

В.А. Сминтина, О.А. Кулініч, О.В. Свірідова, М.А. Глауберман
**Поріг пластичної течії в напівпровідниковому кремнії.
Чинники впливу**

*Одеський національний університет імені І.І. Мечникова.
Фізичний факультет, кафедра експериментальної фізики.
Вул. Пастера, 42, Одеса, 65082, Україна, тел. 8-048-723-62-34 eltech@elaninet.com*

За допомогою сучасних методів дослідження вивчено чинники, що впливають на величину порогу пластичної механічної напруги в напівпровідниковому кремнії. Встановлено, що на величину порогу пластичної механічної напруги в кремнії разом з відомими чинниками (модель Франка - Ріда, модель Александра-Хаасена) впливають, також, такі чинники як механічні напруження, локалізовані в районі ядер структурних дефектів, на межах сусідніх блоків і шарів кремнію, і локалізовані, також, в районі знаходження макродефектів типу дендритів і двійникових ламелей.

Ключові слова: поріг пластичності, механічне напруження, відносна деформація, дислокації, домішкові атмосфери.

Стаття постуила до редакції 16.12.2008; прийнята до друку 15.06.2009.

Вступ

За думкою провідних фахівців, що працюють в області створення нових напівпровідникових приладів, кремній і структури на його основі є і будуть основою елементів електронної техніки ще як мінімум 100 років [1]. Мікро і наномініатюризація елементної бази електроніки пред'являє підвищені вимоги до чистоти початкового напівпровідникового матеріалу, технології виготовлення проміжних структур і готових виробів. Дослідженню чинників, що впливають на поріг пластичності в напівпровідниковому кремнії присвячена деяка кількість робіт, які систематизовані в монографіях (див., наприклад [2, 3]), проте, далеко не всі чинники достатньо детально вивчені. Метою даного вивчення був аналіз процесів дефектоутворення; аналіз існуючих і виявлення нових чинників, що впливають на поріг пластичної механічного напруження в напівпровідниковому монокристалічному кремнії.

I. Об'єкти і методи досліджень

Вивчався процес дефектоутворення в пластинках монокристалічного кремнію, отриманих методом Чохральського з різним питомим опором КЕФ 4,5 (111) і КДБ 10 (100) і чинники, що впливають на поріг пластичної течії.

Виявлення дефектів проводилося за допомогою обробки поверхні пластин хімічними виборчими

травниками Сиртля (поверхня 111) [4] і Секо (поверхня 100) [5] (швидкість травлення складала приблизно 2-3 мкм/хв.) з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчинах [6]. Така попередня обробка дозволяла, за рахунок процесів додаткового окислення, підвищити виявляючі властивості виборчих травників.

Для вивчення поверхні кремнію після хімічних обробок використані наступні методи і устаткування:

- растрова електронна скануюча мікроскопія поверхні (РЕМП), електронний скануючий мікроскоп-аналізатор `Cam Scan`-4 D з системою енергетичного дисперсійного аналізатора `Link-860` (з використанням програми «Zaf», чутливість приладу складала 0,01% по масі, діаметр пучка – від $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м) [7].

- електронна-ОЖЕ спектроскопія (ЕОС), спектрометр LAS-3000 фірми `Riber` (просторова роздільна здатність – 3 мкм; енергетичний дозвіл аналізатора – 0,3 %) [8];

- оптичні методи досліджень за допомогою металографічного мікроскопа MMP-2P;

II. Аналіз, експериментальні результати і їх обговорення

Джерелом структурних дефектів в твердому тілі є пластична напруга, величина (поріг пластичності) якої залежить, у разі бездефектного матеріалу, від електрофізичних і пружних параметрів і зовнішніх

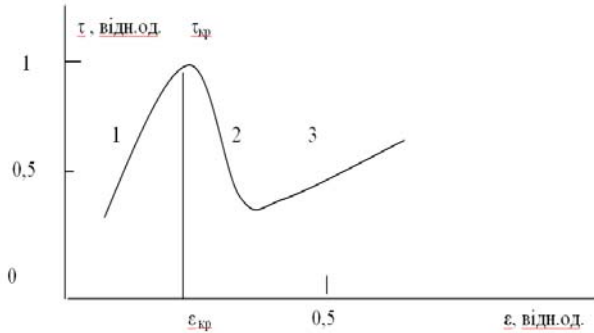


Рис. 1. Деформаційна крива, яка ілюструє якісний зв'язок величин механічної напруги і відносної деформації.



Рис. 2. Електронна типова картина дислокацій, утворених при скрайбуванні кремнієвої пластини KEF 4,5 (111), отримана після обробки виборчим хімічним травником Секо протягом 2 хвилин з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчині.

чинників (температури, зовнішнього тиску і т. п.). У разі наявності дефектів в початковому матеріалі величина порогу пластичності може істотно мінятися. На рис. 1 представлена деформаційна крива, що ілюструє зв'язок між величиною механічного напруження (τ) і величиною відносних деформацій (ϵ). При збільшенні напруження в матеріалі величина відносних деформацій росте відповідно до закону Гука (пружне напруження і деформації, ділянка кривої 1). Зв'язок величин механічного напруження і відносних деформацій добре описується законом Пуассона [2]. Після досягнення порогового значення механічного напруження ($\tau_{кр.}$) і відносної деформації ($\epsilon_{кр.}$) починається процес дефектоутворення, який супроводжується падінням механічного напруження і зростанням відносних деформацій (ділянка кривої 2). Ділянка 2 закінчується в точці мінімуму, в якій механічні напруження мінімальні, а щільність дефектів максимальна. Далі слідує ділянка зміцнення структури, що утворилася, головним чином, за рахунок пружного напруження навколо дислокацій (ділянка 3) з подальшим руйнуванням.

Згідно моделі Франка-Ріда наявність точкових дефектів різних типів локально змінює пружні параметри кристалів, що при зовнішніх діях приводить до утворення структурних дефектів [9].

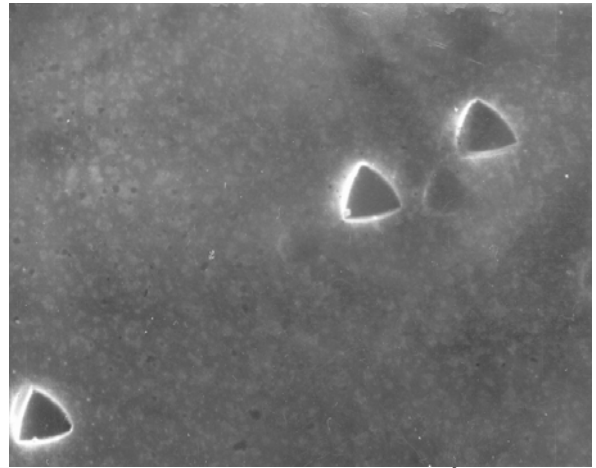


Рис. 3. Типова електронна картина 60° дислокацій на поверхні пластини кремнію KEF 4,5 (111), отримана після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин.

ENERGY

3.1

TOTAL AREA = 91996

Peak at 8.086 keV

FIT INDEX = 19.62

ELMT ERROR (WT%)

Pt .433 not used for ZAF

Si .328

Cl .120 < 2 sigma

Na .082 < 2 sigma

K .104 < 2 sigma

Al .095 < 2 sigma

20.00 kV

Last elmt analysed, NORMALISED

ELMT	% ELMT	ATOM%
K	.000	.000
Cl	.000	.000
Na	.079	.094
Si	93.202	92.812
O	6.304	6.656
Al	.531	.538
TOTAL	100.016	100.000

K

Cl

Na

Si

O

Al

TOTAL

% ELMT

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

ATOM%

Рис. 4. Результати аналізу рентгенівських спектрів домішок, локалізованих біля дислокацій.

При цьому, основним параметром, що впливає на положення межі пластичної течії, є щільність точкових дефектів. На рис. 2 показаний випадок розмноження дислокацій при скрайбуванні пластини кремнію. Видно, що механічні напруження розповсюджуються в радіальному напрямі від лінії скрайбування. У цьому ж напрямі розташовуються дислокації і області із зміненим механічним потенціалом, які можна пов'язати з наявністю джерел Франка-Ріда. В рамках моделі Александра-Хаасена передбачається, що розмноження дислокацій відбувається шляхом їх переповзання з подальшим розмноженням, проте, залишаються осторонь питання, пов'язані з впливом домішкової атмосфери

на положення межі текучості матеріалу. Відповідно до моделей статичного і динамічного «старіння» дислокацій домішкові атмосфери, взаємодіючи з дислокаціями, створюють стартові механічні напруження, які необхідно подолати, щоб зрушити дислокацію з місця [10]. Така взаємодія, також, створює при переміщенні дислокацій додаткове гальмування, яке перенормує зовнішню діючу силу. Таке динамічне «старіння» приводить до нестабільного стрибкоподібного руху і розмноження дислокацій в наслідок відриву їх від своїх домішок. Запропоновані моделі добре описують деякі експериментальні данні, відповідно до яких збільшення щільності початкових дислокацій знижує поріг пластичності матеріалу, а наявність домішкових атмосфер цей поріг підвищує [11]. При утворенні дислокацій частина механічної енергії акумулюється в районі ядер дислокацій і по своїй величині є пружною (рис. 1, ділянка 2). Для монокристалічного кремнію поріг пластичності ($\tau_{кр.}$), залежно від орієнтації пластини і інших параметрів, лежить в межах $\tau_{кр.} = 5 \times 10^{12} - 2 \times 10^{13} \text{ Н/м}^2$ і для величини відносних деформацій $\varepsilon_{кр.} = 1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-4}$ [3]. Якщо середня відстань між дислокаціями, що утворилися, близько до 10^{-5} м , то для 60° дислокацій величина відносних деформацій, розрахована за формулою $\varepsilon = k \frac{b}{D}$, (де D – середня відстань між дислокаціями, b – величина проекції вектора Бюргерса на напрям дислокації, $k=0,5$ для 60° дислокацій) дорівнює близько $2,7 \cdot 10^{-5}$, тобто знаходиться в області 2 (рис. 1). Така механічна напруга і відносні деформації є стартовими при подальших механічних і термічних зовнішніх впливах. Величина порогу пластичної течії ($\tau_{кр.}$), залежить від температури [10]. Із збільшенням температури поріг пластичної течії пропорційно знижується. При температурах високо-температурного окислення кремнію ($1000-1200^\circ\text{C}$) поріг пластичної течії ($\tau_{кр.}$) знижується в 50-60 разів. Таким чином, наявність механічної напруги в районі

ядер дислокацій і підвищена температура знижують поріг пластичної течії кремнію ($\tau_{кр.}$).

Наявність домішкових атмосфер біля дислокацій може привести не тільки до «старіння» дислокацій, але і до виникнення джерела додаткового механічного напруження. На рис. 3 представлено електронне зображення 60° дислокацій на поверхні пластини кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин з попередньою обробкою в складах Каро і перекисноаміачному розчині. Рентгенівський аналіз світлих областей біля дислокацій показав наявність атомів кисню з

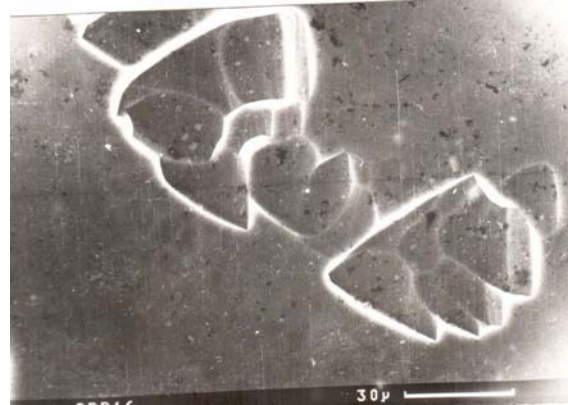
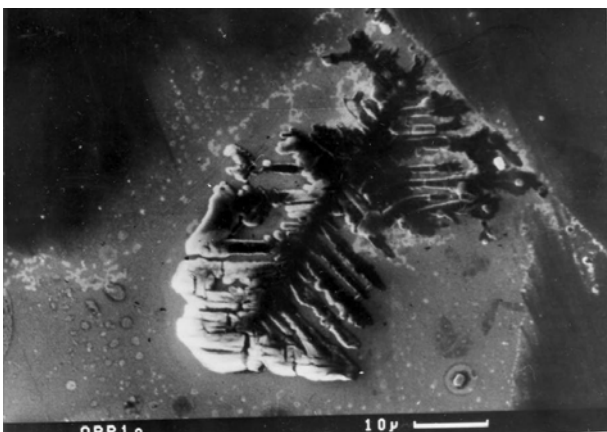


Рис. 5. Електронне зображення скупчення дислокацій на поверхні пластини кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим травником Сиртля протягом 2 хвилин.

концентрацією до 6 атомних відсотків, займаючого положення в міжвузлях кристалічної решітки кремнію, і що знаходиться в електрично неактивному стані (рис. 4). У відповідності в теорію Вегарда такі концентрації атомів кисню викликають відносні деформації, які можна розрахувати відповідно до виразу $\varepsilon = \omega C$, де ω – коефіцієнт Вегарда, C – концентрація домішок, яка доходить до значень 10^{-5} . Якщо концентрація домішок біля дислокацій значно перевищує 6 атомних відсотків, то виникають пластичні напруження і деформації, що призводять



а



б

Рис. 6. Електронне зображення дендритів на поверхні пластини кремнію КДБ 10 (100) (а) і КЕФ 4,5 (111) (б) (x 2300).

до генерації не однієї дислокації, а їх скупчень (рис. 5). При цьому, домішки розподіляються між дислокаціями, що утворилися, а процес генерації дислокацій припиниться, коли величина механічного напруження релаксує до рівня пружних значень. Домішки в кремнії можуть утворити макродефекти у вигляді дендритних утворень (рис. 6 а, б), що складаються з суміші твердих розчинів заліза і хрому (рис. 7) і двійникових ламелей (рис. 8), що складаються із скупчень власних атомів кремнію. На межі дендрит-кремній відбувається накопичення механічних напружень, що може перевищувати поріг пластичної течії кремнію. При цьому, безпосередньо

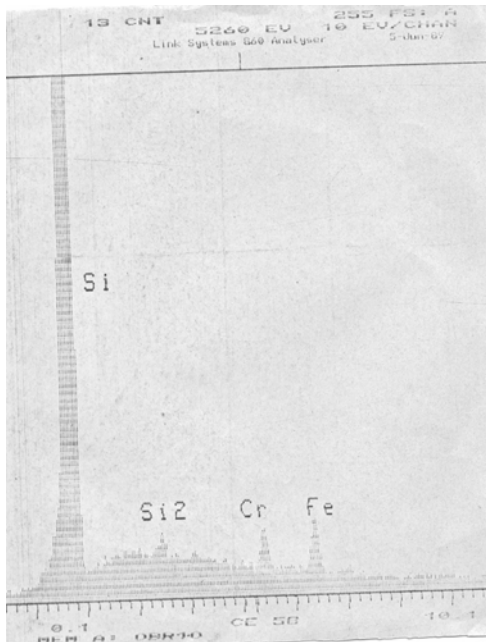


Рис. 7. Результати аналізу рентгенівських спектрів дендритів на поверхні кремнію КДБ 10 (100) (смуга 2Si пов'язана із розупорядкованим шаром кремнію під дендритом).



Рис. 8. Електронне зображення двійникових ламелей на поверхні кремнієвої пластини КДБ 10 (100) (x 2300).

під дендритом формується область сильно розупорядкованого кремнію і область, що містить сітки дислокацій, що складаються з 60° дислокацій, які утворюють області з підвищеною механічною енергією (рис. 9). В деяких випадках, коли в процесі зростання злитка кремнію параметри технологічного процесу відхилялися від заданих (поява радіальних

складових температури і т. п.), спостерігалася поява шаруватої структури пластин кремнію, яка виявлялася внаслідок виборчого хімічного травлення у вигляді появи картини дефектів шаруватої неоднорідності (рис. 10) [12]. Межі сусідніх шарів кремнію розорієнтовані під різними кутами один до одного, і на їх межі локалізуються механічні напруження, які часто перевищують за величиною поріг пластичної течії і є причиною генерації та полігонізації нових дефектів. Це, в свою чергу, знижує поріг пластичної течії кремнію.

Таким чином, величина порогу пластичної течії кремнію зменшується із зростанням щільності дислокацій і макродефектів і змінюється в присутності преципітованої біля дислокацій домішки. З одного боку, преципітована домішка бере участь в процесах «старіння» дислокацій, що підвищує поріг пластичної течії кремнію, з іншого

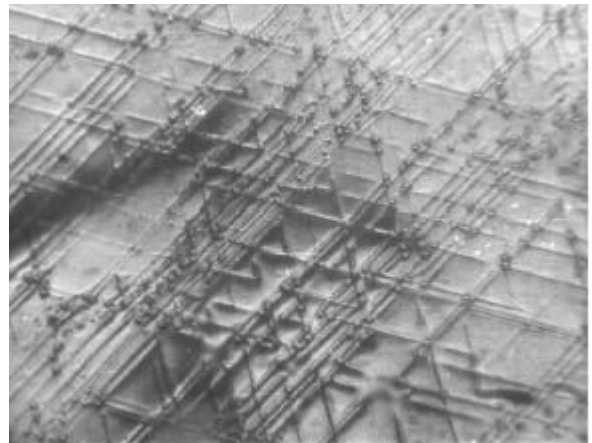


Рис. 9. Електронне зображення сіток дислокацій, що залягають під дендритом, на пластині кремнію КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 3 хвилин (x 2300).

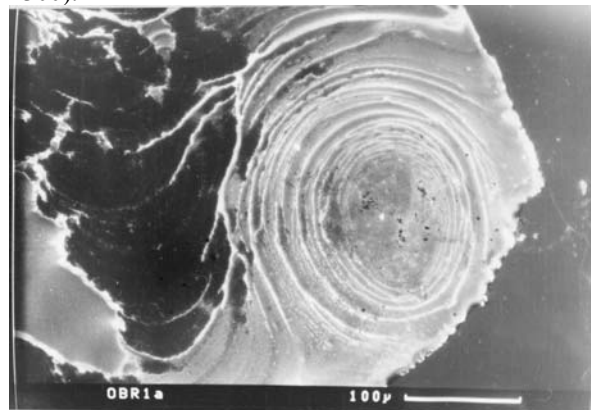


Рис. 10. Електронне зображення дефекту шаруватої неоднорідності на поверхні кремнієвої пластини КЕФ 4,5 (111), отримане після обробки виборчим хімічним травником Сиртля протягом 2 хвилин.

боку – наявність домішок біля дислокацій створює, згідно із законом Вегарда, підвищені механічні напруження, що знижує поріг пластичної течії кремнію.

Автори висловлюють подяку співробітникам Інституту надтвердих матеріалів Національної академії наук України (м. Київ) за допомогу в постановці експериментів і обговорення отриманих результатів.

Сминтина В.А. – доктор фізико-математичних наук, професор, академік, завідувач кафедри, ректор;
Кулініч О.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Свірідова О.В. – аспірант;
Глауберман М.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, директор Учбово-науково-виробничого центру.

- [1] Hideki Tsuya. Present status and prospect of Si wafer for ultra large scale integration // *Japanese journal of Applied Physics*, **43** (7A), pp. 4055-4067 (2004).
- [2] Г. Матаре. *Електроніка дефектов в напівпровідниках*. Мир, М. 464 с. (2000).
- [3] К. Рейви. *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*. Мир, М. 471 с. (1984).
- [4] E.Sirtle, A.Adler, Chromsaure-FIUsaure als spezifisches System zur Atzgrubenentwicklung auf Silizium // *Z. Metallk*, **52** (8), S. 529-531 (1961).
- [5] Secco d'Aragona, F.Dislocation etch for (100) planes in silicon // *J.Electrochem. Sot.*, **119** (7), pp. 948 - 951 (1972).
- [6] О.А. Кулинич, А.А. Лисовская, Н.Н. Садова. О повышении выявляющей способности избирательного травления монокристаллов кремния // *УФЖ*, **35** (11), стр. 1691-1695 (1990).
- [7] Ж. Филибер, Ж. Фонтен, Э. Викарио, Ж. Энок, Ф. Морис, Ж. Рюст, Ф. Бастенер, Р. Тиксье и др., *Микроанализ и растровая электронная микроскопия*, Металлургия, М. 498 с. (1985).
- [8] Т. Карлсон. *Фотозлектронная и ОЖЭ - спектроскопия*. Машиностроение, Л. 431 с. (1981).
- [9] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников*. Металлургия, М. 256 с. (1984).
- [10] В.И. Никитенко. *Динамика дислокаций*. Наукова думка, Киев. 238 с. (1975).
- [11] Б.В. Петухов, Влияние динамического старения дислокаций на деформационное поведение примесных полупроводников // *ФТП*, **36** (2), стр. 129-133 (2002).
- [12] О.А. Кулинич. Механизм возникновения и свойства дефектов слоистой неоднородности в кремнии // *Известия вузов. Физика*, (3), стр. 3-7 (2006).

V.A. Smyntyna, O.A. Kulinich, O.V. Sviridova, M.A. Glauberman

A Threshold of Plastic flow in Semiconductor Silicon. Factors of Influencing

Odessa national Mechnikov university Physical faculty, department of experimental physics Pastera str., 42, Odessa, 65082, Ukraine, tel. 8-048-723-62-34eltech@elaninet.com

Modern investigational methods have been used to study factors, influencing the value of plastic mechanical stress threshold in semiconductor silicon. It is found that along with well-known factors (Frank – Read model and Alexander – Haasen model), on the value of plastic mechanical stress threshold in silicon influence, also, such factors as mechanical stresses, localized near structural defect cores, and on the boundaries of neighboring blocks and layers of silicon, and, also, localized in the regions of macrodefect (such as dendrits and double lamels) formation.

Key words: plasticity threshold, mechanical stress, relative deformation, dislocation, impurity atmospheres.