

УДК 621.315.592

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ ПОВЕРХОНЬ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Б. Павлик¹, Р. Дідик¹, Й. Шикоряк¹, Р. Лис¹, Д. Слободзян¹, А. Грипа¹,
І. Чегіль²

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна.
pavlyk@electronics.wups.lviv.ua

² НВП «Карат», вул. Стрийська, 202, 79031, Львів, Україна.

Досліджено процеси перебудови структурних дефектів у приповерхневому шарі механічно оброблених поверхонь р-Si в міру його травлювання з використанням методик оптичної та атомносилової мікроскопії. За допомогою оригінальної установки пластично деформували на задане значення масивні (товщиною до 4 мм) монокристалічні зразки кремнію. Розглянуто особливості розподілу дислокацій на площині (111) вздовж деформованих зразків в залежності від величини деформації. Наведено картини полірувального і селективного травлення поверхонь (111), (110) та (11 $\bar{2}$) бездислокаційних і деформованих зразків р-Si. Показано, що місця виходу дислокацій на поверхню (111) декоровані глибокими (близько 2 мкм) дислокаційними ямками, на відміну від мілкіших ямок (близько 0,4 мкм) не пов'язаних з лінійними дефектами кристалічної ґратки. Показана можливість одержання інформації про кут виходу дислокації на поверхню або величину зміщення дислокації під дією зовнішніх факторів методом поширювального травлювання поверхні.

Ключові слова: приповерхневий шар, дислокації, хімічне травлення поверхні, монокристалічний кремній.

Під час дослідження впливу домішок і точкових дефектів, наприклад радіаційного походження, на фізичні властивості напівпровідникових матеріалів необхідно враховувати їхню взаємодію з дислокаціями. Відомо, що дислокації можуть бути місцями стоку домішок та точкових дефектів і відігравати роль гетерів [1], що, зокрема, використовують у технології виготовлення напівпровідникових приладів [2, 3].

Зменшення рухливості дислокацій зумовлене їхнім домішковим і дефектним оточенням (хмаринками Котрелла), приводить до зміцнення напівпровідникових монокристалів [4]. З іншого боку, завдяки тому, що в ділянці дислокації концентрація дефектів зростає, поблизу дислокації треба очікувати прискорення взаємодії дефектів між собою, що допомагає виявляти закономірності, які в бездислокаційних кристалах не можуть чітко проявлятися через їхню значно меншу інтенсивність. У цьому випадку дислокації можна вважати каталізаторами взаємодії дефектів, наприклад, радіаційного походження. Зі сказаного можна зробити висновок, що залежно від концентрації дислокацій у монокри-

сталі домішки та точкові дефекти можуть по-різному впливати на його фізичні характеристики. Тому доцільно такі дослідження проводити на зразках з різною концентрацією дислокацій.

Відомі дослідження на тонких (близько 0,4 мм) монокристалічних пластинках кремнію, у яких дислокації нагрітої пластинки генерували пластичною деформацією з трьома точками опори у вигляді трикутника [5]. Такий метод деформації, на жаль, не придатний для зразків більшої товщини, наприклад зразків з розмірами 3×4×8 мм, застосовуваними нами у ході дослідження електромеханічних характеристик.

З метою пластичної деформації такого типу зразків за температур до 800 °С ми сконструювали та виготовили установку для деформації монокристалів напівпровідників прямокутної форми. Пластична деформація в цій установці здійснюється прикладанням, до строго плоскопаралельних торців зразка орієнтація яких $(1\bar{1}2)$, стиску силою в межах $(5,5 - 6,0) \cdot 10^7$ Па вздовж напрямку, паралельного до бічних граней (111) та (110) .

В ході підготовки зразків до деформації та для виявлення дислокацій проводили механічну та хімічну обробку їхніх поверхонь. Інформація про використовувані монокристали кремнію, методики обробки поверхонь досліджуваних зразків та використовувані методики й устаткування для дослідження дефектного стану поверхні наведена у публікаціях [6, 7].

Картини хімічного травлення поверхонь бездислокаційних монокристалів кремнію.

Унаслідок травлення монокристалічного зразка кремнію прямокутної форми в полірувальному травнику його грані під оптичним мікроскопом мають вигляд, показаний на рис. 1.

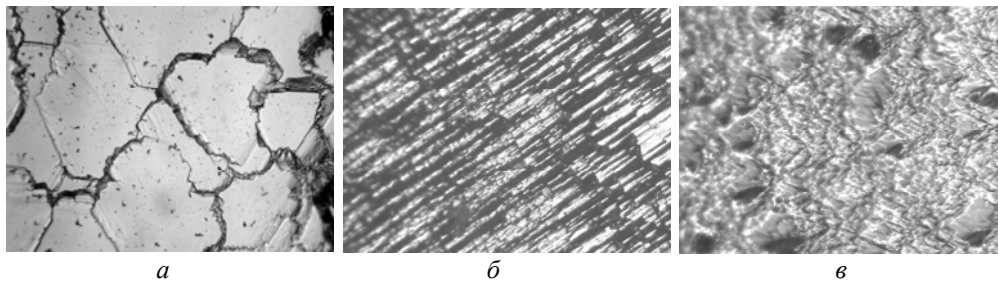


Рис. 1. Вигляд поверхонь (111) (а), (110) (б) та $(1\bar{1}2)$ (в), протравлених полірувальним травником. $\times 130$.

Зазначимо, що за допомогою такої підготовки поверхні можна одержати не лише інформацію про орієнтацію граней зразка, а і про відхилення реальної грані від кристалографічної орієнтації (111) . У випадку такого відхилення мозаїчна структура (див. рис. 1,а) накладається на сходинок терасоподібної поверхні (рис. 2,а). Зі збільшенням кута розорієнтації відстань між сходинок зменшується і картина травлення наближається до картини, яку спостерігаємо на поверхні (110) , показаний на рис. 1,б.

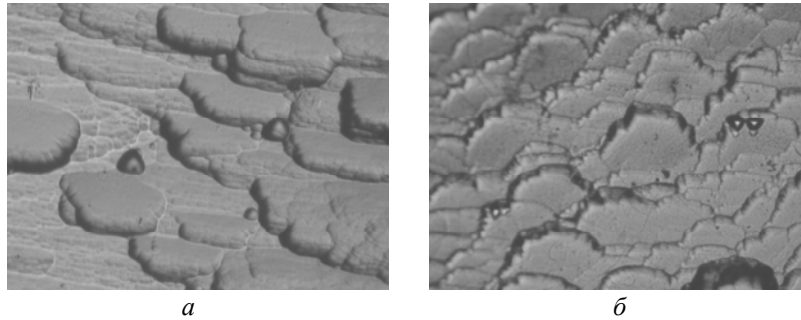


Рис. 2. Вигляд поверхні монокристалічного кремнію, вирізаної під невеликим (*a*) і трохи більшим (*б*) кутом до кристалографічної орієнтації (111). $\times 100$.

Травленням попередньо відполірованих поверхонь (111) бездислокаційного монокристала кремнію селективним травником, що містить CrO_3 [8], виявлено незначну кількість неглибоких, з досить плоским дном, ямок трикутної форми (рис. 3).



Рис. 3. Плитка ямка травлення на поверхні (111). Зображення отримане на оптичному ($\times 1000$) (*a*) та атомно-силовому (*б*) мікроскопах.

Переважно такі ямки розміщені групами (рис. 4). Наступний цикл полірувального та селективного травлення приводить до їхнього зникнення і появи (або не появи) в інших місцях, ніяк не пов'язаних з попередніми. Це свідчить про те, що ці ямки, назовемо їх “плиткі”, не пов'язані з лінійними дефектами, що поширюються вглиб кристала, тобто дислокаціями.

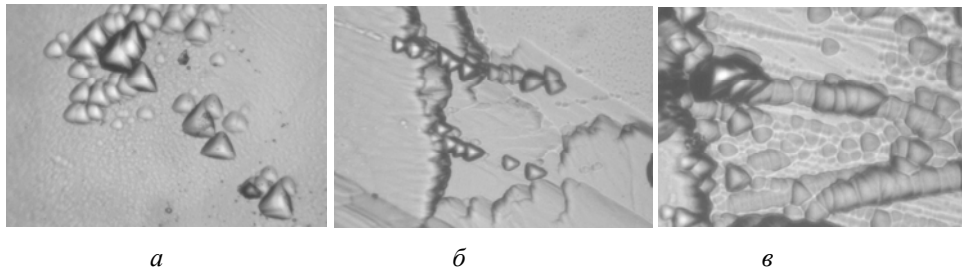


Рис. 4. Скупчення “плитких” ямок: $\times 340$ (*a*); $\times 230$ (*б*); $\times 340$ (*в*).

“Плиткі” ямки, найімовірніше, утворюються в місцях скупчення точкових дефектів (вакансії, міжвузля, домішки) квазісферичної форми. Такі утворення можуть бути більшими від діаметра області механічних напружень, зумовленого дислокацією. Тому “плиткі” ямки (на рис. 5 показано стрілкою), зазвичай, більші від дислокаційних ямок, які продекорували площини зміщень унаслідок локальної пластичної деформації. Додатковим аргументом на користь сказаного може слугувати той факт, що подібні ямки можна спостерігати й під час полірувального травлення, коли на фоні великих розтравлених трикутників від поверхневих нерівностей з’являється свіжа “плитка” ямка. На підставі викладених результатів досліджень картин селективного травлення поверхні (111) бездислокаційних кристалів вважаємо суперечливим наше попереднє припущення про те, що “плиткі” ямки є дислокаційними [6].

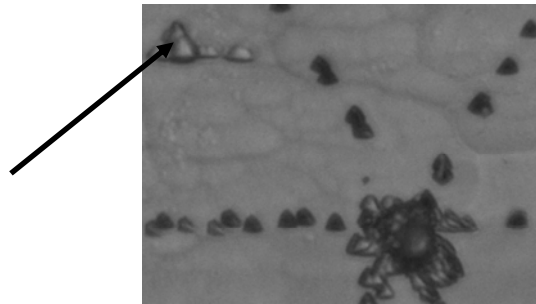


Рис. 5. Плиткі (показано стрілкою) і дислокаційні ямки на площинах ковзання. $\times 550$.

Травлення пластично деформованих зразків.

Локальна деформація. У місцях локальної деформації поверхні (111) селективним травленням виявляються характерні розетки з дислокаційних ямок (див. рис. 5). Ці ямки за виглядом суттєво відрізняються від описаних вище “плиткових” ямок. Вони темні, з чіткими краями і значно глибші (близько 2 мкм).

В атомно-силовому мікроскопі дислокаційна ямка являє собою досить глибоку обернену піраміду (рис. 6), яка в разі косоного освітлення у відбитому світлі під час спостереження в оптичному мікроскопі повинна виглядати як темний трикутник.

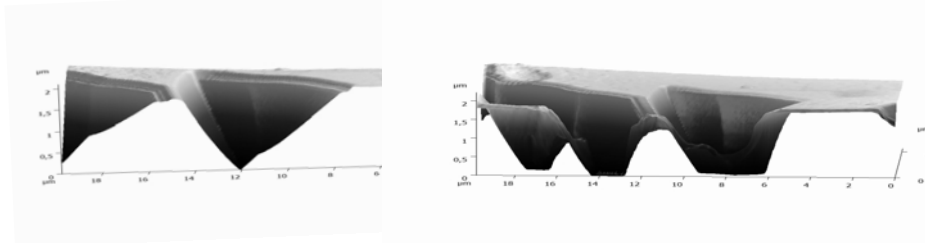


Рис. 6. Вигляд дислокаційної ямки травлення, одержаний за допомогою атомно – силового мікроскопа.

Поступове розтравлення дислокаційної ямки в полірувальному травнику показано на рис. 7. Як бачимо, бічні грані оберненої піраміди розтравлюються, зливаючись з сусідніми пірамідами, аж до утворення сліду від розетки у вигляді неглибокої заглибини на поверхні зразка (див. рис. 7,б,в). Повторним селективним травленням дислокаційні ямки відновлюються (див. рис. 7,г).

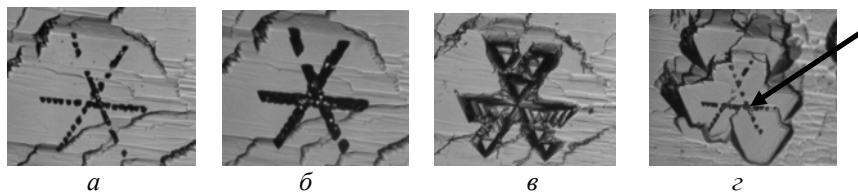


Рис. 7. Етапи розтравлення дислокаційних ямок у полірувальному травнику. $\times 310$.

Наступне травлення у селективному травнику виявляє нове положення дислокації на глибині розтравленого шару (на рис. 7,г показано стрілкою). Таким способом можна визначити кут, під яким дислокація підходить до поверхні або величину зміщення дислокації під дією зовнішніх чинників (електричних, магнітних полів та полів механічних напружень).

Об'ємна деформація. Під час підготовки до деформації зразок кремнію після механічної обробки поверхонь був підданий хімічному поліруванню. Після пластичної об'ємної деформації на 0,2 % та селективного травлення впродовж 2 хв на бічних гранях спостерігали як окремі дислокації, так і продекоровані ними площини ковзання (рис. 8).

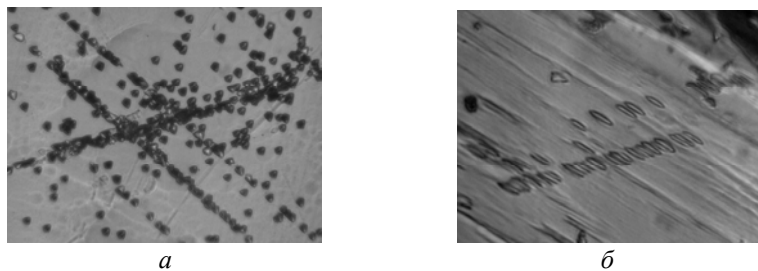


Рис. 8. Площини ковзання пластично продеформованого кристала, продекоровані дислокаційними ямками на площинах (111) (а) та (110) (б). $\times 340$.

Після травлення (20 с) zdeформованого зразка у селективному травнику спостерігали нерівномірний розподіл зон деформації, особливо біля торців зразка (рис. 9).

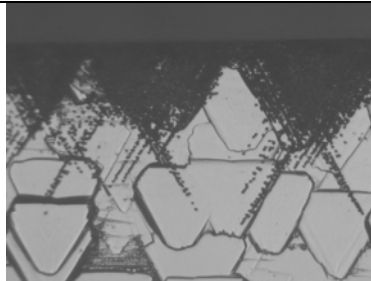


Рис. 9. Локальні ділянки деформації біля торця зразка на грані (111). $\times 60$.

Така нерівномірність, вважаємо, зумовлена деформацією пірамід, що виступають над торцевою поверхнею зразка після полірувального травлення (див. рис. 1,б). Різний ступінь деформації вершин пірамід видно на рис. 10 (показано стрілками). З огляду на це надалі торцеві поверхні зразків перед деформацією піддавали лише шліфуванню абразивним порошком.

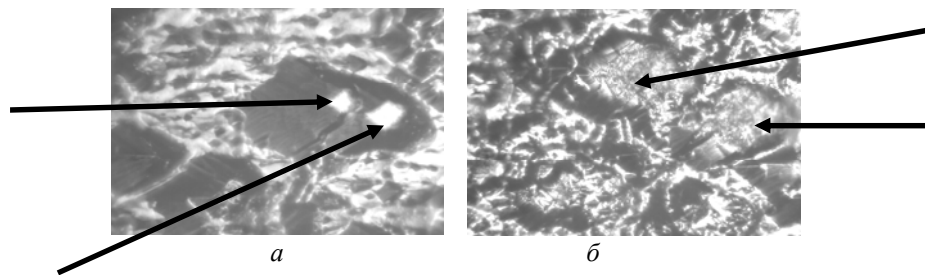


Рис. 10. Здеформовані вершини пірамід на торці зразка. $\times 550$.

На рис. 11 показано мікрофотографії площини (111) пластично деформованого кристала кремнію, протравленого за час 20 с у селективному травнику. Зразок з розмірами $3 \times 4 \times 7,5$ мм був здеформований на 1,28 % прикладеною постійною силою стиску у $5,7 \cdot 10^7$ Па паралельно до площин (111) за 700°C . У процесі деформації біля торців, до яких була прикладена сила стиску, зразок розширився трохи більше, ніж у середній частині. Різниця становила не більше 10 мкм.

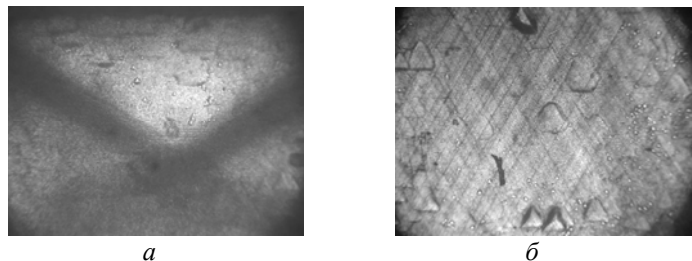


Рис. 11. Вигляд площини (111) деформованого зразка: *a* – біля торця, *б* – у середній частині зразка. $\times 40$.

З рис. 11,*а* бачимо, що в процесі деформації відбулось переміщення площин, які виходять на грані (110). Площини, які одним краєм виходять на торець зразка ($11\bar{2}$), не зміщались під час деформації, тому простежується збіднена від дислокацій зона у вигляді трикутника (на фотографії вона світліша).

З наведених мікрофотографій видно, що максимальна густина дислокацій є поблизу торців зразка. Це можна пояснити дещо вищою температурою торців завдяки теплопередаванню з деформувальних деталей, що спричинило локальне підвищення пластичності кремнію. Ділянки зразка, віддалені більше ніж на 1 мм від торців, мають досить однорідну густину дислокацій, що становить $(5-7) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ (див. рис. 11,*б*). Біля торців зразка густина дислокацій перевищує роздільну здатність оптичного мікроскопа, тому її не визначали.

На рис. 12 показано розподіл площин ковзання на грані (111) зразка, підданого 1,7 % пластичній деформації. Нерівномірність зон деформації залежить, очевидно, від мікрособливостей механічних властивостей зразка.

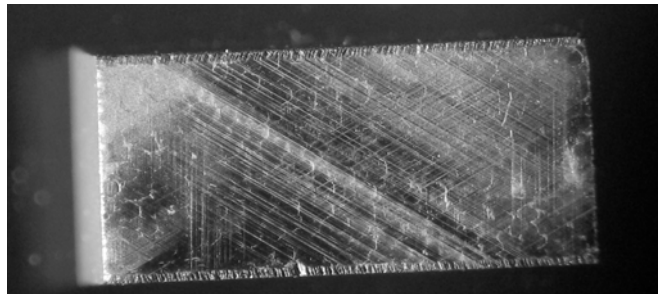


Рис. 12. Розподіл площин ковзання на грані (111) зразка, підданого 1,7 % пластичній деформації. Фотографія зроблена за допомогою мікроскопа МБС-9. $\times 10$.

Зазначимо, що пластична деформація дещо спотворює картину хімічного полірування поверхні (111) (рис. 13) порівняно з відповідною картиною недеформованого зразка: плоскі утворення (див. рис. 1,*а*) покриті нерівностями, зумовленими дефектністю гратки, унаслідок пластичної деформації.

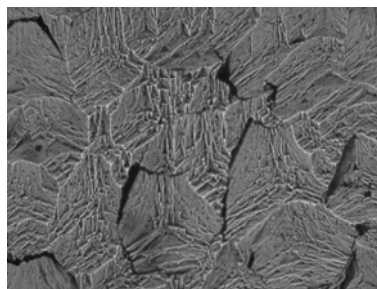


Рис. 13. Вигляд поверхні (111) zdeформованого на 1,7 % зразка монокристалічного кремнію після хімічного полірування. $\times 70$.

Нарешті наголосимо, що наші знання про структуру протравленої поверхні кремнію завжди відносні й залежать від того, у якому масштабі її спостерігаємо. За сильнішого збільшення “гладка” поверхня виявляється не зовсім гладкою (рис. 14). Поблизу дислокаційної ямки вона має куполоподібні утворення висотою до 100 нм, які теж свідчать про неідеальність ґратки в ділянці дислокації.

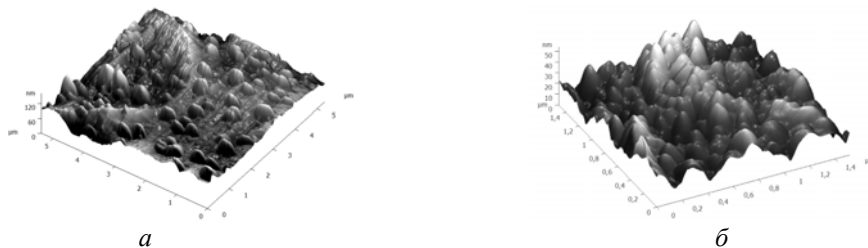


Рис. 14. Вигляд поверхні кристала поблизу дислокаційної ямки, одержаний за допомогою атомно-силового мікроскопа.

Отже, виявлено два типи ямок селективного травлення поверхні (111) p-Si: “плиткі” та “глибокі”. З’ясовано, що виходи дислокацій декорують лише “глибокі” ямки.

Біля торців $(11\bar{2})$ зразка, через які відбувається стискання, у ході пластичної деформації можуть виникати збіднені на деформаційні дислокації зони. Таке явище зумовлене рухом площин ковзання переважно між бічними поверхнями (110).

Запропоновано спосіб визначення кута, під яким дислокація підходить до поверхні зразка, або величину її переміщення.

Встановлено вплив попередньої обробки поверхонь зразка на результати його пластичної деформації.

1. Судзуки Т. Динамика дислокаций и пластичность / Т. Судзуки, Х. Ёсінаґа, С. Такеути; [пер. с япон. А.В. Хачояна] – М.: Мир, 1989. – 294 с.
2. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. Справочник / З.Ю. Готра. – М.: Радио и связь, 1991. – 258 с.
3. Курносов А.И. Материалы для полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А.И. Курносов. – М.: Высшая школа, 1980. – 327 с.
4. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций / С. Амелинкс. – М.: Мир, 1968. – 438 с.
5. Скворцов А.А. Электростимулированный транспорт дислокаций в постоянном магнитном поле / А.А.Скворцов, Л.И.Гонар, А.М.Орлов // Физика твёрдого тела. – 2003. – Т. 45, Вып. 9. – С.1603–1607.
6. Мікроскопічні дослідження дефектної структури приповерхневого шару кристалів p-Si / Б. Павлик, Р. Дідик, Й. Шикоряк [та ін.] // Теор. електротехніка. – 2010. – Вип. 61. – С. 164–170.

7. Особливості електропровідності опромінених та пружно деформованих кристалів р-Si / Б. Павлик, Р. Дідик, Й. Шикоряк [та ін.] // Теор. електротехніка. – 2010. – Вип. 61. – С. 171–179.
8. Сангвал К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение / К. Сангвал; [пер. с англ. А.В. Быстрицкого] – М.: Мир, 1990. – 492 с.

SOME CHARACTERISTICS OF CHEMICAL ETCHING OF MONOCRYSTAL SILICON SURFACES

B. Pavlyk¹, R. Didyk¹, J. Shykoryak¹, R. Lys¹, D. Slobodzyan¹, A. Hrypa¹, I. Tshehil²

¹ *Ivan Franko National University of Lviv,
Tarnavskogo Str. 107, UA - 79017 Lviv, Ukraine.*

pavlyk@electronics.wups.lviv.ua

² *SPE "Carat", Stryjska Str. 202, UA – 79031 Lviv, Ukraine.*

The processes of restructuring of structural defects in the surface layer of mechanically treated surfaces of p-Si as its digestion were investigated using techniques of optical and atomic force microscopy. Massive (thickness of 4 mm.) monocrystal silicon samples were plastically deformed on the given value using the original installation. The features of distribution of dislocations in the plane (111) along the deformed samples depending on the magnitude of deformation were investigated. It is shown pictures of polishing and selective etching of surfaces (111), (110) and $(11\bar{2})$ without dislocations and deformed samples of p-Si. It is shown that places of an exit of dislocations on the surface (111) decorated with deep (about 2 microns.) dislocation pits, unlike pits with smaller depth (about 0.4 microns.) not related with linear defects of crystal lattice. The possibility of obtaining information about the angle of the exit of dislocation to the surface, or the amount of displacement of dislocations under the influence of external factors by layered method of etching the surface

Keywords: near-surface layer, dislocations, surface chemical etching, monocrystal silicon.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

**Б. Павлык¹, Р. Дидык¹, И. Шикоряк¹, Р. Лыс¹, Д. Слободзян¹, А. Грыпа¹,
И. Чегиль²**

¹ *Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. ген. Тарнавского, 107, 79017, Львов, Украина.*

pavlyk@electronics.wups.lviv.ua

² *НПП «Карат», ул. Стрийская, 202, 79031, Львов, Украина.*

Исследовано процессы перестройки структурных дефектов в приповерхностном слое механически обработанных поверхностей р-Si по мере его стравливания с ис-

пользованием методик оптической и атомносиловой микроскопии. При помощи оригинальной установки пластично деформировали на заданное значение массивные (толщиной до 4 мм) монокристаллические образцы кремния. Рассмотрено особенности распределения дислокаций на плоскости (111) вдоль деформированных образцов в зависимости от величины деформации. Приведено картины полирующего и селективного травления поверхностей (111), (110) и $(11\bar{2})$ бездислокационных и деформированных образцов p-Si. Показано, что места выхода дислокаций на поверхность (111) декорируются глубокими (порядка 2 мкм) дислокационными ямами, в отличие от более мелких ямок (порядка 0,4 мкм), не связанных с линейными дефектами кристаллической решетки. Показано возможность получения информации об угле выхода дислокации на поверхность, или величину смещения дислокации под воздействием внешних факторов методом послойного травливания поверхности.

Ключевые слова: приповерхностный слой, дислокации, химическое травление поверхности, монокристаллический кремний.

Стаття надійшла до редколегії 14.05.2011

Прийнята до друку 21.06.2011