

АСМ визуализация нанокристаллов Si в термическом окисле SiO₂ с помощью селективного травления

© М.С. Дунаевский, J.J. Grob*, А.Г. Забродский, R. Laiho⁺, А.Н. Титков

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

* Laboratoire PHASE, Universite Louis Pasteur, BP20CR,
67037 Strasbourg, France

⁺ Wihuri Laboratory, Turku University,
20014 Turku, Finland

(Получена 22 марта 2004 г. Принята к печати 6 апреля 2004 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовались топография и локальная твердость протравленных поверхностей слоев термического окисла SiO₂, содержащих в объеме нанокристаллы Si. Нанокристаллы Si (Si-НК) были получены имплантацией в окисел ионов Si⁺ с последующим высокотемпературным отжигом. Показано, что применение селективного травления, удаляющего материал окисла, позволяет выявлять Si-НК, которые проявляются в рельефе протравленных поверхностей в виде нанобугорков высотой до 2–3 нм. Эти значения примерно соответствуют среднему радиусу Si-НК в слое окисла SiO₂. Независимое подтверждение наблюдения Si-НК было получено при сопоставлении топографии протравленных поверхностей с полученными для них картами локальной твердости, в которых бугорки Si-НК проявляются как места поверхности с меньшей твердостью. В работе также наблюдалось фазовое выделение имплантированного Si в виде протяженных кластеров плоской формы, ориентированных в толще окисла параллельно его поверхности. Найденный способ выявления встроенных в окисел Si-НК и кластеров открывает удобную возможность изучения закономерностей зародышевого роста и спинодального распада в твердом растворе Si в окисле SiO₂.

1. Введение

В настоящее время существует заметный интерес к изучению нанокристаллов Si (Si-НК) в термическом окисле SiO₂, получаемых имплантацией ионов Si⁺ в окисел с последующим термическим отжигом. Интерес к этой системе связан с перспективами ее применения в приборах полупроводниковой микроэлектроники, например в светоизлучающих приборах [1,2] и устройствах памяти [3–5]. При этом получение Si-НК в матрице термического SiO₂ хорошо совместимо с технологией создания приборов на кремнии.

Формирование Si-НК в слое SiO₂ за счет ионной имплантации с последующим отжигом зависит от многих факторов, как то: доза имплантации, температура образца во время имплантации, темп имплантации, температура и длительность отжига, толщина слоя окисла, в который проводится имплантация, его химический состав и ряд других. В результате получение Si-НК является весьма изменчивым процессом и требует детального контроля, начиная с подтверждения самого факта получения нанокристаллов Si с последующей характеристикой их линейных размеров, структуры и пространственного распределения. Для решения этих задач обычно применяются методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при рассмотрении слоев окисла сверху или в профиль. Данная методика имеет наряду с достоинствами и определенные недостатки, например: большую длительность процедуры приготовления образцов, малые размеры осматриваемых

участков и усреднение наблюдений по толщине просвечиваемой области.

В настоящей работе продемонстрирована более простая возможность выявления Si-НК в слое окисла SiO₂ посредством его селективного травления с контролем топографии протравливаемой поверхности методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях. Недавно такой подход был успешно применен для выявления наночастиц Fe в слое SiO₂ [6], а также полупроводниковых наностроек InAs в слое GaAs [7]. Возможность применения данного подхода в случае системы Si-НК в слое SiO₂ не была очевидна. Во-первых, данные ПЭМ измерений свидетельствуют о весьма малых размерах Si-НК, до 5 нм в диаметре [8,9], которые в несколько раз меньше размеров наночастиц, выявленных в работах [6,7]. Столь малые Si-НК могли быть просто не замечены в топографии протравленной поверхности. Во-вторых, Si-НК, оказавшись на поверхности окисла и экспонированные в атмосфере, сами должны естественно окислиться и в результате перестать отличаться от окружающего материала окисла. Нами было показано, что тем не менее Si-НК могут быть выявлены на селективно протравленной поверхности термического окисла в виде нанобугорков и идентифицированы, используя отличие в механической прочности термического и естественного окислов кремния. Для этого мы провели исследования селективно протравленных поверхностей слоев окисла SiO₂ с встроенными Si-НК одновременно в двух АСМ модах: топографической и регистрации локальной твердости поверхности под зондом атомно-силового микроскопа.

2. Эксперимент

Изучались слои термического окисла SiO₂ толщиной 300 нм на подложке *p*-Si. Последовательной имплантацией в слой окисла ионов Si⁺ с пятью разными энергиями (30, 50, 75, 105 и 150 кэВ) было получено первоначально равномерное распределение кремния в слое окисла. Интегральная доза имплантации составила $6 \cdot 10^{16}$ ионов/см². Si-НК получались отжигом образцов при 1100°C в атмосфере азота в течение 1 ч. Формирование Si-НК в слое окисла было подтверждено наблюдением характерной линии фотолуминесценции с положением максимума 740 нм при комнатной температуре [10]. Исследовались поверхности слоев окисла до имплантации, после имплантации и отжига, а также после селективного травления имплантированного и отожженного окисла. Селективное травление выполнялось травителем Ammonium Fluoride Etchant, Merck AF 87.5-12.5, воздействующим на окисел SiO₂ и не затрагивающим Si-НК. При выявлении объектов нанометровых размеров в объеме окисла существенным требованием к травителю является достаточно малая скорость травления. Выбранный травитель обеспечивает приемлемую скорость травления 1 нм/с для неимплантированного окисла, которая становится еще медленнее при травлении имплантированного окисла. Толщины окисла после травления определялись методом оптической эллипсометрии.

Измерения проводились на атомно-силовом микроскопе P47-Sem1 компании НТ-МДГ (г. Зеленоград, Россия) в контактном режиме, что позволяло одновременно регистрировать топографию поверхности и снимать карту ее локальной твердости. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Поведение зонда прибора — пирамидки, закрепленной на гибкой консоли (кантилевере), — контролируется по отражению лазерного луча от верхней плоскости кантилевера, который затем попадает на четырехсекционный фотодиод. При регистрации топографии (см. схему эксперимента на рис. 1, *a*) положение отраженного лазерного луча на фотодиоде и, соответственно, сигнал с фотодиода поддерживаются постоянными. Наползание зонда на бугорок при сканировании поверхности вызывает дополнительный прогиб кантилевера и связанное с этим движение отраженного лазерного луча по чувствительной поверхности фотодиода. Для возвращения отраженного луча в начальное положение на сканер, несущий зонд, подается сигнал обратной связи *H*, отводящий зонд от поверхности до восстановления начального прогиба кантилевера. В ходе сканирования поверхности сигнал обратной связи *H*, подаваемый на сканер, регистрируется и несет информацию о топографии поверхности.

В моде регистрации локальной жесткости поверхности (см. схему эксперимента на рис. 1, *b*) зонд прибора дополнительно вводится в режим вынужденных колебаний прогиба, что вызывает колебательное движение отраженного лазерного луча на поверхности фотодиода.

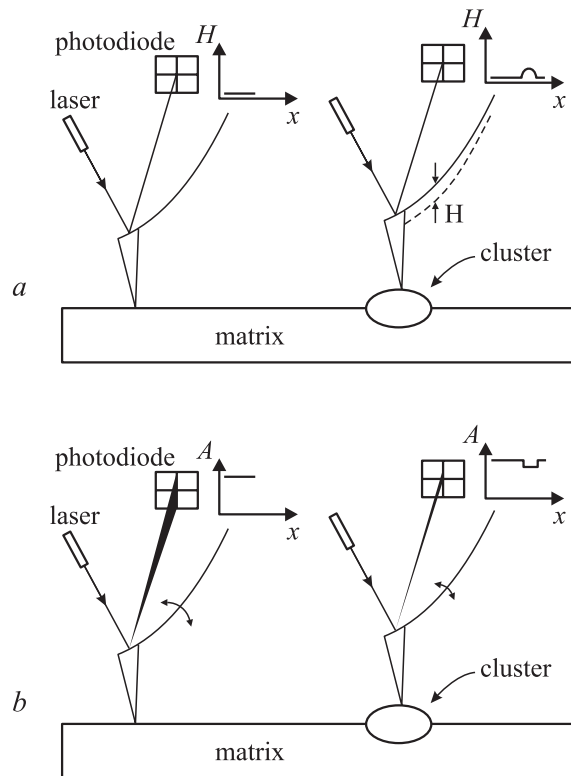


Рис. 1. Схемы АСМ эксперимента по регистрации топографии (*a*) и карты локальной жесткости (*b*) поверхностей с нановключениями.

Амплитуда *A* колебаний зонда, закрепленного одним концом на сканере, а другим — упором пирамидки в изучаемую поверхность, зависит от степени жесткости этого упора, и, таким образом, позволяет характеризовать локальную жесткость поверхности. Например, уменьшение твердости какого-либо участка поверхности приводит к смягчению там упора зонда, вызывает уменьшение амплитуды колебаний прогиба и в результате детектируется по уменьшению сигнала на фотодетекторе.

Для проведения исследований были выбраны зонды с пирамидами из нитрида кремния Si₃N₄ (Olimpus, Japan) — более прочного материала по сравнению с кремнием. Большая прочность материала зонда относительно кремния требовалась как для уменьшения износа зондирующей пирамиды при контактном сканировании поверхности, так и для уменьшения вклада упругих деформаций пирамиды в регистрируемый сигнал жесткости. Некоторым недостатком выбранных зондов являлся относительно большой радиус закругления вершины зондирующей пирамиды на уровне 30 нм.

3. Результаты наблюдений и их обсуждение

На рис. 2 приведены АСМ изображения топографий и характерные профили поверхностей слоев термического окисла SiO₂ до имплантации (*a*), после имплантации и

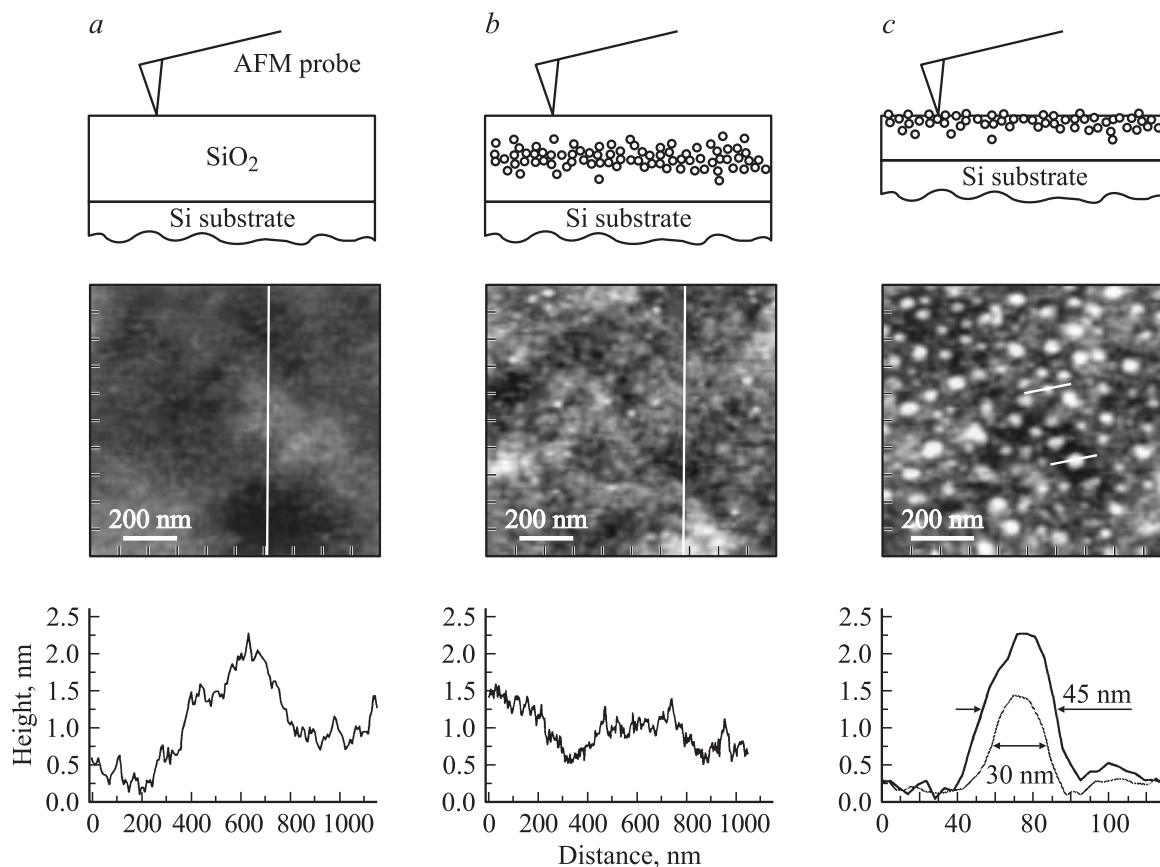


Рис. 2. АСМ изображение и характерные профили поверхностей слоя SiO₂ до имплантации (а), слоя окисла со сформированными в его толще Si-НК (b) и слоя окисла с Si-НК после селективного травления на глубину 50 нм (с). В верхней части рисунка показана геометрия измерений.

отжига (b), а также после последующего селективного травления на глубину 50 нм (с). Изучаемые поверхности характеризует достаточно высокая степень планарности, которая не меняется при всех проводимых обработках образцов: максимальный перепад высот на площади 1 мкм² (и больших) не превышал 1–2 нм. Данное обстоятельство явилось важным условием успешности предлагаемого способа выявления Si-НК в объеме слоя окисла. Можно отметить и слабое влияние имплантации ионов Si⁺ на локальную шероховатость поверхности окисла, некоторое возрастание которой не выходило из субнанометрового диапазона высот.

Протравленную поверхность окисла на рис. 2, с отличает появление значительного числа нанобугорков высотой до 2–3 нм. Отметим, что травление слоя окисла, не подвергавшегося имплантации, не меняет топографию его поверхности, показанную на рис. 1, а. Поэтому естественно заключить, что наблюдаемые на рис. 2, с нанобугорки являются проявлением Si-НК, создаваемых в объеме слоя окисла при имплантации ионов Si⁺ с последующим высокотемпературным отжигом. Согласно известным данным ПЭМ измерений, средний диаметр получаемых таким образом Si-НК лежит в интервале 3–5 нм. Наблюдаемые высоты нанобугорков попадают в этот

диапазон и даже несколько меньше, что и следует ожидать, так как для удержания на поверхности окисла нанокристаллы Si должны быть еще несколько заглублены в него. Наблюдаемое заметное превышение ширин нанобугорков над ожидаемыми значениями диаметров Si-НК, достигающих 30–40 нм для самых высоких (2.5 нм) бугорков, мы объясняем эффектом уширения АСМ топографических изображений, вызванным конечностью радиуса закругления вершины зондирующей пирамиды. Величина приборного уширения при АСМ регистрации нанобугорков дается выражением $L_{\text{spread}} = 2(2Rh)^{0.5}$ [11], где R — радиус закругления вершины пирамиды, а h — высота нанобугорка. Подставляя характерное для зондов Si₃N₄ значение $R = 30$ нм, при высоте бугорка $h = 2.5$ нм получаем оценку $L_{\text{spread}} = 25$ нм, близкую к экспериментально наблюдаемым значениям. Отметим, что в дальнейшем топографическое разрешение АСМ наблюдений Si-НК может быть улучшено за счет подбора более мягких режимов сканирования (при отказе от измерений жесткости поверхности) и использования в этом случае более острых зондов.

На рис. 3 показана АСМ топография большего, чем на рис. 2, участка поверхности имплантированного и отожженного слоя окисла после травления. Наряду с уже

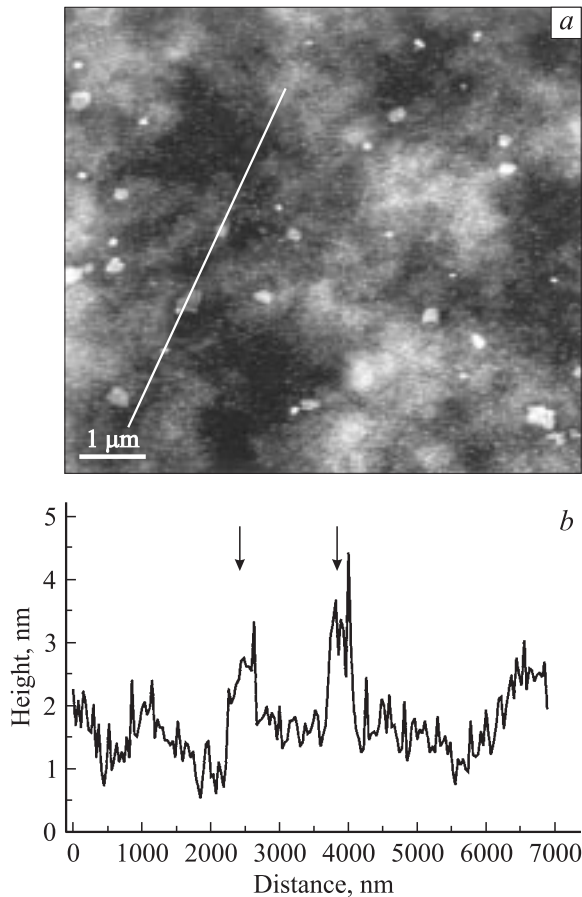


Рис. 3. АСМ наблюдение Si-НК и кластеров на селективно протравленной поверхности слоя SiO₂ площадью 8 × 8 мкм² (a) и профиль, проведенный через два кластера, положение которых отмечено стрелками (b).

выявленными нанобугорками с плотностью $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ наблюдается существование на поверхности также и заметного числа кластерных включений. Интересно отметить, что возвышение кластеров над поверхностью примерно такое же, как и у нанобугорков, т. е. 1–2 нм.

На рис. 4 приведено еще одно изображение АСМ топографии поверхности протравленного окисла. Здесь также видны нанобугорки нанометровой высоты, но параллельно на поверхности видно и много мелких ямок, глубина которых не превышает 1–2 нм. Мы полагаем, что обнаруженные ямки являются местами первоначального закрепления Si-НК и больших кластеров, наблюдаемых на рис. 3. Профиль на рис. 4, b проведен через одиночный высокий бугорок в верхней части топографии на рис. 4, a, высота которого составляет 4.5 нм. Можно предположить, что здесь зарегистрирован почти полностью освободившийся от матрицы окисла нанокристалл Si.

В работе было важно независимо подтвердить, что наблюдаемые nanoостровки и кластеры на самом деле являются включениями другой фазы в матрице термического окисла, а не результатом специфики процесса

травления окисла. Это подтверждение было получено при исследовании карт локальной жесткости протравленных поверхностей. На рис. 5 приводится сопоставление АСМ топографии и карты локальной жесткости для одного и того же участка протравленной поверхности, содержащего на поверхности как нанобугорки, так и крупные кластеры. Из данных рис. 5, b и 5, c видно, что в карте жесткости нанобугоркам и кластерам соответствуют участки пониженной примерно на 20% жесткости (более темные участки соответствуют меньшей амплитуде колебаний прогиба закрепленного зонда). При измерении локальной жесткости важно помнить, что даже для однородного материала измерения на бугорках могут дать меньшие значения, чем на плоскости из-за эффекта влияния геометрической формы испытываемого участка [12]. В нашем случае это влияние было существенно меньше наблюдаемого уменьшения жесткости. Действительно, на рис. 5, a видно, что вершины кластеров являются почти плоскими, а их протяженность (200–300 нм) существенно превосходит диаметр закруглений вершины зондирующей пирамиды. При этом наблюдаемое на рис. 1, b уменьшение локальной жесткости

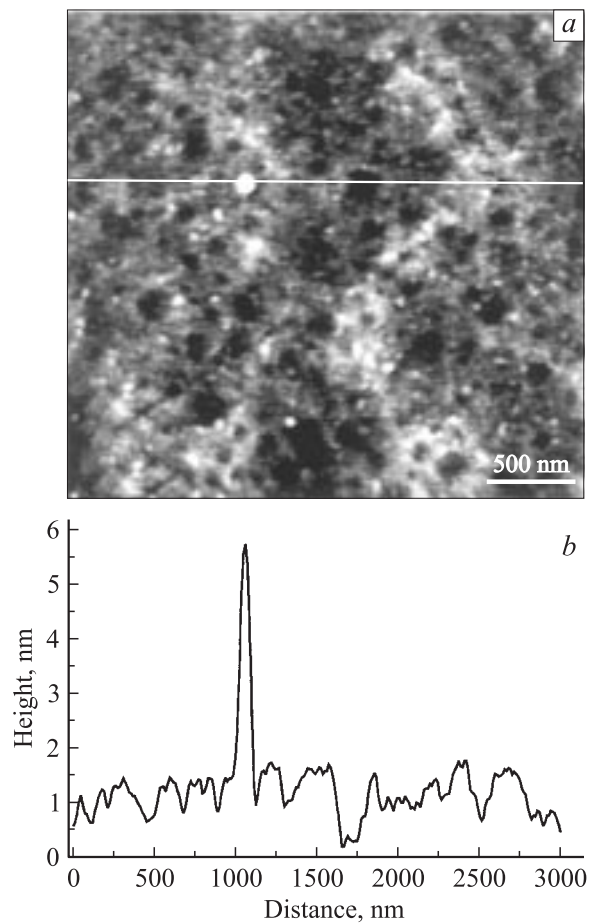


Рис. 4. АСМ наблюдение наноямок на селективно протравленной поверхности слоя SiO₂ площадью 3 × 3 мкм² (a) и профиль, проведенный через высокий нанобугорок в верхней части топографического изображения (b).

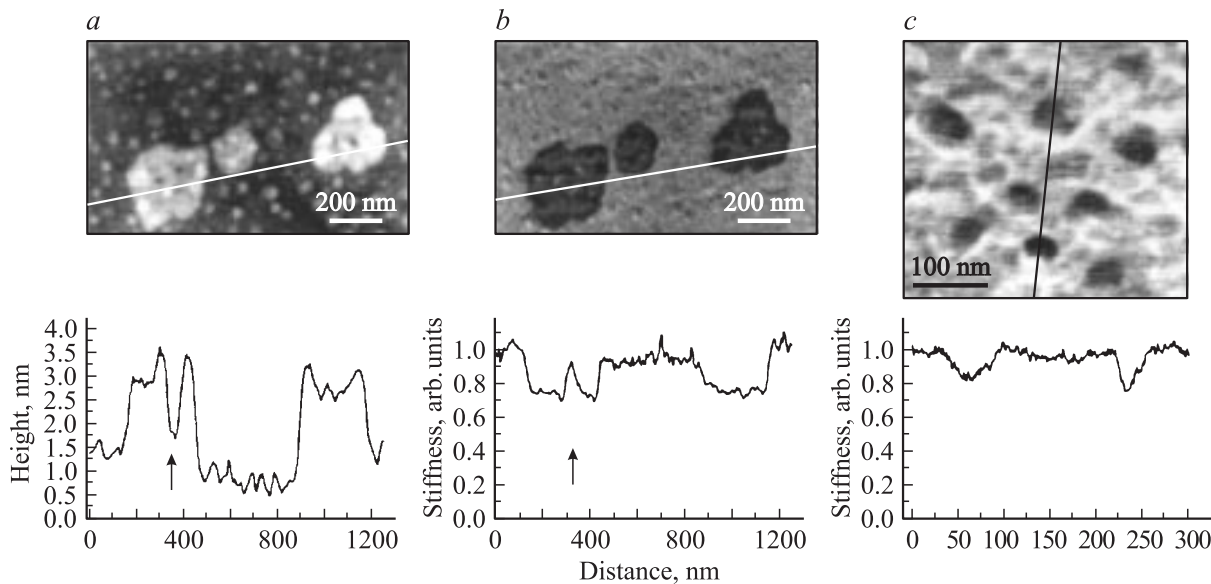


Рис. 5. Сопоставление проявлений Si-НК и кластеров в АСМ изображениях топографии (а) и карты локальной жесткости (b) протравленной поверхности окисла SiO₂. Проявление Si-НК в карте локальной жесткости при большем увеличении показано на рис. с. Для всех изображений приведены характерные профили.

в области кластеров является практически постоянным по всей их поверхности. Эти наблюдения показывают, что обнаруженные изменения в жесткости кластеров не могут быть объяснены изменением формы поверхности, а должны свидетельствовать об иной природе материала кластеров. Регистрация примерно такого же уменьшения жесткости для нанобугорков, как и для кластеров, говорит о том, что и в этом случае имеет место отличие материала бугорка от окружающей матрицы окисла. В подтверждение этого отметим, что внимательное рассмотрение структуры кластеров на рис. 5, а показывает, что в их структуре присутствуют несколько бугорков. В кластерах также есть и пустоты — в топографии кластеров они видны как темные участки на светлом фоне. Содержащиеся в кластерах нанобугорки и присутствующие пустоты проявляются и в приведенном профиле поверхности. В то же время в карте жесткости ни на бугорках, ни на краях пустот не видно заметного уменьшения жесткости, что и указывает на малость топографического вклада в сигнал жесткости.

Материалом бугорков и кластеров естественно считать Si, целенаправленно введенный в термический окисел SiO₂ при имплантации в значительных количествах. Здесь, однако, следует отметить одно интересное обстоятельство. Si-НК и кластеры, выйдя в результате травления на поверхность окисла, также должны довольно быстро окислиться, причем практически полностью, так как толщина естественного окисла на поверхности Si составляет 4 нм [13] и по величине близка к среднему диаметру Si-НК. Поэтому найденное отличие в значениях твердости мы относим за счет отличия в величинах твердости термического и естественного окислов SiO₂, а последний, как известно, является менее прочным.

Из известных моделей формирования Si-НК в имплантированных ионами Si⁺ слоях SiO₂ [14,15] следует, что при отжиге имплантированный кремний преимущественно собирается в средней части слоя окисла, где и формируется большая часть Si-НК. Это заключение качественно подтверждается и нашими наблюдениями. На начальной поверхности окисла Si-НК не наблюдались. Для их обнаружения было необходимо сравнить верхнюю часть окисла на заметную глубину.

Оригинальным результатом явилось наблюдение объединения отдельных Si-НК в крупные кластеры. Для получения нанокристаллов Si нами были использованы обычные уровни имплантации и режимы отжига, применяемые и в других работах [9,10,16]. Имплантированные нами слои SiO₂ после отжига показали характерную фотолуминесценцию Si-НК, а предпринятые АСМ исследования выявили Si-НК ожидаемых размеров. Поэтому можно думать, что наши образцы не должны качественно отличаться от образцов, исследовавшихся в других работах. Отметим, что в известных работах структура кремниевых включений и их распределение в объеме слоя окисла, как правило, детально не исследуются. Для подтверждения формирования Si-НК в основном приводятся данные ПЭМ наблюдений отдельных Si-НК. Нами же была получена топографическая информация о формировании кремниевых включений на срезах слоев окисла большой площади.

Можно думать, что параллельное формирование Si-НК и кластеров могло иметь место во многих случаях. В теоретической работе [15] показывается, что в зависимости от дозы имплантации, а также температуры и времени последующего отжига фазовое выделение кремния, имплантированного в SiO₂, может протекать

двойко. Первоначально в фазе зародышевого роста в форме нанокристаллов, а при превышении определенной концентрации имплантированного Si (около 10%) может иметь место спинодальный распад с формированием протяженных кластеров. Важно отметить, что области с содержанием кремния, превышающим критическое значение, могут возникнуть как за счет изначально большой дозы имплантации, так и при меньших дозах — за счет последующего перераспределения кремния по толщине слоя окисла при отжиге. Стало быть, во втором случае в окисле могут соседствовать слои с различным структурным состоянием кремния в виде Si-НК и кластеров, а также переходные слои, содержащие оба вида структурных выделений Si. Мы полагаем, что этот второй случай как раз и проявляется в нашем эксперименте.

Интересно отметить плоскую форму кластеров и их очень маленькую, нанометровую, толщину. Нанометровые величины как возвышений кластеров над протравленной поверхностью, так и глубин ямок в поверхности в местах начального положения кластеров свидетельствуют о том, что толщина кластеров не превышает 10 нм. При этом кластеры простираются параллельно поверхности окисла на большие расстояния в 200–300 нм, сопоставимые с полной толщиной слоя окисла. Фактически кластеры вырастают в форме почти плоских протяженных пластинок нанометровой толщины в слое окисла, не имеющего кристаллическую структуру и, соответственно, выделенных плоскостей роста. Ориентация плоских кластеров параллельно поверхности окисла, очевидно, задается планарным характером распределения имплантированного кремния в слое окисла с изменением его плотности в направлении, перпендикулярном поверхности слоя.

4. Заключение

В работе развит удобный метод выявления нанокристаллов Si и кластеров в толще окисла SiO₂. Способ состоит в селективном выравнивании материала окисла и изучении методами АСМ топографии и локальной жесткости протравленных поверхностей. Подобран селективный травитель Ammonium Fluoride Etchant, Merck AF 87.5-12.5, обеспечивающий достаточно медленную скорость селективного травления окисла SiO₂, менее 1 нм/с. Показано, что Si-НК проявляются на протравленной поверхности в виде нанобугорков высотой до 2–3 нм.

Проведенные экспериментальные исследования слоев окисла SiO₂, имплантированных ионами Si⁺, показали, что фазовое выделение Si в толще окисла SiO₂ может происходить как в форме Si-НК, так и протяженных кластеров плоской формы, ориентированных параллельно поверхности окисла. Возникновение кластеров, очевидно, связано с неоднородным распределением имплантированного кремния в слое окисла, усиливающимся

при последующем отжиге. В результате на некотором расстоянии от поверхности окисла концентрация имплантированного кремния может превышать критическое значение, приводящее к спинодальному распаду твердого раствора Si в SiO₂.

Полученные экспериментальные наблюдения свидетельствуют о важности контроля характера фазовых выделений Si и их распределений по толщине имплантированного слоя окисла. Предлагаемый метод открывает возможность выполнения таких исследований посредством контролируемого послыйного стравливания слоев окисла. Для этого АСМ эксперименты должны проводиться с помещением зонда и образца в жидкофазную ячейку, заполнение которой последовательно изменяется от селективного травителя к деионизованной воде и наоборот. Малый объем жидкостных ячеек фирмы НТ-МДТ позволяет быстро вытеснять одну жидкость другой и делает возможным выполнение послыйного стравливания с шагом на уровне 10 нм и меньше.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-02-17635) и Министерства промышленности науки и технологий РФ (программа „Низкоразмерные квантовые структуры“).

Список литературы

- [1] D. Muller, P. Knapek, J. Faure, J.J. Grob, B. Honerlage, I. Pelant. Nucl. Instr. a Meth. in Physics Research B, **148**, 997 (1999).
- [2] P. Protopoulps, A.G. Nassiopoulou. Appl. Phys. Lett., **77**, 1816 (2000).
- [3] Yi Shi, K. Ishikuro, T. Hiramoto. J. Appl. Phys., **84**, 2358 (1998).
- [4] E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukas, K. Beltsios, J. Stoemenos, S. Zhang. Appl. Phys. Lett., **77**, 3450 (2000).
- [5] G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, P. Normand. Appl. Phys. Lett., **82**, 200 (2003).
- [6] А.А. Бухараев, Н.И. Нургазизов, А.В. Сугоняко. Микроэлектроника, **31**, 121 (2002).
- [7] I.A. Karpovich, N.V. Baidus, B.N. Zvonkov, D.O. Filatov, S.V. Levichev, A.V. Zdoroveishev, V.A. Perevoshikov. Phys. Low-Dim. Structur., **3, 4**, 341 (2001).
- [8] S. Guha. J. Appl. Phys., **84**, 5210 (1998).
- [9] M.L. Brongersma, A. Polman, K.S. Min, H.A. Atwater. J. Appl. Phys., **86**, 759 (1999).
- [10] S. Cheylan, R.G. Elliman. Appl. Phys. Lett., **78**, 1912 (2001).
- [11] V.J. Garcia, L. Martinez, J.M. Briceno-Valero, C.H. Schilling. Probe Microscopy, **1**, 107 (1997).
- [12] B. Kracke, B. Damaschke. Appl. Phys. Lett., **77**, 361 (2000).
- [13] G.D. Wilk, Yi Wei, H. Edwards, R.M. Wallace. Appl. Phys. Lett., **70**, 2288 (1999).
- [14] M. Strobel, R.-H. Heinig, W. Moeller. Phys. Rev. B, **64**, 245 422 (2001).
- [15] T. Mueller, R.-H. Heinig, W. Moeller. J. Appl. Phys., **81**, 3049 (2002).
- [16] S.P. Withrow, C.W. White, D.M. Hembree, J.C. Barbour. J. Appl. Phys., **86**, 396 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

AFM visualization of Si nanocrystals in a SiO₂ thermal oxide by selective etching

M.S. Dunaevskii, J.J. Grob, A.G. Zabrodskii, R. Laiho⁺, A.N. Titkov*

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

* Laboratoire PHASE,
Universite Louis Pasteur, BP20CR
67037 Strasbourg, France

+ Wihuri Laboratory, Turku University,
20014 Turku, Finland

Abstract Topography and local hardness of etched surfaces of thermal oxide SiO₂ with Si nanocrystals were studied by methods of atomic force microscopy (AFM). Si nanocrystals (Si-NC) were obtained by Si⁺ ion implantation in thermal oxide SiO₂ with subsequent high temperature annealing. It was shown that selective etching, which removes the thermal oxide material, makes it possible to reveal Si-NC in surface topography as „nanohillocks“ of 2–3 nm height. These values correlate with an average radius of Si-NC in the SiO₂ thermal oxide layer. Another evidence of the Si-NC observation has been obtained by comparing the topography of etched surfaces with local hardness maps where nanocrystals appear as areas with reduced hardness. It has been also observed a phase segregation of implanted Si as extended flat clusters oriented in parallel to the oxide surface. The proposed method of Si-NC and clusters visualization in the oxide gives a new convenient opportunity for studying processes of the nucleation and spinodal decomposition in solid solutions of Si in a SiO₂ thermal oxide.