

# Исследование деформаций и дефектов кристаллической решетки, возникающих при окислении макропористого кремния

© Е.В. Астрова<sup>¶</sup>, В.В. Ратников, А.Д. Ременюк, И.Л. Шульпина

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

(Получена 27 февраля 2002 г. Принята к печати 28 февраля 2002 г.)

Исследованы закономерности деформации пластин макропористого кремния в результате высокотемпературного окисления и определены основные параметры, влияющие на их изгиб и последующую релаксацию напряжений при удалении окисла. Методами рентгеновской дифрактометрии и топографии проведены измерения радиуса кривизны и параметра решетки, выявлены области генерации дислокаций. Величина деформации кремниевой решетки составляет  $\sim 10^{-4}$  в окисленном макропористом кремнии и уменьшается на порядок после растворения окисла. Пластическая часть деформации сопровождается генерацией дислокаций в наиболее напряженных областях структуры, т.е. на границе между пористым слоем и подложкой в вертикальном направлении и между центральной пористой областью и кромкой в горизонтальной плоскости. Их концентрация составляет  $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

## 1. Введение

Макропористым кремнием (*ma-Si*), в отличие от микро- или нанопористого, называют материал с регулярной системой цилиндрических каналов (макропор) с вертикальными стенками, длина которых достигает сотен микрометров, а диаметр лежит в диапазоне единиц микрон (см., например, рис. 1, *a*). Технология получения таких пор с помощью фотоанодирования *n-Si* ориентации (100) была впервые предложена в работе [1]. Свойства *ma-Si* представляют большой интерес в связи с широким спектром областей его применения от твердотельной и вакуумной электроники до микромеханики. На основе *ma-Si* получены конденсаторы большой удельной емкости [2], *n-n<sup>+</sup>*-структуры [3], коротковолновые оптические фильтры [4], элементы рентгеновской оптики [5], достигнуты определенные успехи в создании нового поколения микроканальных пластин для электронно-оптических преобразователей [6], матриц для регистрации рентгеновского изображения [7], микронасосов [8] и т.д. Одним из наиболее интересных применений *ma-Si* является оптическая обработка информации. *ma-Si* представляет собой двумерный фотонный кристалл [9], на основе которого могут быть созданы модуляторы света, волноводы с малыми потерями и микрорезонаторы высокой добротности [10], что в сочетании с последними успехами в области светоизлучающих диодов на кремнии [11,12] открывает путь к полностью кремниевой оптоэлектронике.

Практическое использование *ma-Si* во многом зависит от его совместимости со стандартной кремниевой технологией. Базовый процесс технологии кремниевых приборов и интегральных схем — термическое окисление — выполняет примерно те же функции и в случае *ma-Si*. Пленка  $\text{SiO}_2$ , покрывающая внутреннюю поверхность каналов, служит для электрической изо-

ляции при использовании его в микроканальных пластинках и структурах с диэлектрической изоляцией; маскирующие свойства окисной пленки используются для проведения диффузии легирующих примесей;  $\text{SiO}_2$  пассивирует поверхность при избирательном травлении структур на основе *ma-Si* и служит жертвенным слоем для увеличения диаметра каналов. Вследствие существенного различия коэффициентов термического расширения Si и  $\text{SiO}_2$  в структурах возникают напряжения и деформации, которые достигают особо больших значений при окислении рельефных поверхностей [13]. В большинстве случаев эти процессы оказываются вредными, так как изменяют геометрию прибора, затрудняют проведение фотолитографии, приводят к появлению дислокаций и других дефектов, ухудшая тем самым электрические параметры материала. Однако существуют случаи, когда изгиб пластин, если его сделать контролируемым, может представлять практический интерес, например для устройств рентгеновской оптики.

Ранее в работах [14,15] при исследовании реальной структуры *ma-Si* с помощью высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии и топографии было установлено, что кристаллическая решетка Si практически не претерпевает искажений после вытравливания макропор. Термическое окисление *ma-Si* приводит к нарушениям кристаллической структуры, выражающимся в изменении межплоскостных расстояний и разориентации атомных плоскостей. Неполная релаксация напряжений в образцах *ma-Si* после удаления окисного слоя, особенно в условиях многократного окисления, свидетельствует о появлении пластической деформации с генерацией дислокаций.

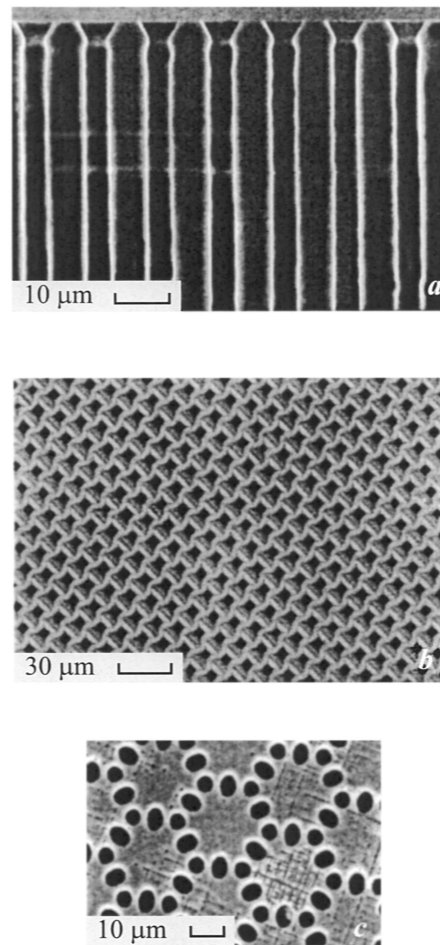
Предметом настоящей работы явилось исследование закономерностей макродеформации пластин, содержащих области *ma-Si* с разными характеристиками (пористостью, рисунком затравочных ямок, сквозными и несквозными каналами и т.д.).

<sup>¶</sup> E-mail: east@pop.ioffe.rssi.ru

## 2. Эксперимент

*ma*-Si получали путем фотоэлектрохимического травления кремния *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 15–20 Ом·см, ориентированного в плоскости (100) (детали технологии см. в [14]). Исходные пластины имели диаметр 25 мм и толщину 300 мкм, пористая область диаметром 20 мм располагалась в центральной части пластины, оставляя по периферии кромку без пор в виде кольца шириной 2.5 мм. Затравочные ямки глубиной 5.4 мкм формировали на лицевой стороне пластины регулярный рисунок макропор в виде треугольной решетки с периодом 12 мкм (фотошаблон АТ-3, рис. 1, *b*) либо в виде пчелиных сот с порами в вершинах правильного шестиугольника со стороной 12 мкм и дополнительными порами в середине каждой из сторон (фотошаблон АТ-2, рис. 1, *c*). Число макропор на единицу площади для рисунка АТ-3 составляет  $N = 7.94 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , а для АТ-2  $N = 1.33 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , что при одинаковом диаметре каналов создает *ma*-Si разной пористости. После получения *ma*-Si на части образцов затравки удаляли с помощью механической полировки лицевой поверхности. Для получения сквозных каналов поры вскрывались с помощью шлифовки и полировки обратной стороны пластины до толщины  $\sim 200$  мкм с последующей отмывкой. Чтобы изучить влияние кромки и переходной области между пористой и беспористой частью, у нескольких образцов кромка удалялась механическим вырезанием или вытравливанием. Вид поперечного сечения полученных структур представлен в табл. 1. Их можно классифицировать как однородные и неоднородные по площади (без кромки и с кромкой соответственно), а также как однородные и неоднородные по толщине. Как однородные по толщине (1-слойные) можно рассматривать только образцы со сквозными каналами и без затравок (1 и 1К). Остальные можно классифицировать как 2- и 3-слойные. К 2-слойным отнесем структуры типа 2 и 2К (без кромки и с кромкой). Они могут быть в двух разных вариантах: 2а — сквозные каналы с затравками (первый слой — затравки, второй слой — *ma*-Si) или 2б — несквозные каналы без затравок (первый слой *ma*-Si, второй — кремниевая подложка). Соответственно 3-слойные структуры — это образцы с несквозными порами и неудаленными затравками (3 и 3К). Термическое окисление образцов проводилось в водных парах при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 100 мин, при этом лицевая и обратная стороны пластин и вся внутренняя поверхность каналов покрывались слоем SiO<sub>2</sub> толщиной  $\sim 1.2$  мкм. Каждое последующее окисление проводилось после удаления окисла в плавиковой кислоте.

Радиус кривизны  $R$  измерялся на двухкристальном дифрактометре методом, использованным ранее в [16]. Суть метода заключается в измерении углового смещения пика рентгеновского отражения  $\delta\Theta$  от параллельных поверхностей плоскостей образца (геометрия Брэгга, рефлекс (004)) при сканировании в рентгеновском пучке

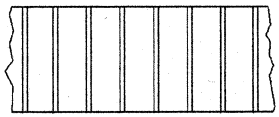
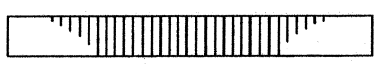
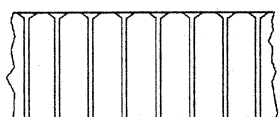

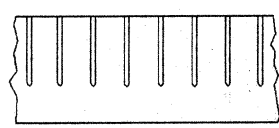
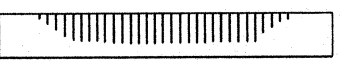
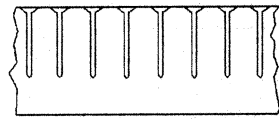



**Рис. 1.** Изображение в сканирующем электронном микроскопе образцов макропористого кремния: *a* — поперечное сечение, *b* — вид сверху образца с треугольным рисунком затравок (АТ-3), *c* — образца с рисунком типа пчелиных сот (АТ-2).

с шагом  $\delta l$ . Из зависимости суммарного смещения пика отражения для каждой измеряемой точки  $\Sigma(\delta\Theta) = f(l)$  получали значение радиуса кривизны  $R$  как котангенс угла наклона прямой этой зависимости. Сканирование образца проводилось с шагом  $(1 \pm 0.01)$  мм, точность регистрации дифракционного пика зависела от дифракционных свойств образца (полуширины кривой качания) и менялась в интервале  $\pm(1-10)$  угл.с. Это обеспечивало точность измерения радиуса изгиба 5% в интервале  $R \leq 5$  м, 10% для  $R = 10-100$  м и 20% для  $R \geq 100$  м.

Измерение параметра решетки проводилось на трехкристальном дифрактометре эталонным методом (см., например, [17]). В качестве эталона использовался исходный для получения *ma*-Si монокристалл Si, абсолютный параметр решетки которого, измеренный методом Бонда, был равен  $a_0 = 5.4311 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ . Применение бездисперсионной схемы дифракции ( $n, -n, n$ ) при симметричном отражении образца по Брэггу давало значения деформации  $\varepsilon_z$  и параметра решетки  $a_z$  вдоль нормали к поверхности. Деформация  $\varepsilon_x$  и параметр

Таблица 1. Классификация образцов макропористого кремния

Количество слоев	Описание и обозначение типа	Поперечное сечение	Искривление пластины после окисления
1	Сквозные каналы без затравок 1 — без кромки		Вогнутые $R_1 < 0$ $R_{1K} < 0$
	1K — с кромкой		
2	Сквозные каналы с затравками 2a — без кромки		Выпуклые $R_2 > 0$ $R_{2K} > 0$
	2aK — с кромкой		
	Несквозные каналы без затравок 2b — без кромки		
	2bK — с кромкой		
3	Несквозные каналы с затравками 3 — без кромки		Выпуклые $R_3 > 0$ $R_{3K} > 0$
	3K — с кромкой		

решетки вдоль поверхности  $a_x$  получались из измерений асимметричного рефлекса (224). Процедура регистрации разницы в параметре решетки эталона и образца заключалась в определении изменения двойного брэгговского угла  $\Delta(2\theta)$  при замене эталона образцом. Точность измерения определялась точностью регистрации пика отражения от исследованного образца и анализатора и составляла  $\leq 0.0001 \text{ \AA}$  для абсолютного значения параметра решетки и  $\leq 0.00001$  для относительной деформации.

Исследование генерации новых дефектов в образцах с *ta*-Si-областью до и после окисления проводилось с

помощью проекционных методов рентгеновской топографии в геометрии отражения ( $\text{CuK}\alpha$ ) и прохождения ( $\text{MoK}\alpha$ ) в условиях съемки образцов с обеих поверхностей в симметричных и асимметричных отражениях, а также в случае ограниченных по глубине (несквозных) каналов — с помощью секционного метода в геометрии отражения в  $\text{MoK}\alpha$ -излучении [18]. На образце ОА26 с несквозными каналами был изготовлен косой шлиф под углом  $1^\circ$  так, чтобы вывести на поверхность границу между *ta*-Si и подложкой. Это облегчило исследование распределения дислокаций по толщине образца.

**Таблица 2.** Радиус кривизны  $R$  пластин макропористого Si, подвергшихся нескольким циклам окисления–удаления окисла

№ образца	Тип структуры	Рисунок фотошаблона	$R, \text{м}$						
			Исходный	1-е окисление	Удаление 1-го окисла	2-е окисление	Удаление 2-го окисла	3-е окисление	Удаление 3-го окисла
ОА27	1	АТ-3	-9.5	-2.7	-20.8	-2.7	-12.2	-1.7	-2.8
006		АТ-3	-30.8	-1.4	-30.3	-0.72	-19.5		
ОА28Б	1К	АТ-3	-291	-0.77	-14.3	-0.96	-10	+1.8 (6-е окисление)	+29.7
9Н25		АТ-2	-200	-5.6	+20.3				
9Н14	2аК	АТ-2							
ОФ23*	2b	АТ-3	$\infty$	+0.97	-330	+0.88	+37.5	+0.65	
ОА26*	3К	АТ-3	-240	+0.81	+71.7	+0.69	+30.3		

Примечание. \*Глубина пор 150 мкм.

### 3. Результаты

#### 3.1. Исследование изгиба образцов

*Исходные образцы (до окисления).* Все исходные образцы с кромкой были либо плоскими, либо слегка вогнутыми  $|R| > 200 \text{ м}$ . В них заметно изогнута только область кромки (в образце 9Н25 в области кромки  $R = \pm 67.8 \text{ м}$ ). Образцы, подвергшиеся удалению кромки (ОА27 и 006), были изогнуты значительно сильнее, причем величина их изгиба зависела от способа удаления кромки (при вытравлении изгиб меньше, чем при вырезании).

*Образцы после окисления.* В табл. 2 приведены значения радиуса кривизны образцов  $ma\text{-Si}$  на разных этапах окисления. После окисления образцы приобретали значительный изгиб, величина, знак и распределение которого зависели от нескольких параметров. Во-первых, знак изгиба зависел от типа структуры. 1-слойные структуры 1 и 1К, как правило, становятся вогнутыми с лицевой стороны,  $R < 0$  (рис. 2), а многослойные (2, 2К, 3 и 3К) — выпуклыми,  $R > 0$  (рис. 3). Абсолютная величина радиуса изгиба всех образцов после окисления  $|R| < 0.8\text{--}6.0 \text{ м}$ . Образцы с кромкой, как правило, изогнуты сильнее, чем без кромки, тот же эффект обычно связан и с увеличением числа слоев:

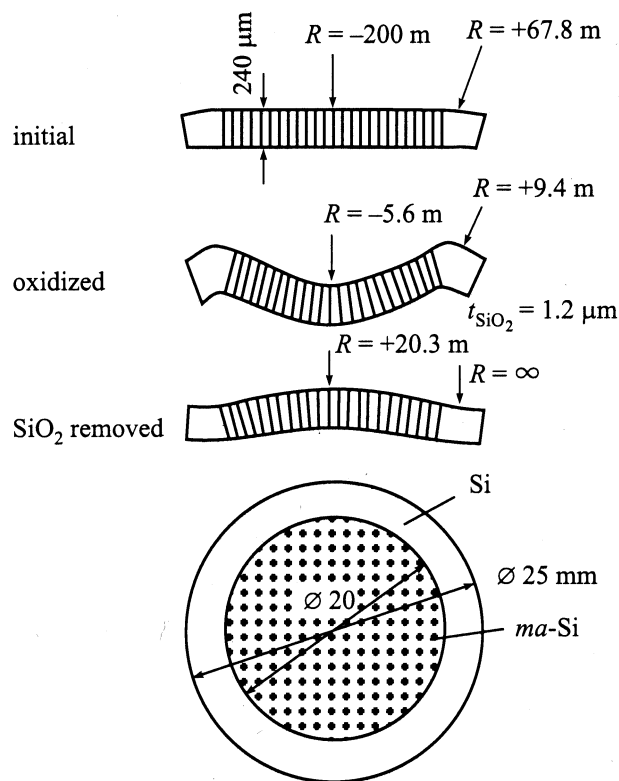
$$|R_1| > |R_{1K}|, \quad R_2 > R_{2K}, \quad R_3 > R_{3K};$$

$$|R_1| > R_2 > R_3 \quad \text{и} \quad |R_{1K}| > R_{2K} > R_{3K}.$$

Отметим, что переходная область между кромкой и пористой частью или другие локальные нарушения однородности по площади, например дефекты в виде несквозных каналов в образцах типа 1 или 2а, оказывают одинаковое действие: после окисления они приводят к появлению участков с меньшим радиусом кривизны. Это проявляется как локальное изменение знака кривизны у вогнутых образцов (рис. 2) или более сильный изгиб вблизи кромки у выпуклых пластин. На рис. 3 показан образец 9Н14 типа 2аК со сквозными каналами, затравками и кромкой, кривизна которого

измерялась после шестого окисления. Он очень сильно изогнут (выпуклый с лицевой стороны,  $R = +1.72 \text{ м}$ ) и имеет однородный сферический изгиб в области каналов. В области кромки и переходной области кривизна еще больше,  $R = +0.06 \text{ м}$  и  $R = +0.71 \text{ м}$  соответственно, что придает ему форму блюдца.

Изменение кривизны при многократном окислении и удалении окисла на примере образца ОФ23 представлено на рис. 4. Удаление первого окисла приводит к восстановлению исходного радиуса кривизны. При этом



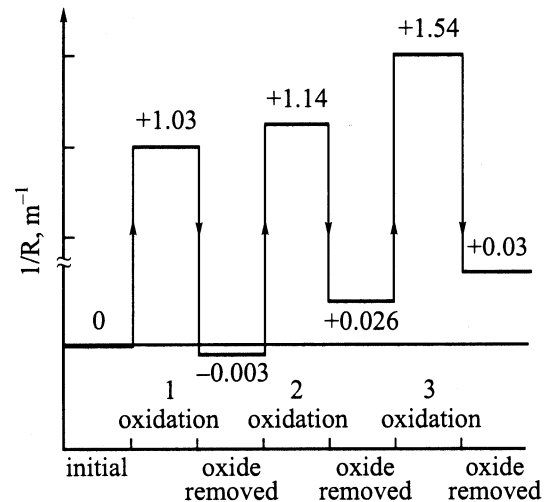
**Рис. 2.** Изменение формы образца 9Н25 (со сквозными каналами и без слоя затравок) после окисления и удаления окисла.

**Таблица 3.** Деформация и параметры решетки в образцах *та*-Si после 3-го окисления

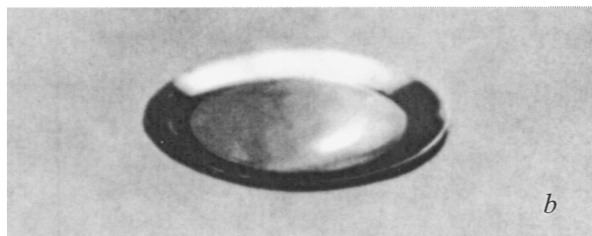
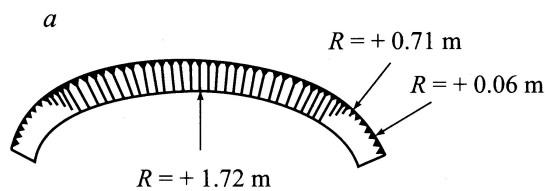
			ОФ23		ОА27	
			<i>z</i> нормальная	<i>x</i> латеральная	<i>z</i> нормальная	<i>x</i> латеральная
Лицевая сторона	Окисленный	$\epsilon, 10^{-4}$ $a (\text{Å})$	-1.0 5.4305	+1.2 5.4318	-3.5 5.4291	+1.0 5.4317
	Окисел удален	$\epsilon, 10^{-4}$ $a (\text{Å})$	+0.1 5.4312	+0.1 5.4312	-0.2 5.4310	0 5.4311
Обратная сторона	Окисленный	$\epsilon, 10^{-4}$ $a (\text{Å})$	+0.5 5.4314	-1.3 5.4303	-7.3 5.4269	+14.4 5.4397
	Окисел удален	$\epsilon, 10^{-4}$ $a (\text{Å})$	-0.1 5.4310	0 5.4311	+0.1 5.4312	+0.1 5.4312

возможно даже избыточное разгибание с переменной знака изгиба (см. также рис. 2). Второе окисление вновь изгибает образцы, причем для большинства образцов сильнее, чем первое окисление. Удаление второго окисла снова распрямляет образцы, но в меньшей степени, чем удаление первого окисла. С целью выяснения относительного вклада окисла на плоских поверхностях образца и на стенках каналов было проведено последовательное удаление окисла на образце ОФ23: с обратной стороны пластины травлением в HF, с лицевой стороны — с помощью механической полировки и из каналов — погружением в HF. Удаление окисла с обратной стороны привело к небольшому увеличению кривизны от  $R = +0.880$  до  $R = +0.805$  м, а последовавшее за ним удаление окисла с лицевой стороны уменьшило кривизну до  $R = +0.845$  м. Только удаление окисла из каналов существенно уменьшило кривизну образца до  $R = +37.5$  м, однако не вернув ее значения к исходному.

Было замечено, что после двукратного окисления и удаления окисла во многих образцах ухудшается однородность изгиба (его сферичность).



**Рис. 4.** Диаграмма, иллюстрирующая изменение кривизны образца ОФ23 на разных этапах 3-кратного окисления и удаления окисла. Цифры на горизонтальных участках указывают кривизну  $1/R$  в  $\text{м}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Форма образца 9Н14 (со сквозными каналами и слоем затравок) после 6-кратного окисления: *a* — схематическое изображение, *b* — фотография (образец лежит обратной стороной вверх).

После третьего окисления наблюдался еще больший изгиб всех образцов, а удаление окисла сопровождалось большей остаточной деформацией, т.е. можно говорить об осциллирующем поведении радиуса изгиба с уменьшающимися изменениями при неоднократном повторении процедуры окисление–удаление окисла. Более выражена эта тенденция у образцов со сквозными каналами, например у ОА27, для которого отношение радиусов изгиба до и после снятия окисла уменьшается с 7.7 при первом цикле до 1.6 при третьем.

В табл. 3 приведены значения относительной деформации  $\epsilon_z$  и  $\epsilon_x$  соответственно в вертикальном и горизонтальном направлениях, а также соответствующие абсолютные значения параметра решетки. Измерения

характеризуют приповерхностный слой (6–10) мкм у лицевой и обратной поверхности образцов после 3-го окисления. Наблюдается сильное отличие измеренных величин для разных поверхностей в обоих образцах и существенная разница в характере их деформации. На выпуклой лицевой поверхности образца ОФ23 с несквозными каналами нормальная деформация  $\varepsilon_z$  отрицательная, а латеральная  $\varepsilon_x$  положительная, так что  $|\varepsilon_z/\varepsilon_x| = 0.83$ . На обратной поверхности (Si-подложке) поведение обоих компонент деформации противоположно и  $|\varepsilon_z/\varepsilon_x| = 0.38$ . Уровни деформации близки по величине (несколько выше, чем  $1 \cdot 10^{-4}$ ), но противоположны по знаку. Элементарная ячейка растянута вдоль выпуклой и сжата вдоль вогнутой поверхностей, линия нулевой деформации  $\varepsilon_z = \varepsilon_x = 0$  находится внутри кристалла. Для образца со сквозными каналами ОА27 измеренные уровни деформации и изменения постоянной решетки значительно выше. При этом они одного знака для обеих поверхностей, и так как  $|\varepsilon_z(\text{face})| < |\varepsilon_z(\text{back})|$  и  $|\varepsilon_x(\text{face})| < |\varepsilon_x(\text{back})|$ , линия нулевой деформации находится над лицевой поверхностью вне кристалла. Удаление окисла в обоих образцах приводило к почти полному снятию деформации (с обеих сторон) в возвращению постоянной решетки к значениям, близким к исходному кристаллу.

### 3.2. Исследование дислокаций

До окисления на рентгеновских топограммах образца ОА26 с кромкой, затравками и каналами глубиной 150 мкм не было обнаружено появления новых, по сравнению с исходным кремнием, структурных дефектов. После окисления и последующего удаления окисла топограммы фиксировали возникновение дислокаций. На образце был изготовлен косой шлиф, и он вновь был исследован. Наиболее интенсивная генерация дислокаций наблюдалась в области кромки (рис. 5, *a*). Часть дислокаций из области кромки проникала в *ta*-Si-область. В области кромки это были в основном прямолинейные дислокации вдоль  $\langle 110 \rangle$  направлений, возникшие на границе с *ta*-Si-областью и на полосах ростовой концентрационной неоднородности кромки, сильно отличавшиеся по своей форме от главным образом криволинейных и коротких или петлеобразных дислокаций в пористой области. В распределении дислокаций в области *ta*-Si на всех топограммах, полученных в геометрии прохождения и отражения, ясно наблюдался спад вблизи выхода клина за область каналов (рис. 5, *b, c*). Однако увеличение плотности дислокаций с толщиной пористой части образца наблюдалось только вблизи ребра клина, что указывало на то, что основная часть дислокаций сосредоточена в некотором заглубленном слое. Поскольку место выхода клина за область каналов хорошо видно на образце как граница матовой (пористой) и блестящей (беспористой) областей, по разнице ширин беспористой области на образце и бездислокационной области на топограммах можно было оценить глубину распростране-

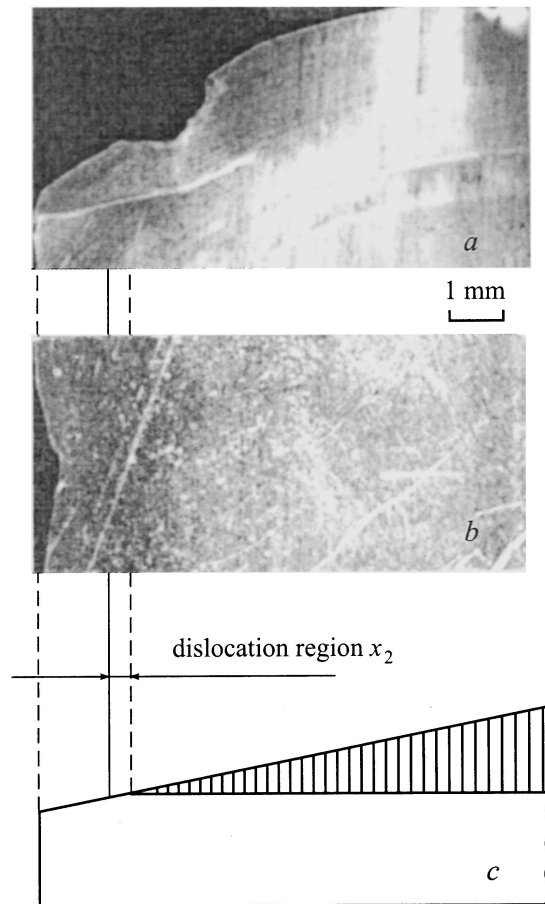
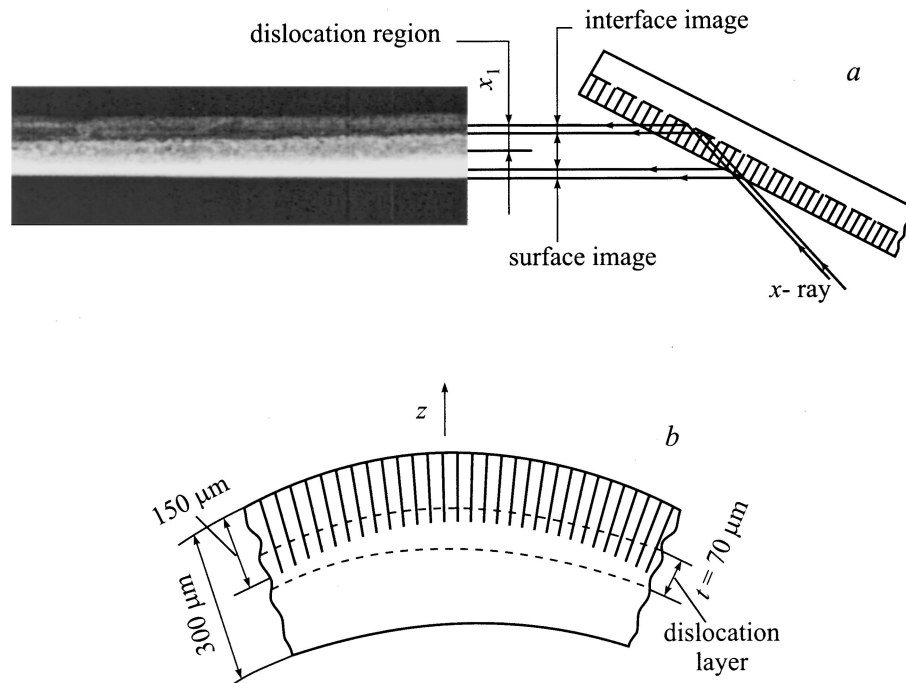


Рис. 5. Фрагменты рентгеновской топограммы, полученной методом Ланга от образца ОА26 после повторного окисления, удаления окисла и изготовления косого шлифа (MoK $\alpha$ -излучение, отражение 220): *a* — область кромки, *b* — область микроканалов, *c* — схематическое изображение образца.

ния дислокаций в подложку. По нашим оценкам, основная часть дислокаций распространяется от внутреннего фронта каналов вниз всего на  $x_2 = 10$  мкм, хотя отдельные дислокации достигают обратной поверхности образца. Этот результат подтверждает вид секционных топограмм отражения от обратной поверхности образца. Оценить расстояние  $x_1$ , на которое дислокации распространяются вверх от фронта каналов, можно было с помощью секционных топограмм, полученных с лицевой стороны образца (рис. 6). Оно оказалось  $\sim 60$  мкм. Плотность дислокаций в слое толщиной  $t = x_1 + x_2 \approx 70$  мкм можно оценить в  $\sim 10^4$  см $^{-2}$ . Как уже отмечалось, дислокации имеют вид петель или криволинейных коротких отрезков.

## 4. Обсуждение результатов

При термическом окислении объем, приходящийся на атом кремния, возрастает в 2.27 раза. На планарной плоскости этот избыточный объем аккомодируется сво-



**Рис. 6.** Дислокации в структуре *ma*-Si с сквозными каналами: *a* — секционная рентгеновская топограмма образца ОА26 и схема ее получения (геометрия Брэгга,  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, отражение (400) от лицевой поверхности), *b* — локализация дислокаций по толщине структуры.

бодным расширением в направлении нормали к поверхности. При окислении рельефных поверхностей такая аккомодация может быть затруднена, в растущем окисле возникают сильные сжимающие напряжения, релаксация которых осуществляется за счет вязкого течения окисла или за счет деформации кремния под окислом. Второй, и главной, причиной возникновения напряжений в системе Si–SiO<sub>2</sub> является существенное различие их температурных коэффициентов расширения:  $\alpha_{\text{Si}} = 3.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  соответственно для кремния и окисла, что приводит к возникновению напряжений  $\sim 0.3 \text{ ГПа}$  в окисле толщиной порядка 1 мкм на плоской поверхности [19]. Напряжения в кремниевой подложке значительно ниже и сильно зависят от ее толщины.

Известно, что микро- и нанопористый кремний характеризуются чрезвычайно развитой поверхностью, определяющей их высокую химическую активность. Значения удельной площади поверхности 1 см<sup>3</sup> микропористого кремния составляют  $S = 200\text{--}600 \text{ м}^2$  [20] при типичной пористости  $p = 60\text{--}90\%$ . Макропористый кремний имеет малую пористость, составляющую единицы процентов и гораздо меньшие величины удельной поверхности  $S$ , которые пропорциональны диаметру цилиндрических макропор. Для *ma*-Si с „решеткой“ АТ-2,  $S = 41.7d \text{ [см}^2\text{]}$ , где  $d$  — диаметр каналов в мкм; а для АТ-3  $S = 249d$ , что при типичном диаметре пор в исходном (неокисленном) *ma*-Si  $d = 3 \text{ мкм}$  составляет 125 и 747 см<sup>2</sup> соответственно. Пористость при этом составляет 0.94% для рисунка АТ-2 и 5.6% для рисунка АТ-3.

Сравнение кривизны для однотипных структур, изготовленных с разным рисунком АТ-2 и АТ-3, показывает, что образцы с большей пористостью и большей удельной поверхностью при окислении деформируются сильнее. Наблюдаемое нарастание деформации при каждом следующем окислении связано с тем, что диаметр пор после удаления окисла возрастает, а значит, увеличиваются  $p$  и  $S$ . Интересно проанализировать, что играет определяющую роль — пористость или удельная поверхность. Для этого проследим за изменением диаметра каналов, пористостью, площадью поверхности каналов и кривизной образцов со сквозными каналами, параметры которых приведены в табл. 4. Вследствие увеличения объема при переходе кремния в SiO<sub>2</sub> диаметр каналов после окисления уменьшается и становится равным  $d_1 = d_0 - 1.12t_{\text{SiO}_2}$ , где  $t_{\text{SiO}_2}$  — толщина окисла (см. рис. 7, *a*). Растворение окисла приводит к увеличению диаметра канала до  $d_2 = d_0 + 0.88t_{\text{SiO}_2}$ , а значит, пористость и удельная поверхность *ma*-Si возрастают. Индекс 0 соответствует пористости  $p_0$  и площади  $S_0$  перед предстоящим окислением, индекс 1 ( $p_1$  и  $S_1$ ) — окисленному *ma*-Si, а индекс 2 — пористости  $p_2$  и площади поверхности  $S_2$  после удаления окисла. Таким образом, в каждом новом цикле окисления мы имеем дело с материалом с большими  $p$  и  $S$ . Построив зависимость кривизны пластины  $1/R$  от диаметра каналов однослойного (тип 1К) образца ОЯ21, мы обнаружили, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию (рис. 8), что говорит о том, что существует линейная зависимость между кривизной и удельной по-

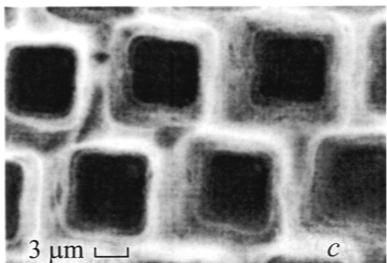
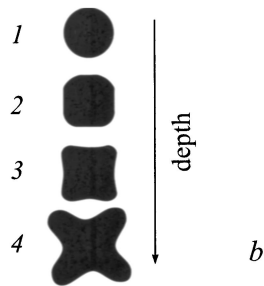
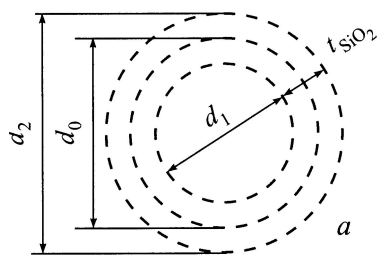
**Таблица 4.** Параметры макропористого кремния и их изменение в процессе окисления–удаления окисла. Образцы с рисунком затравочных ямок АТ-2\*, толщина образцов 180 мкм

№ окисления	Диаметр пор до окисления $d_0$ , мкм	Толщина окисла $t_{SiO_2}$ , мкм	Диаметр пор после окисления $d_1$ , мкм	Пористость до окисления $p_0$ , %	Пористость после окисления $p_1$ , %	Удельная поверхность $S_0$ , см <sup>2</sup>	Прогиб пластины $\Delta t$ , мкм		Радиус кривизны $R$ , м	
							Тип и № образца			
							1К	2К	1К	2К
							ОЯ2	ОЯ29	ОЯ21	ОЯ29
1	3.00	1.2	1.66	0.94	0.275	125	-8	+42	-9.75	+1.86
2	4.06	1.2	2.72	1.72	0.74	169	-120	+248	-0.65	+0.315
3	5.12	1.2	3.78	2.74	1.43	213	-177	+275	-0.44	+0.284
4	6.18	1.2	4.84	3.99	2.34	258	-270	-	-0.29	-

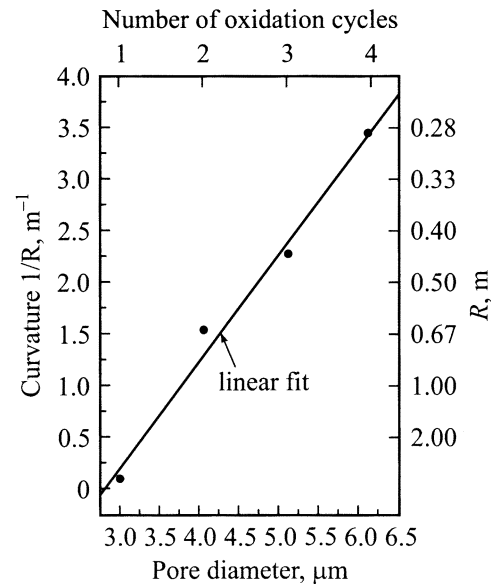
*Примечание.* \*Среднее значение удельной поверхности в затравочном слое  $S_p = 243$  см<sup>2</sup>, максимальное  $S_{pm} = 400$  см<sup>2</sup>.

верхностью *ma*-Si, так как именно она пропорциональна диаметру пор, в то время как пористость пропорциональна квадрату их диаметра. Сравнение данных для такого же образца, но с затравками (ОЯ29, тип 2аК) показывает, что присутствие последних увеличивает кри-

визну и обеспечивает изгиб противоположного знака (образец выпуклый). Действительно, расчет показывает, что слой затравок характеризуется значительно большей площадью поверхности, чем *ma*-Si (см. сноску к табл. 4).



**Рис. 7.** Поперечное сечение каналов макропористого кремния: *a* — диаметр канала до окисления  $d_0$ , после окисления  $d_1$ , после удаления окисла  $d_2$ ; *b* — изменение формы сечения с глубиной канала; *c* — SEM-изображение сквозных каналов с обратной стороны пластины.



**Рис. 8.** Зависимость кривизны окисленного макропористого кремния от диаметра каналов. Образец ОЯ21 со сквозными порами и без затравок. На верхней горизонтальной оси указан соответствующий номер цикла окисления.

Окисный слой и соседствующий с ним кремний связаны между собой, но каждый из них претерпевает разную деформацию. В результате имеет место так называемая стесненная деформация [21], в результате которой в слое  $SiO_2$  на плоской поверхности действуют сжимающие напряжения, а в Si — растягивающие [19]. Для однородных слоев с резкими границами задача может быть решена в приближении двухосного поля напряжений. При этом напряжения изменяются только по толщине пластины  $\sigma_x(z) = \sigma_y(z)$ , а  $\sigma_z = 0$ . Задача о распределении локальных полей напряжений при



окислении рельефных поверхностей кремния намного сложнее. Проблеме анализа напряжений при окислении сложных поверхностей посвящено в последнее время несколько работ [13, 22–24]. Суперпозиция возникающих при окислении микрополей напряжений и деформаций в нашем случае приводит к формированию макрополя, которое можно аппроксимировать как квазиоднородное и плоское, распространяющееся на всю пластину. Интерпретация результатов настоящей работы базируется на модели, согласно которой пластины  $ma$ -Si состоят из параллельных поверхности слоев с разной удельной поверхностью  $S$ . Такая модель может быть применена к образцам без кромки. Так, слой затравок, имеющий наибольшую  $S$ , содержит большую объемную долю окисла, т.е. представляют собой среду с эффективными значениями температурного коэффициента расширения  $\alpha$  и упругих постоянных, отличных от кремния. Количественная оценка их затруднительна, однако очевидно, что эти параметры тем сильнее отличаются от параметров Si, чем выше  $S$ . Согласно нашей интерпретации, после окисления слои с более развитой поверхностью растянуты, а связанные с ними слои с меньшей  $S$  сжаты. Слоем с большей  $S$  является слой  $ma$ -Si на кремниевой подложке или слой затравок на  $ma$ -Si в пластине со сквозными каналами. Несквозные каналы с затравками можно рассматривать как трехслойную систему, в которой  $S$  для каждого нижележащего слоя меньше, чем для верхнего. Поведение их одинаково — после окисления они выпуклые.

Простейшие оценки напряжений могут быть сделаны для двухслойных систем. Для образцов типа 2a со сквозными каналами и относительно тонким слоем затравок, используя формулу Стоуни [25] и упругие константы для Si [13], можно найти напряжения в слое затравок

$$\sigma_p = -(E_{Si}^* t_{ma}^2) / 6R_2 t_p = -0.13 \text{ ГПа}, \quad (1)$$

где  $E_{Si}^* = 200 \text{ ГПа}$  — условный двухосный модуль упругости кремния,  $t_{ma} = 200 \text{ мкм}$  — толщина нижнего слоя  $ma$ -Si,  $R_2 = 0.86 \text{ м}$  — радиус кривизны образца,  $t_p = 5.4 \text{ мкм}$  — толщина слоя затравок. Для двухслойных структур типа 2b (несквозные каналы без затравок), где толщина  $ma$ -Si  $t_{ma}$  и кремниевой подложки  $t_{Si}$  соизмеримы, используя соотношения для бикристалла [21] и полагая, что упругие постоянные слоев одинаковы и равны таковым для кремния, можно найти разность между величиной относительной деформации  $ma$ -Si и Si:

$$\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{ma} = (t_{Si}^3 + t_{ma}^3) / 6R_2 t_{Si} t_{ma} = 5 \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

где использованы экспериментальные значения  $t_{ma} = t_{Si} = 150 \text{ мкм}$ ,  $R_2 = +0.97 \text{ м}$ .  $\varepsilon_{Si} = \alpha_{Si} \Delta T = 3.72 \cdot 10^{-3}$ . Тогда деформация всей пластины

$$\varepsilon_p = (t_{Si} \varepsilon_{Si} + t_{ma} \varepsilon_{ma}) / (t_{Si} + t_{ma}) = 3.7 \cdot 10^{-3}. \quad (3)$$

С учетом того что деформация линейно изменяется вдоль вертикальной оси  $z$ , напряжения на верхней и

нижней поверхности соответственно со знаком + и – составляют

$$\sigma = \pm E_{Si}^* [\varepsilon_p + (t_{Si} + t_{ma}) / 2R_2] = \pm 0.77 \text{ ГПа}. \quad (4)$$

Полученные значения  $\sigma$  это некие средние характеристики слоя, в то время как локальные микронапряжения в Si вокруг каналов могут быть еще выше.

Предлагаемая модель не объясняет, почему 1-слойные структуры (сквозные, без затравок) после окисления становятся вогнутыми, когда, казалось бы, лицевая и обратная поверхности равноправны. Наблюдаемому изгибу может соответствовать переменная  $S$ , увеличивающаяся в направлении от лицевой поверхности к обратной. Исследование косого шлифа в сканирующем электронном микроскопе показывает, что во многих случаях форма поперечного сечения каналов изменяется с глубиной (рис. 7, b). В верхней части сечение круглое, затем становится квадратным, а еще дальше может даже стать крестообразным, увеличивая тем самым удельную площадь поверхности в направлении от лицевой стороны образца к обратной. Форма сечения зависит от режима травления и в большинстве случаев ограничивается квадратной формой (рис. 7, c), но и этого уже достаточно для появления асимметрии между лицевой и обратной сторонами.

На изгиб неоднородных по площади образцов (с кромкой) влияет дополнительный фактор — градиент плотности, возникающий на границе пористой области и кромки. Его влияние наблюдается даже в исходных образцах (кривизна в области кромки). В однослойных структурах с кромкой (тип 1K) мы имеем дело с мембраной, которая после окисления испытывает сжатие в горизонтальной плоскости. Сила, действующая в радиальном направлении, исходит из уменьшившейся при охлаждении беспористой кромки. Такое положение мембраны является неустойчивым (бифуркационным), и достаточно даже небольшого начального отклонения от плоскостности, чтобы после окисления произошел изгиб в ту или другую сторону.

Измерения параметра решетки образца ОФ23 после 3-го окисления и последующего удаления оксида показали более высокий уровень деформации для Si вблизи лицевой стороны в сравнении с обратной стороной. Это значит, что линия нулевой деформации ближе к обратной стороне и непосредственно под фронтом каналов деформация  $\varepsilon_x > 0$ . Это может быть связано с тем, что в более сложном по структуре стенок макроканалов придонном слое  $ma$ -Si наряду с двухосными возможно присутствие гидростатических напряжений из-за неполной accommodations окисла в этом слое за счет вязкой текучести окисла. Придонный слой как бы разбухает, приводя к сильным изгибам и деформациям.

В [26] изучались напряжения, возникающие в Si вокруг изолированных траншей прямоугольной и квадратной форм разной глубины. Показано, что основной вклад в напряжения в матрице вносят области у их дна и выхода на поверхность. При этом у дна траншей

находится область сильных сдвиговых напряжений, ответственных за возможную генерацию дислокаций. Это рассмотрение — хорошая аналогия нашим образцам и дает качественное совпадение с наблюдавшейся нами деформацией окисленного *ma-Si* в образцах ОФ23 и ОА26 и генерацией в них дислокаций. Поскольку в этих образцах линия нулевой деформации лежит несколько ниже внутреннего фронта каналов, это приводит к распространению дислокаций не только в направлении к лицевой поверхности образцов, но и на некоторое расстояние вглубь *Si* под *ma-Si*, что и наблюдалось методами рентгеновской топографии.

## 5. Заключение

Настоящее исследование подтверждает сделанные ранее нами выводы о высоком структурном совершенстве неокисленных образцов *ma-Si*. Они являются практически плоскими (изогнута только кромка), их дифракционные свойства близки к свойствам совершенного монокристалла, т.е. в процессе электрохимического травления в *Si* не образуется новых дефектов.

После термического окисления образцы приобретают сильный изгиб. В пористой части образца он характеризуется сферичностью, но не всегда является упругим, особенно в случае многократного окисления. Изгиб образцов возникает в основном из-за различия в коэффициентах термического расширения кремния и окисла и определяется геометрическими параметрами структуры *ma-Si* (удельной поверхностью, наличием и шириной беспористой кромки). Определяющую роль в изгибе пластин играет окисление стенок каналов. Кривизна образцов линейно зависит от удельной поверхности *ma-Si*, а знак изгиба определяется характером изменения удельной поверхности слоев по толщине структуры. Практически это означает, что все образцы с сквозными каналами и все образцы с неудаленным слоем затравок становятся выпуклыми после окисления. Вогнутость в результате окисления приобретают только образцы *ma-Si* со сквозными каналами и без затравок. Наличие неоднородностей по площади образца, например беспористой кромки, может приводить к локальным изменениям кривизны, вплоть до инверсии ее знака.

После удаления окисного слоя происходит снятие напряжений, и образцы полностью или частично возвращаются к исходному состоянию. Релаксация части напряжений осуществляется через пластическую деформацию с генерацией дислокаций. Дислокации возникают преимущественно у внутреннего фронта каналов и на границе с кромкой. Дислокации концентрируются вблизи дна пор и распределяются в некотором слое толщиной в несколько десятков микрон. Возникновение дислокаций происходит в результате релаксации локальных напряжений в придонной части каналов в области *ma-Si* и на ее границе с кромкой в условиях действия макронапряжений, обусловленных изгибом образца при

окислении. Их дальнейшее распространение связано с характером распределения этих напряжений.

Процедура последовательно повторяющихся операций окисление–удаление окисла приводит к росту кривизны в каждом последующем цикле окисления и возрастанию остаточной деформации после растворения окисла.

Авторы выражают признательность А.Г. Ткаченко, Л.С. Границыной, А.В. Нашекину и В.А. Толмачеву за изготовление образцов, получение изображений в электронном микроскопе и фотографию образца.

Работа проводилась при поддержке Программы МНПТ „Физика наноструктур“, проект № 8, грантов РФФИ № 00-02-16760 и № 00-15-96770.

## Список литературы

- [1] V. Lehmann, H. Foll. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
- [2] V. Lehmann, W. Honlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt, J. Willer. *Thin Sol. Films*, **276**, 138 (1996).
- [3] E.V. Astrova, V.B. Voronkov, I.V. Grekhov, A.N. Naschekin, A.G. Tkachenko. *Phys. St. Sol. (a)*, **182**, 145 (2000).
- [4] V. Lehman, R. Stengl, H. Reisinger, R. Detemple, W. Theiss. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 589 (2001).
- [5] В.В. Аристов, Л.Г. Шабельников, В.В. Старков, В.М. Цейтлин, С.М. Кузнецов, М.В. Григорьев. *Микросистемная техника*, № 8, 39 (2001).
- [6] C.P. Beetz, R. Boerstler, J. Steinbeck, B. Lemieux, D.R. Winn. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **422**, 443 (2000).
- [7] P. Kleimann, J. Linnros, S. Peterson. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 29 (2000).
- [8] F. Muller, A. Birner, J. Schilling, U. Gosele, Ch. Kettner, P. Hanggi. *Porous Semiconductors — Science and Technology* [Materials of the 2nd Int. Conf., Madrid, March 2000] O-56.
- [9] U. Gruning, V. Lehmann. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 747 (1996).
- [10] A. Birner, A.-P. Li, F. Muller, U. Gosele, P. Kramper, V. Sandoghdar, J. Mlynek, K. Bush, V. Lehmann. *Mater. Sci. Semicond. Proc.*, **3**, 487 (2000).
- [11] M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, J. Reece, M. Gal. *Nature*, **412**, 805 (2001).
- [12] Wai Lek NG, M.A. Lourenco, R.M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, K.P. Homewood. *Nature*, **410**, 192 (2001).
- [13] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **70**, R53 (1991).
- [14] Е.В. Астрова, А.Д. Ременюк, А.Г. Ткаченко, И.Л. Шульпина. *Письма в ЖТФ*, **26** (24), 31 (2000).
- [15] Е.В. Астрова, В.В. Ратников, А.Д. Ременюк, А.Г. Ткаченко, И.Л. Шульпина. *Письма в ЖТФ*, **27** (2), 1 (2001).
- [16] G.A. Rozgonyi, C.A. Miller. *Thin Sol. Films*, **31**, 185 (1976).
- [17] R.N. Kyutt, T.S. Argunova. *Nuovo Cimento*, **19D**, 267 (1997).
- [18] И.Л. Шульпина. *Кристаллография*, **37**, 451 (1992).
- [19] J.R.J. Jaccodine, W.A. Schlegel. *J. Appl. Phys.*, **37**, 2429 (1966).
- [20] A. Halimaoui. In: *Porous Silicon. Science and Technology Winter School*. Les Hauches, France, Febr. 8–12, 1994, ed. by J.-C. Vial, J. Derrien (Springer Verlag, Les Editions de Physique Les Ulis, 1995) p. 34.
- [21] Н.П. Захаров, А.В. Багдасарян. *Механические явления в интегральных структурах* (М., Радио и связь, 1992).

- [22] K. Barla, A. Herino, G. Bomshil. J. Appl. Phys., **59**, 439 (1986).
- [23] C.S. Rafferty, R.W. Dutton. Appl. Phys. Lett., **54**, 1815 (1989).
- [24] H. Hsueh, A.G. Evans. J. Appl. C. Phys., **54**, 6672 (1983).
- [25] G.S. Stoney. Proc. R. Soc., Ser. A, **82**, 172 (1925).
- [26] S.M. Hu. J. Appl. Phys., **67**, 1092 (1990).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **Study of strains and crystal lattice defects introduced in macroporous silicon as a result of oxidation**

*E.V. Astrova, V.V. Ratnikov, A.D. Remenyuk, I.L. Shulpina*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A study has been made of deformation behaviour of macroporous silicon wafers subjected to a high temperature oxidation. The authors have found main factors determining the wafer bending and stress relaxation following the oxide removal. We measured the curvature radius and lattice parameters by means of  $x$ -ray diffraction,  $X$ -ray topography being used for exposing the regions of dislocation generation. The amount of strain of silicon lattice is about of  $10^{-4}$  in the oxidized macroporous silicon and decreases by an order of magnitude as the oxide dissolves. The plastic share of deformation is conditioned by dislocations generated in the most stressed parts of the structure, i.e. at the boundary between the porous layer and the substrate in the vertical direction, as well as between the central porous region and a nonporous edge in the horizontal plane, their concentration being as high as  $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ .