

13,03

## Морфологическая неустойчивость поверхности кристаллов кремния (100) при СВЧ ионно-физическом травлении

© Р.К. Яфаров, В.Я. Шаныгин

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Саратов, Россия

E-mail: pirpc@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 2 июня 2015 г.)

Изложены результаты исследований динамики релаксационной модификации морфологических характеристик атомно-чистых поверхностей кристаллов кремния (100) различных типов проводимости после СВЧ ионно-физического травления в среде аргона. Впервые экспериментально показано и дано физико-химическое обоснование механизма влияния электронных свойств на морфологические характеристики и свободную энергию поверхности кристаллов кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

### 1. Введение

Актуальными задачами современного полупроводникового материаловедения являются получение атомно-чистых поверхностей, создание туннельно-тонких пленок и гетерограниц с заданным составом и высоким качеством структуры границ раздела. Это обусловлено высокой чувствительностью электронных свойств материалов к дефектам и неоднородностям структуры и тенденциями развития твердотельной электроники, направленными на повышение степени интеграции и переходу к использованию квантово-размерных явлений в двумерных кристаллах.

Существуют различные методы получения атомно-чистых поверхностей материалов [1]. Каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки. В настоящее время наиболее перспективным и распространенным методом является низкоэнергетическое распыление поверхностных загрязнений ионами инертных газов (обычно для этих целей используется  $Ar^+$ ) вместе с верхним слоем образца. Однако этот метод имеет отрицательный побочный эффект: ионная бомбардировка разрушает структуру поверхности. Поэтому после бомбардировки необходим отжиг, который восстанавливает кристаллическую структуру поверхности и удаляет атомы  $Ar$ , внедренные в приповерхностный слой и адсорбированные на поверхности.

Опыт показывает, что ионное распыление или плазмохимическое удаление защитных покрытий всегда сопровождается формированием некоторой морфологии на атомно чистой поверхности и является неизбежным результатом этого процесса [2]. Морфология поверхностей кристаллических полупроводников характеризуется поверхностной плотностью и высотой выступов, которая может достигать нескольких параметров кристаллической решетки. Такая высота выступов может быть сравнима с толщинами используемых туннельно-тонких пленок. В результате этого могут существенно

изменяться характеристики разрабатываемых приборов на основе квантово размерных явлений, или, в худшем случае, делается невозможным их создание. Так, известно, например, что с увеличением промежутка времени между операциями получения атомно-чистых поверхностей пластин кремния и последующего термического окисления для толщин слоев диоксида кремния менее 10 nm наблюдается уменьшение напряженностей электрического поля пробоя, которое составляет менее  $1 \cdot 10^6$  V/cm. Причиной этого, по мнению многих исследователей, являются „закоротки“, возникающие в результате адсорбции на атомно-чистой поверхности кремния тяжелых металлов, а также степень очистки реагентов, используемых для подготовки поверхности и ее окисления [3]. При этом, однако, не учитывается, что, кроме внешних факторов, определенную роль в воспроизводимости свойств морфологии могут играть физические процессы и явления, связанные с собственной перестройкой атомно-чистой поверхности, которая обусловлена влиянием ее избыточной свободной энергии.

В работах [2,4] показано, что плазменная микрообработка как в инертных, так и в химически активных газовых средах позволяет различным образом модифицировать как наноморфологию поверхности кристаллов кремния, так и ее электронную структуру. Модификация наноморфологии осуществляется за счет релаксационной самоорганизации под воздействием упругих напряжений вблизи свободной поверхности кристаллов и зависит от способов и режимов получения атомно-чистых поверхностей. Модификация электронной структуры связана с перераспределением плотности заряда в приповерхностной области и определяется природой используемых плазмохимических сред при обработке. Их активность по отношению к атомно-чистой поверхности и прочность образующихся химических связей способствуют формированию устойчивых насыщенных связей поверхностных атомов кремния. Ненасыщенные поверхностные связи участвуют в перестройке электронной

структуры приповерхностной области полупроводника. Это приводит к возникновению встроенного электростатического потенциала и изменению приповерхностных электрофизических свойств.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния электронной структуры кристаллов кремния (100) различных типов проводимости на их морфологические характеристики при получении атомно-чистых поверхностей с использованием низкоэнергетичного микроволнового газового разряда в атмосфере аргона.

## 2. Методики и результаты экспериментов

Получение атомно-чистых поверхностей пластин кремния (100) КДБ и (100) КЭС с удельным сопротивлением (0.01–0.02) Ом·см осуществлялось в установке с СВЧ-ионно-плазменным источником на частоте 2.45 GHz [5] при смещении в процессе травления на подложкодержателе –100 V в течение 10 min. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли соответственно 250 W и 875 Gs. Давление аргона в процессах плазменного травления было равным 0.1 Pa и обеспечивало выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. После удаления естественного оксидного покрытия через определенные промежутки времени проводились измерения морфологических характеристик полученных поверхностей с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver-P-47. В качестве зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 nm и жесткостью 0.1 N/m. Поле сканирования составляло  $3 \times 3 \mu\text{m}$  при шаге сканирования 8 nm и шаге ЦАП пьезосканера по оси Y равном 0.24 nm. Схема регистрации отклонения кантилевера обеспечивает разрешение 0.1 nm при шаге АЦП пьезосканера по оси Z равном 0.05 nm. Обработка результатов измерений производилась с использованием программного обеспечения этого микроскопа.

Для характеристики изменений поверхностной энергии кристаллов кремния осуществлялись измерения краевых углов смачивания  $\Theta$  [6], которые проводились на оптическом тензиометре Attension Theta Lite. В процессах измерения использовалась дистиллированная вода с поверхностным натяжением 72.8 mN/m (при температуре 20°C). Измерение производилось по методу лежащей капли, объем капли составлял не более 5  $\mu\text{l}$ , что гарантирует независимость краевого угла смачивания от диаметра капли и ее массы. Диапазон измерения для углов смачивания составлял от 0 до 180°, точность определения угла  $\pm 0.1^\circ$ . Было произведено измерение статического угла смачивания, в ходе которого не происходит изменение размера капли. Каждое измерение производилось

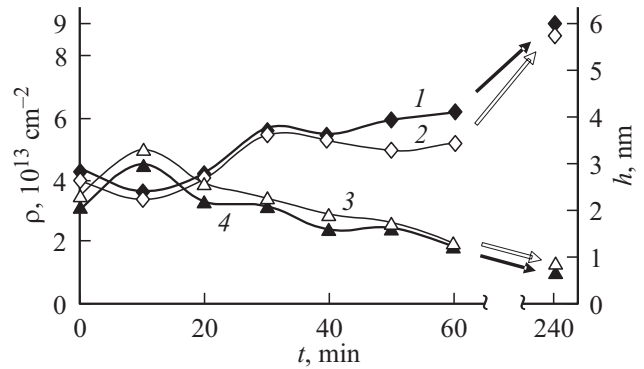


Рис. 1. Кинетические зависимости плотностей (1, 2) и высот (3, 4) выступов на поверхностях кристаллов кремния (100)  $p$  (кривые 1, 3) и  $n$  (кривые 2, 4)-типов проводимости после травления в СВЧ-плазме аргона.

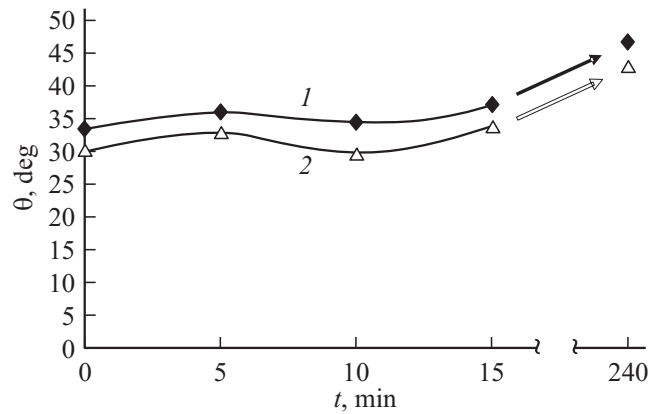
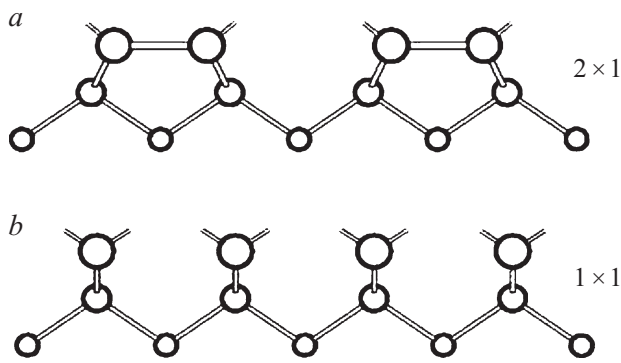


Рис. 2. Кинетические зависимости краевых углов смачивания после травления в СВЧ-плазме аргона кристаллов кремния (100) различных типов проводимости: 1 —  $p$ -типа, 2 —  $n$ -типа.

за 0.75 s. В результате были получены значения краевого угла слева, справа и усредненное значение.

На рис. 1, 2 приведены кинетические зависимости краевых углов смачивания и морфологических характеристик поверхности кристаллов кремния (100) различных типов проводимости после травления в СВЧ плазме аргона. Видно, что зависимости поверхностных плотностей выступов и краевых углов смачивания от времени измерений имеют устойчивую тенденцию к увеличению, а их высот — после небольшого увеличения в течение первых пяти минут — к уменьшению. В изменениях плотностей от времени для обоих случаев наблюдается не монотонный, а некоторый волновой характер с периодичностью, которая зависит от времени измерения после получения атомно чистой поверхности в СВЧ-плазме аргона и типа проводимости кристаллов кремния. Для всех измерений высоты и плотности выступов, а также углы смачивания для кремния  $p$ -типа имеют большие значения, чем для кремния  $n$ -типа.



**Рис. 3.** Схематическое изображение ненасыщенных поверхностных связей на поверхности Si(100) после плазменной обработки в аргоне: *a* — после димерной реконструкции Si(100)2 · 1; *b* — идеальной нереконструированной Si(100)1 · 1 [1].

### 3. Обсуждение результатов

Травление пластин кремния с естественным оксидным покрытием в низкоэнергетичной СВЧ-плазме аргона осуществляется по ионно-физическому механизму за счет распыления атомов кремния и частиц его естественного оксида ускоренными ионами. В этом случае за счет инертности аргона какие-либо химические связи с поверхностными атомами кремния не образуются. В результате такой обработки поверхность приобретает структуру и плотность оборванных (ненасыщенных) связей, характерных для атомно-чистой поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации (рис. 3) [1], а также морфологию, соответствующую заданному режиму ионно-плазменного воздействия [2]. При этом первоначальная плотность ненасыщенных связей для атомно-чистых поверхностей кремния заданной кристаллографической ориентации остается неизменной для кристаллов обоих типов проводимостей.

Согласно современным представлениям, наличие поверхности в твердых телах вызывает нарушение симметрии распределения масс и сил, действующих на поверхностный атом со стороны других атомов. Компенсация нарушения симметрии на поверхности осуществляется благодаря атомной перестройке, которая из-за смещения атомов приводит к возникновению механических напряжений в решетке, что увеличивает свободную энергию поверхности. Благодаря высокой остаточной поверхностной энергии поверхностные атомы кремниевой пластины при контакте с кислородом легко окисляются, так как процесс происходит с понижением энергии. Процесс окисления заключается в перераспределении валентных электронов между кремнием и кислородом. При окислении граница раздела Si–SiO<sub>2</sub> движется вглубь кремниевой пластины. Лимитирующим фактором является недостаток свободного объема для образования оксида. Это обусловлено большой разницей между молекулярными объемами Si и SiO<sub>2</sub>. В результате этого

граница Si–SiO<sub>2</sub> представляет собой напряженную гетероструктуру с неоднородными по толщине и структуре слоем оксида кремния [1,3]. Толщина напряженного слоя составляет величину до 2 nm. Максимальный уровень напряжений устанавливается на границе раздела и оценивается величиной порядка 10<sup>9</sup> Pa. Релаксация упругих напряжений вблизи свободной поверхности кремния способствует самоорганизации гетероструктурного слоя в морфологическую структуру „холмов и канавок“ с периодом тем меньшим и высотой тем большей, чем выше удельная поверхностная энергия слоя [7]. Эти процессы на поверхности кремния способствуют формированию системы „кристаллический кремний — естественный оксид кремния“ с минимально возможной при данных условиях избыточной свободной энергией.

Формирование ненасыщенных электронных связей приводит к появлению локализованных на поверхности полупроводника состояний, которые в зависимости от степени сродства к электрону и дырке, положения уровня Ферми на поверхности могут проявлять себя как донорные или акцепторные ловушки захвата или рекомбинационные центры [1]. Прочность поверхностных ненасыщенных электронных связей существенно меньше, чем прочность насыщенных ковалентных связей, которые имеют место в равновесных электронных конфигурациях объемных атомов. Кроме того, присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника *p*-типа возмущает электронную структуру в объеме и делает ее энергетически невыгодной. Поэтому поверхностные атомы кремния, имеющие ненасыщенную химическую связь, действуют как дырочные ловушки, заряжаясь положительно при отдаче электрона в валентную зону полупроводника (такие поверхностные состояния, как известно, называются донорными). Это приводит к образованию на поверхности трехвалентного кремния с положительным зарядом и повышенной вследствие этого реакционной способности поверхностных атомов кремния к кислороду остаточной атмосферы. Присутствие положительного заряда на поверхности определяет более интенсивный захват частиц из газовой фазы в состояние физической, а затем и химической адсорбции. Вследствие этого поверхность пластины кремния *p*-типа очень быстро (в доли минуты) покрывается хемосорбированным монослоем кислорода. Из-за лучшей доступности кислорода высоты выступов в первые моменты времени быстро увеличиваются (рис. 1). В последующем рост толщины оксида кремния осуществляется в более медленном (диффузионном) режиме. Возникшие при этом в поверхностном слое кремния механические напряжения затем начинают медленно увеличиваться в соответствии с ростом толщины естественного оксида, периодически перестраивая морфологию поверхностного слоя по мере достижения некоторых критических значений прочности, после которых за счет накопленной избыточной поверхностной энергии осуществляется новая структурная перестройка поверхности пластины. В соответствии с этим зависимо-

сти плотности микровыступов и упругонапряженной поверхностной энергии, которая характеризуется краевым углом смачивания, от времени измерения отображаются на рис. 1, 2 в виде медленно возрастающих волнообразных функций. Вдали от границы раздела Si–SiO<sub>2</sub> слои SiO<sub>2</sub> имеют меньшие внутренние напряжения и плотность. Частично внутренние напряжения в такой системе релаксируют в результате постепенного вязкого течения [1], приводящего к сглаживанию шероховатостей поверхности (рис. 1, кривые 3, 4).

В случае обработки в плазме аргона пластин кремния с электронным типом проводимости из-за высокой концентрации электронов атомно-чистая поверхность полупроводников является электрокомпенсированной и характеризуется меньшей поверхностной энергией. Поэтому она менее активно, чем поверхность кремния *p*-типа, взаимодействует с кислородом и характеризуется меньшими высотами и плотностью выступов, хотя характер кинетических зависимостей плотностей и высот выступов остается прежним.

Таким образом, причиной невоспроизводимости морфологии атомно-чистой поверхности кристаллов кремния (100) различных типов проводимости, полученной травлением в низкоэнергетичной СВЧ-плазме аргона, а значит и качества, и надежности устройств наносистемной техники, чувствительных к состоянию поверхности, являются физические процессы и явления, связанные с ее самопроизвольной модификацией. Характер модификации морфологии обусловлен влиянием электронной структуры полупроводникового кристалла на свободную энергию его поверхности, которая для полупроводников *p*-типа выше, вследствие чего поверхностная плотность и высота атомных кластеров на его поверхности выше, чем у полупроводников *n*-типа.

Результаты исследования могут быть использованы для устранения нестабильности электрофизических свойств туннельно-тонких диоксидных пленочных покрытий в условиях массового производства микросхем, при котором появляется необходимость хранения химически обработанных пластин перед их окислением или получением различных гетероструктур.

## Список литературы

- [1] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности. Наука, М. (2006). 490 с.
- [2] В. Я. Шаныгин, Р.К. Яфаров. ФТП **47**, 4, 447 (2013).
- [3] Технология СБИС / Под ред. С. Зи. Пер. с англ. Мир, М. (1986). Кн. 1. 404 с.
- [4] Р.К. Яфаров, С.А. Климова. Микроэлектроника **43**, 3, 305 (2014).
- [5] Р.К. Яфаров. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. Физматлит, М. (2009). 216 с.
- [6] С.И. Матюхин, К.Ю. Фроленков. Конденсированные среды и межфазные границы **5**, 2, 216 (2003).
- [7] Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин, П.С. Копьев, Ж.И. Алферов, Д. Бимберг. ФТП **32**, 4, 385 (1998).