

Неустойчивость упруго-сжатой поверхности кремния при травлении

© Ю.Г. Шретер, Д.В. Тархин, С.А. Хорев, Ю.Т. Ребане

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 17 июля 1998 г.
В окончательной редакции 30 ноября 1998 г.)

Необычный рельеф в виде линейных дефектов, похожих на квазитрещины или канавки, наблюдался на сжатой поверхности изогнутой пластины кремния в процессе ее химической обработки — травления. Среднее расстояние между возникающими дефектами определялось величиной механической деформации поверхности. Предполагается, что причиной этого явления может быть неустойчивость Азаро–Тиллера–Гринфелда (АТГ) в системе "сжатая поверхность–агрессивная среда (травитель)". Предложена простая методика создания значительных механических деформаций поверхности кремния (до 0.5%) при комнатной температуре.

Более двух десятилетий назад Азаро и Тиллером была предсказана термодинамическая неустойчивость плоской сжатой поверхности твердого тела и отмечалась ее возможная связь с возникновением и ростом микротрещин на поверхности механически нагруженных твердых тел [1]. Дальнейшее теоретическое развитие этих идей последовало в работах Гринфелда [2] и Сроловица [3]. Экспериментально неустойчивость наблюдалась недавно в напряженных кристаллах He^4 [4] и в полимерных пленках [5].

Суть явления неустойчивости нагруженной поверхности состоит в том, что если атомы на поверхности твердого тела имеют возможность легко диффундировать либо уходить в расплав, то при механическом нагружении поверхность тела будет перестраиваться — гофрироваться, стремясь к минимуму упругой и поверхностной энергий [3].

Необычные картины распределения трещиноподобных дефектов наблюдались недавно вокруг царапин после травления образцов Si [6,7]. Природа этих дефектов и их распределение по поверхности образца остались невыясненными из-за сложности происходящих при царапании поверхности явлений, таких как остаточные механические напряжения [8], генерация и залечивание микротрещин и дислокаций [9–11], образование на поверхности Si аморфной [12] и металлической фаз [13].

В настоящей работе исследовалось влияние величины и знака механических деформаций на характер распределения обнаруженных дефектов при травлении упруго-напряженных монокристаллов Si. В описываемых опытах использовались образцы бездислокационного Si, упруго изогнутые при комнатной температуре. Это позволило избежать возникновения дислокаций, трещин или каких-либо фазовых превращений, а также одновременно изучить влияние сжатия и растяжения на образование дефектов при активации атомов на поверхности образцов химическим травителем.

Полученные результаты объясняются на основе АТГ модели неустойчивости поверхности [1–3].

1. Эксперимент

Образцы вырезались из (111) шайбы монокристаллического кремния p -типа, $\rho = 10 \Omega\text{см}$, полученного методом Чохральского. Для уменьшения влияния дефектов образца выбирался бездислокационный кремний, поверхность которого тщательно химически полировалась. Образцам придавалась специальная форма, см. рис. 1, а основные размеры образцов были $18 \times 3 \times 0.3 \text{ мм}^3$. Центральная тонкая часть образцов имела толщину $d_2 = 0.1\text{--}0.175$ и длину $l_2 = 2 \text{ мм}$ и была вытравлена с использованием химического травителя $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF}$, с соотношением частей 5:3:3 соответственно. Левая толстая часть образца фиксировалась в специальном тefлоновом зажиме. С помощью калиброванного винта нагрузка прикладывалась снизу, см. рис. 1. Таким образом, верхняя поверхность образца подвергалась сжатию, а нижняя — растяжению. Величина нагрузки могла регулироваться винтом. Такая геометрия образца, его закрепление и точка приложения нагрузки позволяли получить линейное изменение величины напряжения по длине тонкой части образца, с максимумом механического напряжения у точки закрепления. Максимальная деформация, которую мы получали, используя эту конструкцию, составила $\sim 0.5\%$ при 300 К.

Вся конструкция была сделана из тefлона и могла непосредственно погружаться с образцом в травитель. Селективный травитель Secco [14] использовался для

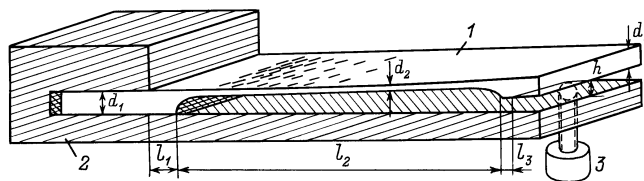


Рис. 1. Устройство для деформации образца и геометрия образца. 1 — образец, 2 — тefлоновый держатель, 3 — винт для нагружения образца.

исследования коррозионных явлений на поверхности кремния под нагрузкой. Время травления составляло 15 с, температура 300 К.

2. Результаты и обсуждение

Необычный рельеф поверхности наблюдался на сжатой стороне образца после травления. Нижняя, растянутая сторона образца оставалась зеркально полированной. Типичные картины сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 2. На этих рисунках, снятых на различных расстояниях от точки закрепления, деформация возрастает от рис. 2, а к рис. 2, с. Можно

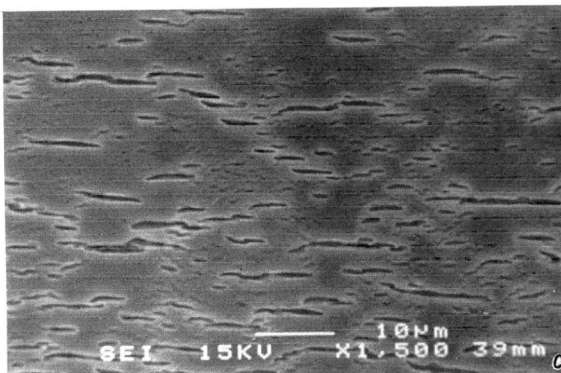
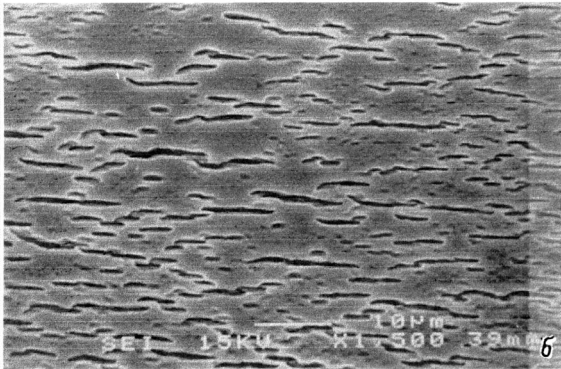
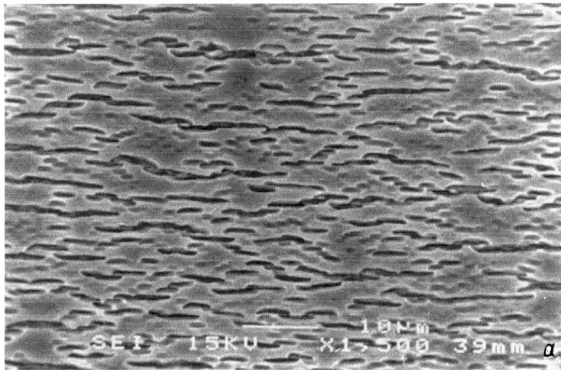


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия травленной поверхности кремния при различных нагрузках/расстояниях от точки закрепления. Расстояние от точки закрепления возрастает (нагрузка падает) на рисунках от (а) к (с).

видеть, что среднее расстояние между глубокими канавками возрастает по мере удаления от точки закрепления и уменьшения величины деформации.

Соотношение между одноосной поверхностной деформацией u_{xx} и расстоянием x от края образца (1), рис. 1, определяется выражением

$$u_{xx} = \frac{h(a-x)}{2bd^2(x)}, \quad (1)$$

где

$$a = l_1 + l_2 + l_3 \quad (2)$$

и

$$b = -\frac{1}{6} \left(\frac{l_1^3}{d_1^3} + \frac{l_2^3}{d_2^3} + \frac{l_3^3}{d_3^3} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{l_1^2 l_2}{d_1^3} + \frac{l_1^2 l_3}{d_1^3} + \frac{l_2^2 l_3}{d_2^3} \right) + \frac{1}{2} (l_1 + l_2 + l_3) \left(\frac{l_1^2}{d_1^3} + \frac{l_2^2}{d_2^3} + \frac{l_3^2}{d_3^3} \right) + (l_1 + l_2 + l_3) \left(\frac{l_1 l_2}{d_1^3} + \frac{l_1 l_3}{d_1^3} + \frac{l_2 l_3}{d_2^3} \right). \quad (3)$$

Это выражение справедливо только для тонкого образца, т.е. когда $d_1 \ll l_1$, $d_2 \ll l_2$, $d_3 \ll l_3$. В нашем случае использовались образцы, у которых $d_1 = d_3$. Из уравнения (3) можно видеть, что величина деформации в толстой части образца намного меньше, чем в тонкой его части. Поэтому, описывая деформацию в тонкой части образца, мы в первом приближении можем пренебречь изгибом толстой части образца (если длины l_1 , l_3 не намного больше, чем l_2). Таким образом, положив $l_1 = l_3 = 0$, получим выражение для деформации в тонкой части образца

$$u_{xx} = \frac{3dh}{2l^2} \left(1 - \frac{x}{l} \right), \quad (4)$$

где $d = d_2$, $l = l_2$.

Из выражения (4) можно оценить величину максимальной деформации $u_{xx}^{(\max)} \sim 0.5\%$, если использовать для оценок параметры наших образцов: $l = 1.7$, $d = 0.1$ и $h = 0.1$ mm. Из выражений (1) и (3) видно, что деформация линейно уменьшается с расстоянием x в тонкой части образца и стремится к нулю в точке приложения нагрузки.

На рис. 3 показано изменение обратной величины корня квадратного от среднего расстояния между наблюдаемыми канавками в зависимости от x . Среднее расстояние между глубокими канавками λ определялось путем деления $30 \mu\text{m}$ поля наблюдения микроскопа на число канавок в нем. Можно видеть, что эта зависимость близка к линейной в тонкой части образца. Это означает, что $\lambda \sim 1/(u_{xx})^2$, и это позволяет связать наблюдаемое явление с проявлением неустойчивости сжатой поверхности. Основной движущей силой этой нестабильности является стремление системы к минимуму полной энергии, включающей упругую энергию и энергию поверхностного натяжения. Это приводит к

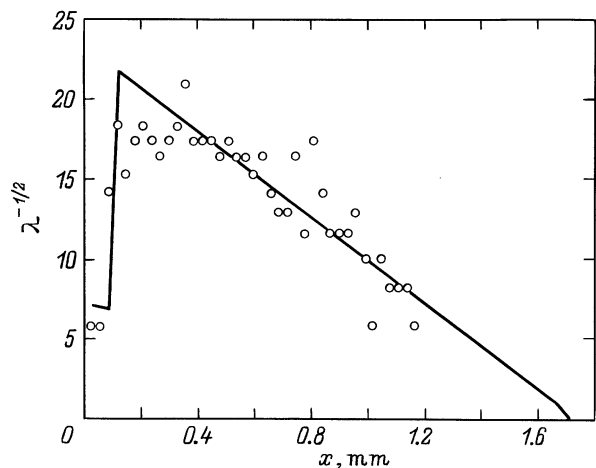


Рис. 3. $\lambda^{-1/2}$ как функция расстояния от точки закрепления. Точки — экспериментальные данные, линия — теория.

развитию гофра на поверхности в условиях одноосного сжатия. Характерная длина волны такой поверхностной модуляции λ дается выражением [3,5]

$$\lambda(x) = \pi\gamma(1 - \sigma^2)/Eu_{xx}(x)^2, \quad (5)$$

где E , $u_{xx}(x)$, σ и γ — модуль Юнга, одноосная деформация, модуль Пуассона и поверхностное натяжение соответственно.

Теоретическая и экспериментальная зависимости $\lambda^{-1/2}(x)$ как функции расстояния x от точки закрепления показаны на рис. 3. Теоретическая кривая была получена из выражений (1)–(5), с использованием следующих параметров: $l_1 = 0.1$, $l_2 = 1.6$ и $l_3 = 0.1$ mm; $d_1 = 0.225$, $d_2 = 0.125$ и $d_3 = 0.225$ mm; $h = 0.1$ mm; $E = 1.629 \cdot 10^{11}$ N · m⁻² [15]; $\sigma = 0.223$ [15] и γ была взята, равной 1 eVÅ⁻².

Удовлетворительное согласие между теоретической кривой и экспериментальными данными позволяет нам приписать наблюдаемое явление возможному проявлению неустойчивости Азаро–Тиллера–Гринфельда в явлениях коррозионного растрескивания материалов. В этом случае перестройка поверхности происходит путем химического удаления атомов, а не за счет поверхностной диффузии либо процессов испарения–конденсации [16]. Однако в рамках этой модели остается непонятным отсутствие неустойчивости поверхности Si при ее растяжении.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (проекты № 98-01-01084 и 96-15-96392).

Список литературы

- [1] R.J. Asaro, W.A. Tiller. Metall. Trans. **3**, 1789 (1972).
- [2] M.A. Crinfield. Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986).
- [3] D.J. Srolovitz. Acta Metall. **37**, 621 (1988).

- [4] R.H. Torii, S. Balibar. J. Low Temp. Phys. **89**, 391 (1992).
- [5] J. Berrehar, C. Caroli, C. Lapersonne-Meyer, M. Schott. Phys. Rev. **B46**, 3487 (1992).
- [6] Y.G. Shreter, Y.T. Rebane, D.V. Tarkhin, S.A. Khorev, D. Cherns, J.W. Steeds. Microscopy of Semiconducting Materials / Ed. by A.G. Cullis, A.E. Staton-Bevan. Inst. Phys. Conf. Ser. **146**, 499 (1995).
- [7] Y.G. Shreter, Y.T. Rebane, D.V. Tarkhin, D. Cherns, J.W. Steeds. Material Science Forum. **196–201**, 3, 1231 (1995).
- [8] M. Renninger. J. Appl. Cryst. **5**, 163 (1972).
- [9] A.S.T. Badrick, F. Eldeghaidy, K.E. Puttick, M.A. Shahid. J. Appl. Phys. **D10**, 195 (1977).
- [10] J. Sunada. Jap. J. Appl. Phys. **13**, 1944 (1974).
- [11] K.E. Puttick, M.M. Hosseine. J. Phys. **D13**, 875 (1980).
- [12] K. Minova, K. Sumino. Phys. Rev. Lett. **69**, 320 (1992).
- [13] I.V. Gridneva, Y.V. Milman, V.I. Trefilov. Phys. Stat. Sol. **14**, 177 (1972).
- [14] F. Secco d'Aragona. J. Electrochem. Soc. **119**, 7, 948 (1972).
- [15] A.L. Ruoff. In: High Pressure Science and Technology / Ed. by K.D. Timmerhaus, M.S. Baker. **2**. Plenum Press, N.Y. (1979). P. 525.
- [16] W.H. Yang, D.J. Srolovitz. Phys. Rev. Lett. **71**, 1593 (1993).