

13,03

Топология анодно сформированной окисной пленки на монокристалле кремния

© А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, М.Ю. Махмуд-Ахунов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: yavigor@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2014 г.)

Представлены результаты исследований морфологических свойств окисной пленки, полученной на монокристаллическом кремнии анодным окислением в дистиллированной воде в потенциостатическом режиме. Установлено, что окисная пленка независимо от значения прикладываемого потенциала и времени анодной обработки всегда формируется в виде отдельных островков, форма которых зависит от ориентации подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-97051 р_поволжье_a), а также Министерства образования и науки РФ.

Пленки диоксида кремния играют ключевую роль в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем. Основное назначение таких пленок заключается в диэлектрической изоляции приборов, пассивации поверхности структур, они служат основным компонентом МДП-транзисторов (МДП — металл—диэлектрик—полупроводник) и т.д. Пленки двуокиси кремния, полученные термическим окислением в сухом кислороде, имеют плотную беспористую структуру и обладают хорошими изолирующими свойствами [1,2]. Однако в последние годы повышенный интерес проявляется к формированию на поверхности подложек периодических окисных наноструктур, обладающих специфическими оптическими и электрическими свойствами [3–6]. Основным способом получения таких покрытий является электрохимическое окисление в растворах электролитов. Но, несмотря на большое число работ, посвященных данной тематике, кинетика формирования электрохимически выращенного окисла, особенно на начальной стадии роста, до сих пор четко не определена и нуждается в комплексной проработке.

Объектом исследований служил выращенный методом Чохральского бездислокационный монокристаллический кремний *n*- ($\rho = 2.0\text{--}2.4 \Omega \cdot \text{cm}$, (100)) и *p*-типа ($\rho = 2.6\text{--}3.2 \Omega \cdot \text{cm}$, (111)) проводимости. Образцы каждого типа размером $0.04 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}$ вырезались (скрайбированием) из одной и той же кремниевой пластины, предварительно прошедшей этапы промышленной технологии шлифовки и полировки. Стартовая идентичность образцов в их исходном состоянии обеспечивалась снятием естественного окисла 48% раствором HF и последующей промывкой в дистиллированной воде непосредственно перед поляризацией. Анодное выращивание окисла на поверхности Si проводилось в дистиллированной воде в потенциостатическом режиме ($U = 60 \text{ V}$). Кремниевый анод (рис. 1) располагался под графитовым катодом на расстоянии $l \approx 2 \text{ cm}$. Омический контакт к Si обеспечивался нанесением пасты In–Ga на неполированную сторону пластины.

Для выявления механизма и кинетики формирования окисла нами проводился рентгеноструктурный и атомно-силовой анализ поверхности образцов после различной длительности анодного окисления. О ходе окислительного процесса судили по синхронно регистрируемым значениям тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$ (автоматическая фиксация).

На рис. 2 представлена типичная топология поверхности анодно окисленного *n*-Si, полученная с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Smena Solver Pro. Видно, что уже к первой минуте поляризации (рис. 2, а) вся поверхность Si оказывается сплошь покрытой множественными окисными островками высотой 2–8 нм

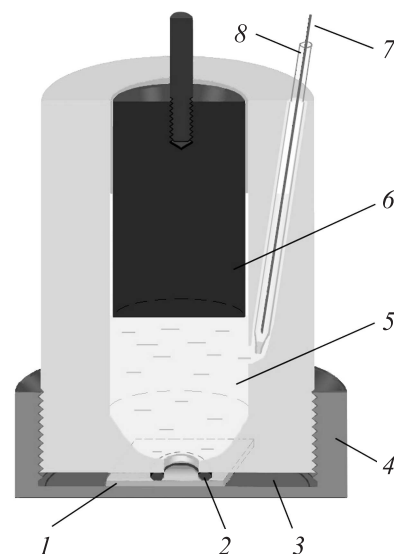


Рис. 1. Схема ячейки для анодной обработки Si. 1 — исследуемый образец, 2 — резиновое кольцо, 3 — фторопластовый цилиндр, 4 — стальной шток, 5 — электролит, 6 — противоелектрод (графит), 7 — Pt-электрод сравнения в стеклянной трубке 8, запрессованной снизу асбестом.

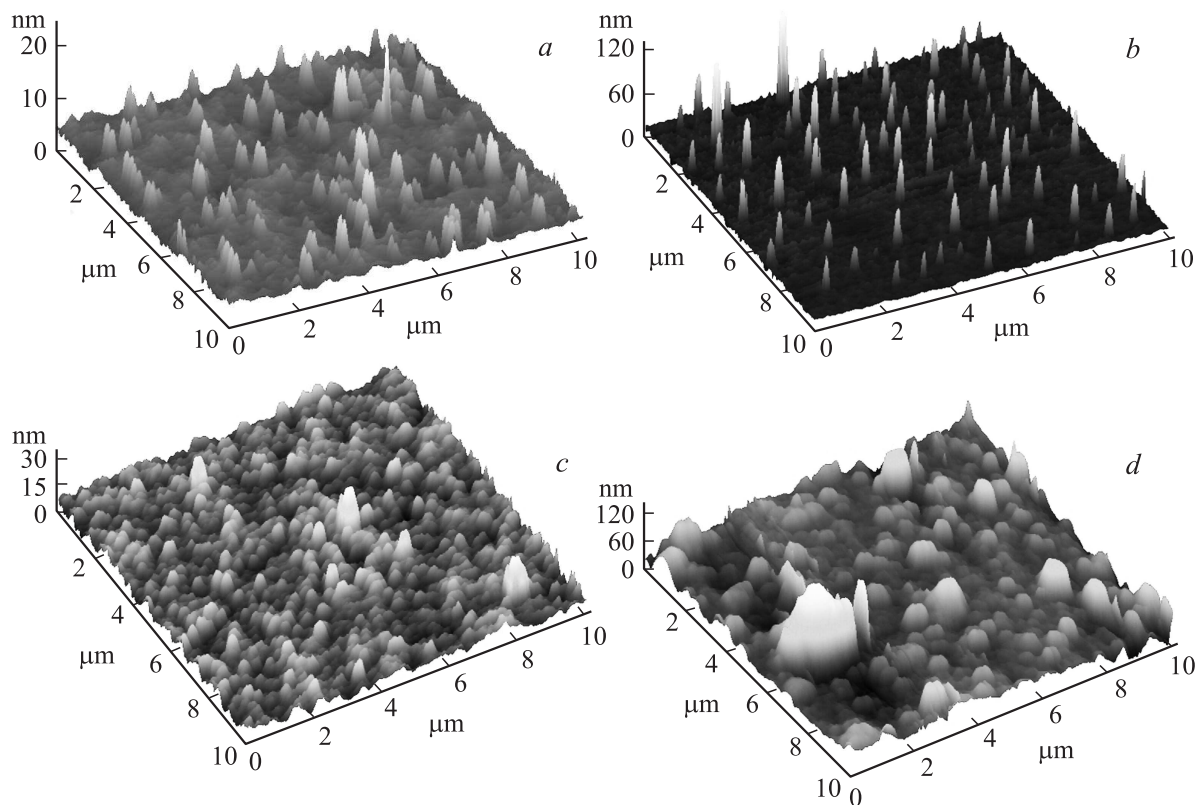


Рис. 2. Топология рабочей поверхности n -Si (100) после анодного окисления в дистиллированной воде при $U = 60$ V, t , min: a — 1, b — 5, c — 10, d — 20.

и шириной 150–200 nm, причем все, в том числе и лидирующие в росте, островки всегда оказываются состыкованными с ближайшими соседями через барьерный слой, в результате чего в представленном масштабе они имеют вид сросшихся между собой одинаково ориентированных выступов (рис. 2). Подсчет ретикулярной плотности первичных островков окисла, экранирующих всю поверхность между доминирующими выступами, показал, что их число практически полностью соответствует поверхностной концентрации примеси. Это свидетельствует о доминирующей роли электрически активных центров, замыкающих на себе силовые линии электрического поля, в механизме роста анодного оксида. С локализацией тока на электрически активных примесях связывают и формирование нанопор в поверхностных слоях монокристаллов Si, Ge, соединений A^3B^5 [7].

Как показывает эксперимент, отличительной особенностью анодно формируемой окисной пленки является ее фрагментарный рост. Окисная пленка всегда представлена множеством отдельных выступов, соединенных между собой тонким барьерным слоем. Мы полагаем, что этот слой является основой, на которой в дальнейшем формируются выступы.

Метод электрохимического окисления всегда осуществляется в самоорганизующемся процессе локализации тока в местах наименьшего сопротивления и сопровождается резким изменением водородного пока-

зателя раствора ($pH > 10$ [8]) в этих зонах. В результате повышенной щелочности происходит подтравливание SiO_2 с образованием „каньонов“ вокруг каждого растущего выступа. Поэтому вся пленка окисла оказывается разбитой на отдельные островки, соединенные перемычками барьерного окисного слоя. Характерно, что толщина барьерного слоя вдвое тоньше наименьшей ширины основания выступов, ограничивающих „каньон“, что указывает на диффузионную доставку окислителя к кремнию под каждый островок через барьерный слой.

Сравнение топологии окисных покрытий после первой (рис. 2, a) и пятой (рис. 2, b) минут поляризации явно указывает на переориентацию роста формируемых островков в пользу отдельных лидеров. Так, несмотря на сохранение права преимущественного роста за лидерами стартового окисления (рис. 2, b), формирование выступов в отличие от начального механизма роста происходит без заметного поглощения ближайших окисных фрагментов при более сильной дифференциации ростовых параметров. В масштабе рассматриваемого рисунка такие выступы представлены отдельными ~ 50 – 100 nm „столбиками“ шириной ~ 80 – 250 nm, возвышающимися над нижележащими островками барьерной пленки.

Силовые линии электрического поля всегда локализуются в местах наименьшего сопротивления, к числу которых прежде всего следует отнести стыкующиеся участки окисных островков. На начальном этапе анодирования число таких островков приблизительно со-

ответствует поверхностной концентрации примеси. Однако присутствие в поверхностном слое монокристалла более сложных дефектов (одно-, двух- или трехмерных) способствует локализации на них силовых линий электрического поля и, как следствие, преимущественному окислению дефектных областей кристалла. Этим и определяется лидирующий рост некоторых выступов, представленных на рис. 2, *a*. Скорость же роста определяется энергетическими особенностями вытравливаемых дефектов, поверхностная концентрация которых уменьшается в процессе анодного окисления. Можно полагать, что именно на этом (одноминутном) временном этапе происходит основная „выборка“ мелких и средних дефектов.¹

Однако после „выборки“ этих дефектов право преимущественного роста окисных выступов (рис. 2, *b*) остается лишь за более значимыми несовершенствами, к числу которых прежде всего следует отнести микротрещины с более существенной глубиной залегания в плоскостях естественного скола [9,10]. Это неминуемо приводит к перераспределению тока от вытравленных дефектов к дефектам, сохранившим свою активность. Подобное перераспределение тока, относящееся к категории самоорганизующихся процессов, обеспечивает рост узких выступов в виде игольчатой структуры,² исключаяющей поглощение более мелких соседей.

Исходя из высоты выросших оксидных „столбиков“, средняя глубина локального вытравливания Si под лидирующим выступом соответствует $\sim 22\text{--}44\text{ nm}$. „Глубокое“ погружение окисла в кремниевую матрицу способствует перераспределению тока в пользу менее дефектных областей. В результате право преимущественного роста с объединяющей тенденцией выступов переходит к другим островкам, быстро достигающим высоты ранее лидировавших выступов (рис. 2, *c* и *d*). Последующий рост выступов не способствует выделению явных лидеров.

Представленные на рис. 2 изображения отражают лишь изменение топологии поверхностного слоя окисла. Однако непрерывно нарастающее интегральное сопротивление неоднородного окисла³ (кривая 1 на рис. 3), фиксируемого по характеру изменения $j(t)$ (кривая 2 на рис. 3), однозначно указывает на постоянное утолщение пленки в процессе токовой обработки.

Для выявления причин появления столбчатой структуры мы определили реальную плотность дислокаций N_d в используемом нами кремнии. Оказалось, что N_d не превышает 250 cm^{-2} , что более чем в 10^5 раз меньше

¹ К мелким и средним относим одно- и двумерные дефекты, удаляемые одноминутной анодной поляризацией.

² Меньшая концентрация лидирующих выступов SiO_2 способствует более интенсивному боковому подтравливанию их в нарабатываемом щелочном растворе.

³ Под интегральным сопротивлением R/\square здесь понимается сопротивление единицы площади слоя окисла толщиной h . При определении R/\square окисной пленки исключались сопротивления всех токоподводящих коммуникаций, включая Si, и электролита, определяющих стартовый скачок потенциала U_0 в момент включения тока: $R/\square = U - U_0/IS$.

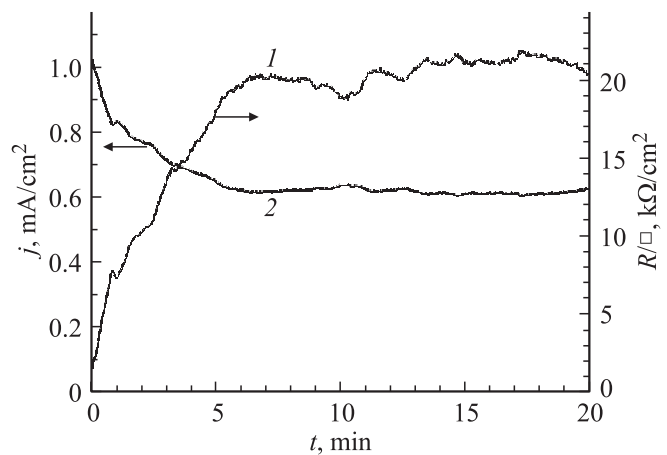


Рис. 3. Изменение интегрального сопротивления окисной пленки R/\square (1), определяемого ходом кривой $j(t)$ (2), в процессе анодного окисления $n\text{-Si}$ при $U = 60\text{ V}$.

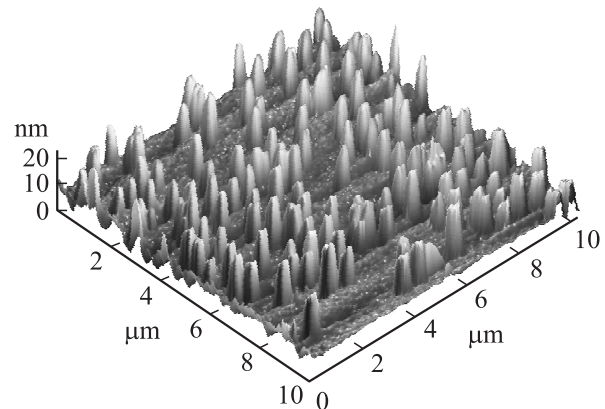


Рис. 4. Топология предварительно отожженного (900°C , 90 min) $n\text{-Si}$ (100) после 5 min анодного окисления при $U = 60\text{ V}$.

поверхностной концентрации лидирующих „столбиков“, представленных на рис. 2, *b*. Следовательно, основной причиной их появления являются микротрещины, остающиеся после полировки пластин.

Предварительной изотермической обработкой мы пытались воздействовать на поверхностную концентрацию дефектов, контролирующую кинетику островкового роста оксида. Типичные результаты этих исследований представлены на рис. 4–6. Видно, что при снятии упругих напряжений термически активированными дислокациями концентрация доминирующих окисных островков несколько возрастает (рис. 4), хотя общая картина мало отличается от представленной на рис. 2, *b*. Однако стравливание $\sim 40\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ поверхностного слоя кремния и последующий отжиг радикально меняют картину анодно окисленной поверхности (рис. 5), что подтверждает ключевую роль двумерных дефектов в неравномерном росте окисной пленки с лидирующими островками.

Отличительной особенностью представленных снимков (рис. 5) является наличие небольшого числа лиди-

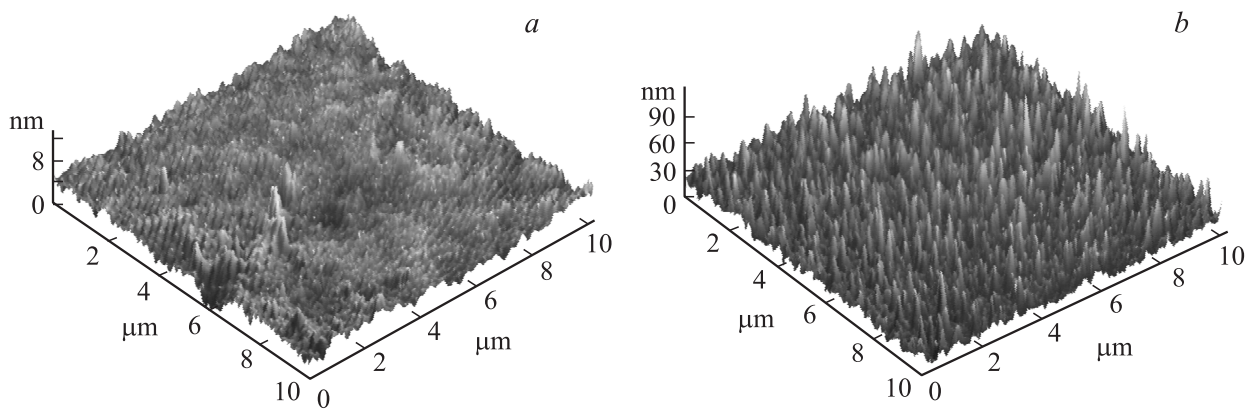


Рис. 5. Топология предварительно отожженного (900°C , 90 min) $n\text{-Si}$ (100) после стравливания (перед отжигом) $\sim 40\text{--}50\ \mu\text{m}$ поверхностного слоя и анодного окисления при $U = 60\ \text{V}$. a — 5 min, b — 20 min.

рующих выступов, активно поглощающих ближайших соседей в процессе роста. Их присутствие на фоне сплошного покрытия анодно обрабатываемой поверхности Si тончайшими „ворсинками“ окисла толщиной 1–2 nm (рис. 5, a) свидетельствует о наличии остаточной концентрации невытравленных дефектов перед электрохимическим окислением. Это указывает на принципиальную возможность выращивания отдельных или группы упорядоченных лидирующих выступов на монокристаллической поверхности, если с помощью алмазной пирамидки микротвердомера или соответствующего зонда АСМ нанести серию уколов [5].

Характерно (рис. 5, b), что более длительное (например, в течение 20 min) окисление предварительно протравленных образцов Si не обеспечивает сохранение первоначально лидирующих выступов, но более равномерный рост „ворсинок“ окисла основного покрытия реализуется, как и ранее, через поглощение соседей ближайшего окружения с поддержанием тонкого барьерного слоя окисла вокруг каждого растущего выступа.

Характерной особенностью анодного окисления является четкая ориентация окисных выступов на монокристаллической поверхности кремния (рис. 2, a , b). Наиболее наглядно это демонстрирует рис. 4. Дополнительным подтверждением (рис. 6) могут служить и проекции лидирующих выступов 3D-снимков на плоскость xy ($z = 0$). Результат этого проектирования указывает на наличие множества подобных одинаково ориентированных фигур: на окисляющейся плоскости (100) окисидные островки представлены трапециями (рис. 6, a получен на основе рис. 4), на плоскости (111) — семейством подобных одинаково ориентированных треугольников (рис. 6, b). Подобие геометрических форм растущих выступов определяется направляющим действием наиболее медленно окисляющихся плоскостей Si.

Исходя из данных рентгеноструктурного анализа (рис. 7) переходные слои формируемого окисла, контактирующего с кремнием, имеют монокристаллическую структуру, идентифицируемую по основным линиям

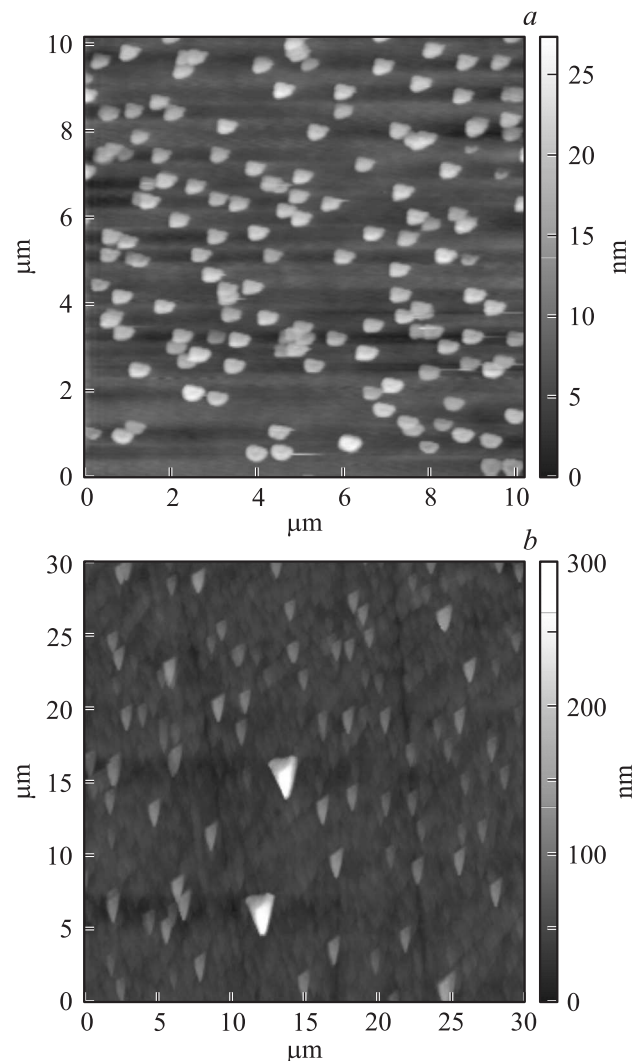


Рис. 6. Геометрия анодно формируемых окисных островков на Si. Режимы анодного травления: $U = 60\ \text{V}$; a — $n\text{-Si}$ (100), 5 min (предварительно отожженный), b — $p\text{-Si}$ (111), 1 min.

Параметры характерных линий оксида кремния, показанных на рис. 7

Линия	2θ , deg	d_{exp} , Å	d_{tabl} , Å [11]	Модификация	I , counts	
					1 min анодной обработки	20 min анодной обработки
<i>a</i>	25.698	3.462	3.4968	α -тридимит	11903	10126
<i>b</i>	38.869	2.314	2.305	>>	3897	3679
<i>c</i>	42.875	2.107	2.08	>>	2532	2371
	42.936	2.104			1691	1530
<i>d</i>	58.878	1.567	1.57	α -кристобалит	6095	5036
	59.040	1.563			3151	2663
<i>e</i>	83.560	1.156	1.155	α -кварц	492	542

спектра с α -модификациями тридимита, кристобалита и кварца. Интенсивность соответствующих линий анализируемых спектров приведена в таблице. Видно, что по мере утолщения оксида, определяющего ход кривой $j(t)$ (рис. 3), интенсивность линий падает. Причина этого может быть связана лишь с аморфизацией растущего оксида [12]. Важно отметить, что все линии, присущие анодно сформированному оксиду, проявляются и в спектре термически окисленного Si, хотя интенсивность их из-за толстого аморфизированного слоя SiO₂ очень мала (рис. 7). Что касается убедительно фиксируемой монокристалличности, то она, очевидно, связана с сопряжением атомов кремния переходного слоя оксида с поверхностными атомами монокристаллической матрицы. Это подтверждает когерентную связь оксида с мо-

нокристаллической матрицей и несущественным изменением межатомных расстояний Si–Si в сопрягающихся плоскостях кремния и оксида.

Таким образом, в работе определена взаимосвязь морфологии анодно формируемой окисной пленки на Si с длительностью поляризации и поверхностной плотностью дефектов монокристаллического кремния. Выявлено, что независимо от значения прикладываемого потенциала и времени обработки рост окисной пленки на поверхности кремния происходит в виде островков, первоначально формирующихся на поверхностных дефектах монокристалла. При этом стартовая концентрация островков соответствует поверхностной концентрации легирующей примеси в Si. Установлено, что основной

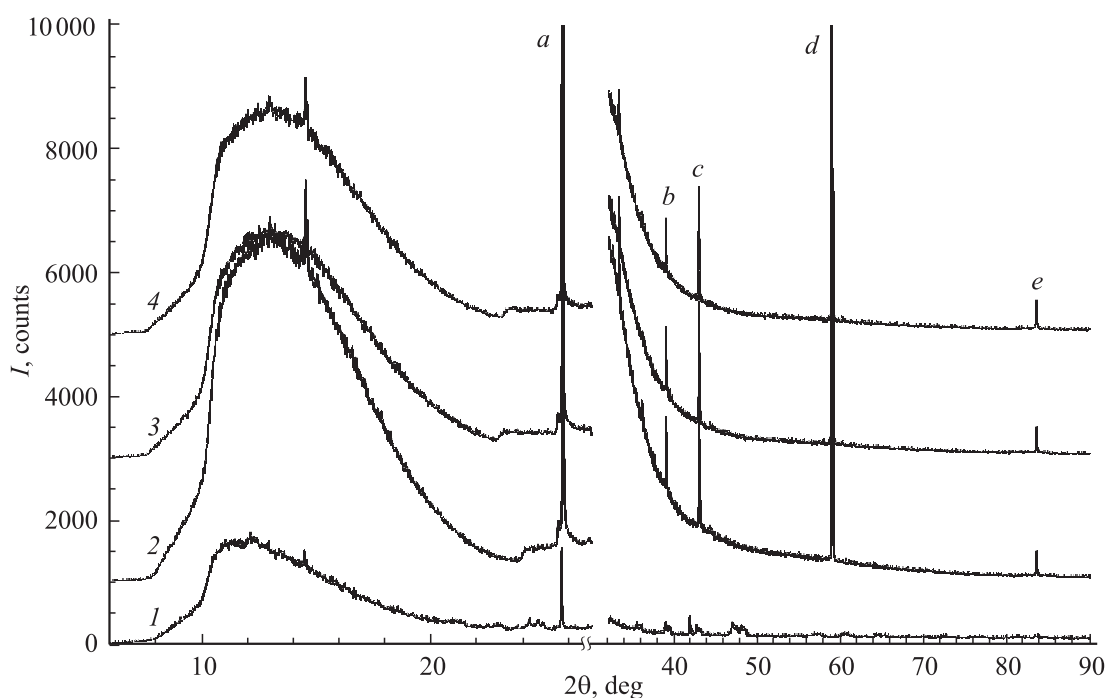


Рис. 7. Дифрактограммы исследуемых образцов кремния *p*-Si (111). 1 — термически окисленный ($h = 0.6 \mu\text{m}$), 2 — после травления в 48% растворе HF, 3 и 4 — после 1 и 20 min анодного окисления при $U = 60 \text{ V}$ соответственно (индентификация приведена в таблице).

причиной фрагментарного роста окисной пленки является самоорганизующийся процесс локализации тока вокруг каждого выступа. Показано, что все растущие фрагменты (выступы) SiO_2 подобны и одинаково ориентированы, что предопределяется направляющим действием наиболее медленно окисляемых плоскостей Si. Установлено, что переходные области, контактирующие с кремнием, имеют кристаллическую структуру (α -модификации тридимита, кристобалита и кварца), в то время как остальной массив — аморфный SiO_2 .

Список литературы

- [1] В. З. Анохин, Е. Г. Гончаров, Е. П. Кострюкова. Практикум по химии и технологии полупроводников. Высш. шк., М. (1978). 191 с.
- [2] Окисление, диффузия, эпитаксия / Под ред. Р. Бургера, Р. Донована. Мир, М. (1969). 451 с.
- [3] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, H. Asoh. J. Electrochem. Soc. **151**, 473 (2004).
- [4] А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков. Рос. нанотехнологии **1**, 223 (2006).
- [5] С.А. Гаврилов, А.Н. Белов. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники. Высш. образование, М. (2009). 257 с.
- [6] C. Panagopoulos, H. Badekas. Mater. Lett. **6**, 7, 212 (1989).
- [7] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys. **8**, R1 (1992).
- [8] С.А. Алехин, И.М. Байбеков. „Живая“ вода: мифы и реальность. Сборник № 6. МИС-РТ, Ташкент (1998). 212 с.
- [9] А.М. Орлов, А.А. Соловьев, А.А. Скворцов, И.О. Явтушенко. ФТТ **47**, 1967 (2005).
- [10] И.О. Явтушенко. Влияние внешних воздействий на динамику дислокаций в кремнии вблизи концентраторов напряжений. Канд. дис. Ульян. гос. ун-т, Ульяновск (2008). 116 с.
- [11] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. ГИФМЛ, М. (1961). 864 с.
- [12] Н.В. Румак, В. В. Хатько. Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике. Навука і Тэхніка, Минск (1990). 190 с.