

05

Об оценке собственных деформаций кислородосодержащих преципитатов

© Р.В. Гольдштейн, К.Б. Устинов, П.С. Шушпанников,
М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Я. Резник

Институт проблем механики РАН, Москва
ФГУП Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности „Гиредмет“, Москва
E-mail: goldst@ipmnet.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2007 г.
В окончательной редакции 29 июня 2007 г.

Предложен способ оценки собственных деформаций преципитата из анализа преципитат-дислокационных скоплений, возникающих на поздних стадиях многоступенчатой термической обработки кремниевых пластин. Полученная оценка использована для определения количества содержащегося в преципитате вещества.

PACS: 61.46.Bc, 61.50.-f, 61.82.Fk, 62.20.-x

Эффективным способом устранения вредного влияния фоновых примесей в кристаллах является создание различного рода стоков для точечных дефектов (собственных и примесных), которые оттягивали бы их на себя. Эти способы называют геттерированием, а сами стоки — геттерами. В технологии изготовления современных ультрасверхбольших интегральных схем используются пластины с встроенным внутренним геттером, создаваемым путем контролируемого распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии [1]. Роль такого геттера могут играть кислородосодержащие преципитаты, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора кислорода при последующих термообработках вырезаемых из него пластин. Кислородосодержащие преципитаты приводят к локальному перераспределению напряжений и деформаций и в зависимости от их природы и размера могут играть роль центров зарождения дислокаций, а также являться стопорами для движения дислокаций, затрудняя процессы их распространения и размножения. Таким образом, становится

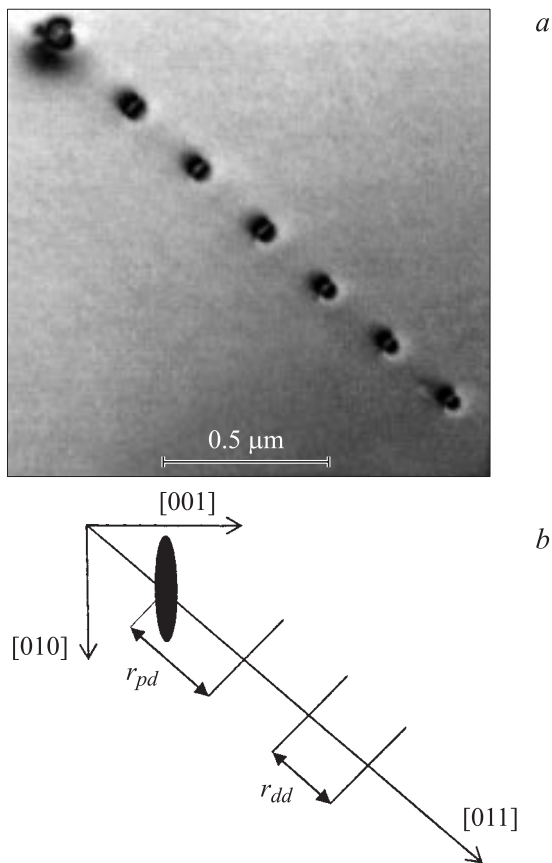
существенным вопрос об определении напряженно-деформированного состояния в матрице, вызываемого наличием преципитата, для ответа на который используются различные механико-математические модели (см. [2] и указанную там литературу). Так, поле напряжений от преципитата может быть определено по методу эквивалентных включений Эшелби [3,4]. Однако при этом необходимо знать значения собственных деформаций преципитата, т. е. изменение размеров области, занимаемой преципитатом, вызванное фазовым превращением. Обычно собственные деформации однозначно связывают с параметрами несоответствия кристаллических решеток матрицы и включения (см. [2] и указанную там литературу). Однако для этого необходимо а priori иметь точные сведения о фазовом составе включения. Кроме того, ситуация может осложняться присутствием дислокаций несоответствия на включения (или более общим случаем потери когерентности), идентификация которых затруднительна [2].

В предлагаемой работе оценка собственных деформаций преципитата получена на основе анализа преципитат-дислокационных скоплений, образующихся на поздних стадиях многоступенчатой термической обработки кремниевых пластин (см. рисунок).

На рисунке виден преципитат (слева) и ряд оторвавшихся от него дислокаций. Здесь введена декартова система координат с осями, совпадающими с осями кубической ячейки $\langle 100 \rangle$. Физическая основа оценки собственных деформаций преципитата заключается в рассмотрении баланса сил, действующих на ближайшую к нему дислокацию. К таким силам относятся силы взаимодействия дислокаций с преципитатом и дислокаций между собой, а также силы сопротивления движению дислокаций. Пренебрегая влиянием последних, заключаем, что сила, с которой преципитат действует на ближайшую дислокацию (F_{pd}), должна быть равна силе, с которой дислокации взаимодействуют между собой (F_{dd}), т. е.

$$F_{pd} = F_{dd}. \quad (1)$$

Необходимо отметить, что равенство (1) имеет место при учете взаимодействия только ближайших соседей в скоплении. Такое приближение в данном случае может быть оправдано тем, что сила взаимодействия между преципитатом и дислокацией, а также между двумя дислокациями в скоплении является функцией, быстро убывающей с расстоянием. Так, для точечных источников любой природы



Преципитат (в левом верхнем углу) — дислокационное скопление, образующееся на поздних стадиях многоступенчатой термической обработки кремниевых пластин: *a* — фотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии, *b* — геометрическая модель. Оси декартовой системы координат совпадают с осями кубической ячейки кристалла кремния.

энергия упругого взаимодействия убывает на больших расстояниях как r^{-3} [5]. Следовательно, для силы взаимодействия, которая может рассматриваться как градиент энергии, убывание происходит в r раз

быстрее, что приводит к следующим зависимостям для F_{pd} и F_{dd} :

$$F_{pd} \approx \frac{m_p m_d}{r_{pd}^4}, \quad F_{dd} \approx \frac{m_d^2}{r_{dd}^4}. \quad (2)$$

Здесь m_p и m_d — коэффициенты, определяющие интенсивность взаимодействия для преципитата и дислокации соответственно; r_{pd} — расстояние между преципитатом и дислокацией, r_{dd} — расстояние между соседними дислокациями (рисунок, б). Подставляя (2) в (1), получим

$$\frac{m_p}{m_d} = \left(\frac{r_{pd}}{r_{dd}} \right)^4. \quad (3)$$

Коэффициенты, определяющие интенсивность дальнего взаимодействия для точечных источников любой природы, пропорциональны избыточным объемам [3]. Следовательно, для дислокации и преципитата они будут иметь вид:

$$m_d \approx S_d b, \quad m_p \approx V_p \varepsilon^* = 2S_p a_3 \varepsilon^*, \quad (4)$$

здесь S_d — площадь дислокационной петли, S_p — площадь сечения преципитата плоскостью (001), a_3 — полуось преципитата-эллипсоида, перпендикулярная плоскости (001), b — вектор Бюргера дислокации, ε^* — эквивалентная собственная деформация преципитата.

Для включений, близких по форме к сплюснутым эллипсоидам вращения, ε^* может быть оценена как [6,7]:

$$\varepsilon^* \approx \frac{E^1}{E^0} \varepsilon^0. \quad (5)$$

Здесь E^0 и E^1 — модули Юнга матрицы и преципитата соответственно, ε^0 — значение объемной деформации внутри преципитата (для когерентных преципитатов собственные деформации предполагаются равными, а их сумма равной объемной деформацией ε^0 ; для некогерентных преципитатов предполагается равенству компонент напряжений внутри преципитата, что соответствует минимуму упругой энергии системы, и ставится условие, что сумма собственных деформаций преципитата равна деформации ε^0). Строго говоря, величины, ε^* и ε^0 , в общем случае тензорные, связаны между собой посредством тензора

Эшелби 4-го ранга; для предельно тонкой пластинки его соответствующая компонента, связывающая осевую стесненную и свободную деформации [4], соответствует коэффициенту пропорциональности в формуле (5). Подставляя (4) и (5) в (3), получим

$$\varepsilon^0 \approx \frac{E^0}{E_1} \frac{b}{2a_3} \frac{S_d}{S_p} \left(\frac{r_{pd}}{r_{dd}} \right)^4. \quad (6)$$

Учитывая тот факт, что площадь сечения precipitata плоскостью (001) примерно равна площади срывающейся с него дислокационной петли, формулу (6) можно переписать:

$$\varepsilon^0 \approx \frac{E^0}{E_1} \frac{b}{2a_3} \left(\frac{r_{pd}}{r_{dd}} \right)^4. \quad (7)$$

Для проведения численных оценок используем фотографии, полученные на образце. Одна из таких фотографий приведена на рисунке, тогда $r_{pd} = 1.18r_{dd}$, $a_3 = 11.2$ nm. Другие данные для расчета $E^0 = 194$ GPa, $E^1 = 99$ GPa, $b = 0.384$ nm, после чего из уравнения (7) получим:

$$\varepsilon^0 = 0.065. \quad (8)$$

Следует заметить, что при сделанных оценках не учитывалось влияние внешнего поля напряжений, прикладываемых к образцам во время экспериментов, на конфигурацию precipitat-дислокационных скоплений. Данное влияние может быть двояко. Во-первых, существование градиента внешнего поля приводит к появлению дополнительных сил, действующих на дислокационные петли. Однако величина данного градиента $\frac{\partial \sigma_\infty}{\partial r} \sim \frac{2\sigma_{\max}}{h_{plate}}$ ($\sigma_{\max} \sim 400$ МПа — максимальные напряжения от изгиба, h_{plate} — толщина пластины кремния) много меньше градиента напряжений, создаваемых precipitataми $\frac{\partial \sigma}{\partial r} \sim \frac{\partial}{\partial r} \frac{E_0 V_p \varepsilon^*}{r_{pd}^3} \sim \frac{E_0 \varepsilon^*}{r_{pd}} \frac{r_p^3}{r_{pd}^3} \sim \frac{E_0 \varepsilon^*}{r_{pd}} 0.1$, и, следовательно, влиянием данных сил можно пренебречь. Во-вторых, из-за разности модулей precipitata и кристалла кремния под действием внешних напряжений им будут индуцироваться дополнительные напряжения, отношение которых к посчитанным напряжениям можно оценить как отношение дополнительной индуцированной эффективной деформации precipitata, имеющей порядок $\sigma_\infty (E_0 - E_1) / (E_1 E_0)$ к деформации (8). Ввиду малости данного отношения, можно заключить о пренебрежимости вклада и этой части.

Следует отметить, что фотографии получены на пленочных образцах, которые, однако, были вырезаны при комнатной температуре из массива после образования системы дислокационных петель. При этих условиях движение дислокаций в кремнии невозможно, и появление свободных границ пленочного образца не приводит к изменению положения и размеров дислокационных петель, возникших в массиве. Таким образом, при оценке параметров системы дислокационных петель следует учитывать напряженное состояние, имевшее место в исходном массиве на момент образования петель.

Укажем связь количества содержащегося в преципитате вещества с полученными собственными деформациями [6]. Для этого предположим, что преципитат имеет химический состав SiO_2 .

Пусть в начальном состоянии в области, которую займет преципитат, находится M атомов кремния; и пусть после фазового перехода в данной области окажется kM молекул SiO_2 , где $0 < k < 1$. Учитывая, что молекулярные веса Si и SiO_2 равны $\mu_{\text{Si}} = 28$ и $\mu_{\text{SiO}_2} = 60$ соответственно, а их плотности $\rho_{\text{Si}} = 2.33 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ и $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ соответственно, вычислим объем, занимаемый M атомами Si

$$V_{\text{Si}} = \frac{M \mu_{\text{Si}}}{N_A \rho_{\text{Si}}} = \frac{M}{N_A} \frac{28}{2.33}, \quad (9)$$

и объем, занимаемый kM молекулами SiO_2

$$V_{\text{SiO}_2} = \frac{kM \mu_{\text{SiO}_2}}{N_A \rho_{\text{SiO}_2}} = \frac{kM}{N_A} \frac{60}{2.65}, \quad (10)$$

где N_A — число Авогадро. Для значения свободной деформации получим

$$\varepsilon^0 = \frac{V_{\text{SiO}_2} - V_{\text{Si}}}{V_{\text{Si}}} = 1.884k - 1. \quad (11)$$

Гипотетический случай, когда все атомы кремния остались на месте ($k = 1$), соответствует максимально возможной свободной деформации $\varepsilon_{\text{max}}^0 = 0.884$. По смыслу задачи деформации ε^0 не могут быть отрицательными. Таким образом, $\varepsilon_{\text{min}}^0 = 0$. Следовательно, интервал изменения собственных деформаций

$$0 < \varepsilon^0 < 0.884.$$

Разрешив уравнения (11) относительно доли оставшихся атомов кремния, получим

$$k = \frac{1 + \varepsilon^0}{1.884}. \quad (12)$$

Положив $\varepsilon^0 = 0$, получаем нулевое приближение для доли оставшихся атомов кремния $k_{\min} = 0.53$. Таким образом, имеем следующий интервал изменения k

$$0.53 \leq k \leq 1. \quad (13)$$

Предложенная методика позволяет оценить количество содержащегося в преципитате вещества в соответствии со сделанной оценкой ε^0 . Подставляя (8) в (12), получим искомое количество вещества

$$k = 0.57. \quad (14)$$

Полученная оценка (14) для доли оставшихся внутри преципитатов атомов кремния близка к нижнему пределу k_{\min} (13).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-02-17542) и гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ (НШ-4472.2006.1; для К.Б.У, П.С.Ш. и Р.В.Г.).

Список литературы

- [1] *Falster R.* // Semiconductor Fabtech. 13th Ed. 2001. P. 187–194.
- [2] *Колесникова А.Л., Романов А.Е., Чалдышев В.В.* // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 633–640.
- [3] *Эшелби Дж.* Континуальная теория дислокаций. М.: ИЛ, 1963. С. 103–139.
- [4] *Mura T.* Micromechanics of defects in solids. Martinus Nijhoff Publishers, 1987. 588 p.
- [5] *Теодосиу.* Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
- [6] *Гольдштейн Р.В., Устинов К.Б., Меженный М.В., Резник В.Я.* / Материалы 6-й международной конференции „Рост монокристаллов и тепломассоперенос“ (ICSC-05). Обнинск, Россия, сентябрь 25–30, 2005. С. 656–664.
- [7] *Гольдштейн Р.В., Устинов К.Б., Шушпанников П.С., Меженный М.В., Мильвидский М.Г., Резник В.Я.* Препринт № 808 ИПМех РАН. М., 2007.