

05;06;12

## Рентгенодифракционное исследование реальной структуры микроканального кремния

© Е.В. Астрова, В.В. Ратников, А.Д. Ременюк,  
А.Г. Ткаченко, И.Л. Шульпина

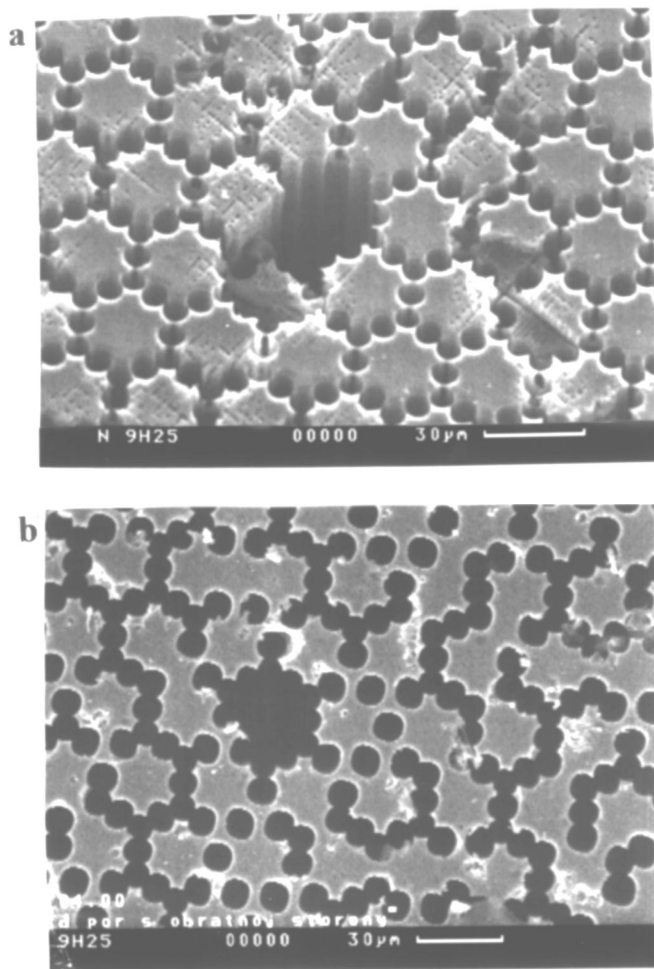
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 9 августа 2000 г.

Методами рентгеновской дифрактометрии и топографии исследована структура кристаллической решетки микроканального кремния и влияние на нее процессов термического окисления.

Изготовление большинства приборных устройств, использующих микроканальный кремний (МКК), предусматривает процесс термического окисления [1–3]. Целью настоящей работы является исследование структурного совершенства кристаллической решетки матрицы МКК и влияния на него процесса окисления.

Процесс получения глубоких цилиндрических каналов описан в нашей предыдущей статье [4]. В настоящей работе исследуется пластина со сквозными порами 9Н-25, при изготовлении которой был использован фотошаблон с рисунком типа пчелиных сот (рис. 1). Расстояние между ближайшими затравками для этого шаблона составляло  $6 \mu\text{m}$ , а диаметр каналов после травления  $3 \mu\text{m}$ . Окисление МКК проводилось при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в парах воды в течение 100 min, затем окисел стравливался в HF. Образцы подвергались многократному окислению, приводившему к увеличению диаметра каналов до  $\sim 7 \mu\text{m}$ . Результат такой процедуры можно видеть на рис. 1, *a, b*, где SEM изображение образца получено



**Рис. 1.** Изображение образца МКК, подвергнутого семикратному окислению, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа: *a* — лицевая сторона образца, *b* — обратная сторона образца, *c* — столбик кремния, выпавший из матрицы МКК в результате растворения в плавиковой кислоте окислившихся насквозь стенок.

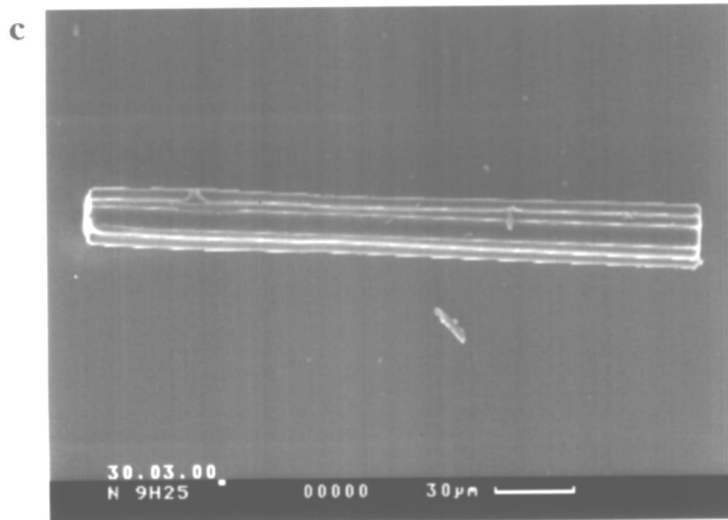


Рис. 1 (продолжение).

после седьмого цикла окисление–травление  $\text{SiO}_2$ . Изображение лицевой стороны показывает, что структура каналов не вполне совершенна: кроме основных каналов, инициированных в месте затравочных ямок, в процессе травления появляются дополнительные узкие поры. Эти дополнительно возникшие узкие поры проникают на глубину  $< 10 \mu\text{m}$ . Вид с обратной стороны свидетельствует о том, что не все основные каналы прорастают насквозь, вымирая на некоторой глубине.

Оценка дифракционных свойств МКК проводилась на основе измерения полуширин симметричных брэгговских 004 и лауэвских 220 кривых отражения на трехкристальном дифрактометре (ТКД). Брэгговские измерения давали интегральную информацию о кристаллографических плоскостях, параллельных поверхности образца, а измерения в геометрии Лауэ — о плоскостях, перпендикулярных поверхности. Для разделения вклада в нарушения кристаллической решетки микроразориентаций (сдвиговая компонента тензора микродисторсии,  $\varepsilon_{ij}$ ) и микродеформаций (диагональная компонента  $\varepsilon_{ii}$ ) использовались соответственно  $\theta$ - и  $(\theta-2\theta)$ -сканнинги. На двукристальном дифрактометре (ДКД) измерялась также полуширина брэгговского асимметричного отражения

1\* Письма в ЖТФ, 2001, том 27, вып. 2

Образец	Окисел	R, m	$\omega$ , arcsec			$\omega$ , arcsec	
			Геометрия Брэгга			Геометрия Лауэ	
			ДКД $\omega$ (224)	ТКД		ТКД	
				$\omega_\theta$ (004)	$\omega_{\theta-2\theta}$ (004)	$\omega_\theta$ (220)	$\omega_{\theta-2\theta}$ (220)
Исх. Si	Исх.	$\infty$	8.5	5.0	3.5	6.5	3.5
МКК 9Н-25	Исх. окисл.	$\infty$ 5.6	13.0 115.0	7.5 29.5	3.5 6.7	8.5 69.0	7.2 17.0
	Окисел удален	-20.3	75.0	7.5	3.5	18.0	7.2

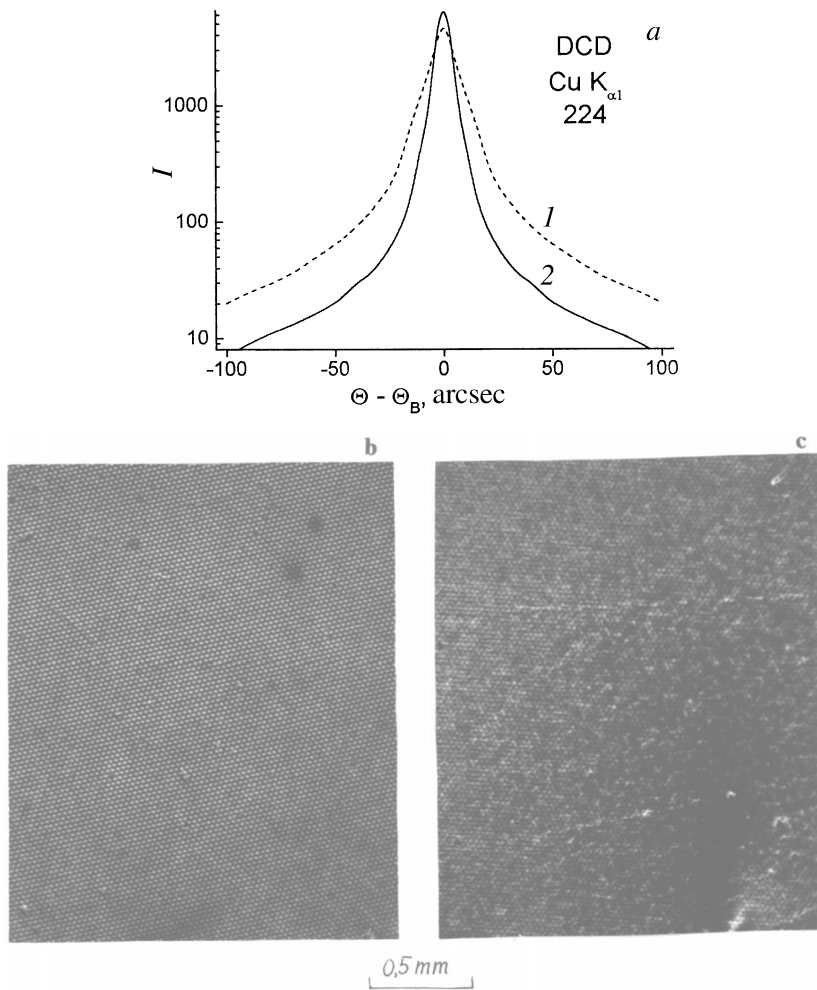
(224) при скользющем падающем луче. Все измерения проводились в бездисперсионных схемах  $(n, -n)$  для ДКД и  $(n, -n, n)$  для ТКД [5]. В измеренные значения полуширины  $\omega$  (полной ширины на половине высоты максимума отражения, FWHM) вносилась поправка на изгиб образца. Радиус кривизны МКК изменял свою величину и даже знак каждый раз после окисления и удаления окисла (см. таблицу). Съёмка топограмм выполнялась с двух сторон образца, при этом применялся метод обратного отражения в одно- и двухкристальном вариантах при сканировании образца в пучке рентгеновских лучей [5]. Использовалось асимметричное отражение 422 и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение.

Измерения пластины исходного кремния для приготовления МКК показали ее высокое кристаллическое совершенство и однородность по площади. Приводимые в таблице значения ДКД и  $\theta$ -ТКД полуширин близки к полуширинам, рассчитанным по динамической теории рассеяния рентгеновских лучей [5]. Неокисленные образцы МКК после электрохимического травления показали возрастание  $\omega$  кривых до 50% как в случае асимметричной ДКД 224, так и в случае  $\theta$ -ТКД кривых. Как видим, анодное травление не приводит к существенным нарушениям окружающей кристаллической матрицы. Площадь поверхности исследованного образца увеличивается после создания каналов примерно в 40 раз. Это приводит к уширению кривых отражения за счет возрастания поверхностных напряжений решетки МКК. Другой причиной уширения брэгговских  $\theta$ -кривых для исходного МКК может

быть изменение (уменьшение) длины когерентности рентгеновских лучей. Значения  $\omega_{\theta-2\theta}$  для неокисленного МКК и пластины исходного кремния одинаковы в случае Брэгга. Значения  $\omega_{\theta-2\theta}$  в случае Лауэ для МКК возрастает в 2 раза по сравнению с исходным кремнием. Это означает, что в отличие от плоскостей, перпендикулярных поверхности (т.е. параллельных стенкам микроканалов), искажение плоскостей, параллельных поверхности, практически отсутствует. По влиянию на дифракцию присутствие микроканалов аналогично неровностям поверхности типа ступеньки и должно приводить к появлению некогерентного (диффузного) рассеяния. Действительно, сравнение ДКД кривых отражения показывает заметное возрастание интенсивности для МКК в окрестности брэгговского симметричного (004) и особенно асимметричного (224) отражения (рис. 2, а). Таким образом, по реальной структуре МКК сильно отличается от микропористого кремния, в котором искажения решетки уже сразу после анодирования столь велики, что дают отдельный пик брэгговского отражения для пористого слоя, который смещен относительно пика подложки [6–8].

Окисленные образцы МКК показывают резкое возрастание полуширин брэгговских и лауэвских  $\theta$ - и  $(\theta-2\theta)$ -кривых. При этом возрастание больше для геометрии Лауэ в сравнении с геометрией Брэгга и для  $\theta$ -кривых в сравнении с  $(\theta-2\theta)$ -кривыми. Это говорит о более высоком уровне локальных микроразориентаций для плоскостей, перпендикулярных поверхности в сравнении с параллельными поверхности плоскостями, а также о большем вкладе в уширение кривых микроразориентаций  $\varepsilon_{ij}$  в сравнении с микродеформациями  $\varepsilon_{ii}$ . Большие изменения  $\omega$  наблюдаются также для асимметричного рефлекса 224. Это отражение, вектор дифракции которого образует угол  $35^\circ$  с нормалью к поверхности, чувствительно к искажениям решетки с вектором смещений, как параллельным, так и перпендикулярным к поверхности пластины.

Причинами, приводящими к возрастанию  $\omega$  для окисленных образцов, являются искажения решетки Si под окислом. Известно [9], что большая разница в коэффициентах термического расширения Si ( $3.1 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ) и SiO<sub>2</sub> ( $5 \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$ ) приводит при охлаждении до комнатной температуры к появлению напряжений кристаллической решетки, сжимающих окисел и растягивающих кремний. Эти напряжения могут вызывать при ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) пластическую деформацию Si и сопровождаться генерацией дислокаций. Наши исследования показали неполную релаксацию макроизгиба после снятия окисла, что указывает



**Рис. 2.** Кривые качания и рентгеновские топограммы МКК: *a* — ДКД кривые качания МКК (1) и исходного кремния (2); *b* — фрагменты рентгеновских топограмм МКК после окисления, полученные в асимметричном рефлексе 224 и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при съемке с лицевой стороны образца; *c* — фрагменты рентгеновских топограмм МКК после окисления, полученные в асимметричном рефлексе 224 и  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении при съемке с обратной стороны образца.

на частично прошедшую при охлаждении окисленных образцов пластическую деформацию. Таким образом, измеряемые уширения кривых отражения связаны с сильно напряженной под окислом областью Si.

После удаления окисла  $\theta$ - и  $(\theta-2\theta)$ -кривые для 004 брэгговского рефлекса восстанавливают первоначальные значения полуширины. Таким образом, дифракционные свойства плоскостей, параллельных поверхности, полностью восстанавливаются после удаления окисла. В то же время полуширины асимметричного 224 отражения и  $\theta$ -кривой симметричного 220 Лауэ-отражения по-прежнему значительно превышают значения для неокисленного МКК. Неполная релаксация дифрагирующих свойств плоскостей, перпендикулярных поверхности, связана в основном с сохранением высокого уровня локальных микроразориентаций. Это следует из того, что  $(\theta-2\theta)$ -ТКД Лауэ кривые восстанавливают свои значения до значений неокисленного МКК, т.е. микродеформации перпендикулярных поверхности плоскостей при удалении окисла снимаются. Возможно, такая картина связана с генерацией дислокаций.

Рентгеновская топография подтверждает выводы дифрактометрических измерений об изменении реальной структуры МКК в результате окисления. На рис. 2, *b* и *c* представлены фрагменты рентгеновских топограмм для двух поверхностей после окисления. Из рис. 2, *b* видно, что у лицевой поверхности структурные дефекты практически отсутствуют — правильная сетка каналов не искажается. У обратной поверхности (рис. 2, *c*) изображение сетки каналов искажено в результате возникновения дислокаций. Они взаимодействуют друг с другом и дислокациями вокруг соседних пор, образуя свою сверхструктурную сетку. До окисления образцов такого явления не наблюдалось. Рис. 2, *c* представляет собой фрагмент двухкристальной топограммы, на которой достигается лучшее разрешение изображений деталей, чем на соответствующей однокристалльной. Причина возникновения дислокаций у обратной поверхности образца пока не вполне понятна. Возможно, это связано с различием пористой структуры вблизи лицевой и обратной сторон образца (рис. 1, *a* и *b*).

Таким образом, методами рентгеновской дифракции установлено, что решетка неокисленного микроканального кремния почти не нарушена. Присутствие каналов обнаруживает себя через появление добавочной диффузной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей. Окисление приводит к сильным искажениям кристаллографических плоскостей, а также к появлению дислокаций. Деформации, возникающие

в микроканальном кремнии в результате термического окисления, носят смешанный упругопластический характер.

Работа поддержана грантами РФФИ 98-02-18309, 99-02-17103, 00-02-16760 и Миннауки 99-1107.

## Список литературы

- [1] *Ottow S., Lehman V., Foll H.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 385.
- [2] *Lehman V., Honlein W., Reisinger H.* et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 276. P. 138.
- [3] *Астрова Е.В., Воронков В.Б., Грехов И.В., Нащекин А.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 23. С. 72.
- [4] *Астрова Е.В., Шульпина И.Л., Ткаченко А.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 24. С. 31.
- [5] *Bowen D.K., Tanner B.K.* High resolution X-ray diffractometry and topography. London: Taylor and Francis, UK, 1998. 252 p.
- [6] *Barla K., Herino R., Votchil G.* et al. // J. Crystal Growth. 1984. V. 68. P. 727.
- [7] *Астрова Е.В., Ратников В.В., Витман Р.В.* и др. // ФТП. 1997. Т. 31. С. 1261.
- [8] *Papadimitriou D., Bitsakis J., Lopez-Villegas J.M.* et al. // Thin Sol. Films. 1999. V. 349. P. 293.
- [9] *Jaccodine R.J., Schlegel W.A.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 6. P. 2429.