

МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И ЛАЗЕРНОМ ОТЖИГАХ

Методами оптической и атомно-силовой микроскопии, фрактального анализа исследованы модификации поверхности монокристаллического кремния под действием изотермического и лазерного отжига. Выявлено, что лазерный отжиг вызывает проплавление поверхности кремния и формирование на ней периодических структур, тогда как изотермический отжиг приводит к перераспределению дислокаций и образованию оксидной пленки.

Ключевые слова: монокристаллический кремний, изотермический отжиг, лазерный отжиг, дислокация, периодические структуры, оксидная пленка.

Введение

Монокристаллический кремний – один из самых востребованных материалов современной микроэлектроники. Эффективность работы приборов на основе монокристаллического кремния (МК) существенно зависит от свойств и структуры кремниевой подложки, в частности, от качества ее поверхности. Качество поверхности МК определяется ее шероховатостью, кристаллическим совершенством поверхностных слоев и степенью их физико-химической чистоты. Шероховатость поверхности представляет собой «отклик» на воздействия процессов обработки. Различные виды обработки поверхности – механические, химические, термические, бомбардировка элементарными частицами т. д. – обуславливают неоднозначную модификацию поверхности кремния.

В настоящей работе представляло интерес рассмотреть особенности модификации поверхности МК при термическом воздействии. Температурная обработка обуславливает изменение объемной и поверхностной структуры кремния за счет образования и диффузии точечных дефектов, движения и размножения дислокаций, увеличения подвижности поверхностных атомов и т. д. Известно, что параметры термической обработки, такие как температура, скорость нагрева и охлаждения, длительность воздействия, внешняя среда, могут обуславливать неоднозначные изменения в структуре и поверхности МК.

Так, длительные прогревы при температурах 450–600 °С вызывают образование кислородных преципитатов (термодоноры) [1, с. 42–46]. При

температурах выше 800 °С кремний вступает в реакцию с кислородом и происходит образование диоксида кремния. Термические напряжения в интервале пластичности кремния 900–1420 °С приводят к возникновению дислокаций, двойников и малоугловых границ. Под действием градиента температур дислокации перемещаются в своей плоскости скольжения и могут выходить из объема монокристалла на поверхность, определяя ее топологию [2, с. 491–497].

Одной из разновидностей термической обработки является лазерное облучение. Лазерное облучение отличается высокой точностью и локальностью воздействия, обеспечивает высокие температуры и скорости «нагрева – охлаждения». Особенностью импульсной лазерной обработки является кратковременность пребывания кристалла при высокой температуре, поскольку длительность лазерного импульса определяется конструкцией лазера и обычно составляет от 10^{-3} – 10^{-15} с. Мощный световой пучок обеспечивает локальный разогрев поверхности кремния, тогда как окружающее вещество остается холодным. Возникающий вследствие этого высокий градиент температур определяет большие скорости охлаждения, способствующие закалке высокотемпературных состояний кремния по окончании лазерного воздействия [3, с. 84–125].

Цель настоящей работы – выявить особенности модификации поверхности монокристаллического кремния под влиянием равномерного изотермического¹ и локального лазерного воздействий.

¹ Под изотермическим воздействием понимается стационарная температурная обработка, при которой фиксируется температура и варьируется время прогрева.

Материалы и методы

В качестве исследуемого материала использовали монокристаллический полупроводниковый кремний в виде осколочных пластин толщиной 0,5 мм. До лазерного облучения пластины размером до 1 см² помещали в ультразвуковую ванну и обрабатывали в спирте в течение 30 мин. Для обработки поверхности кремния использовали импульсное излучение Nd:YAG лазера. Число импульсов варьировалось от 1000 до 6500.

Температурную обработку кремниевых пластин проводили в лабораторной трубчатой электропечи СУОЛ-0,25 на воздухе в течение часа при температурах 300, 500, 700, 800, 900 °С. После термообработки образцы исследовались посредством оптической микроскопии (МИМ-8), атомно-силовой микроскопии (СММ2000) и фрактального анализа (программная функция СММ2000).

Методика фрактального анализа заключалась в том, что снимали серию АСМ-изображений исходного и подверженного отжигу кремния. Фрактальную размерность определяли не менее чем по пяти кадрам, снятым с различных участков поверхностей каждого образца. Общую фрактальную размерность для каждого случая получали путем усреднения значений пяти фрактальных размерностей с погрешностью $\pm 0,00001$.

Результаты и их обсуждение

Температурное воздействие

на монокристаллический кремний

Модификация поверхности МК при отжигах 300–900 °С контролировалась одновременно на двух уровнях: «мезоуровне» посредством оптической микроскопии; и на «микроуровне» посредством атомно-силовой микроскопии и фрактального анализа.

На микронном уровне выявлено, что изотермические отжики приводят к изменению величины ФР. Так, отжиг при 300 °С вызвал увеличение величины ФР, отжики при 500, 700 °С приводят к снижению величины ФР. После отжига при 800 °С фрактальная размерность имеет свое минимальное значение, тогда как отжиг при 900 °С приводит к резкому увеличению значения ФР (рис. 1).

На мезоуровне, по данным оптической микроскопии, происходят следующие изменения в рельефе поверхности МК. Отжиг при 300 °С приводит к незначительному увеличению плотности дислокационных скоплений. Данные скопления имеют равномерное распределение (табл. 1).

Во время выдержки при 500 и 700 °С снижается плотность дислокационных скоплений и увеличиваются их размеры. При 800 °С вокруг дислокационных скоплений появляются зоны термических напряжений. Отжиг при 900 °С приводит к образованию шероховатой оксидной оболочки, практически полностью покрывающей поверхность кремния (рис. 2).

Модификация поверхности монокристаллического кремния при изотермическом воздействии может быть объяснена следующим образом. Поскольку реальная структура МК не может быть идеальной, то в ней изначально содержатся точечные дефекты, микродефекты и дислокации. При нагреве кремниевого кристалла в нем реализуются термически активируемые процессы, которые переводят структуру кремния в термодинамически более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией. Такие процессы повышают структурное совершенство кремния, что реализуется за счет стока

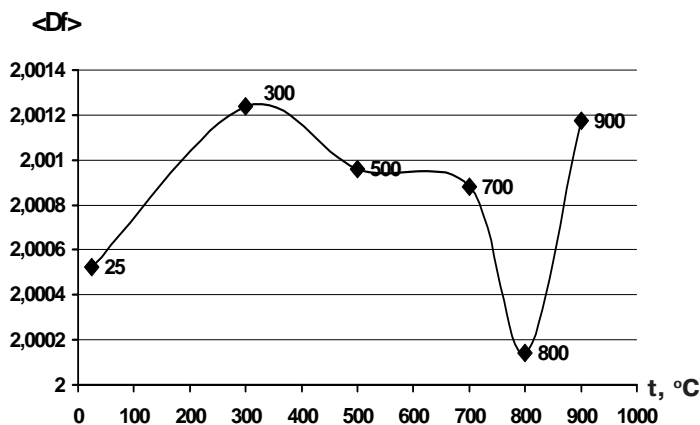


Рисунок 1. Зависимость средней фрактальной размерности поверхности монокристаллического кремния от температуры отжига ($\pm 0,00001$)

Таблица 1. Плотность и размеры дислокационных скоплений, образующихся при температурах 300–900 °С

t, °C отжига	25	300	500	700	800	900
ρ , см ⁻²	10 ⁴	7×10 ⁴	4×10 ⁴	3,6×10 ⁴	2,5×10 ⁴	2,5×10 ⁴
<d _{дис} >, мкм	2,7	3	3,4	4,2	4,5	4,5

точечных дефектов к дислокациям, межфазным границам, а также за счет перераспределения дислокаций, что приводит к их частичной аннигиляции и образованию ими субграниц и субзерен [2, с. 512–513].

Для объяснения неоднозначного поведения ФР рассмотрим модификацию поверхности МК одновременно на мезо- и микроуровне. При отжиге в 300 °С не происходит существенных изменений на мезоуровне – дислокационные скопления имеют равномерное распределение, тогда как на микроуровне происходит увеличение ФР и шероховатости поверхности. Это обусловлено термически активируемым движением дислокаций и выходом их на поверхность. При отжиге в 500 °С на мезоуровне происходит уве-

личение размеров дислокационных скоплений, тогда как на микроуровне наблюдается снижение ФР и шероховатости поверхности. Можно сказать, что отжиг при 500 °С приводит к гомогенизации поверхности кремния за счет стока дислокаций к дефектным областям.

Снижение ФР при 700 и 800 °С также обусловлено стоком дислокаций к дефектным областям поверхности, образованием ими субзерен и малоугловых границ, способствующих «очищению» поверхности и снижению ее шероховатости. При отжиге в 900 °С на мезоуровне на поверхности МК сформировалась пленка оксида кремния, образование которой обуславливается взаимодействием кремния с кислородом при температурах выше 800 °С. На микроуровне величина ФР увеличивается, поверхность МК имеет зерненную структуру за счет роста зерен оксида кремния на его поверхности.

Таким образом, одновременно на мезо- и микроуровне прослежена модификация поверхности кремния при изотермическом воздействии. Выявлено, что отжиг в 300 °С приводит к термически активируемому движению дислокаций и выходу их на поверхность. Отжиг при 500, 700, 800 °С приводит к гомогенизации поверхности за счет стока дислокаций к дефектным областям. При отжиге 900 °С формируется оксидная оболочка на поверхности кремния.

Лазерное воздействие на монокристаллический кремний

Согласно результатам оптической микроскопии, лазерная обработка в 1000–3000 импульсов вызвала проплавление поверхности МК. Область вокруг зоны облучения (ЗО) содержит большое число дислокаций. Внутри ЗО наблюдаются оплавленные области, участки

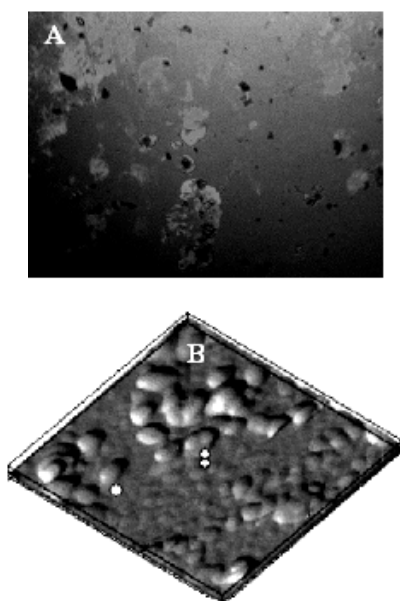


Рисунок 2. Оксидная оболочка на поверхности кремния при отжиге 900 °С
А) мезоуровень $\times 200$; В) микроуровень $\times 40000$

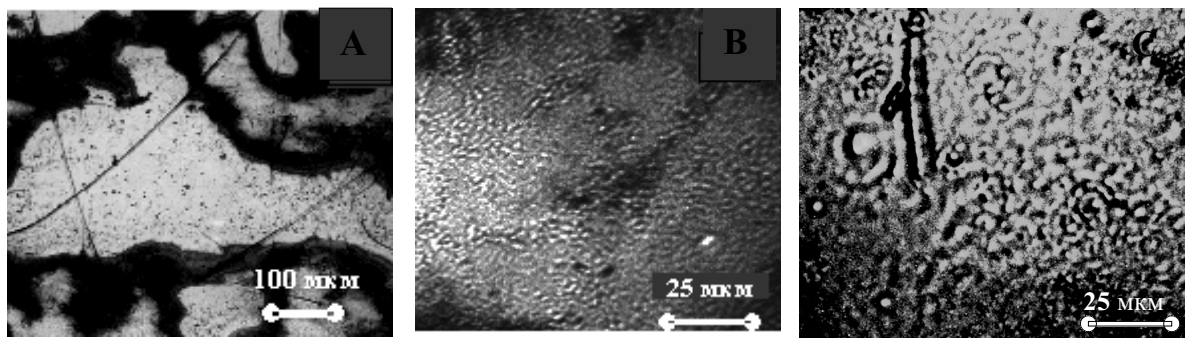


Рисунок 3. А) общий вид зоны облучения при 1000 импульсов; В) волнообразные структуры в расплаве кремния; С) концентрические структуры в расплаве кремния

кремния с большим числом дислокаций, окисные пленки, двойники и малоугловые границы (рис. 3 (А)).

Обнаружено, что в оплавленных зонах образовались волнообразные и концентрические структуры. Формирование волнообразных структур связано с деформированием расплава кремния в вязко-текучей фазе и последующей кристаллизацией по окончании лазерного воздействия (рис. 3 (В, С)). Наличие концентрических структур может быть обусловлено увеличением кинетической энергии и абляцией кремниевых атомов и атомных кластеров под действием лазерного облучения. Вылетающие капли расплава, конденсируясь, образуют концентрические структуры на поверхности [4, с. 598].

Новым структурным аспектом, выявленным при режимах 5500–6500 импульсов, было наличие в зонах оплавленного кремния периодических пирамидальных структур. Данные пирамидальные структуры (ПС) могут находиться как в обособленном состоянии, так и в совокупности. Средний размер отдельных ПС достигает 20 ± 4 мкм, тогда как средний период пирамидальных структур в совокупности составляет около 7 мкм (рис. 4).

При режимах 5500–6000 импульсов в расплаве кремния обнаружены как обособленные пирамиды, так и «колонии» пирамидальных структур, однако площадь таких скоплений невелика, сами ПС имеют большой разброс по размерам и форме. С увеличением числа импульсов до 6500 увеличивается площадь пирамидальных скоплений, ПС более однородны по размерам и форме. Пирамидальные скопления при всех режимах облучения имеют приблизительно одинаковую плотность (рис. 5).

Судя по полученным экспериментальным ре-

зультатам модификации поверхности МК после лазерной и изотермической обработок значительно различаются. Модификация поверхности МК при изотермической обработке определяется дислокациями, появление и движение которых обусловлено наличием термических напряжений в кристалле кремния. Однако величина термических напряжений незначительна по сравнению с температурным градиентом при лазерной обработке, когда нагреву подвергается лишь локальная область поверхности кремния, а остальное вещество остается холодным. Температура, достигаемая в центре зоны облучения, в нашем случае, может быть рассчитана по формуле:

$$T = \frac{2q(1-R)\sqrt{a\tau}}{\kappa\sqrt{\pi}} + T_n$$

где q – плотность мощности светового потока в импульсе;

a – температуропроводность;

τ – длительность импульса;

R – коэффициент отражения;

T_n – начальная температура.

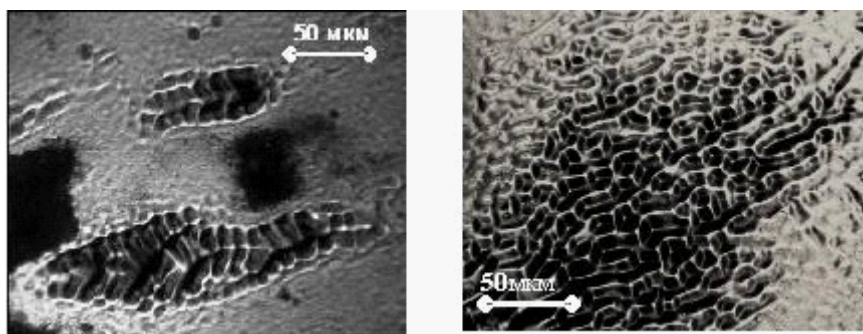


Рисунок 4. Пирамидальные структуры при 5500–6500 лазерных импульсах

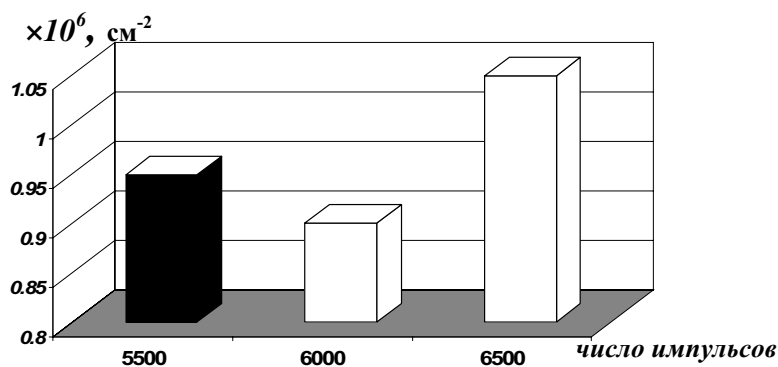


Рисунок 5. Плотность пирамидальных скоплений при 5500, 6000, 6500 импульсах

Расчеты показали, что в течение одного импульса температура поверхности достигает 2242 К, что значительно превышает порог плавления кремния. За время действия импульса происходит нагрев, генерация дефектов, плавление поверхностных слоев кремния. Перерыв между импульсами составляет около одной миллисекунды, за время которой происходит остывание поверхности кремния. Многократные процессы «нагрева – охлаждения» при многоимпульсном облучении определяют состояние поверхности зоны облучения и обуславливают возникновение периодических структур в расплаве кремния. Значительный градиент температур способствует закалке высокотемпературных состояний кремния по окончании лазерного воздействия.

Таким образом, импульсная лазерная обработка поверхности монокристаллического кремния вызывает модификацию его поверхности, включающей генерацию дефектов, оплавление поверхности и формирование периодических структур. Такая модификация поверхности обусловлена наличием значительного градиента температур в зоне облучения, способствующего закалке высокотемпературных состояний кремния по окончании лазерного воздействия.

Заключение

Результаты исследования показали, что при изотермическом и лазерном воздействиях поверхность кремния модифицируется по-разному. Отжиг путем резистивного нагрева активирует движение и перераспределение дислокаций на поверхности кремния, способствует гомогенизации поверхности и формированию пленки оксида кремния. При лазерном отжиге имеют место генерация дефектов и локальное плавление кремния с формированием поверхностных периодических структур. Модификации поверхности кремния при изотермическом и лазерном отжигах различаются вследствие неодинаковости скоростей «нагрева – охлаждения» и температуры отжига. Термообработка в резистивных печах обеспечивает относительно равномерное распределение температуры и скорости нагрева в объеме и на поверхности образцов, тогда как при лазерном отжиге нагреву подвергается лишь локальная область поверхности кремния. Это обуславливает наличие значительного градиента температур в зоне облучения, способствующего закалке высокотемпературных состояний кремния по окончании лазерного воздействия.

16.07.2012

**Работа выполнена на базе Центра лазерной и информационной биофизики;
ЦКП «Институт микро- и нанотехнологий»; НОЦ «Физика металлов и наноструктур»**

Список литературы:

1. Светухин, В.В. Моделирование современных перспективных кремниевых технологий, основанных на управлении процессами кластеризации и преципитации кислорода в кремнии. – Ульяновск: УлГУ, 2006. – 108 с.
2. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – Москва: Металлургия, 1988. – 574 с.
3. Григорянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки. – Москва: МГТУ имени им. Н.Э. Баумана, 2006. – 664 с.
4. Банишев А.Ф., Балькина Е.А. Разрушение поверхности кремния и меди при импульсном и импульсно-периодическом воздействии Nd:YAG лазера // Квантовая электроника. – 1997. – Т. 24, №6. – С. 557–559.

Сведения об авторах:

Ашиккалиева Куралай Хамитжановна, аспирант кафедры общей физики
Оренбургского государственного университета

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 1302, тел. (3532) 372439, e-mail: a.kuralai@inbox.ru

Каньгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного
университета, доктор физико-математических наук, профессор

460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14349, тел. (3532) 372508, e-mail: onkan@mail.ru

Васильченко Алексей Сергеевич, ведущий программист кафедры биохимической физики
Оренбургского государственного университета

460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14219, тел. (3532) 372580,
e-mail: avasilchenko@gmail.com