

Є.І. Зубко ⁽¹⁾, аспірант

К.А. Дикий ⁽²⁾, наук. співробітник

ВПЛИВ ДЕФЕКТООТВОРЕННЯ ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ НА СКЛАД ПРОДУКТІВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО АНОДУВАННЯ*

⁽¹⁾ Запорізька державна інженерна академія,

⁽²⁾ Запорізький національний технічний університет

Исследован фазовый состав продуктов электрохимического анодирования на поверхности модифицированного монокристаллического кремния. Установлена корреляция между равновесным коэффициентом распределения примесей и примесным порогом дефектообразования поверхности монокристаллического кремния в процессе электрохимического анодирования.

Досліджено фазовий склад продуктів електрохімічного анодування на поверхні модифікованого монокристалічного кремнію. Встановлено кореляцію між рівноважним коефіцієнтом розподілу домішок і домішковим порогом дефектоутворення поверхні монокристалічного кремнію під час електрохімічного анодування.

Вступ. Під час електролітичного анодування поверхні монокристалічного кремнію в електролітах із значним вмістом фториду водню (*HF*) утворюється шар з високою поруватістю [поруватий кремній (ПК)], який складається з фази продуктів електролітичного анодування, що огортає мікросталічну матрицю модифікованого монокристалічного кремнію [1-8].

За своєю природою зазначена фаза має складний хімічний склад, основою якого є аморфний кремній [9,10]. Дослідження складу такого шару в літературі висвітлювалося не достатньо. Внаслідок цього уявлення про вплив дефектоутворення поверхні монокристалічного кремнію на продукти електрохімічного анодування були обмеженими. Проте структура поверхні поруватого аморфного шару визначає електричні властивості, а також істотно впливає на процеси зростання епітаксійних шарів і формування металевих контактів. Все це пов'язано з механізмом утворення та трансформації мікродефектів.

На даний час існують декілька моделей, що пояснюють процеси виявлення властивостей зростання та трансформації мікродефектів [11-13]. Автори робіт вважають, що гетерогенними центрами зародження дефектів є домішки вуглецю і кисню на яких утворюються первинні вуглецево-міжвузловинні і киснево-вакансійні агломерати [14,15]. Тому при визначенні фазового та кількісного складу компонентів на поверхні ПК треба зосередити увагу на зазначених домішках.

Метою роботи було дослідження впливу структурних властивостей поверхні монокристалічного кремнію під час травлення на продукти електролітичного анодування.

Методика досліджень. У роботі досліджували пластини монокристалічного кремнію з орієнтацією (100) *p*-типу товщиною 300 мкм. Концентрація легуючої домішки бору становила $1 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Аодне травлення проводили за щільності струму 30 мА/см². Висвітлення здійснювали за допомогою лампи накаливання в електроліті складу *HF* (42 %) : *H₂O* : *HCl* = 1 : 4 : 0,5. Тривалість травлення складає 30 хвилин. Оцінку поруватості

*Роботу виконано під науковим керівництвом професора, к.т.н. Швеця Є.Я.

зразка здійснювали гравіметричним методом, її значення сягає для першої групи зразків – 84 і 75 %, для другої групи – 72 і 68 % відповідно.

Для контрольованого видалення аморфної плівки, що утворилась на поверхні монокристалічного кремнію після електролітичного анодування: першу групу зразків обробляли по змінно у розчинах наступного складу $HCl : H_2O = 1 : 1$, $NH_3OH : H_2O_2 (40\%) : H_2O = 1 : 1 : 3$; другу групу зразків – у 1 %-му розчині KOH за температури $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Дослідження морфології поверхні одержаних модифікованих шарів монокристалічного кремнію проводили на растровому електронному мікроскопі типу REM-106Н із системою рентгенівського мікроаналізу за енергетичною дисперсією. Прискорювальна напруга складає 20 кВ, струм електронного зонда – 45...90 мкА. Роботу проводили за режимом вторинних електронів при збільшенні від $\times 40$ до $\times 2000$ на робочому відрізку 10,9...11,8 мм. Якісний склад утвореного поруватого шару визначали за допомогою спектрального аналізу за енергетичною дисперсією.

Для оцінки дефектоутворення поверхні модифікованого монокристалічного кремнію розраховували щільність дислокацій, тобто кількість виходів дислокацій та кількість утворень на поверхні кристала навколо виходу дислокації, так званих «ямок травлення», що не пов'язані зі смугами ковзання та не утворюють межі зерен. Площу видимої поверхні кристала визначали за допомогою мікрометра.

Щільність дислокацій розраховували за формулою:

$$C = \frac{\sum N_i}{m \cdot A}, \quad (1)$$

де N_i – кількість «ямок травлення» на i -ій ділянці кристала; A – площа поверхні кристала, що видима у полі зору мікроскопу; m – кількість ділянок, на яких проводили розрахунок «ямок травлення» [16,17].

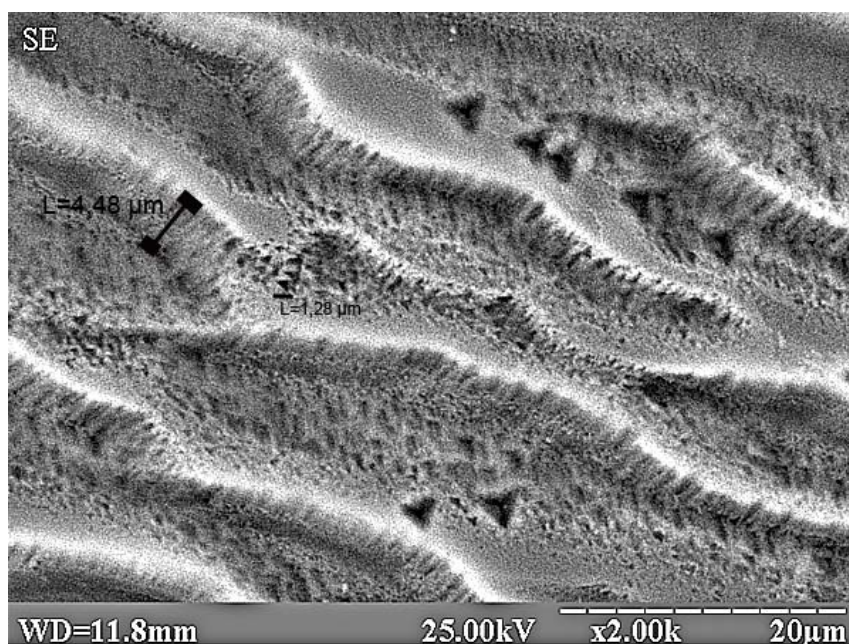


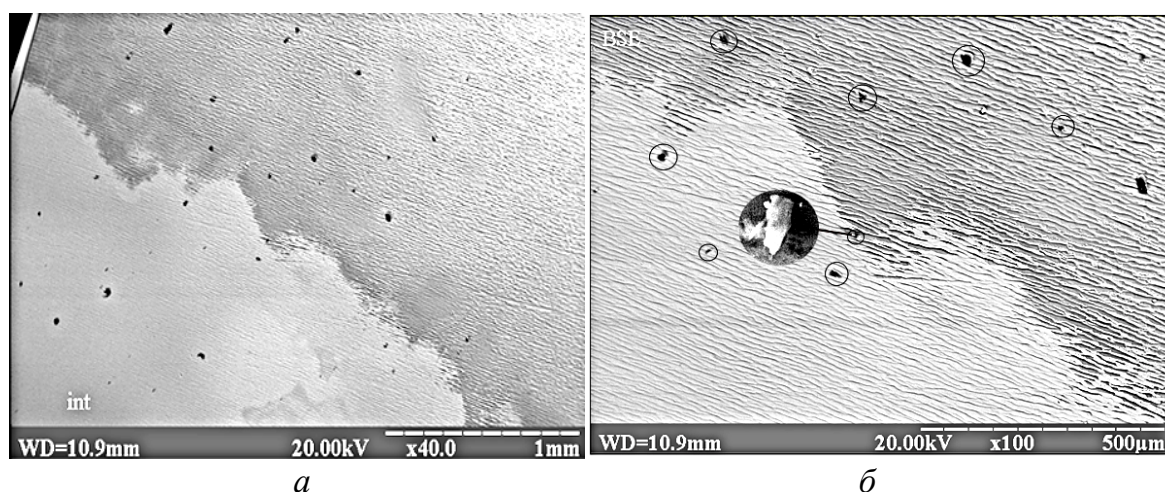
Рисунок 1 – Мікрофрактограма поверхні модифікованого монокристалічного кремнію із збільшенням $\times 2000$

На рис. 2 подано мікрофрактограми поверхні модифікованого під час травлення монокристалічного кремнію із збільшенням 40 та 100 разів відповідно. Проведений

експеримент засвідчує, що продукти електролітичного анодування осаджуються на модифікованій матриці монокристалічного кремнію у вигляді тонкої аморфної плівки й агрегатів-скупчень, які розсіяні на поверхні модифікованого монокристалічного кремнію.

Теорія та аналіз одержаних результатів. У результаті електролітичного анодування було одержано модифіковані поруваті шари на монокристалічній підкладці кремнію з розмірами пор – 100...500 нм і висотою гребеня – 0,80...4,48 мкм. На рис. 1 зображено утворення дислокації з *A*-мікродфектів розміром 1,28 мкм, що розташовуються паралельно один до одного.

Для дослідження фазового та кількісного складу поверхні модифікованого монокристалічного кремнію шляхом спектрального аналізу за енергетичною дисперсією обрано п'ять ділянок, чотири з яких розташовані на одному зразку з поруватістю 84 % (рис. 3): з переважаючим вмістом монокристалічного кремнію (1); агрегат продуктів електролітичного анодування (2); ділянка без видимого структурного порушення поверхні ПК (3); з переважаючим вмістом «ямок травлення» (4). П'яту ділянку було обрано з першого зразка другої групи з поруватістю 72 %.



а) збільшення $\times 40$;

б) збільшення $\times 100$

Рисунок 2 – Зображення поверхні монокристалічного (а) та модифікованого (б) монокристалічного кремнію:

Виходячи з цього на ділянках 3 і 4 у радіусі 10 мкм підраховували кількість і щільність дислокацій, яка згідно розрахункам становить відповідно 3 і 33 та $3 \cdot 10^{-12}$ і $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^{-2}$.

Результати визначення кількісного складу компонентів подано у табл. 1.

На ділянці 1 результати фазового та кількісного аналізів (табл. 1) свідчать про 100 % вмісту монокристалічного кремнію. В той же час агломерат (ділянка 2) являє собою тонкодисперсний порошок зі скупченням часток складної геометричної форми. Розмір часток варіюється від 1 до 30...40 мкм. Агломерат має розвинену порувату поверхню (26,03 % вуглецю, 22,01 % кисню) з поруватістю 48 %. Це пов'язано зі скупченням часток карбідів ряду домішок, які утворюються внаслідок травлення, що приводить до локалізації домішкових атмосфер та дефектних областей.

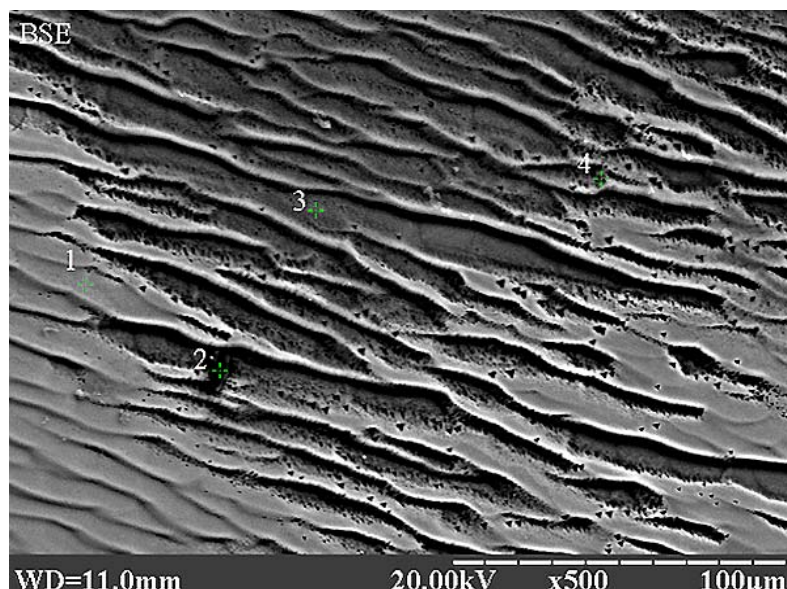


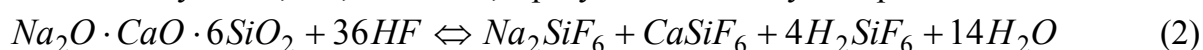
Рисунок 3 – Зображення поверхні модифікованого монокристалічного кремнію із збільшенням $\times 500$

Для ділянок 3 і 4, згідно даним спектрального аналізу, на фоні супутникових додавань, переважаючим є наявність кремнію (78,38 і 78,40 % відповідно, табл. 1).

Таблиця 1 – Результати визначення фазового і кількісного складу компонентів на п'яти ділянках

| Елемент | Масова концентрація, % | | | | |
|----------|------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| | Перша група зразків | | | | Друга група зразків |
| | ділянка 1 | ділянка 2 | ділянка 3 | ділянка 4 | ділянка 5 |
| кремній | 100 | 48,71 | 78,38 | 78,40 | 90,98 |
| вуглець | - | 26,03 | 1,30 | 1,87 | 1,69 |
| кисень | - | 22,01 | 11,19 | 10,80 | 3,70 |
| кальцій | - | 0,70 | 0,60 | 0,76 | - |
| натрій | - | 0,61 | 0,56 | 0,40 | 0,46 |
| магній | - | 0,49 | 0,66 | 0,39 | 0,42 |
| сірка | - | 0,36 | - | - | 0,08 |
| калій | - | 0,21 | - | - | - |
| алюміній | - | 0,16 | 0,23 | 0,51 | 0,35 |
| хлор | - | 0,72 | - | - | - |
| фтор | - | - | 7,08 | 5,89 | 2,34 |

Морфологічний аналіз ділянок 3 і 4 показує, що на поверхні модифікованого під час травлення монокристалічного кремнію створюється аморфна плівка продуктів електролітичного анодування, що, можливо, є результатом наступної реакції:



На ділянках 3 і 4 у радіусі 10 мкм розраховували кількість і щільність дислокацій, яка згідно розрахункам становила 3 і 33 та $3 \cdot 10^{-12}$ і $3,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^{-2}$ відповідно. Тому встановлено, що домішковий поріг концентрації вуглецю дорівнює 1,30 мас. % від загального обсягу.

За кількісним складом домішки вуглецю на ділянці 3 наявність дефектів є дуже малою та становить три дислокації на площі 100 мкм^2 . Тому встановлено, що домішковий поріг концентрації вуглецю дорівнює 1,30 мас. % від загального обсягу.

На ділянці 4 концентрація домішки вуглецю становить 1,87 і 1,69 мас. % відповідно за наявності дислокацій у кількості тридцяти трьох і вісімнадцяти, що розподілені на поверхні кристала нерівномірно. Це пояснюється тим, що збільшення концентрації домішки вуглецю, тобто збільшення гетерогенних центрів зародження, сприяє виникненню джерел зосередження преципітаційно-дислокаційних колон, які є центрами захватування важких металів, наприклад, домішки германію в кількісному складі 0,96 %. Наявність цієї домішки спричинює сильні напруження на поверхні кристалу кремнію, де умови електролітичного анодування є далекими від умов термодинамічної рівноваги та приводять до утворення нерівноважних систем, де встановлення рівноваги супроводжується утворенням і взаємодією точкових дефектів і кисневмісних термодонорів.

Фонові домішки кисню та вуглецю є центрами зародження ростових мікродефектів (рис. 4,а). Під їх впливом визначається механізм зростання та трансформації мікродефектів. Ізовалентна домішка вуглецю відносно до кремнію подібно до германію впливає на процеси термічного дефектоутворення в кисневовмістимому монокремнії (метод Чохральського) та монокремнії (метод зонної плавки). Це визначено, тим, що ковалентний радіус атома вуглецю $R_C = 0,077 \text{ нм} \leq R_{Si} = 0,177 \text{ нм}$ ($R_{Ge} = 0,122 \text{ нм}$). Тому вуглець, що заміщує власні атоми кремнію, в матриці кремнію створює центри зародження вуглецево-міжвузловинних агрегатів, що представляють області локального напруження розтягування, до яких спрямовуються надлишкові між-вузловинні атоми кремнію та міжвузловинні атоми кисню. Для компенсації розтягування домішка вуглецю захватує атоми германію [11].

Області стиску біля міжвузловинних атомів кисню є центрами зародження кисневовакансійних агрегатів. До цих областей спрямовуються надлишкові вакансії та інші міжвузловинні атоми кисню.

Топографію дефектоутворення поверхні монокристалічного кремнію наведено на рис. 4,б-4,е.

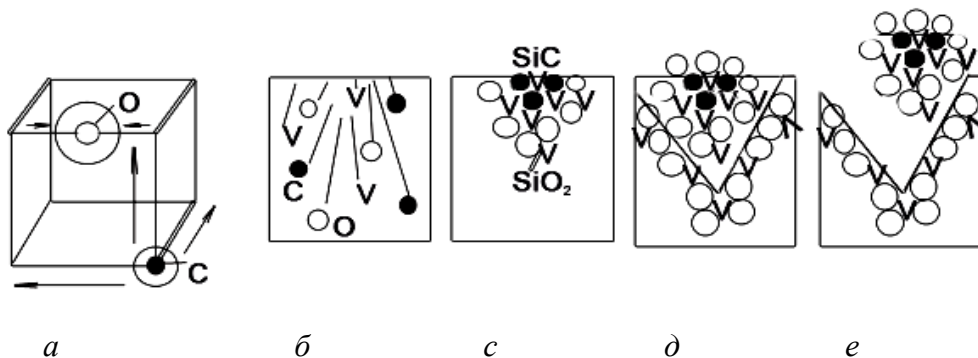


Рисунок 4 – Етапи розвитку дефектоутворення в процесі електролітичного анодування: гетерогенні центри зародження - вуглець і кисень (а); етапи утворення А-дефекту (б, с, д і е)

Початковий етап утворення дефекту зумовлено різкою температурною залежністю рівноважних концентрацій значних пересичень власних точкових D-мікродефектів (вуглецю та кисню), що виникають у перші секунди на достатньо малих відстанях від фронту травлення (рис. 4,б). Дані пересичення спричинюють підвищену дифузію вузловинного вуглецю, що, в свою чергу, може спричинити спільну агрегацію власних міжвузловинних атомів кремнію, міжвузловинного кисню та вузловинного вуглецю.

Взаємодія між атомами кисню, вуглецю та власними точковими дефектами призводить до утворення комплексів, згідно термодинамічного аналізу [12], у такому

напрямку: вуглець-міжвузловинний атом кремнію $[C_S I_{Si}]$: $C_S + I_{Si} \Leftrightarrow [C_S I_{Si}]$, кисень вуглець (O_i і C_S), вакансія-кисень $O_i + V_{Si} \Rightarrow O_S \Rightarrow 2O_S + 3O_S + \dots + nO_S$.

Пересичення I_{Si} зменшує критичний радіус $[C_S I_{Si}]$ -зародків і прискорює дифузію C_S в результаті утворення агломератів $[C_S I_{Si}]$. Окрім того, пересичення I_{Si} може призводити до спільної преципітації O_i та C_S внаслідок дифузії O_S .

Утворення агломератів $[C_S I_{Si}]$, де атоми вуглецю є стоками, призводить до значного зменшення концентрації власних міжвузловинних атомів кремнію, що супроводжується збідненням областей матриці кремнію. А це призводить до термодинамічно не вигідного процесу гомогенної конденсації власних міжвузловинних атомів кремнію. Такий процес супроводжується емісією атомів кремнію у міжвузловину. В результаті утворюються два типи міжвузловинних мікродефектів: домішкові преципітати (джерела цих атомів) та міжвузловинні агломерати (стоки для міжвузловинних атомів кремнію), рис. 4,с.

За вакансійним механізмом теоретично можливо очікувати як вакансійно-домішкову, так і чисто вакансійну агрегації. Вакансійно-домішкова агрегація (рис. 4,д) починається раніше, ніж чисто вакансійна, що є термодинамічно вигідним для утворення дефекту [12].

Міжвузловинні атоми кисню є дуже рухливими, тому утворення мікропреципітатів SiO_2 (рис. 4,с і 4,д) стимулюється виходом міжвузловинного кисню в положення заміщення O_S та призводить до надлишку об'єму матриці (рис. 4,е). В даному процесі буде поглинатися одна вакансія на кожні два атоми кисню. Подальше поглинання вакансій і домішки дефектом, що зростає, приводить до зниження концентрації вакансій порівняно з концентрацією кисню. У результаті преципітати починають додатково поглинати кисень без участі вакансій. Їх розмір буде зростати, а деформація навколо них буде змінювати знак із вакансійної на міжвузловинну та під час подальшої агрегації супроводжується емісією власних міжвузловинних атомів кремнію. Межа повного переходу до міжвузловинного режиму зростання визначають з відношення V / G (де V – вакансії; G – міжвузловинні атоми кисню).

Наступним етапом агрегації точкових дефектів у міжвузловинному режимі є зростання кристала в результаті пересичення твердого розчину власних міжвузловинних атомів кремнію. За рахунок зростання мікропреципітатів SiO_2 відбувається процес гомогенного зародження міжвузловинних кластерів (рис. 4,е). Отже, A -мікродефекти виникають під дією двох різних механізмів: конденсації власних міжвузловинних атомів кремнію та генерації дислокаційних петель, що спричинено полем пружних напружень навколо преципітатів SiO_2 .

Отже, у вакансійно-міжвузловинному режимі зростання кристала відбувається вуглецево-міжвузловинна агрегація під час розпадання пересиченого твердого розчину власних міжвузловинних атомів кремнію, а також киснево-вакансійна агрегація під час розпадання пересиченого твердого розчину вакансій. За деяким критичним значенням відношення V / G такі механізми (вакансійний та міжвузловинний) утворюють D -мікродефекти. Ці D -мікродефекти формують B -мікродефекти, які потім при спільному групуванні трансформуються у A -мікродефекти за рахунок механізму призматичного видавлювання або за рахунок конденсації власних міжвузловинних атомів кремнію. Такий процес відбувається під час гомогенного зародження міжвузловинних кластерів (дислокаційних петель міжвузловинного типу).

При утворенні протяжних порушень (дефектів упакування стрижньоподібних дефектів) може бути подавлено в результаті анігіляції міжвузлових атомів кремнію на домішках вуглецю (ефект Воткінса).

Вимоги щодо концентрації вуглецю (1,30 мас. % від загального обсягу) є до-сить умовними, тому що вплив домішки визначається сумарним ефектом взаємодії різного роду домішкових елементів, дефектів структури кристала та термічних опе-рацій при подальших обробках. Домішкові елементи: натрій, калій, магній, кальцій є дрібними донорами. Алюміній, германій і вуглець виявляються локалізованими у вузлах решітки, тобто так само, як і за умов термодинамічно рівноважного введення. Кисень, сірка, фтор, хлор є глибокими акцепторами, з них фтор, хлор, кисень утворюють рівні у валентній зоні.

Поведінка домішок у кремнії залежить від ряду додаткових факторів, таких як межова розчинність, рівень легування, коефіцієнт дифузії, концентрації фонових до-мішок (кисню, вуглецю) і дефектів кристалічних решіток, термічної обробки криста-лів кремнію та технологічних аспектів одержання модифікованих шарів на моно-кристалічній підкладці.

Висновки

1. Для високопоруватих зразків методами електронної мікроскопії показано існування в обсязі модифікованого кремнію фази продуктів електрохімічних реакцій: тонкодисперсного порошку з розміром від 1 до 40 мкм та аморфної плівки.

2. Методом спектрального аналізу за енергетичною дисперсією визначено хі-мічний склад тонкодисперсного порошку й аморфної плівки. Встановлено, що доміш-ковий поріг концентрації вуглецю дорівнює 1,30 % від загального відсоткового об-сягу.

3. Подано етапи формування дефектів під час електролітичного анодування. Утворення протяжних порушень – стрижньоподібних дефектів і дефектів упакування може бути подавлено в результаті анігіляції міжвузлових атомів кремнію на домішках вуглецю (ефект Воткінса).

4. Для контрольованого видалення аморфної плівки рекомендовано обробляти пластини в 1 %-му розчині *КОН* за температури 70 °С.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Николаев К. П.* Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике / К. П. Николаев, Л. Н. Немировский // *Обзоры по электронной технике. Серия 2. Полупроводниковые приборы.* – 1989. – Вып. 9. – С. 1-59.
2. *Unagami T.* Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions / T. Unagami // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – Vol. 127. – P. 476-483.
3. *Arita J.* Formation and oxidation of porous silicon by anodic reaction / J. Arita // *J. Crystal Growth.* – 1978. – Vol. 45. – P. 383-390.
4. *Перевозчиков В. А.* Многослойное строение структур с пористым кремнием / В. А. Перевозчиков, В. Д. Скупов, В. Г. Шенгуров // *Поверхность.* – 1998. – Вып. 4. – С. 44-46.
5. *Noguchi N.* Study of luminescent region in anodized porous silicon by photoluminescence imaging and their microstructures / N. Noguchi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 31. – P. L490-L493.
6. *Suemune I.* Photoirradiation effect on photoluminescence from anodized porous silicon and luminescence mechanism / I. Suemune, N. Noguchi, M. Yamanishi // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 31. – P. L494-L497.
7. *Fuchs H. D.* Porous silicon and siloxene: vibrational and structural properties / H. D. Fuchs // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48. – P. 8172-8189.
8. *Memming R.* Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions / R. Memming, G. Schwandt // *Surf. Sc.* – 1966. – Vol. 4. – P. 109-124.
9. *Зимин С. П.* Электрические и структурные свойства аморфизированной пленки на пористом кремнии / С. П. Зимин, В. С. Кузнецов, Д. С. Зимин // *Новые материалы и технологии.* – М.: МАТИ, изд-во «ЛАТМЭС». – 1996. – С. 137-141.
10. *Зимин С. П.* Влияние электронного облучения на электропроводность пористого кремния, содержащего аморфную фазу / С. П. Зимин, Ю. В. Рябкин, А. Н. Брагин // *Материалы XI*

- межнац. совещ. «Радиационная физика твердого тела». – Севастополь: СевНГУ, 2001. – С. 143-147.
11. *Voronkov V. V.* Mechanism of swirl defects formation in silicon / V. V. Voronkov // Journal of Crystal Growth. – 1982. – Vol. 59. – № 3. – P. 625–642.
 12. *de Kock A. J. R.* The introduction of dislocations during the growth of floating-zone silicon crystals as a result of point defect condensation / A. J. R. de Kock, P. J. Roksnoer, P. G. T. Boonen // Journal of Crystal Growth. – 1975. – Vol. 30. – № 3. – P. 279-294.
 13. *Hu S. M.* Defects in silicon substrates / S. M. Hu // Journal of Vacuum Science & Technology. – 1977. – Vol. 14. – № 17. – P. 319-329.
 14. *Новосядлий С. П.* Вуглець у кристалічній ґратці монокремнію / С. П. Новосядлий, П. І Мельник // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3. – № 2. – С. 338-340.
 15. *Таланин И. Е.* Модель образования и трансформации микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния / И. Е. Таланин, В. И. Таланин, Д. И. Левинзон // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 3. – С. 72-76.
 16. *Перевозчиков В. А.* Особенности абразивной и химической обработки полупроводников: [учебник] / В. А. Перевозчиков. – Н. Новгород: Электроника, 1992. – С. 132.
 17. *Готра З. Ю.* Контроль качества и надежности микросхем: [учебник] / З. Ю. Готра, И. М. Николаев. – М.: Радио и связь, 1989. – С. 168.

Стаття надійшла до редакції 29.10.2010 р.
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний