

УДК 621.315.592

Остаточные напряжения в кремнии и их эволюция при температурной обработке и облучении

© И.Е. Матяш¹, И.А. Минайлова^{1,¶}, Б.К. Сердега¹, Л.И. Хируненко²

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

² Институт физики Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

¶ E-mail: irinaminailiva125@gmail.com

(Получена 20 января 2017 г. Принята к печати 6 февраля 2017 г.)

Исследованы распределения внутренних механических напряжений нелегированного и легированного оловом кремния и влияния на них облучения электронами с энергией 5 МэВ и температурной обработки при 450 °С. Измерения напряжений проводились методом, основанным на регистрации двулучепреломления с помощью модуляционной поляриметрии. Показано, что легированный оловом кремний имеет полосы точечных дефектов с неоднородным распределением остаточных напряжений до 20 кг/см². Температурная обработка при 450 °С приводит к повышению остаточных напряжений в образце до 50 кг/см². Выявлено, что радиационные дефекты, которые образовались при облучении кремния, легированного оловом, приводят к уменьшению остаточных напряжений до 2–3 кг/см².

DOI: 10.21883/FTP.2017.09.44876.8527

1. Введение

Кремний (Si), благодаря своим электрофизическим и механическим свойствам, будет оставаться основным материалом для производства элементной базы современной электроники еще долгое время [1–3]. Свойства полупроводника, как известно, определяются его дефектно-примесным составом. Одним из перспективных методов управления параметрами кремния является легирование изовалентными примесями [4,5]. Изовалентные примеси являются электрически нейтральными и практически не влияют на выходные электрические параметры материала. Влияние изовалентных примесей на свойства Si определяется в основном внутренними упругими деформациями решетки, которые возникают вследствие разницы ковалентных радиусов атомов матрицы и примеси. Присутствие внутренних локальных деформаций, как известно, может существенно влиять на процессы дефектно-примесного взаимодействия как при выращивании кристалла, так и при различных внешних воздействиях. В поле упругих деформаций может происходить изменение процессов диффузии примесей и дефектов, кроме того, атомы изовалентных примесей могут непосредственно взаимодействовать с собственными вакансиями и междоузлиями Si, тем самым меняя дефектно-примесное взаимодействие. Поэтому даже небольшие изменения механических напряжений, возникающие в кремнии под действием различных внешних факторов (облучение, термообработка), могут приводить к изменению электрофизических свойств материала. Следует отметить, что аналогичные изменения могут возникать как в монокристаллическом кремнии, так и в нанослоях. Поэтому изучение и анализ остаточных механических напряжений как в выращенных материалах, так

и в подвергнутых таким внешним воздействиям, как облучение и термообработка, является актуальным. Такие исследования представляют интерес как для теоретиков, так и для технологов-разработчиков приборов твердотельной электроники. Механические и прочностные характеристики полупроводниковых материалов (микротвердость, трещиностойкость и микрохрупкость) в процессе облучения изучены достаточно хорошо [6]. В то время как сведений о диагностике остаточных механических напряжений в Si до и после облучения и влияния на них легирования изовалентными примесями имеется недостаточно.

2. Методика эксперимента

В работе исследовались образцы кремния (Si) и кремния, легированного оловом Si(Sn), вырезанные из слитков кремния *n*-типа проводимости (легированных фосфором), выращенных методом Чохральского. Концентрация олова в образцах составляла $(1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Содержание кислорода N_O в образцах определялось по интенсивности полосы $\sim 1107 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре и составляло $(5-6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация углерода, оцененная по полосе поглощения 607 см^{-1} , изменялась в пределах $(1-1.8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Линейные размеры всех образцов были $\sim X \times Y \times Z = 1 \times 0.6 \times 0.25 \text{ см}$. При этом наибольший размер был перпендикулярен направлению роста слитков [111].

Образцы Si(Sn) подвергались либо термообработке при $T = 450^\circ\text{C}$ в течение 40 ч — Si(Sn)_t, либо облучению на линейном ускорителе электронов с энергией 5 МэВ при комнатной температуре. Доза облучения была $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ — Si(Sn)_{ir}.

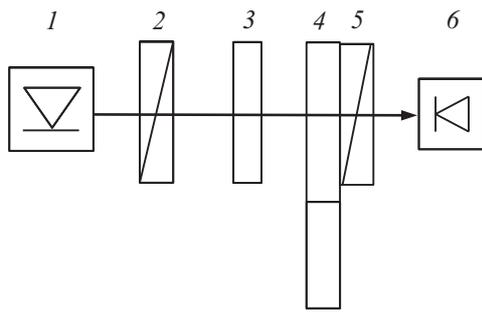


Рис. 1. Оптическая схема для измерения остаточных напряжений: 1 — лазер, 2 — поляризатор, 3 — образец, 4 — модулятор поляризации, 5 — поляризатор, 6 — фотодиод.

Для диагностики остаточных напряжений использовалась регистрация двулучепреломления методом модуляционной поляриметрии (МП) [7]. Оптическая схема установки показана на рис. 1. Излучение лазера 1 ($\lambda = 1.15 \mu\text{м}$) проходит через линейный поляризатор 2, азимут которого выставляется таким образом, чтобы плоскость поляризации линейно поляризованного излучения, направляемого на образец 3, находилась под углом 45° к его осям X и Y . В образце за счет линейного двулучепреломления излучение преобразуется в эллиптически поляризованное и через модулятор поляризации 4 и линейный поляризатор 5 направлено на фотодиод 6. Модулятор поляризации 4 совместно с поляризатором 5, оси которого находятся под углом 45° относительно осей модулятора, являются динамическим анализатором состояния поляризации света. Он позволяет определить интенсивность циркулярной и линейной компоненты эллиптически поляризованного света отдельно, поскольку сигналы пропорциональные указанным интенсивностям регистрируются на разных частотах [8]. Мерой анизотропии является интенсивность циркулярной компоненты излучения, которая измерялась на частоте модуляции:

$$I_V = E_X \cdot E_Y \cdot \sin \Delta\varphi. \quad (1)$$

Разность фаз $\Delta\varphi$ между линейно поляризованными волнами E_X и E_Y на выходе из образца равна:

$$\Delta\varphi = (2\pi/\lambda)\Delta n d, \quad (2)$$

где λ — длина волны сканирующего излучения и d — толщина образца. Анизотропию показателя преломления Δn можно представить как

$$\Delta n = n_X - n_Y = C(\sigma_X - \sigma_Y), \quad (3)$$

где n_X, n_Y и σ_X, σ_Y — показатели преломления и напряжения вдоль соответствующих направлений, а C — константа Брюстера.

Таким образом, измеренная интенсивность циркулярной составляющей излучения пропорциональна величине внутренних напряжений $(\sigma_X - \sigma_Y)$, и путем сканирования $X-Y$ поверхности образцов в работе были

зарегистрированы координатные распределения величины напряжений. Установка позволяет регистрировать сигнал, пропорциональный значению $(\sigma_X - \sigma_Y)$ в относительных единицах. Тем не менее распределение напряжений представлено в абсолютных единицах, так как установка была откалибрована внешним мерным усилием, а ее разрешающая способность была определена на уровне 10 г/см^2 .

3. Результаты и обсуждение

Распределение измеренных остаточных механических напряжений в образце исходного кремния — Si_{init} , пропускание которого составляло $T = 48\%$, показано на рис. 2. На рисунке положительный знак соответствует сжатию вдоль OY , а отрицательный — растяжению вдоль этой оси. Основными источниками остаточных напряжений в кремнии являются дефекты структуры, примеси и ростовые дефекты. Вклад в напряжения, как известно, может также вносить конденсация вакансий, концентрация которых на границе раздела расплав—кристалл достаточно высокая [9]. Полосы точечных дефектов могут возникать в кристалле вследствие наличия переменных градиентов температуры, существующих в кристалле во время роста [10]. Любое отклонение от постоянного градиента температуры на фронте кристаллизации вызывает неоднородное термическое расширение, приводящее к образованию внутренних механических напряжений в затвердевающем кристалле [11]. Из рисунка видно, что приповерхностные напряжения значительно отличаются от остаточных напряжений в средней части пластины кремния. Следовательно, можно сделать вывод о равномерном распределении неоднородностей в слитке и о том, что основным механизмом возникновения напряжений в образце Si_{init} является неоднородное распределение дефектов, возникших при обработке его поверхностей.

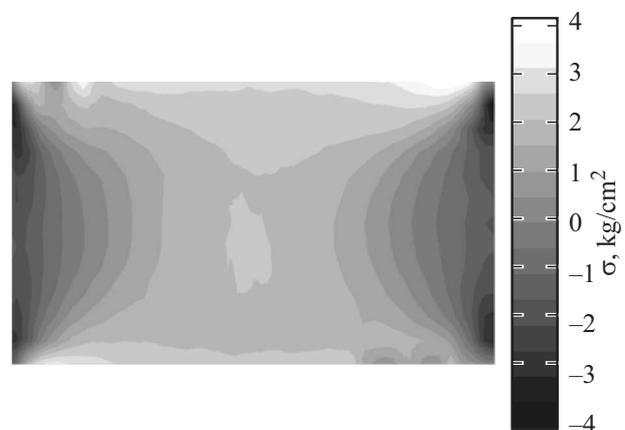


Рис. 2. Распределение остаточных напряжений в образце исходного кремния n -типа.

При измерении механических напряжений в образце кремния, легированного оловом — Si(Sn), было обнаружено (рис. 3), что пластина имеет характерные полосы роста или полосы точечных дефектов. Может быть несколько причин возникновения полосатости распределения дефектов. Большинство исследователей, как известно, основную роль в образовании полосатости распределения дефектов отводят атомам кислорода [12]. Вероятной причиной наблюдаемого распределения дефектов может быть установленное ранее коррелированное распределение атомов олова и кислорода в решетке Si [13]. Атомы олова имеют тенденцию при выращивании располагаться в ближайших координационных сферах относительно кислорода, что может приводить к наблюдаемому эффекту. Одной из основных причин возникновения полосатости в исследуемых образцах может быть также неомогенность распределения олова по образцу. Возникновение полос точечных дефектов и неоднородного распределения примеси сопровождается уменьшением пропускания образца Si(Sn) до $T = 39\%$ по сравнению с нелегированным оловом кремнием.

Любое внешнее воздействие, приводящее к изменению распределения дефектов в кристалле, будет приводить к изменению величины и координатной зависимости механических напряжений. При высокотемпературных обработках кремния основным механизмом изменения механических напряжений является образование термодоноров. При использованной в работе обработке при 450°C процессы массопереноса и преципитации кислорода лимитируются обычной (нормальной) диффузией межузельных атомов O_i [14]. Происходит распад пересыщенного раствора кислорода с образованием и ростом зародышей новой объемной фазы, так называемых кислородных преципитатов, или термодоноров, представляющих собой частицы окисного соединения вида SiO_x [15–17]. Образование термодонорных центров коррелирует с уменьшением концентрации межузельно-

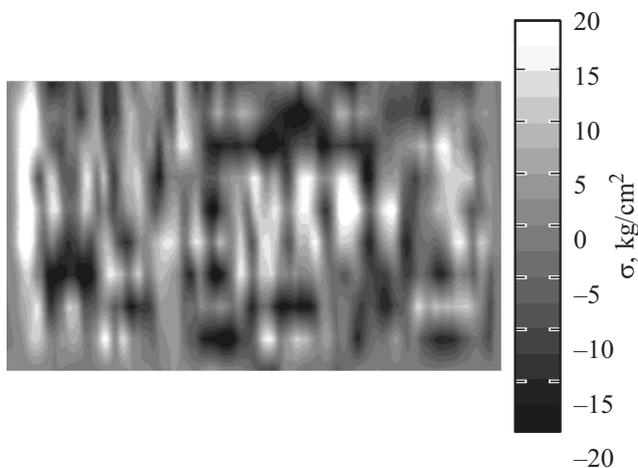


Рис. 3. Распределение остаточных напряжений в образце кремния, легированного оловом. Концентрация олова $(1.9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

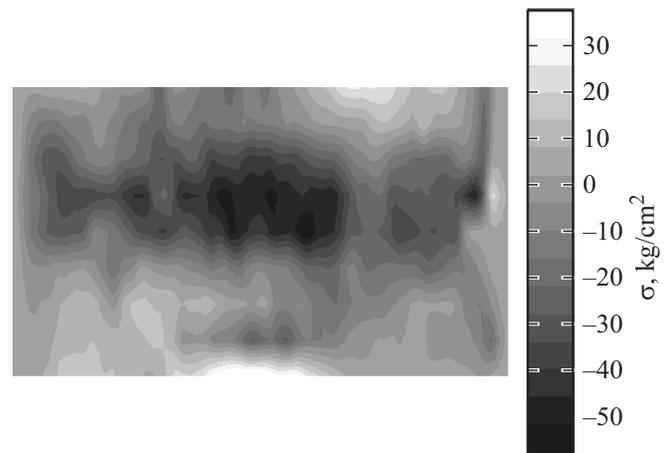


Рис. 4. Распределение остаточных напряжений в образце кремния, легированного оловом, после температурной обработки при 450°C в течение 40 ч.

го кислорода O_i . На рис. 4 показано распределение остаточных напряжений в образце кремния, легированного оловом, после температурной обработки Si(Sn)_i. Термообработка производилась при 450°C в течение 40 ч. Перед термообработкой образцы подвергались отжигу при 900°C в течение 20 мин для более равномерного распределения кислорода по образцу. Из рисунка видно, что остаточные напряжения в образце кремния после обработки 450°C увеличились в ~ 2.5 раза (до 50 кг/см^2) при уменьшении пропускания до $T = 34\%$. Это объясняется тем, что формирование кислородсодержащих термодоноров происходит путем последовательного присоединения определенных структурных единиц к центрам зарождения термодоноров. В результате введения таких преципитатов в кристаллах увеличиваются поля упругих напряжений. Кроме того, во время термообработки диффундирующий кислород может локализоваться вблизи атомов олова, концентрация которого в исследуемом образце превышает содержание кислорода, что также приведет к увеличению напряжений в решетке. Также можно утверждать, что распределение дефектов в образце при обработке становится более равномерным, так как не наблюдаются напряжения, вызванные полосами точечных дефектов. Наблюдаемая в его центре область растяжения, по всей вероятности, является областью сосредоточения дефектов–преципитатов SiO_x , которые имеют элементарный объем ячейки больше, чем атом кремния Si.

В работе также были исследованы остаточные напряжения в образце кремния, легированного оловом после облучения его электронами с энергией 5 МэВ, облученного при комнатной температуре и отожженного до 300°C Si(Sn)_{ir} (рис. 5). Из рисунка видно, что остаточные напряжения распределены практически без полосчатой картины по образцу и уменьшились примерно в 10 раз по абсолютному значению по сравнению с напряжениями в необлученном Si(Sn). При этом

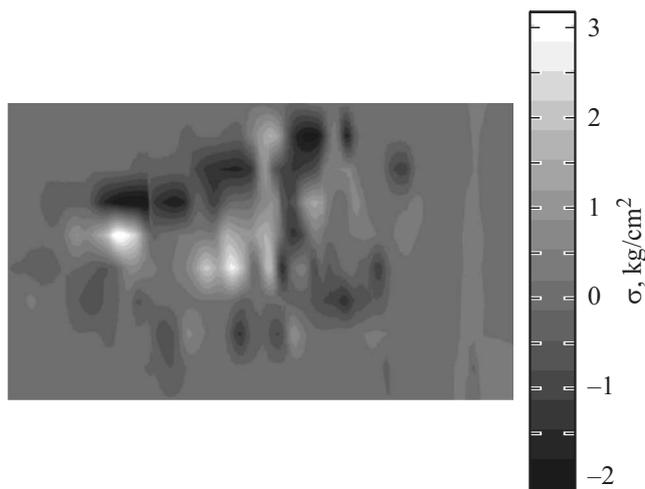


Рис. 5. Распределение остаточных напряжений в образце кремния, легированного оловом, после облучения электронами с энергией 5 МэВ. Доза облучения $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

пропускание образца составляет $T = 20\%$. Наблюдаемый эффект, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Ранее методом ИК фурье-спектроскопии были исследованы спектры поглощения радиационных дефектов образцов Si(Sn) [18,19]. Согласно этим исследованиям, в Si(Sn), подвергнутых облучению и последующей термообработке при 300°C , наблюдаются следующие радиационные дефекты: вакансия + кислород (VO), VO, локализованные на атоме олова (SnVO), комплексы Sn_2V_2 и центры межузельный углерод–межузельный кислород (C_iO_i). По нашему мнению, именно этот образовавшийся при облучении и последующем отжиге ряд радиационных дефектов межузельного и вакансионного типа приводит к небольшим остаточным напряжениям. Таким образом, локализация диффундирующих при облучении или последующем отжиге собственных вакансий и межузельного углерода способствует уменьшению остаточных напряжений в решетке. Как видно из рис. 5, они имеют абсолютные значения в пределах $\sim 2\text{--}3 \text{ кг/см}^2$. Такие небольшие механические напряжения и низкое пропускание свидетельствуют о том, что концентрация дефектов, обладающих напряжениями сжатия, сравнима с концентрацией дефектов, создающих в решетке напряжения растяжения, что и приводит к исчезновению полосчатости.

4. Заключение

Таким образом, в работе методом модуляционной поляриметрии было экспериментально проанализировано распределение дефектов в образцах нелегированного и легированного оловом Чохральского кремния n -типа проводимости. Также исследованы влияния облучения и высокотемпературной обработки на остаточные напряжения в решетке кремния. Применение метода МП

позволило идентифицировать остаточные напряжения в образцах в абсолютных единицах с разрешающей способностью 10 г/см^2 .

Было показано, что увеличение концентрации дефектов в образце может привести как к увеличению (температурная обработка), так и к уменьшению (облучение) остаточных напряжений. Это будет зависеть от нескольких факторов: от вида дефектов, их размеров относительно элементарного объема ячейки материала и равномерности распределения дефектов по объему образца. Возникновение одного типа дефектов, а именно соединения вида SiO_x , при термообработке привело к увеличению остаточных напряжений. Облучение легированного кремния, в свою очередь, привело к возникновению различных типов дефектов, которые взаимно нивелировали возникшие деформации, что привело к уменьшению абсолютных значений остаточных напряжений в образце. В любом случае однородное внешнее воздействие на образец, приводящее к массопереносу, способствовало более однородному распределению в нем внутренних механических напряжений.

Практическое применение метода заключается в прогнозировании изменения остаточных напряжений, а следовательно, и других свойств кремния и микроэлектронных приборов на его основе при эксплуатации в условиях высоких температур и/или с повышенным уровнем ионизирующего излучения.

Список литературы

- [1] T. Hideki. *J. App. Phys.*, **43**, 4055 (2004).
- [2] S.W. Glunz, R. Preu, D. Biro. *Comprehensive Renewable Energy*, **1**, chap. 1.16 (2012).
- [3] A. Bukowski. *Acta Phys. Polon. A*, **124**, 235 (2013).
- [4] L.I. Khirunenko, O.O. Kobzar, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, M.O. Tripachko. *Phys. B*, **340**, 541 (2003).
- [5] L.I. Khirunenko, O.O. Kobzar, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin, M.O. Tripachko, N.V. Abrosimov, H. Riemann. *Phys. B*, **340**, 546 (2003).
- [6] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова. *ФТТ*, **50**, 26 (2008).
- [7] L.I. Berezhinsky, I.L. Berezhinsky, O.N. Grigorev, B.K. Serdega, V.A. Ukhimchuk. *J. Eur. Ceram.*, **27**, 2513 (2007).
- [8] И.Е. Матяш, Б.К. Сердега. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **40**, 155 (2005).
- [9] V.V. Voronkov. *J. Cryst. Growth.*, **59**, 625 (1982).
- [10] T. Taishi, Y. Ohno, I. Yonenaga. *Phys. B*, **401**, 560 (2007).
- [11] T. Marek, M. Werner, G. Gerth. *Cryst. Res. Technol.*, **35**, 769 (2000).
- [12] М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, М.П. Павлов. *ФТТ*, **43**, 1 (2001).
- [13] Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин, Л.И. Хируненко, В.И. Яшник. *ФТП*, **34**, 1035 (2000).
- [14] F. Shimura. *Semicond. Semimet.*, **42**, 191 (1994).
- [15] *Proc. NATO Advanced Workshop on the Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (Exeter, U.K., 1996), ed. by R. Jones. NATO ASI Ser., **3**. High Technology (Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, 1996) v. 17.
- [16] V.P. Markevich, L.F. Makarenko, L.I. Murin. *Mater. Sci. Forum.*, **589**, 38 (1989).

- [17] S.A. McQuaid, M.J. Binns, C.A. Londos, J.H. Tucker, A.R. Brown, R.C. Newman. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1427 (1995).
- [18] L.I. Khirunenko, O.A. Kobzar², Yu.V. Pomezov, M.G. Sosnin, N.A. Tripachko, N.V. Abrosimov, H. Riemann. *Sol. St. Phenomena*, **95–96**, 393 (2004).
- [19] L.I. Khirunenko, O.A. Kobzar, Yu.V. Pomezov, M.G. Sosnin, N.A. Tripachko, V.P. Markevich, L.I. Murin, A.R. Peaker. *Phys. Status. Solidi C*, **0**, 694 (2003).

Редактор Г.А. Оганесян

Residual stresses and their evolution after heat treatment and irradiation in silicon

*I.E. Matyash¹, I.A. Minailova¹, B.K. Serdega¹,
L.I. Khirunenko²*

¹Lashkarev Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

²Institute of Physics, National Academy
of Sciences of Ukraine,
03028 Kyiv, Ukraine

Abstract Distribution of residual stresses in Si and tin-doped Si samples, grown by Czochralski method, were measured in study. Changes of the mechanical stresses appearing owing to irradiation with 5 MeV electrons and thermal treatment at 450°C of these samples were investigated. Registration of the birefringence by modulation polarimetry allowed us to estimate the absolute value of the mechanical stresses. It is shown that the tin-doped sample has strip of point defects with an inhomogeneous distribution of residual stresses to 20 kg/cm². Thermal treatment of tin-doped Si results in an increase of residual stresses in the sample to 50 kg/cm². Defects appearing upon irradiation lead to decrease residual stresses in the sample to 2–3 kg/cm².