

Кинетический механизм развития поверхностных неустойчивостей при травлении, коррозии и росте упруго-напряженных твердых тел

© Ю.Г. Шретер, Ю.Т. Ребане, Д.В. Тархин, Б.К. Барахтин*, В.В. Рыбин*

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

* Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей",
193015 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2000 г.)

Исследовались предвестники коррозии — микроканавки, возникающие на упруго сжатой поверхности пластины кремния при травлении. Предвестники коррозии не наблюдались на упруго растянутой поверхности, что отличает обнаруженное явление от явления коррозионного растрескивания металлов, при котором коррозия обычно наблюдается на растянутой поверхности. Предложена общая динамическая модель развития поверхностных микроканавок при травлении, коррозии и росте упруго-напряженных твердых тел, основанная на представлении о двух локальных скоростях травления (роста), линейно зависящих от локального тензора напряжений. Модель описывает как кинетику процесса, так и асимметрию развития коррозии по отношению к знаку деформации. Исследована роль дефектов упаковки, дислокаций и искусственно созданных поверхностных ступеней в развитии коррозии напряженных кристаллов кремния.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы (проект № 98-01-01084).

Обычно явление коррозионного растрескивания металла или сплава проявляется в возникновении коррозионных микроканавок на растянутой поверхности в условиях воздействия агрессивной среды [1]. В работе [2] было обнаружено образование коррозионных микроканавок при травлении поверхности микрокристаллов кремния в условиях упругого сжатия поверхности. Рельеф поверхности, получающийся после травления, анализировался на основе термодинамически равновесной модели неустойчивости поверхности твердого тела под напряжением Азаро, Тиллера [3], Гринфельда [4] и Сроловица [5]. При этом кинетика развития рельефа не анализировалась, и оставался невыясненным вопрос о влиянии знака деформации (растяжение или сжатия) на данный эффект.

Настоящая работа посвящена проблеме неустойчивости поверхности твердого тела под напряжением при травлении, т.е. анализу явления коррозионного растрескивания под напряжением поверхности хрупких тел на примере монокристаллического кремния. Несколько экспериментов было выполнено на поликристаллических лентах сплава Fe-(3 wt.%)Si в виде прокатанных и полированных полос. Было обнаружено влияние деформации на эффективность химического воздействия, однако детальное исследование микрорельефа в зависимости от величины деформации затруднено из-за структурных несовершенств исследованных сплавов.

Предложена общая динамическая модель развития рельефа и зарождения микроканавок при травлении, основанная на представлении о двух локальных скоростях травления — нормальной и тангенциальной, линейно зависящих от локального тензора напряжений. В данной модели находят объяснение наблюдаемая асимметрия эффекта по отношению к знаку деформации. Кроме того, в работе исследовано влияние структурных дефектов

(дислокаций и окислительных дефектов упаковки), а также искусственно созданных на поверхности неоднородностей в виде канавок, полосок и мезаструктур на характер образующегося на поверхности рельефа.

1. Методика эксперимента

Для проведения опытов по изучению коррозионного растрескивания кремния было сконструировано и изготовлено из тефлона устройство, которое позволяло упруго изгибать пластину исследуемого материала и получать деформацию сжатия и растяжения вплоть до 0.6% при комнатной температуре (рис. 1).

Размеры образцов были $18 \times 3 \times 0.3$ mm, их специальная форма показана на рис. 1. Исследуемая центральная

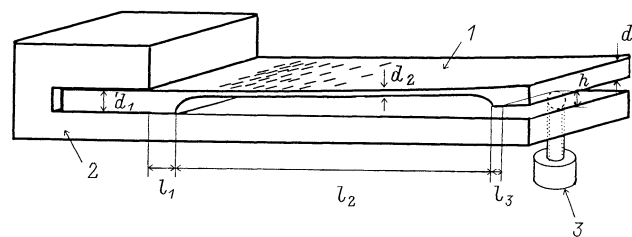


Рис. 1. Устройство для деформации образца (2,3) и геометрия образца (1). d_1 — толщина образца до вытравливания исследуемой области. Обычно $d_1 = d_3$. d_2 — толщина исследуемой области, l_1 — расстояние от точки закрепления до начала исследуемой области, l_2 — длина активной области, l_3 — расстояние от точки приложения усилия с помощью винта 3 до конца исследуемой области, h — измеряемая величина прогиба образца. Связь величины упругой деформации ϵ , которая меняется вдоль исследуемой области, от параметра образца d , l и h приведена в работе [2].

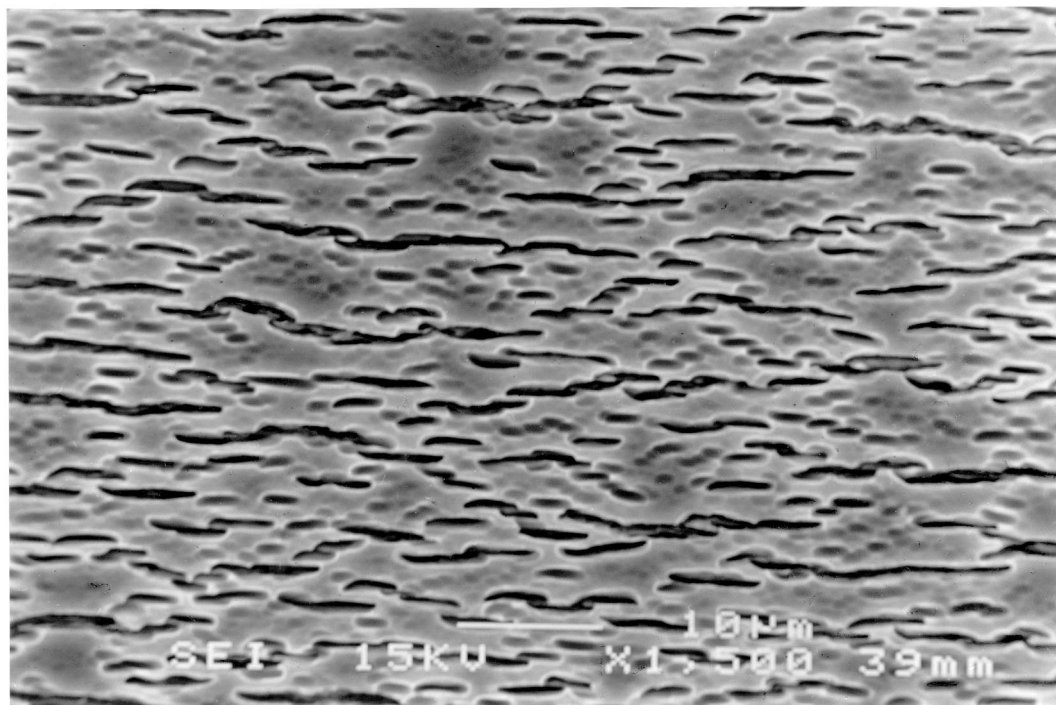


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия поверхности бездислокационного кремния после травления в условиях упругого сжатия ($\varepsilon = 0.5\%$).

часть образцов имела толщину $d_2 = 0.1-0.175$ mm и длину $l_2 = 2$ или 8 mm и была вытравлена с использованием химического травителя $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HF}$ с соотношением частей 5:3:3 соответственно.

Утолщенная часть образца фиксировалась в устройстве (рис. 1). Нагрузка к образцу прикладывалась снизу с помощью калиброванного фторопластового винта (3) и могла регулироваться. Отметим две важные особенности используемого устройства.

1. Предложенная геометрия образца, его закрепление и точка приложения нагрузки позволяли получить в одном опыте линейное изменение (“развертку”) величины напряжения по длине тонкой части образца.

2. Одновременно имелась возможность проверить влияние знака напряжений, поскольку в наших опытах одна поверхность образца подвергалась сжатию, а другая — растяжению.

Опыты проводились при комнатной температуре на образцах Si в области их упругой деформации. Это позволило избежать возникновения дислокаций либо каких-либо фазовых превращений, усложняющих интерпретацию явления [6,7].

Основные опыты были проведены на образцах бездислокационного кремния p -типа, $\rho = 10 \Omega \cdot \text{cm}$, полученного методом Чохральского. Образцы вырезались в виде полосок, ориентированных вдоль направлений $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, из шайбы с ориентацией поверхности $\langle 111 \rangle$. Для уменьшения влияния дефектов поверхности образец тщательно полировался механически, а затем и химически. Структурно-совершенный бездислокационный кремний использовался для исключения влияния

объемных структурных дефектов на исследуемое явление. Исследовались также образцы бездислокационного Si с выращенными на поверхности окислительными дефектами упаковки либо с искусственно созданным на поверхности рельефом. Некоторые опыты были выполнены на образцах из кремния, содержащего ростовые дислокации. Ряд опытов был проведен на прокатанных и полированных полосках сплавов Fe-(3 wt.%) Si и на образцах поликристаллического ленточного кремния, выращенного по методу Степанова.

Для исследования коррозионных явлений на поверхности кремния под нагрузкой использовались как полирующий травитель CP-4, так и селективный травитель Secco [8]. Выбор этих травителей связан с принципиально различным их поведением по отношению к структурным дефектам. Скорость травления в селективном травителе Secco в отличие от CP-4 резко увеличивается в области структурных дефектов, что, по-видимому, связано с вносимыми ими локальными деформациями. Вся конструкция (2) с образцом (1) (рис. 1) могла непосредственно погружаться в травитель. Время травления обычно составляло 15 s при температуре 300 K.

2. Результаты и обсуждение

При травлении упруго-напряженных поверхностей кремния в полирующем травителе CP-4 поверхность оставалась гладкой, тогда как при травлении в селективном травителе Secco на сжатой поверхности наблюдались поверхностные дефекты травления, напоминающие

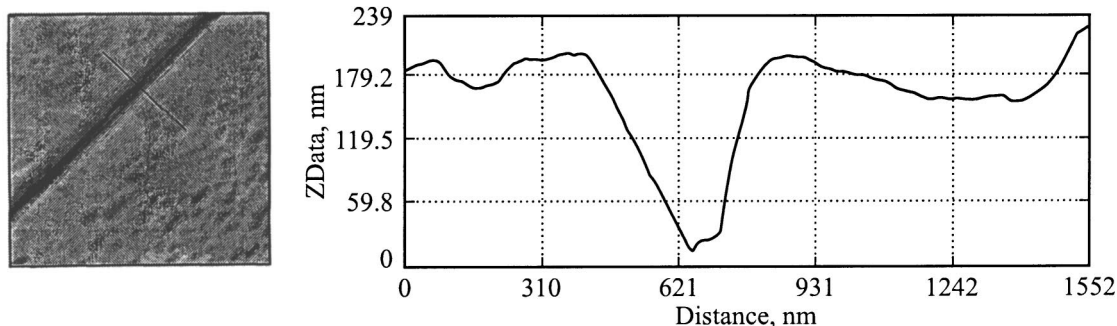


Рис. 3. Атомно-силовая микроскопия поверхностного дефекта травления. По вертикали — глубина рельефа поверхности в нм, по горизонтали — расстояние в нм по поверхности образца поперек поверхностного дефекта.

микротрещины. Типичная картина поверхности кремния после травления в Sessco в условиях упругого сжатия (деформация $\varepsilon = 0.5\%$), полученная методом сканирующей электронной микроскопии, показана на рис. 2. Поверхностные дефекты травления имеют структуру, вытянутую поперек оси сжатия, с характерными размерами $1 \mu\text{m}$ вдоль оси сжатия и до $10 \mu\text{m}$ поперек оси сжатия при травлении в Sessco в течение 15 с. Типичный поперечный профиль дефектов, полученный методом атомно-силовой микроскопии, приведен на рис. 3.

Картины распределения дефектов травления на поверхностях с искусственно созданными ступенями высотой $\sim 2 \mu\text{m}$, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 4*a, b*. Из рисунков видно, что ступень, ориентированная вдоль направления сжатия, не влияет на распределение дефектов (рис. 4*a*), тогда как на вершине ступени, ориентированной перпендикулярно или под углом к направлению сжатия, образуется свободная от дефекта зона (рис. 4*b*). Отметим, что размер свободной от дефектов зоны увеличивался с высотой искусственно созданной ступени. Такое поведение отражает перераспределение упругих напряжений на профилированных поверхностях.

Картины распределения дефектов травления на поверхности со специально созданными окислительными дефектами упаковки, полученная методом атомно-силовой микроскопии, приведена на рис. 5*a, b*. Видно, что место выхода на поверхность частичной дислокации Франка, ограничивающей окислительный дефект упаковки, является источником зарождения поверхностных дефектов травления. Этот эффект может быть объяснен концентрацией упругих напряжений в местах выхода на поверхность частичных дислокаций Франка.

Картина травления сжатой поверхности (111) кремния с ростовыми 60° дислокациями, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, приведены на рис. 6*a, b*. Видно, что места выхода ростовых 60° дислокаций на поверхность служат источниками зарождения поверхностных дефектов травления. При малых упругих напряжениях малая часть дислокаций инициирует рост поверхностных дефектов травления, с ростом напряжения число таких дислокаций увеличивается, затем

насыщается и при еще больших напряжениях дефекты зарождаются и между дислокациями. Так же как и в случаях окислительных дефектов упаковки и искусственно созданных ступеней, влияние ростовых дислокаций на

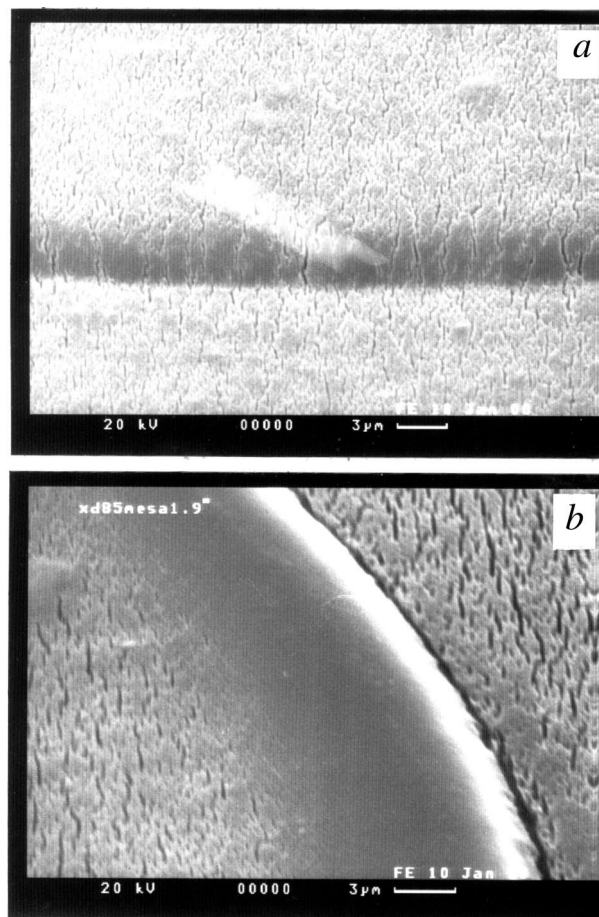


Рис. 4. Влияние рельефа поверхности и направления сжатия на распределение дефектов травления. Сканирующая электронная микроскопия поверхности с искусственно созданными ступенями высотой $\sim 2 \mu\text{m}$. *a* — прямая ступень, ориентированная вдоль направления сжатия, *b* — изогнутая ступень, ориентированная в основном перпендикулярно к направлению сжатия.

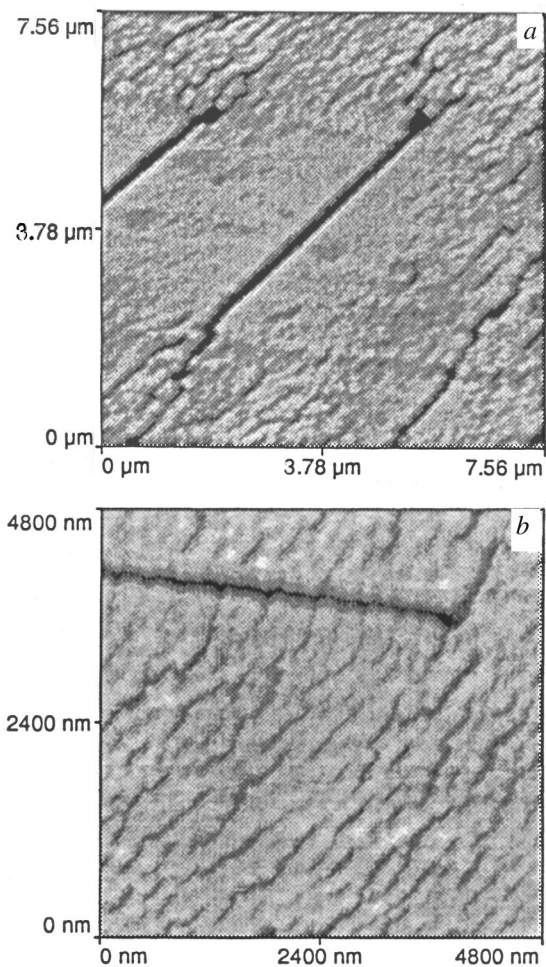


Рис. 5. Атомно-силовая микроскопия дефектов травления и специально созданных на поверхности кремния окислительных дефектов упаковки. *a* — окислительный дефект упаковки, ориентированный поперек направления сжатия, *b* — окислительный дефект упаковки, ориентированный вдоль направления сжатия.

зарождение дефектов травления может быть объяснено концентрацией упругих напряжений в местах выхода на поверхность 60° дислокаций.

Все названные дефекты не влияют на зависимость плотности поверхностных дефектов травления от напряжения [2], а отражают только перераспределение упругих напряжений. Исследования дефектов травления упруго-напряженного поликристаллического ленточного кремния, полученного методом Степанова, показали на отдельных зернах картину распределения дефектов травления, аналогичную монокристаллическому кремнию. Количественное изучение функции распределения плотности дефектов от уровня деформации затруднено неопределенностью в оценке этого уровня из-за присутствия границ зерен, областей с очень большой плотностью дислокаций, встроенных упругих напряжений. Аналогичные трудности усложняют наблюдение дефектов травления на более сложных объектах — сплавах железа с кремнием.

Эксперименты по наблюдению дефектов травления на кремнии с очень высокой плотностью дислокаций ($> 10^8 \text{ cm}^{-2}$) и высоким уровнем легирования бором ($\rho = 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$) показали отсутствие характерного рельефа дефектов травления даже при уровнях деформации вплоть до $8 \cdot 10^{-3}$, превышающих предел разрушения $5-6 \cdot 10^{-3}$ для обычных монокристаллов кремния.

Исследование кинетики травления на бездислокационных кристаллах при различных напряжениях показало, что скорость вытравливания поверхностных дефектов пропорциональна величине упругой деформации. Соответствующая зависимость обратного времени травления до глубины $\sim 0.2 \mu\text{m}$, определенного по появлению рассеяния белого света травленной поверхностью, от расстояния до точки закрепления консоли, приведена в виде ступенчатой штриховой линии на рис. 7. Сплошной линией показана соответствующая зависимость величины упругой деформации ε от расстояния до точки закрепления консоли x , рассчитанная по формуле (4), приведенной в [2]. Экспериментальная зависимость обратного времени травления t^{-1} от величины упругой

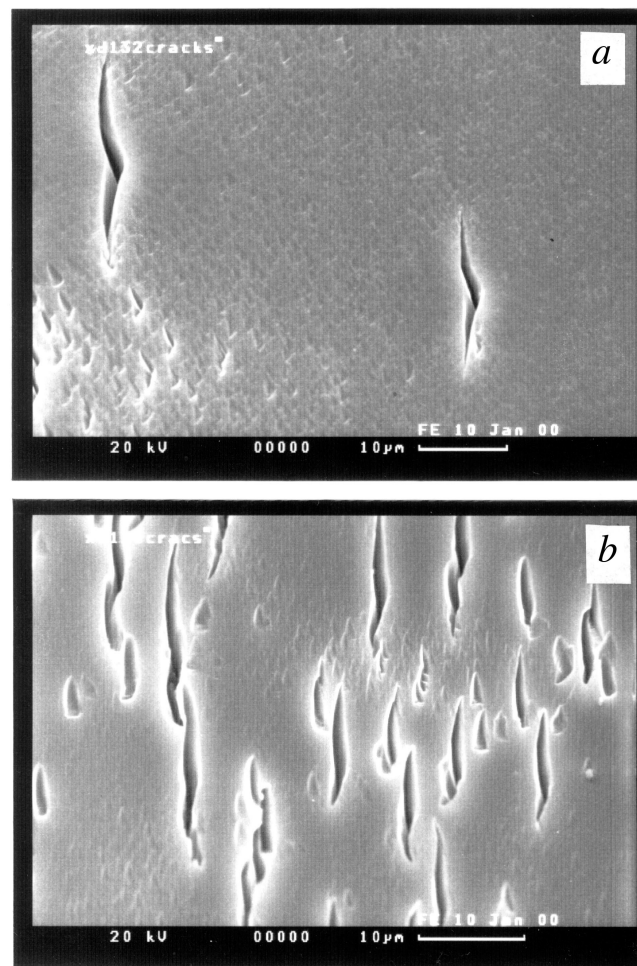


Рис. 6. Картины травления сжатой (111) -поверхности кремния с ростовыми 60° дислокациями, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. *a* — направление сжатия $\langle 112 \rangle$, *b* — направление сжатия $\langle 110 \rangle$.

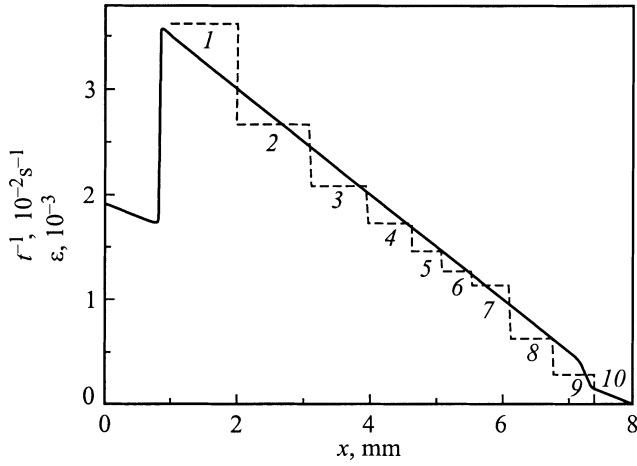


Рис. 7. Зависимость обратного времени травления (до глубины $\sim 0.2 \mu\text{m}$) от расстояния до точки закрепления консоли (ступенчатая штриховая линия). Глубина травления определялась по появлению рассеяния белого света травленной поверхностью. Сплошная линия — рассчитанная зависимость величины упругой деформации от расстояния до точки закрепления консоли.

деформации ε может быть описана формулой

$$t^{-1} = A(\varepsilon - \varepsilon_0), \quad (1)$$

где $A = 10 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ и $\varepsilon_0 = 0.0002 \pm 0.0002$.

Для теоретического описания кинетики развития поверхностного рельефа на упруго сжатой поверхности твердого тела предлагаем общую модель травления, основанную на представлении о двух локальных скоростях травления — нормальной v_n и тангенциальной v_t , — линейно зависящих от изотропной части локального тензора напряжений $\sigma(r) = \text{Tr}(\sigma_{ik}(r))$. Достоинством данной модели является ее применимость к любым твердым телам, включая аморфные, микрокристаллические и кристаллические. Соответствующее кинетическое уравнение, описывающее развитие во времени профиля поверхностного рельефа $h(r, t)$, имеет вид

$$\begin{aligned} dh(r, t)/dt = & - [v_n + \sigma(r)(dv_n/d\sigma)] \\ & - [v_t + \sigma(r)(dv_t/d\sigma)]|\nabla h(r, t)|, \end{aligned} \quad (2)$$

где v_n , v_t , $dv_n/d\sigma$ и $dv_t/d\sigma$ — эмпирические параметры, определяемые из эксперимента. При $|\nabla h(r, t)| < 1$ связь между $\sigma(r)$ и $h(r, t)$ является линейной и соответствующий функционал может быть найден с помощью функции Грина для упругого изотропного полупространства [9]

$$\begin{aligned} \sigma(r) = & \sigma_{xx} + \sigma_{yy} = \sigma_{xx}^0 + \sigma_{yy}^0 + (\sigma_{yy}^0 - \sigma_{xx}^0) \\ & \times \left[\frac{1+v}{2\pi^2} \int dq_x dq_y \frac{q_x^2}{\sqrt{q_x^2 + q_y^2}} e^{i(q_x r_x + q_y r_y)} \right. \\ & \left. \times \int dr'_x dr'_y e^{-i(q_x r'_x + q_y r'_y)} h(r') \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Точное решение интегродифференциальных уравнений (2), (3) в аналитическом виде не представляется возможным, поэтому исследование кинетики развития поверхностного рельефа требует численного моделирования на компьютере.

Однако, пренебрегая недиагональной по квазиимпульсу частью функционала (3), можно получить аналитическое приближенное решение уравнений (2), (3), которое при $\sigma_{yy} = 0$ имеет вид

$$h(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iqx} h_q(t), \quad (4)$$

где

$$h_q(t) = \exp\{t/\tau_q(t)\} h_q(0),$$

$$1/\tau_q(t) = 2(v+1)\sigma^0 q$$

$$\times (dv_n/d\sigma - qh_q(t)dv_t/d\sigma) - qv_t. \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что обратное характерное время $1/\tau_q(t)$ развития рельефа с заданным волновым вектором q линейно связано с приложенным напряжением σ^0 , что соответствует экспериментальным данным, приведенным на рис. 7.

Кроме этого, из (5) можно видеть, что развитие рельефа с заданным волновым вектором q останавливается в некоторый момент времени t_0 при достижении им глубины $h_q(t_0)$, равной

$$\begin{aligned} h_q(t_0) = & \{(dv_n/d\sigma)/(dv_t/d\sigma) \\ & - v_t/[2(v+1)\sigma^0(dv_t/d\sigma)]\}/q. \end{aligned} \quad (6)$$

Приближенное решение (5) подразумевает независимое развитие мод с различными волновыми векторами q . Однако учет недиагональных по q членов в (3) приводит к подавлению модами с малыми q мод с большими q при сравнимых глубинах рельефа. Поэтому, обращая (6), можно получить связь между характерной глубиной рельефа h_q , получающегося после травления, и его характерным волновым вектором q

$$\begin{aligned} q = & \{(dv_n/d\sigma)/(dv_t/d\sigma) \\ & - v_t/[2(v+1)\sigma^0(dv_t/d\sigma)]\}/h_q. \end{aligned} \quad (7)$$

Нетрудно видеть, что характерный волновой вектор q рельефа (обратно пропорциональный его характерной длине волны $\lambda = 2\pi/q$), получающегося после травления, обратно пропорционален его глубине h_q . При заданной глубине рельефа его характерная локальная длина волны λ связана с локальной деформацией u_{ii} соотношением

$$\lambda \sim 1/(A - B/u_{ii}) \quad (8)$$

взамен соотношения, даваемого теорией Азаро, Тиллера [3] и Гринфельда [4]

$$\lambda \sim 1/(u_{ii})^2. \quad (9)$$

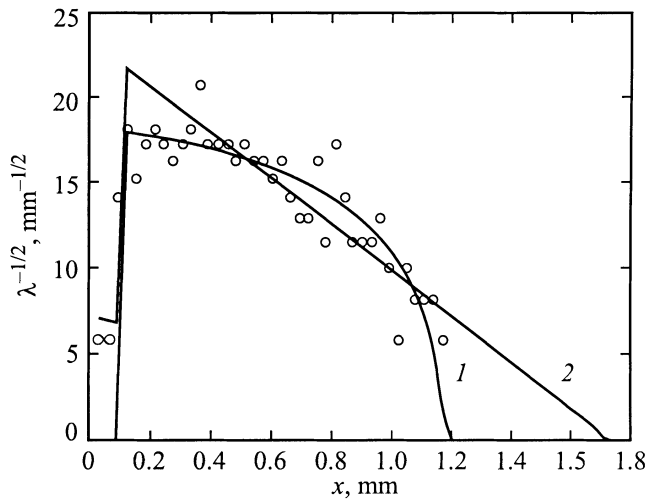


Рис. 8. Экспериментальная зависимость величины $\lambda^{-1/2}$ как функции расстояния от точки закрепления x , а также соответствующие теоретические зависимости 1 и 2, рассчитанные по формулам (8) и (9) соответственно.

На рис. 8 представлена экспериментальная зависимость величины $\lambda^{-1/2}$ как функции расстояния от точки закрепления x , а также соответствующие теоретические зависимости 1 и 2, рассчитанные по формулам (8) и (9) соответственно с учетом зависимости $u_{ii}(x)$, приведенной в [2]. Видно, что теоретическая кривая 1 более адекватно описывает экспериментальные данные, чем кривая 2. Кроме этого, в соотношении (8) u_{ii} входит в первой степени и, следовательно, развитие неустойчивости чувствительно к знаку деформации в соответствии с наблюдаемыми экспериментальными данными [2] и в противоречии с теорией Азаро, Тиллера [3] и Гринфельда [4].

Как можно видеть из (5), неустойчивость фронта травления развивается при выполнении условия

$$qh_q dv_t/d\sigma > dv_n/d\sigma \quad (10)$$

в случае сжатия и при выполнении условия

$$dv_n/d\sigma > qh_q dv_t/d\sigma \quad (11)$$

в случае растяжения.

Из (10) и (11) видно, что неустойчивость развивается без порога (т.е. при $qh_q = 0$) при условии $dv_n/d\sigma < 0$ в случае сжатой поверхности и при условии $dv_n/d\sigma > 0$ в случае растянутой поверхности. Таким образом, знак производной $dv_n/d\sigma$ для заданной пары материал-агрессивная среда определяет, на какой поверхности образца — сжатой или растянутой — будет развиваться рельеф травления. Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что для пары кремний-травитель Сессо знак $dv_n/d\sigma$ отрицателен, поскольку рельеф наблюдается на сжатой поверхности, а для пары кремний-CP-4 величина производной $dv_n/d\sigma$ близка к нулю, поскольку рельеф не наблюдается на

обеих сторонах образца. Для пары металл-агрессивная среда знак производной $dv_n/d\sigma$ должен быть положительным, поскольку коррозионное растрескивание обычно наблюдается на растянутой поверхности металла [1].

Численное моделирование кинетики развития рельефа при травлении на основе уравнений (2) и (3) представлено на рис. 9. Видно, что характер рельефа, полученного методом численного моделирования, правильно отражает основные черты экспериментально наблюдаемого рельефа (рис. 3).

Таким образом, на основании приведенных выше фактов, можно заключить, что общая модель травления, основанная на представлении о двух локальных скоростях травления, линейно зависящих от локального тензора напряжений, находится в разумном соответствии с наблюдаемыми экспериментальными данными.

Интересно отметить, что при отрицательных значениях скоростей v_t и v_n развитая модель описывает не травление, а рост анизотропно напряженных кристаллических пленок. Такая ситуация имеет место, например, при росте эпитаксиальных пленок из жидкой или газовой фазы на асимметричных кристаллических поверхностях.

Как можно видеть из (5), неустойчивость фронта поверхности развивается независимо от знака скоростей v_t и v_n при выполнении условий (10) или (11), т.е. неустойчивость роста развивается без порога при $dv_n/d\sigma < 0$ в случае одноосно сжатой поверхности или при $dv_n/d\sigma > 0$ в случае одноосно растянутой поверхности.

Таким образом, знак производной $dv_n/d\sigma$, зависящий от типа поверхности, а также технологических параметров, таких как температура, давление, химический состав окружающей газовой или жидкой среды, определяет на какой поверхности образца — сжатой или растянутой — будет развиваться ростовая неустойчивость.

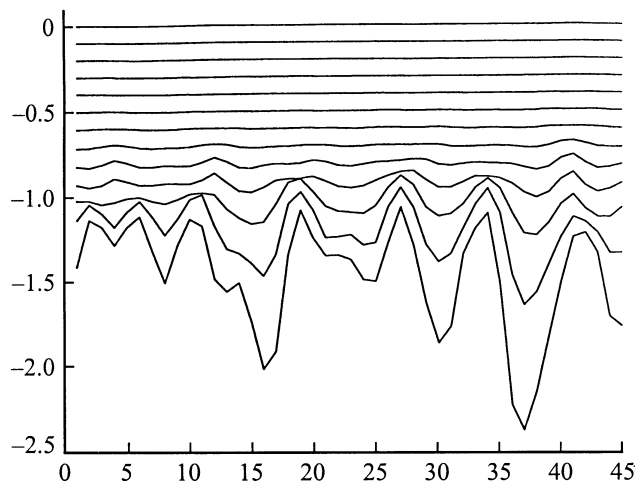


Рис. 9. Моделирование кинетики развития рельефа на основе уравнений (1) и (2). По оси ординат — глубина профиля травления, относительные единицы. По оси абсцисс — расстояние вдоль направления сжатия, относительные единицы. Последовательность кривых сверху вниз отражает изменение рельефа через равные промежутки времени.

Таким образом, экспериментально исследована кинетика зарождения микроканалов при травлении упруго-напряженных поверхностей твердых тел. Найдено, что дефекты упаковки и дислокации могут быть центрами зарождения микроканалов, но не влияют на общий характер их распределения в зависимости от величины поверхностных напряжений. Влияние искусственного рельефа поверхности сводится исключительно к перераспределению поверхностных напряжений и связанным с этим изменением в распределении микроканалов. Предложена общая модель травления, основанная на представлении о двух локальных скоростях травления, линейно зависящих от локального тензора напряжений. Модель позволила правильно описать зависимость среднего расстояния между микроканавками от величины и знака деформации, а также промоделировать кинетику зарождения микроканалов. Данная модель может быть применена также для описания неустойчивости процессов роста в условиях одноосных напряжений.

Список литературы

- [1] Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнунянца. Изд-во Советская Энциклопедия, М. (1983). С. 278.
- [2] Ю.Г. Шретер, Д.В. Тархин, С.А. Хорев, Ю.Т. Ребане. ФТТ **41**, 8, 80 (1999).
- [3] J. Asaro, W.A. Tiller. Metall. Trans. **3**, 1789 (1972).
- [4] M.A. Grinfeld. Sov. Phys. Dokl. **31**, 831 (1986).
- [5] D.J. Srolovitz. Acta Metall. **37**, 621 (1989).
- [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] F. Secco d'Aragona. J. Electrochem. Soc. **119**, 7, 948 (1972).
- [9] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Том. VII. Теория упругости. Наука, М. (1965). С. 202.