C/15 min + 450°C/16 h
3	1000°C/15 min + 650°C/16 h
4	1000°C/15 min + 450°C/16 h + 800°C/4 h + 1000°C/4 h
5	1000°C/15 min + 650°C/16 h + 800°C/4 h + 1000°C/4 h

Таблица 2. Структурные характеристики исходных образцов

Номер серии образца*	Полуширина кривой качания	Число линий интерференционных максимумов на секционных топограммах	Концентрация микродефектов, cm^{-3}		
			Рентгеновская секционная топография	Оптическая микроскопия	Электронная микроскопия
1	2.9''	Начало 4-го максимума	–	$\sim 8 \cdot 10^5$	–
2	2.9''	3	–	$\sim 5 \cdot 10^5$	–
3	3.1''	3	–	$\sim 5 \cdot 10^5$	–
4	4.7''	Нет	$\sim 1 \cdot 10^9$	$\sim 3 \cdot 10^9$	$\sim 4 \cdot 10^{11}$
5	4.0''	Начало 1-го максимума	$\sim 1 \cdot 10^{10}$	$\sim 2 \cdot 10^{10}$	$\sim 1 \cdot 10^{11}$

* Нумерация серий образцов соответствует их нумерации в табл. 1.

шения влияния переходных процессов, связанных с нагревом и охлаждением образца, последний помещался в уже нагретую до заданной температуры печь, после выдержки под нагрузкой извлекался из устройства и закаливался 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 возникали дислокационные полупетли, состоящие из двух 60° сегментов и фрагмента винтовой дислокации, расположенного параллельно поверхности образца. В нашем случае при приложении изгибных напряжений вдоль направления $[110]$ относительно оси изгиба $[\bar{1}\bar{1}0]$ активируются четыре системы скольжения дислокаций: $(111)[\bar{1}01]$; $(111)[0\bar{1}1]$; $(\bar{1}\bar{1}1)[0\bar{1}\bar{1}]$; $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$. В проведенных исследованиях изучалась подвижность 60° сегментов дислокационных петель.

Напряжения, вызывающие генерацию дислокаций от внутренних источников в объеме пластины, определялись 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 макроизгиб.

Закономерности генерации и движения дислокаций в образцах кремния исследовались методами оптической микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и топографии, а также просвечивающей электронной микроскопии. Избирательное травление для исследований методом оптической микроскопии проводилось в травителе состава $\text{HF}:0.15 \text{ M CrO}_3 = 1:1$.

2. Результаты исследования

Результаты исследования структурного совершенства исходных образцов как в постростовом состоянии, так и после различных термообработок представлены в табл. 2. Характерными дефектами во всех исследованных образцах являются микродефекты. Их плотность в образцах после выращивания находится на уровне $\sim 8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Термообработки при температурах 450 и 650°C (образцы серий 2 и 3) не приводят к существенным изменениям плотности выявляемых микродефектов. Многоступенчатые термообработки в режимах формирования внутреннего геттера (образцы серий 4 и 5) вызывают резкое увеличение их плотности: до 10^9 – 10^{10} cm^{-3} по данным оптической микроскопии и рентгеновской топографии и до 10^{11} cm^{-3} по данным просвечивающей электронной микроскопии. Учитывая ограниченные возможности выявления высоких плотностей микродефектов методами оптической микроскопии и рентгеновской топографии, более объективными следует признать данные электронно-микроскопических исследований. Увеличение плотности микродефектов в образцах сопровождается существенным уширением кривых качания и уменьшением числа линий интерференционных максимумов (pendellösung), выявляемых на секционных топограммах (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что формирование в пластинах внутреннего геттера сопровождается существенным ухудшением их интегрального структурного совершенства.

На рис. 2 представлены зависимости скорости движения дислокаций от величины сдвиговых напряжений и температуры для образцов в постростовом со-

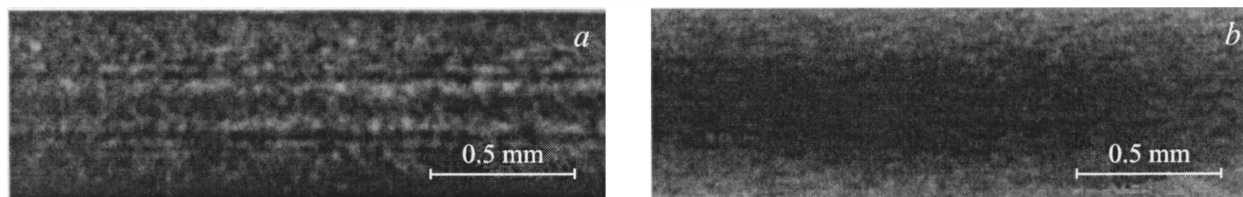


Рис. 1. Секционные топограммы образцов серий 1 (a) и 4 (b). Отражение (220) , MoK_α -излучение.

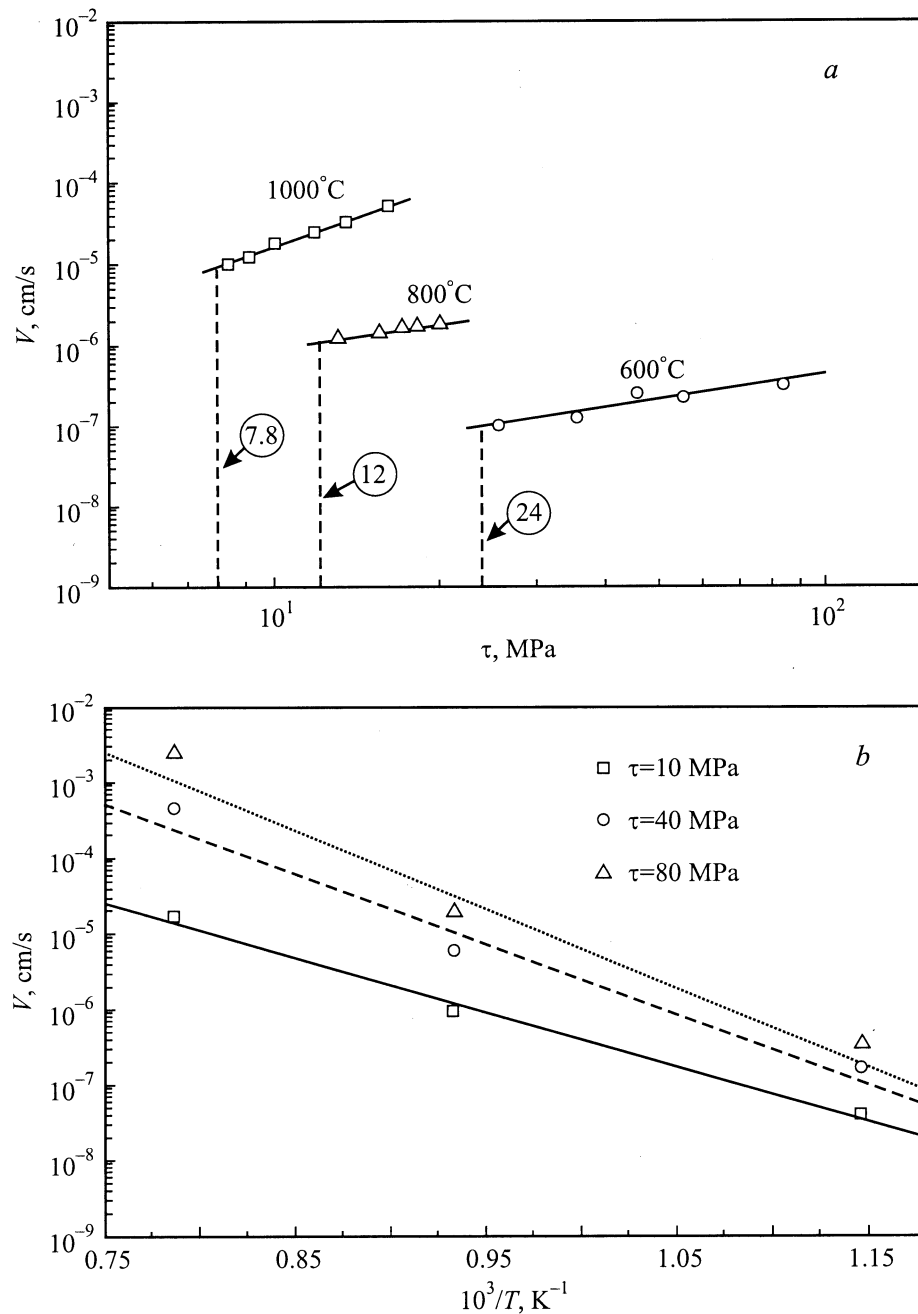


Рис. 2. Зависимость скорости движения дислокаций для образцов серии 1 от величины сдвиговых напряжений (а) и температуры (б). Штриховыми линиями (а) отмечены значения τ_{cr} (в кружках приведены величины, соответствующие этим выражениям в МПа).

стоянии (образцы серии 1). В изученном нами диапазоне напряжений и температур полученные данные удовлетворительно описываются известным соотношением [1]

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

где V — скорость дислокаций, V_0 — константа, определяемая состоянием кристаллической матрицы, τ_0 — константа, равная 1 МПа, E — энергия активации движения дислокаций. Полученная с помощью представленных данных энергия активации составляет 1.8 eV.

Следует отметить, что движение дислокаций от отпечатков индентора начинается при превышении некоторого критического уровня напряжений τ_{cr} . Будем называть эту величину критическим напряжением начала движения дислокаций. В нашем случае под τ_{cr} мы понимаем напряжение, под действием которого начинает свое движение дислокационная петля минимально фиксируемого нами размера. С помощью используемого нами оптического микроскопа „Polyvar“ удалось достаточно надежно различать петли размером $\sim 3 \mu\text{m}$. Как следует

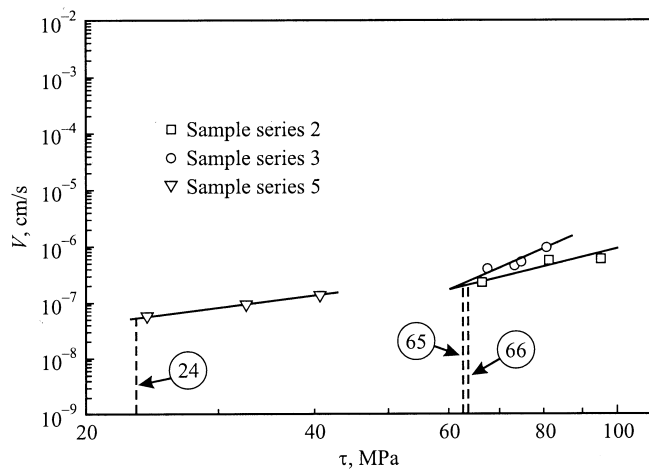


Рис. 3. Зависимость скорости движения дислокаций при 600°C от сдвиговых напряжений для образцов серий 2, 3 и 5. Штриховыми линиями отмечены значения τ_{cr} (в кружках приведены величины, соответствующие этим значениям в МПа).

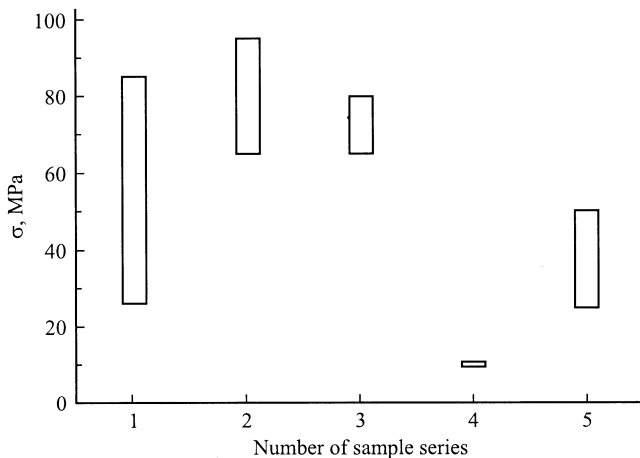


Рис. 4. Гистограмма критических напряжений начала движения дислокаций от отпечатка индентора (нижняя граница столбика) и начала массового скольжения дислокаций от внутренних источников (верхняя граница столбика) в исследованных образцах при 600°C.

из представленных данных (рис. 2), величина τ_{cr} с повышением температуры существенно снижается.

На рис. 3 показаны зависимости от величины напряжений скорости движения дислокаций от отпечатков индентора при температуре 600°C для образцов серий 2, 3 и 5, а также приведены соответствующие значения τ_{cr} . Обращает на себя внимание то, что величина τ_{cr} в образцах после многоступенчатой термообработки в режиме формирования внутреннего геттера (образцы серии 5) существенно ниже, чем в образцах после низкотемпературных термообработок (образцы серий 2 и 3). Дислокации в образцах серии 5 обладают достаточно высокой подвижностью при существенно меньших сдвиговых

напряжениях. При напряжениях более 40 МПа в этих образцах наблюдается массовая генерация дислокаций от внутренних источников, что существенно осложняет контроль за движением дислокаций, генерируемых от отпечатков индентора. Аналогичное явление в образцах серии 2 наблюдается при напряжениях более 95 МПа, а в образцах серии 3 — более чем при 80 МПа.

В образцах серии 4 массовая генерация дислокаций от внутренних источников наблюдалась при сдвиговых напряжениях менее 10 МПа, когда дислокации, генерируемые от отпечатков индентора, были еще неподвижными. В связи с этим изучить зависимости скорости движения дислокаций от величины приложенных напряжений в образцах этой серии не удалось. При повышении температуры испытаний до 800°C такого рода явление наблюдалось уже и в образцах серий 3 и 5, что не позволило определить скорости движения дислокаций в них при этой температуре. Следует отметить, что генерация дислокаций от внутренних источников в образцах непосредственно после выращивания (серия 1) начинается при существенно больших сдвиговых напряжениях, чем в термообработанных образцах. Это обстоятельство позволяет исследовать подвижность дислокаций в них вплоть до температуры 1000°C (рис. 2). Исключение составляют образцы серии 2: в них при температурах испытаний 600 и 800°C как величины τ_{cr} , так и значения напряжений генерации дислокаций от внутренних источников были существенно выше, чем в образцах после выращивания. В образцах серии 3 при температуре испытаний 800°C эти величины были соизмеримы.

На рис. 4 представлены гистограммы, характеризующие поведение исследованных образцов в процессе механических испытаний при 600°C. Здесь нижние границы соответствующих столбиков величины τ_{cr} , а верхние — напряжения, при которых в образцах наблюдается массовая генерация дислокаций от внутренних источников. Низкотемпературные термообработки образцов при 450 и 650°C в течение 16 h (образцы серий 2 и 3) приводят к существенному увеличению τ_{cr} по сравнению с образцами после выращивания. При этом в образцах, подвергнутых термообработке при 450°C, одновременно возрастают величины напряжений, при которых наблюдается массовая генерация дислокаций от внутренних источников. Многоступенчатая термообработка в режиме формирования в пластинах внутреннего геттера (образцы серий 4 и 5) сопровождалась заметным разупрочнением пластин. Особенно опасным с этой точки зрения является режим четырехступенчатой термообработки с низкотемпературной стадией, осуществляемой при 450°C (образцы серии 4). В образцах серии 5 величины τ_{cr} были практически соизмеримы со значениями, характерными для образцов в постростовом состоянии; в то же время массовая генерация дислокаций в них от внутренних источников начинается при существенно меньших напряжениях.

Как показали электронно-микроскопические исследования образцов после механических испытаний, цент-

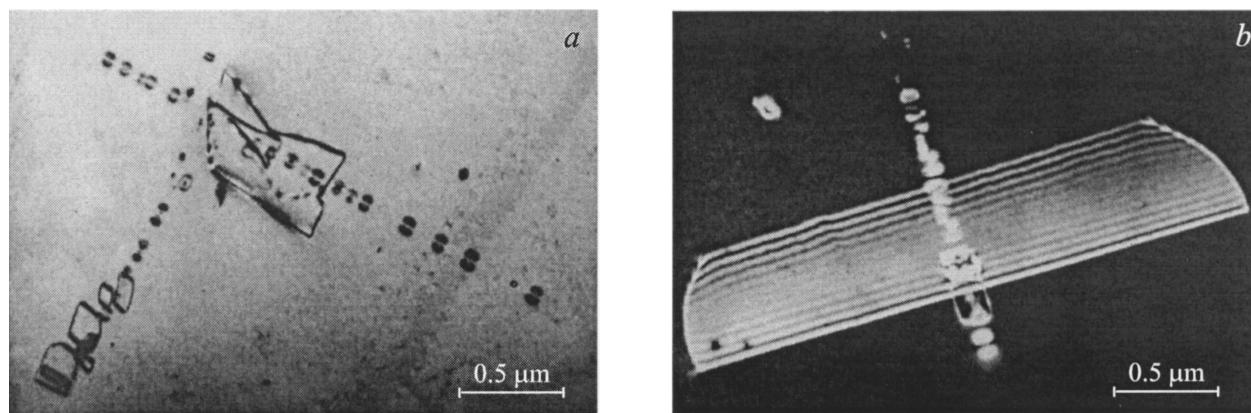


Рис. 5. Процесс призматического выдавливания дислокационных петель кислородными преципитатами при механическом нагружении образцов серий 4 и 5. Просвечивающая электронная микроскопия: *a* — светлое поле, $g = 220$, $s < 0$; *b* — темное поле, $g = 220$, $s > 0$.

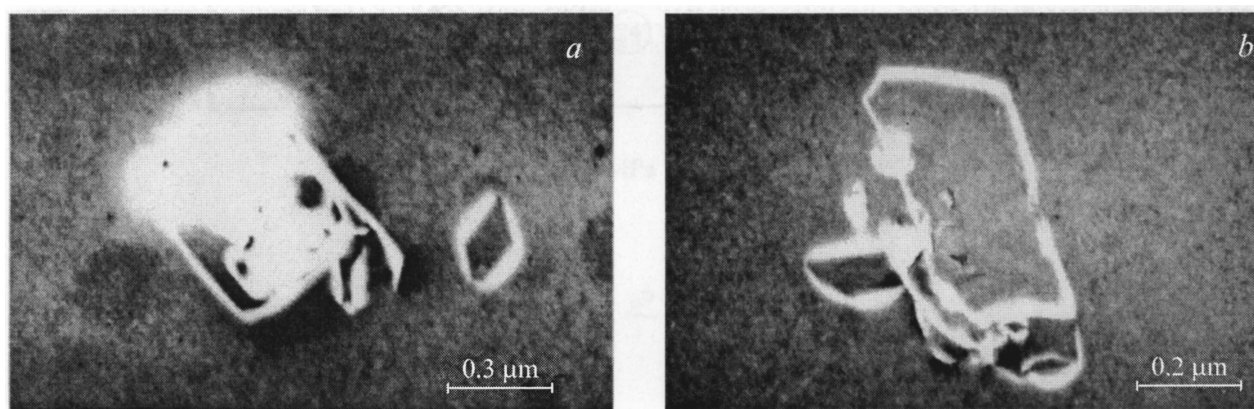


Рис. 6. Различные механизмы генерации дислокационных петель при механическом испытании пластин (изображения соответствуют начальной стадии процесса призматического выдавливания дислокационных петель). *a* — образец серии 4; дислокационные петли, генерируемые в габитусной плоскости кислородного преципитата, неконсервативно переползают в плоскость скольжения; *b* — образец серии 5; генерация „клубка“ дислокационных петель и их торможение на мелких преципитатах. Просвечивающая электронная микроскопия, темное поле, $g = 220$, $x < 0$.

рами гетерогенного зарождения дислокаций в объеме пластин являются кислородсодержащие преципитаты, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора кислорода при термообработке пластин в процессе создания в них внутреннего геттера. Формирующиеся вокруг преципитатов дислокационные петли распространяются в объеме пластин по механизму призматического выдавливания (рис. 5).

3. Обсуждение результатов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что низкотемпературная термообработка при 450°C (16 h) приводит к существенному упрочнению пластин по сравнению с постростовым состоянием. Подтверждением этого является увеличение величины τ_{cr} и напряжений начала массовой генерации дислокаций от внутренних источников, а также снижение скорости движения

дислокаций под действием внешних напряжений. При увеличении температуры низкотемпературного отжига до 650°C величина τ_{cr} в пластинах остается по-прежнему выше, чем в образцах после выращивания, однако напряжения начала массовой генерации от внутренних источников имеют несколько меньшие значения.

Многоступенчатые термообработки в режиме формирования в объеме пластин эффективного внутреннего геттера приводят к разупрочнению пластин, особенно резкому (по сравнению с постростовым состоянием) в случае, когда низкотемпературная („зародышевая“) стадия многоступенчатого отжига осуществляется при 450°C (образцы серии 4). В таких пластинах величины τ_{cr} и напряжения массовой генерации от внутренних источников практически равны и в несколько раз ниже соответствующих величин в постростовых пластинах. Пластины этой серии обладают также наименьшим структурным совершенством из всех исследованных пла-

стин (табл. 2). При осуществлении низкотемпературной стадии отжига при 650°C последствия многоступенчатой термообработки не были столь губительны: величины τ_{cr} в таких пластинах хотя и ниже, но практически сопоставимы с соответствующими величинами в пластинах после выращивания, а напряжения массовой генерации дислокаций от внутренних источников снижаются с ~ 85 до ~ 50 МПа (образцы серии 5).

Основной причиной наблюдаемых эффектов являются, скорее всего, структурные изменения в кристаллической решетке кремния, обусловленные распадом пересыщенного твердого раствора кислорода в процессе термообработки пластин. Хорошо известно, что термообработка при 450°C приводит к генерации в пластинах термодоноров, представляющих собой состояние из нескольких атомов кислорода кластеры. Концентрация такого рода кластеров в пластинах может достигать 10^{16} cm^{-3} , и именно они, по-видимому, играют роль эффективных стопоров, затрудняющих зарождение дислокационных петель и их распространение в кристаллической матрице под действием внешних нагрузок. Повышение температуры отжига до 650°C (образцы серии 3) приводит к некоторому укрупнению образующихся кислородсодержащих кластеров. При этом наряду с мелкими кластерами, играющими роль стопоров, в кристаллической решетке появляется и некоторое количество укрупненных кислородсодержащих образований, выступающих в качестве центров гетерогенного зарождения дислокаций. В результате после такого отжига величины τ_{cr} в пластинах сохраняются на достаточно высоком уровне, а напряжения начала массовой генерации дислокаций от внутренних источников несколько снижаются по сравнению с пластинами в постростовом состоянии.

В процессе многоступенчатых (в нашем случае четырехстадийных) термообработок в объеме пластин образуется большое количество достаточно крупных кислородсодержащих преципитатов в преципитатно-дислокационных скоплениях, играющих роль эффективного геттера для быстродиффундирующих загрязняющих примесей. Как показывают электронно-микроскопические исследования, концентрация такого рода геттерирующих центров в пластинах достигает величин $(1-4) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. В пластинах, где низкотемпературная (зародышевая) стадия термообработки осуществлялась при 450°C , формируются пластинчатые преципитаты размером $\sim 150 \text{ nm}$. Проведение низкотемпературной стадии отжига при 650°C приводит к увеличению размеров образующихся в итоге кислородсодержащих преципитатов до $\sim 220 \text{ nm}$ и к их утолщению до $\sim 100 \text{ nm}$. При этом в кристаллической решетке одновременно присутствуют преципитаты гораздо меньших размеров. Образующиеся достаточно крупные кислородсодержащие преципитаты являются эффективными центрами гетерогенного зарождения дислокаций в объеме пластин под действием термических или механических напряжений.

При проведении механических испытаний пластин с встроенным внутренним геттером в первом случае вокруг преципитатов сначала генерируются дислокационные петли, располагающиеся в габитусной плоскости преципитата. Затем эти петли неконсервативно перемещаются в плоскость скольжения и распространяются в кристаллической матрице по механизму призматического выдавливания (рис. 6, а). Во втором случае вокруг крупных преципитатов формируются „клубки“ дислокационных петель, часть из которых расположена в соответствующих плоскостях скольжения. При этом одновременно присутствующие в кристаллической матрице мелкие преципитаты играют роль стопоров на пути их распространения (рис. 6 б). Различие дефектных состояний, формируемых в кристаллической решетке в процессе многоступенчатых термообработок образцов серий 4 и 5, и является, по-видимому, основной причиной столь существенной дифференциации их прочностных характеристик. Полученные результаты демонстрируют важность правильного выбора температурно-временных режимов низкотемпературной („зародышевой“) стадии отжига; осуществление низкотемпературной стадии многоступенчатой термообработки при 650°C дает несомненные преимущества.

Список литературы

- [1] H. Alexander. In: *Dislocation in Solids* / Ed. F.R.N. Nabarro. Elsevier, Amsterdam (1986). V. 7. Ch. 35. P. 113–235.
- [2] K. Sumino. In: *Proc. 1-st Int Autumn School on Gettering and Defect Engineering in the Semiconductor Technology*. / Ed. H. Richter, Garzau (1985). P. 41.
- [3] S. Senkader, K. Jurkschat, D. Gambaro, R.J. Falster, P.R. Wilshaw. *Phil. Mag.* **A81**, 3, 759 (2001).
- [4] V. Peidous, K.V. Loiko. *Electrochem. Soc. Proc.* **17**, 145 (2000).
- [5] I.V. Peidous, K.V. Loiko, N. Balasubramaniam, T. Schuelke. *Electrochem. Soc. Proc.* **17**, 180 (2000).
- [6] К.Л. Енишерлова, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник, Т.Ф. Русак. *Кристаллография* **36**, 5, 1259 (1991).
- [7] М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Ф. Павлов, В.Я. Резник. *ФТТ* **43**, 1, 47 (2001).
- [8] B.Ya. Farber, V.I. Nikitenko. *Phys. Stat. Sol.* **A73**. K141 (1982).